

Inelastische Neutronenstreuung an nichtzentrosymmetrischen magnetischen und supraleitenden Verbindungen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

bei der Fakultät für Physik des
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Sven Krannich
aus Greifswald

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Januar 2014

Referent: Prof. Dr. H. v. Löhneysen

Korreferent: Prof. Dr. W. Wulfhekel

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Methoden	3
2.1	Grundlagen der Neutronenstreuung	3
2.2	Dreiachsenspektroskopie	9
2.3	Flugzeitspektroskopie	16
2.4	Resonante Spin-Echo-Spektroskopie	18
2.5	Neutronenkleinwinkelstreuung	23
2.6	Dichtefunktionaltheorie	24
3	Spin- und Gitterdynamik in magnetischen Übergangsmetallsiliziden	27
3.1	Einleitung	27
3.2	Spindynamik in FeSi	29
3.2.1	Motivation	29
3.2.2	Experimentelle Ergebnisse	31
3.2.3	Diskussion der Ergebnisse	40
3.3	Gitterdynamik in Eisenmonosilizid	42
3.3.1	Motivation	42
3.3.2	Analyse der DFT Rechnungen	43
3.3.3	Experimentelle Ergebnisse	50
3.3.4	Diskussion der Ergebnisse	65
3.3.5	Zusammenfassung	76
3.4	Spindynamik $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$, $x = 0 - 0,15$	77
3.4.1	Motivation	77
3.4.2	Experimentelle Ergebnisse	81
3.4.3	Diskussion der Ergebnisse	99
3.4.4	Zusammenfassung	104
3.5	Spindynamik in $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{Si}$, $y = 0,08 - 0,3$	104
3.5.1	Motivation	104
3.5.2	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	105
3.5.3	Zusammenfassung	110
4	Gitterdynamik der Supraleiter CePt_3Si und SrPt_3P	111
4.1	Einleitung	111

4.2	Gitterdynamik in CePt ₃ Si	112
4.2.1	Motivation	112
4.2.2	Analyse der DFT-Rechnungen	114
4.2.3	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	117
4.2.4	Zusammenfassung	124
4.3	Gitterdynamik in SrPt ₃ P	125
4.3.1	Motivation	125
4.3.2	Analyse der DFT-Rechnungen	126
4.3.3	Strukturfaktorrechnungen	128
4.3.4	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	131
4.3.5	Zusammenfassung	135
5	Zusammenfassung	137
	Abbildungsverzeichnis	139
	Tabellenverzeichnis	143
	Literaturverzeichnis	145

1 Einleitung

Die Neutronenstreuung ist eine wichtige und vielseitige Methode zur Untersuchung struktureller und magnetischer Eigenschaften sowie elementarer Anregungen in Festkörpern. In den letzten Jahren hat sich zusätzlich zur inelastischen Neutronenstreuung die inelastische Röntgenstreuung zur Untersuchung gitterdynamischer Eigenschaften etabliert. In dieser Arbeit werden beide Methoden zur Untersuchung von Systemen mit fehlendem Inversionszentrum verwendet. Die Spin-Bahn-Kopplung führt in diesen Systemen zu ungewöhnlichen magnetischen und supraleitenden Zuständen. Die vorliegende Arbeit behandelt die Untersuchung der gitterdynamischen und magnetischen Eigenschaften der kubischen Übergangsmetallsilizide $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{Si}$ sowie des Schwer-Fermion-Supraleiters CePt_3Si und des strukturell verwandten konventionellen Supraleiters SrPt_3P .

Diese Arbeit ist wie folgt gegliedert: In Kapitel 2 werden die verwendeten Methoden kurz vorgestellt. Dabei wird kurz auf die verschiedenen Streubeiträge in der Neutronenstreuung eingegangen und die für die Datenanalyse wichtigen Zusammenhänge zusammengefasst.

Kapitel 3 befasst sich mit der Untersuchung der gitterdynamischen und magnetischen Eigenschaften der kubischen Übergangsmetallsilizide $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{Si}$, die alle in der gleichen nichtzentrosymmetrischen kubischen $B20$ -Struktur kristallisieren. Unter diesen sticht FeSi heraus, da es im Gegensatz zu den anderen Vertretern dieser Materialklasse einen nichtmagnetischen, isolierenden Grundzustand hat. Ein oft diskutiertes Modell für FeSi beschreibt dieses als ersten $3d$ -Elektronen-“Kondo-Isolator“ [1]. Motiviert durch diese Interpretation konzentriert sich unsere Untersuchung der magnetischen Eigenschaften auf die Suche nach magnetischen Anregungen von einem nichtmagnetischen Grundzustand in einen angeregten magnetischen Zustand. Neben den magnetischen Eigenschaften zeigen sich in der Gitterdynamik interessante Temperaturabhängigkeiten. In dem komplexen Wechselspiel zwischen elektronischen, magnetischen und gitterdynamischen Freiheitsgraden sticht besonders eine starke Elektron-Phonon-Kopplung heraus, deren Temperaturabhängigkeit auf eine ursächliche Verbindung zu dem temperaturinduzierten paramagnetischen Moment in FeSi schließen lässt.

Zusätzlich werden in Kapitel 3 die magnetischen Eigenschaften der itineranten Helimagneten $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{Si}$ untersucht. In diesen Systeme-

men führt die durch die Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufene Dzyaloshinsky-Moriya-Wechselwirkung zu einem magnetischen Grundzustand mit helikaler Anordnung der magnetischen Momente. Diese Systeme zeigen ungewöhnliche magnetische Ordnungsphänomene unter Anwendung externen Drucks („Partielle magnetische Ordnung“) sowie in externen Magnetfeldern („Skyrmionengitter“). Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Spinfluktuationen unter Normaldruck in einem engen Temperaturbereich oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur T_c . Unsere Ergebnisse zeigen eine charakteristische Temperatur $T^* = T_c + 1$ K über den gesamten Dotierungsbereich in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ mit $x < 0,15$. Dieser charakteristische Temperaturbereich, der wohl als allgemeines Merkmal und als Vorläufereffekt zur helikalen magnetischen Ordnung in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ angesehen werden kann, wird im ebenfalls helikal geordneten Magneten $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{Si}$ allerdings nicht beobachtet.

Kapitel 4 behandelt die Untersuchung der gitterdynamischen Eigenschaften des nichtzentrosymmetrischen Schwer-Fermion-Supraleiters CePt_3Si und des strukturell verwandten, allerdings zentrosymmetrischen, konventionellen Supraleiters SrPt_3P . Typischerweise erlaubt das Pauliprinzip eine Klassifizierung von konventionellen und unkonventionellen Supraleitern hinsichtlich der Symmetrie des Ordnungsparameters; es kann zwischen Spin-Singulett- (gerade Parität) und Spin-Triplett-Supraleitung (ungerade Parität) unterschieden werden. Inversionsymmetrie ist für eine solche Klassifizierung unabdingbar, damit die Parität eine gute Quantenzahl ist. Die Entdeckung von Schwer-Fermion-Supraleitung im nichtzentrosymmetrischen System CePt_3Si hatte intensive Arbeiten in den letzten Jahren zur Folge. Experimentell wurden Hinweise auf einen Ordnungsparameter gemischter Symmetrie gefunden. Dies wird durch antisymmetrische Spin-Bahn-Kopplungseffekte erklärt. Auf Basis der Vorhersage von Anomalien in der Phononendispersion, wurde die Gitterdynamik in CePt_3Si detailliert untersucht.

Das strukturelle verwandte, allerdings zentrosymmetrische SrPt_3P zeigt konventionelle Supraleitung mit einer starken Elektron-Phonon-Kopplung unterhalb von $T_c = 8,4$ K. DFT-Rechnungen zeigen, dass die gesamte Kopplung vom niederenergetischsten optischen Phonon getragen wird. Die Untersuchung des Kopplungsmechanismus in diesem Supraleiter eröffnet daher möglicherweise neue Einsichten in den Kopplungsmechanismus nichtzentrosymmetrischer Schwer-Fermion-Supraleiter.

2 Methoden

2.1 Grundlagen der Neutronenstreuung

Die Neutronenstreuung ist eine wichtige und vielseitige Methode zur Untersuchung grundlegender Eigenschaften in der Festkörperphysik. Verschiedene physikalische Eigenschaften des Neutrons machen die Neutronenstreuung zu einem einzigartigen Werkzeug zur Untersuchung struktureller, dynamischer und magnetischer Eigenschaften kondensierter Materie:

- Auf Grund der Ladungsneutralität wechselwirken Neutronen vergleichsweise schwach mit Materie und dringen tief in diese ein, wodurch Volumeneigenschaften untersucht werden können.
- Die de-Broglie-Wellenlänge thermischer Neutronen liegt mit $\lambda \approx 2 \text{ \AA}$ im Bereich der interatomaren Abstände in Festkörpern, was Interferenzeffekte beobachtbar und damit Strukturbestimmungen möglich macht.
- Die Energie thermischer Neutronen liegt mit $E = 25 \text{ meV}$ im Bereich typischer Energien kollektiver Anregungen in Festkörpern, wie Phononen und Magnonen, und erlaubt somit deren Untersuchung.
- Das Neutron trägt ein magnetisches Moment, was die Untersuchung magnetischer Strukturen und Anregungen ermöglicht.

Die Energien von Neutronen, die durch Kernreaktionen erzeugt werden, liegen im Bereich einiger MeV und sind somit viel zu hoch, um für Untersuchungen in der Festkörperphysik sinnvoll verwendet werden zu können. Daher werden die schnellen Neutronen durch inelastische Stöße an den leichten Atomen eines Moderators ins thermische Gleichgewicht mit diesem gebracht. Als Moderator material kommt dabei häufig schweres Wasser mit einer Temperatur von $T \approx 300 \text{ K}$ zum Einsatz. Das resultierende Energiespektrum der so erhaltenen thermischen Neutronen entspricht einer Maxwell-Verteilung mit einem maximalen Neutronenfluss bei $E \approx 25 \text{ meV}$. Allerdings führt dies auch dazu, dass der Neutronenfluss bei deutlich kleineren (kalte Neutronen) und deutlich höheren Energien (heiße Neutronen) stark reduziert wird. Daher kommen für diese Neutronenenergien Sekundärmoderatoren zum Einsatz, wodurch das Energiespektrum zu kleineren bzw. größeren Energien verschoben wird. Verwendet

werden dafür flüssiger Wasserstoff (bzw. flüssiges Deuterium) mit $T \approx 20\text{ K}$ bzw. ein heißer Graphitblock mit $T \approx 2400\text{ K}$.

Die folgenden Abschnitte beschreiben kurz die wesentlichen Streumechanismen, die für die experimentellen Untersuchungen in den folgenden Kapiteln relevant sind. Dazu werden zunächst die für diese Arbeit relevanten kohärenten Wirkungsquerschnitte kurz zusammengefasst. Anschließend werden in den Abschnitten 2.2 bis 2.5 verschiedene experimentelle Methoden, die in dieser Arbeit verwendet wurden, vorgestellt. Für eine detaillierte Beschreibung der verschiedenen Neutronenstreutechniken wird auf die umfangreiche Literatur verwiesen [2–5].

Elastische Streuung an Atomkernen

Der differentielle Wirkungsquerschnitt für die elastische Streuung von einem Ausgangszustand $|\mathbf{k}_i\rangle$ in einen Endzustand $|\mathbf{k}_f\rangle$ an einem Kristallgitter mit mehratomiger Basis ist durch

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \propto \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{G}) |F(\mathbf{G})|^2 \quad (2.1)$$

mit dem statischen Strukturfaktor

$$F(\mathbf{G}) = \sum_j b_j e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j} e^{-W_j} \quad (2.2)$$

gegeben. Dabei entspricht $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ dem Streuvektor ($\mathbf{k}_{i,f}$ bezeichnen den Wellenvektor der einfallenden bzw. gestreuten Neutronen) und \mathbf{G} einem reziproken Gittervektor. Die Deltafunktion in Gleichung 2.1 entspricht dabei der Laue-Bedingung für Beugung an Kristallgittern, welche äquivalent zur Bragg-Bedingung für konstruktive Interferenz zwischen Netzebenen $\langle hkl \rangle$

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad (2.3)$$

ist. Der Strukturfaktor $F(\mathbf{G})$ in Gleichung 2.2 beschreibt Interferenzen zwischen verschiedenen Atomen j mit der Streulänge b_j an den Positionen \mathbf{r}_j innerhalb der Einheitszelle. Der Debye-Waller-Faktor $\exp(-W_j)$ in Gleichung 2.2 beschreibt eine Reduzierung der Intensität der Beugungsreflexe auf Grund thermischer Auslenkungen \mathbf{u} der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage. Für kleine Auslenkungen gilt

$$W = \frac{1}{2} \langle (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u})^2 \rangle. \quad (2.4)$$

Inelastische Streuung an Atomkernen - Phononen

Der differentielle Wirkungsquerschnitt für inelastische Streuprozesse kann allgemein durch

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega_f dE_f} = N \frac{k_f}{k_i} S(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.5)$$

mit der Streufunktion $S(\mathbf{Q}, \omega)$ ausgedrückt werden. Diese ist über das Fluktuations-Dissipations-Theorem mit dem Imaginärteil der dynamischen Suszeptibilität $\chi(\mathbf{Q}, \omega)$ verknüpft:

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{\chi''(\mathbf{Q}, \omega)}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}}. \quad (2.6)$$

Für eine bestimmte Phononenmode s mit dem Polarisationsvektor $\vec{\xi}_j$ des Atoms j mit Masse m_j ist diese für die Erzeugung bzw. Vernichtung eines Phonons durch

$$\chi''(\mathbf{Q}, \omega) \propto \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{q}} \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{q} - \mathbf{G}) \sum_s \frac{1}{\omega_{\mathbf{q},s}} |\mathcal{F}(\mathbf{Q})|^2 \cdot [\delta(\omega - \omega_{\mathbf{q},s}) - \delta(\omega + \omega_{\mathbf{q},s})] \quad (2.7)$$

mit dem dynamischen Strukturfaktor

$$\mathcal{F}(\mathbf{Q}) = \sum_j \frac{b_j}{\sqrt{m_j}} (\mathbf{Q} \cdot \vec{\xi}_j) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} e^{-W_j} \quad (2.8)$$

gegeben. Der Term $\delta(\mathbf{Q} - \mathbf{q} - \mathbf{G})$ in Gleichung 2.7 berücksichtigt die Impulserhaltung

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i = \mathbf{G} + \mathbf{q}. \quad (2.9)$$

Die Energieerhaltung für die Erzeugung bzw. Vernichtung eines Phonons ist durch den Term $[\delta(\omega - \omega_{\mathbf{q},s}) - \delta(\omega + \omega_{\mathbf{q},s})]$ gegeben. Auf Grund des Skalarprodukts $\mathbf{Q} \cdot \vec{\xi}_j$ in Gleichung 2.8 tragen nur diejenigen Komponenten des Phononeneigenvektors zur gestreuten Intensität bei, die parallel zum Streuvektor \mathbf{Q} sind. Unter Verwendung der Zusammenhänge 2.5, 2.6, 2.7 und 2.8 erhält man für die integrierte Phononenintensität für Messungen, bei denen ein Phonon erzeugt wird, und fester Endenergie E_f den Zusammenhang

$$I_E \propto [n(\omega) + 1] \cdot \frac{|\mathbf{Q} \cdot \vec{\xi}_j|^2}{\hbar\omega} \cdot e^{-2W(\mathbf{Q})}. \quad (2.10)$$

Die im Experiment beobachtete Phononenintensität steigt quadratisch mit dem Skalarprodukt des Phononeneigenvektors $\vec{\xi}$ und dem Streuvektor \mathbf{Q} an. Phononen werden daher typischer Weise bei maximal zugänglichen Streuvektoren

\mathbf{Q} gemessen. Dies führt zu einer Minimierung magnetischer Streubeiträge, da diese mit steigendem \mathbf{Q} auf Grund des abnehmenden magnetischen Formfaktors unterdrückt werden.

Der Vorfaktor $n(\omega)$ entspricht der Bose-Einstein-Verteilung. Die thermische Besetzung von Phononen mit einer Energie $E = \hbar\omega$ steigt mit steigender Temperatur und führt zu einem Anstieg der integrierten Intensität um einen Faktor

$$[n(\omega) + 1] = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} + 1. \quad (2.11)$$

Der letzte Term in Gleichung 2.10 berücksichtigt eine Abnahme der Phononenintensitäten bei steigender Temperatur auf Grund von Auslenkungen der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage entsprechend des Debye-Waller-Faktors.

Elastische magnetische Streuung

Das magnetische Moment des Neutrons μ_n erlaubt zusätzlich zur Untersuchung nuklearer Streuprozesse auch die Untersuchung magnetischer Strukturen und dynamischer magnetischer Eigenschaften. Für die elastische magnetische Streuung von einem geordneten magnetischen Gitter ist der differentielle Wirkungsquerschnitt durch

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \sum_{\mathbf{G}_m} \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{G}_m) |F_m(\mathbf{G}_m)|^2 \quad (2.12)$$

mit dem statischen magnetischen Strukturfaktor

$$F_m(\mathbf{G}_m) = \sum_j p_j S_{\perp} e^{i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}_j} e^{-W_j} \quad (2.13)$$

gegeben. Analog zu Gleichung 2.1 entspricht die Deltafunktion in Gleichung 2.12 der Laue-Bedingung, allerdings für einen magnetischen reziproken Gittervektor \mathbf{G}_m . Im Gegensatz zu Gleichung 2.2 erstreckt sich die Summation im magnetischen Strukturfaktor über die magnetische Einheitszelle, die im Allgemeinen nicht mit der kristallographischen Einheitszelle übereinstimmt.

Die magnetische Streulänge p ist für den Fall, dass das atomare magnetische Moment durch ein reines Spinnmoment beschrieben werden kann, durch

$$p = \gamma r_0 f(\mathbf{Q}) \quad (2.14)$$

mit dem klassischen Elektronenradius r_0 und dem gyromagnetischen Verhältnis $\gamma = 1,913$ gegeben. Der magnetische Formfaktor $f(\mathbf{Q})$ ergibt sich über eine

Fouriertransformation aus der normierten Spindichte $\rho_s(\mathbf{r})$ eines Atoms zu

$$f(\mathbf{Q}) = \int \rho_s(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (2.15)$$

Die Größe S_{\perp} ist der Betrag des magnetische Wechselwirkungsvektor \mathbf{S}_{\perp} , der durch

$$\mathbf{S}_{\perp} = \hat{\mathbf{Q}} \times (\mathbf{S} \times \hat{\mathbf{Q}}) \quad (2.16)$$

gegeben ist. $\hat{\mathbf{Q}}$ ist dabei der Einheitsvektor in Richtung von \mathbf{Q} . Dadurch wird verdeutlicht, dass nur die Komponente des magnetischen Moments senkrecht zum Streuvektor \mathbf{Q} zur gestreuten Intensität beiträgt.

Inelastische magnetische Streuung

Unterhalb der magnetischen Übergangstemperatur T_c bzw. T_N bilden die einzelnen Momente ein regelmäßiges Gitter. Auf Grund der magnetischen Wechselwirkung zwischen den geordneten Momenten sind diese aneinander gekoppelt, so dass Fluktuationen individueller Spins zu kollektiven Spinanregungen im magnetischen Untergitter führen: sogenannte Spinwellen oder Magnonen. Für diese lässt sich analog zu kollektiven Gitteranregungen, d.h. Phononen, ein differentieller Wirkungsquerschnitt für die Streuung von Neutronen herleiten [3].

Oberhalb von T_c wird die Ordnung der Momente durch thermische Fluktuationen aufgebrochen. Jedoch gibt es immer noch magnetische Wechselwirkungen, die in Form von magnetischen Fluktuationen vorhanden sind. Der Realteil der \mathbf{q} -abhängigen Suszeptibilität für diese kritischen Fluktuationen ist im Rahmen der *Mean-Field*-Theorie durch

$$\chi'(\mathbf{Q}, 0) = \frac{c_0}{\kappa^2(T) + q^2} \quad (\mathbf{q} = \mathbf{Q} - \mathbf{G}_m) \quad (2.17)$$

mit der inversen Korrelationslänge

$$\kappa^2(T) = \kappa_0^2(T - T_c) \quad (2.18)$$

gegeben. Für den Imaginärteil der Suszeptibilität kann ein Ausdruck, der die Kramers-Kronig-Relationen erfüllt, gefunden werden:

$$\chi''(\mathbf{Q}, \omega) = \chi'(\mathbf{Q}, 0) \omega F(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.19)$$

Dabei ist $F(\mathbf{Q}, \omega)$ eine spektrale Gewichtungsfunktion, die gerade in ω und auf eins normiert ist. Unter der Annahme, dass die magnetischen Fluktuationen

exponentiell in der Zeit gedämpft sind, ist diese durch

$$F(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{\mathbf{q}}}{\omega^2 + \Gamma_{\mathbf{q}}^2} \quad (2.20)$$

mit einer q -abhängigen Linienbreite $\Gamma_{\mathbf{q}}$ gegeben. Unter Berücksichtigung des Fluktuations-Dissipations-Theorems (Gleichung 2.6) erhält man für die Streufunktion den Ausdruck

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\omega}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} \cdot \frac{c_0}{\kappa^2(T) + q^2} \cdot \frac{\Gamma_{\mathbf{q}}}{\omega^2 + \Gamma_{\mathbf{q}}^2}. \quad (2.21)$$

Die Streufunktion ist somit das Produkt zweier Lorentzfunktionen, einer für die q - und einer für die Energieabhängigkeit.

Polarisierte Neutronen

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Streuung von Neutronen von einem Ausgangszustand $|\mathbf{k}_i\rangle$ in einen Endzustand $|\mathbf{k}_f\rangle$ betrachtet. Der genaue Spinzustand der Neutronen, d.h. spin-up $|\uparrow\rangle$ oder spin-down $|\downarrow\rangle$, wurde dabei bisher nicht diskutiert. Die zusätzliche Berücksichtigung des Spinzustands ist in vielen Fällen jedoch wichtig, um weitere Informationen über das zu untersuchende System zu erhalten oder magnetische von nuklearen Streuprozessen, beispielsweise Magnonen- von Phononenstreuung, zu trennen. Eine detaillierte Beschreibung der Wirkungsquerschnitte für unterschiedliche Streuprozesse kann in der Literatur gefunden werden [2, 3].

Die Polarisation eines Neutronenstrahls in Richtung eines externen Magnetfeldes, typischerweise als parallel zur z -Richtung angenommen, wird durch

$$P_0 = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \quad (2.22)$$

definiert. N_{\uparrow} bezeichnet dabei die Anzahl von Neutronen im Spinzustand $|\uparrow\rangle$. Analog bezeichnet N_{\downarrow} die Anzahl von Neutronen im Spinzustand $|\downarrow\rangle$. Die bisher betrachteten Wirkungsquerschnitte $(d\sigma/d\Omega dE)_{|\mathbf{k}_i\rangle \rightarrow |\mathbf{k}_f\rangle}$ für unpolarisierte Neutronen teilen sich unter Berücksichtigung des Spinzustands der Neutronen in vier Wirkungsquerschnitten auf:

$$\left. \begin{array}{l} |\uparrow\rangle \rightarrow |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \rightarrow |\downarrow\rangle \end{array} \right\} \text{Nicht-Spinflip-Streuung} \quad (2.23)$$

$$\left. \begin{array}{l} |\uparrow\rangle \rightarrow |\downarrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \rightarrow |\uparrow\rangle \end{array} \right\} \text{Spinflip-Streuung}$$

Tabelle 2.1: Streubeiträge für unterschiedliche Orientierungen der Polarisierung der einfallenden Neutronen \mathbf{P}_0 für Spinflip- und Nicht-Spinflip-Streuung. Die unterschiedlichen Beiträge sind dabei: M = kohärente magnetische Streuung, NSI = inkohärente Streuung der Kernspins, N = Nukleare Streuung, B = Untergrund. Nach [3].

\mathbf{P}_0	$ \uparrow\rangle \rightarrow \downarrow\rangle$	$ \uparrow\rangle \rightarrow \uparrow\rangle$
$\mathbf{P}_0 \parallel \mathbf{Q}$	$M + \frac{2}{3}NSI + B$	$\frac{1}{3}NSI + N + B$
$\mathbf{P}_0 \perp \mathbf{Q}$	$\frac{1}{2}M + \frac{2}{3}NSI + B$	$\frac{1}{2}M + \frac{1}{3}NSI + N + B$

Eine wichtige Anwendung der Polarisationsanalyse ist die Untersuchung paramagnetischer Streuung. In vielen Fällen ist dies die einzige Möglichkeit, die magnetische Streuung von anderen Streubeiträgen zu trennen. Hierzu bedient man sich der sogenannten Differenzmethode [3]: Durch eine gezielte Manipulation der Neutronen ist es möglich, in zwei Konfigurationen zu messen, $\mathbf{P}_0 \parallel \mathbf{Q}$ (horizontales Feld, HF) bzw. $\mathbf{P}_0 \perp \mathbf{Q}$ (vertikales Feld, VF). Tabelle 2.1 führt die unterschiedlichen Streuprozesse für die Spinflip- und Nicht-Spinflipstreuung für die beiden Orientierungen des Führungsfeldes auf. Die kohärente magnetische Streuung M lässt sich somit aus der Differenz der Wirkungsquerschnitte für beide Feldorientierungen von allen weiteren Streubeiträgen separieren:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega dE} \right)_{\text{mag}} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega dE} \right)_{\text{HF}}^{|\uparrow\rangle \rightarrow |\downarrow\rangle} - \left(\frac{d\sigma}{d\Omega dE} \right)_{\text{VF}}^{|\uparrow\rangle \rightarrow |\downarrow\rangle}. \quad (2.24)$$

Abbildung 2.1 zeigt einen Vergleich der nuklearen Streuung für den Streuprozess $|\uparrow\rangle \rightarrow |\uparrow\rangle$ mit der paramagnetischen Streuung nach Gleichung 2.24 für FeSi bei $T = 300$ K. Der Vergleich der Intensitäten zeigt, dass die magnetische Streuung etwa drei Größenordnungen schwächer ist als die Intensität nuklearer Streuprozesse. Für unpolarisierte Neutronen würde man im Wesentlichen die in schwarz dargestellte nukleare Streuung beobachten. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit der Verwendung polarisierter Neutronen für die Untersuchung paramagnetischer Fluktuationen.

2.2 Dreiachsenspektroskopie

Das Dreiachsenspektrometer ist ein vielseitiges Instrument zur Untersuchung von Anregungen und Fluktuationen in Festkörpern sowie Flüssigkeiten mittels Neutronenstreuung. Das Konzept wurde B. N. Brockhouse 1961 entwickelt, was 1994 durch die Verleihung des Nobelpreises für Physik gewürdigt wurde [7]. Auf Grund der Eigenschaften dieses Instruments kann es sowohl für die Untersuchung elastischer als auch inelastischer Streuung verwendet werden.

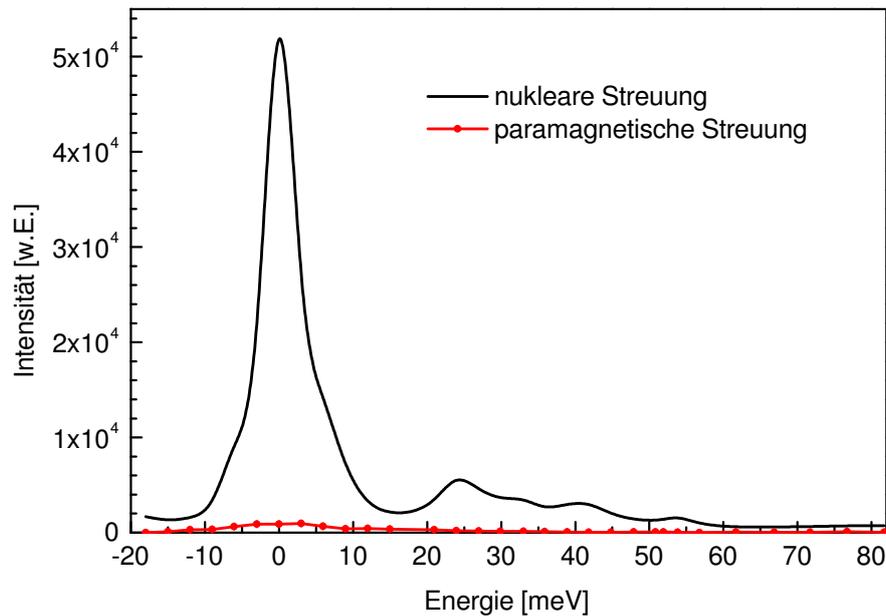


Abbildung 2.1: Vergleich der paramagnetischen mit der nuklearen Streuung in FeSi bei $T = 300\text{ K}$ und $\mathbf{Q} = (1,075\ 1,075\ 1,075)$. Die schwarze Linie zeigt die Intensität für den Streuprozess $|\uparrow\rangle \rightarrow |\uparrow\rangle$ für $\mathbf{P}_0 \parallel \mathbf{Q}$ (HF), und enthält im Wesentlichen nukleare Streuprozesse. Der Bereich der elastischen Streuung wird durch den Ausläufer des Braggreflexes dominiert. Die Strukturen bei $E \geq 20\text{ meV}$ entsprechen der Streuung an Phononen. Die in Rot gezeigten Daten entsprechen der paramagnetischen Streuung in FeSi, welche entsprechend der Differenz aus beiden Feldorientierungen nach Gleichung 2.24 bestimmt wurde.

Abbildung 2.2 zeigt schematisch den Aufbau des thermischen Dreiachsenspektrometers IN20, welches sich am Institut Laue-Langevin in Grenoble befindet. Die Bezeichnung Dreiachsenspektrometer kommt von den drei unabhängig voneinander drehbaren Achsen am Ort des Monochromators, der Probe und des Analysators. Durch eine geeignete Einstellung der entsprechenden Winkel kann prinzipiell jeder Punkt im Raum der transferierten Energie und des transferierten Impulses zwischen Neutron und Probe erreicht werden. Durch Bragg-Streuung an bestimmten Gitterebenen des Monochromatorkristalls kann aus dem polychromatischen Neutronenspektrum der Neutronenquelle, typischerweise ein Kernreaktor, eine spezifische Einfallenergie E_i selektiert werden. Um eine höhere Neutronenintensität erreichen zu können, besteht der Monochromator meistens aus einer Reihe kleiner Einkristalle mit einer vergleichsweise großen Mosaizität. Diese sind so angeordnet, dass über eine einstellbare Krümmung die gesamte Intensität auf die Probe fokussiert wird. Heutige Dreiachsenspektrometer verfügen über Monochromatoren und Analysatoren, welche sowohl in horizontaler als auch vertikaler Richtung fokussieren.

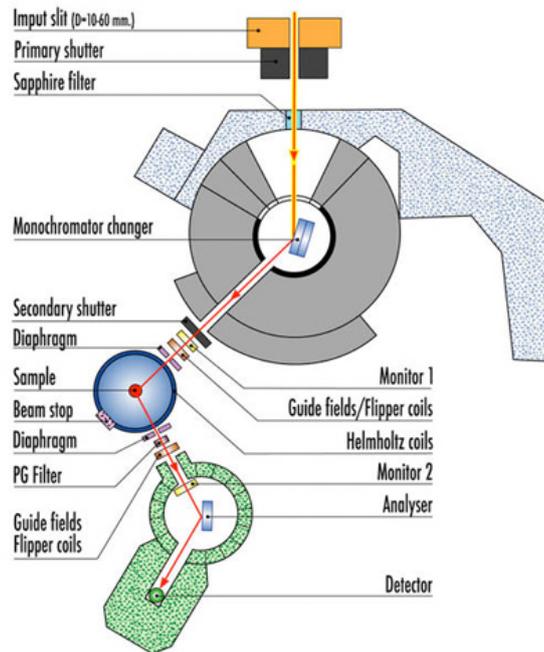


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Dreiachsenspektrometers IN20 am Institut Laue-Langevin, Grenoble ([6]).

Mit dem Analysator wird die Energie E_f des gestreuten Strahls analysiert. Das Funktionsprinzip ist dabei das gleiche wie beim Monochromator. In den meisten Fällen wird der Analysator auf eine feste Endenergie E_f eingestellt und der Streuwinkel am Monochromator wird entsprechend des gewünschten Energietransfers $\Delta E = E_i - E_f$ angepasst.

Der in Abbildung 2.2 gezeigte Aufbau erlaubt zusätzlich die Verwendung spinpolarisierter Neutronen. Durch Braggstreuung an einem magnetisierten Monochromator wird der Neutronenstrahl polarisiert. Der elastische Wirkungsquerschnitt für die Streuung an einem solchen Kristalls kann durch

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\pm\pm} = (F_N \pm F_M)^2 \quad (2.25)$$

mit den statischen nuklearen bzw. magnetischen Struktur Faktoren F_N und F_M ausgedrückt werden. Der Index \pm steht dabei für den Spinzustand $|\uparrow\rangle$ bzw. $|\downarrow\rangle$. Somit ist der gestreute Strahl für ein Monochromatormaterial, welches die Bedingung $F_N = F_M$ erfüllt, vollständig spinpolarisiert. Um Neutronen gezielt zu polarisieren wird der (1 1 1)-Braggreflex von Cu_2MnAl (eine Heusler-Legierung) verwendet. Weitere Methoden für die Spinpolarisation sind die Verwendung beschichteter Neutronenleiter und spinpolarisiertem ^3He .

Um die am Monochromator erzielte Richtung der Polarisation des Neutrons

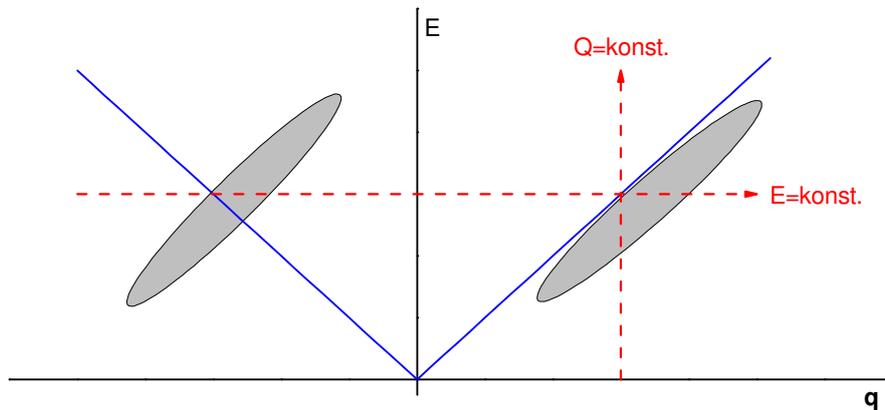


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des experimentellen Auflösungsellipsoids in der Ebene, die durch \mathbf{q} und E aufgespannt ist. Eine lineare Dispersion, beispielsweise für akustische Phononen, ist als blaue Linie dargestellt. Für $q > 0$ liegen die längeren Achsen des Ellipsoids parallel zur Dispersionsfläche, wodurch in einem Energie- oder Q -Scan (angedeutet durch gestrichelte rote Linien) ein scharfes Maximum gemessen wird (fokussierende Seite). Entsprechend liegen die längeren Achsen des Ellipsoids für $q < 0$ nahezu senkrecht zur Dispersionsfläche (defokussierende Seite).

auf dem Weg zur Probe zu erhalten, wird ein schwaches Magnetfeld verwendet, welches einerseits schwach genug ist, die Magnetisierung der Probe nicht zu beeinflussen, andererseits aber stärker als das Erdmagnetfeld und Streufelder der Umgebung ist. Eine Polarisationsanalyse erfordert eine gezielte Manipulation der Neutronenspins. Dies wird durch die Verwendung von Spinflippern erreicht, die es ermöglichen, die Neutronenpolarisation umzukehren. Dazu wird das homogene Magnetfeld einer rechteckigen Spule, welches senkrecht zur Spinorientierung der Neutronen und der Richtung des Neutronenstrahls orientiert ist, verwendet. Die Neutronen spüren eine plötzliche Änderung des Feldes innerhalb der Spule und präzedieren um das Magnetfeld, dessen Stärke an die Flugzeit der Neutronen innerhalb der Spule, d.h. an die Neutronenenergie, angepasst wird. Nach dem Streuprozess an der Probe wird der Spinzustand der gestreuten Neutronen durch ein Führungsfeld erhalten. Durch einen zweiten Spinflipper vor dem Analysator kann die Spinorientierung manipuliert werden. Der Analysator hat das gleiche Funktionsprinzip wie der Monochromator und sorgt dafür, dass nur Neutronen mit derselben Polarisation in den Detektor gelangen.

Auflösung eines Dreiachsenspektrometers

Auf Grund der Verwendung von Kristallen mit Vergleichsweise großer Mosaizität und einer endlichen Strahldivergenz, was für eine Steigerung der Neutronenintensität notwendig ist, ist das gemessene Signal in Neutronenstreuexperimenten

menten eine Faltung des intrinsischen Signals $S(\mathbf{Q}, \omega)$ mit der experimentellen Auflösungsfunktion $R(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0, \omega - \omega_0)$. Die Form des beobachteten Spektrums ist stark davon abhängig, wie die Auflösungsfunktion relativ zur Dispersionsfläche verschoben wird. Allgemein wird die Auflösungsfunktion durch ein vierdimensionales Ellipsoid (drei Dimensionen im Impulsraum und der Energie) mit dem Maximum bei (\mathbf{Q}_0, ω_0) beschrieben. Unter Vernachlässigung der vertikalen Auflösung, d.h. der Auflösung senkrecht zur Streuebene, erhält man eine dreidimensionale Auflösungsfunktion. Abhängig von der Orientierung der beiden langen Achsen des Ellipsoids, spricht man von fokussierender bzw. defokussierender Bedingung (Vergleich Abb. 2.3). Im fokussierenden Fall, d.h. die beiden langen Achsen liegen parallel zur Dispersionsfläche, wird ein scharfes Signal beobachtet. Im umgekehrten Fall erscheint das Signal stark verbreitert.

Spezielle Probleme

Das Verhalten der einzelnen Elemente eines Dreiachsenspektrometers sowie die verwendete Probenumgebung führen häufig zu Artefakten, welche sowohl in der elastischen als auch in der inelastischen Neutronenstreuung beobachtet werden können. Solche Artefakte erscheinen in vielen Fällen als scharfe Strukturen, die fälschlicherweise als intrinsische Strukturen interpretiert werden können. Daher ist eine genaue Identifikation solcher Artefakte in den gemessenen Spektren wesentlich, um die physikalisch wichtigen Informationen aus den Spektren zu extrahieren.

Eine Ursache solcher Artefakte kommt von Bragg-Streuung höherer Ordnung an Monochromator und Analysator. Für einen gegebenen Streuwinkel θ werden neben Neutronen der Energie E bzw. Wellenlänge λ auch Neutronen mit Energien n^2E bzw. Wellenlängen λ_n gestreut. Dabei gilt analog zu Gleichung 2.3

$$\lambda_n = \frac{\lambda_{\max}}{n} \quad \text{mit} \quad \lambda_{\max} = 2d_{\text{hkl}} \sin \theta \quad (n \in \mathbb{N}). \quad (2.26)$$

Obwohl der Fluss solcher Neutronen höherer Ordnung mit $n \geq 2$ meist gering ist, können diese insbesondere in inelastischen Messungen zu Strukturen in den gemessenen Spektren führen, die als intrinsische Strukturen fehlinterpretiert werden können. Zur Unterdrückung solcher Neutronen höherer Ordnung wird für thermische Neutronen ein Filter aus pyrolitischem Graphit (PG) verwendet. Abbildung 2.4 zeigt die Transmission eines 5 cm dicken PG-Filters, dessen c -Achse parallel zum Neutronenstrahl orientiert ist, für Neutronenenergien E (λ), $4E$ ($\lambda/2$) und $9E$ ($\lambda/3$). In den meisten Fällen wird bei einer festen Endenergie E_f der Neutronen gemessen, so dass der Filter zwischen Probe und Analysator montiert wird. Geeignete Werte für die Endenergie sind 14,7 meV und 30,5 meV, da hier das Verhältnis zwischen Transmission in der ersten Ordnung und Absorption für Neutronen der zweiten und dritten Ordnung besonders günstig

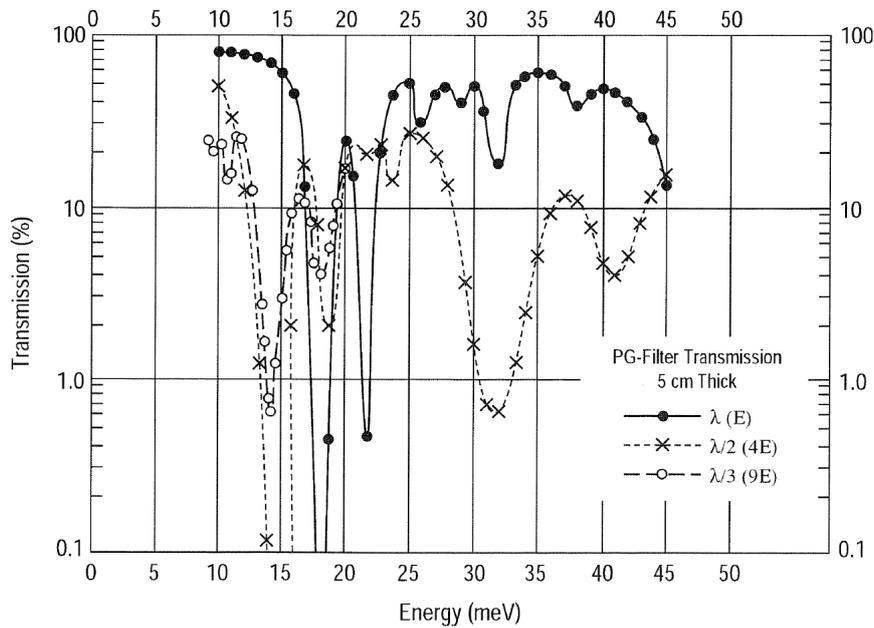


Abbildung 2.4: Transmission eines 5 cm dicken PG-Filters als Funktion der Energie für bestimmte Energien: E (λ), $4E$ ($\lambda/2$) und $9E$ ($\lambda/3$) (aus [3]).

ist.

Artefakte können auch durch Auflösungseffekte verursacht werden. Bei Messungen in der Nähe reziproker Gittervektoren \mathbf{G} kann es vorkommen, dass ein Ausläufer des Auflösungsellipsoids durch diesen Braggreflex geschoben wird und somit diese Intensität versehentlich mitgenommen und als intrinsisches Signal fehlinterpretiert werden kann.

Inelastische Röntgenstreuung

Zusätzlich zur inelastischen Neutronenstreuung hat sich, ausgehend von ersten Machbarkeitsstudien Ende der 1980er Jahre ([9–11]), in den letzten Jahren die inelastische Röntgenstreuung (IXS, *inelastic x-ray scattering*) als wichtige Methode zur Untersuchung der Gitterdynamik in Festkörpern etabliert. Für die inelastische Röntgenstreuung wird dabei ebenfalls das Konzept des Dreiachsenspektrometers verwendet. Allerdings sind die typischen Einfallenergien der verwendeten Röntgenstrahlung mit $E_i \approx 10 \text{ keV}$ um etwa sechs Größenordnungen höher als typische Phononenenergien von einigen meV. Dies erfordert eine sehr gute relative Energieauflösung von $\Delta E/E \approx 10^{-7}$. Die oben eingeführten Wirkungsquerschnitte für die elastische und inelastische Streuung sind auch für die Röntgenstreuung gültig, wenn die Streulänge b_j in den Gleichungen 2.2 und 2.8 durch den Atomformfaktor $f_j(\mathbf{Q})$ ersetzt wird. Für eine detaillierte Beschreibung der inelastischen Röntgenstreuung sowie die Herleitung der

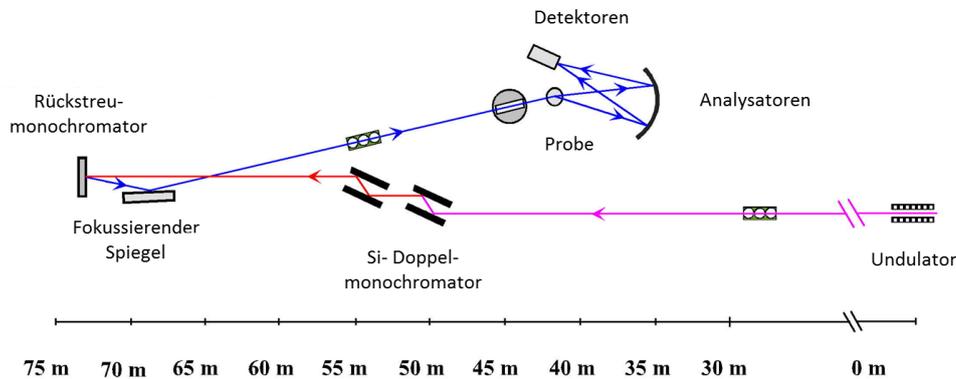


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau des IXS-Spektrometers ID28 an der ESRF, Grenoble (nach [8]).

Wirkungsquerschnitte wird auf die Literatur verwiesen [12–14].

Abbildung 2.5 zeigt schematisch den Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten IXS-Spektrometers ID28 an der ESRF, Grenoble. Die einfallende Synchrotronstrahlung hat eine typische Energiebreite $\Delta E/E \approx 10^{-2}$. Eine erste Monochromatisierung auf $\Delta E/E \approx 10^{-4}$ erfolgt an einem Doppelmonochromator aus Siliziumkristallen in (1 1 1)-Orientierung. Dieser wird auf Temperaturen von etwa 100 K gekühlt, um den hohen Wärmeeintrag des intensiven Röntgenstrahls abzuführen. Für die erforderliche hohe Energieauflösung für Phononenmessungen wird als Monochromator ein Siliziumkristall in (1 1 1)-Orientierung verwendet, der in Rückstreugeometrie, d.h. bei Braggwinkeln von $\theta = 89,98^\circ$ betrieben wird. Entsprechend der Einfallenergie werden die $(n n n)$ -Braggreflexe ($n = 7 - 13$, n ungerade) verwendet. Der monochromatisierte Strahl fällt auf einen fokussierenden Spiegel und wird an der Probe gestreut. Als Analysatoren dienen sphärisch gekrümmte Siliziumkristalle, die ebenfalls in Rückstreugeometrie mit den gleichen Braggreflexen wie der Monochromator betrieben werden. Insgesamt enthält der Aufbau neun Analysatoren und Detektoren, die einen Streuwinkelbereich $2\theta = 6^\circ$ abdecken. Dies erlaubt die simultane Messung an verschiedenen Streuvektoren \mathbf{Q} . Um große Bewegungen des gesamten Spektrometers (wie bei der Dreiachsenspektroskopie) zu vermeiden, wird der Energietransfer bei konstanten Braggwinkeln durch Temperaturunterschiede zwischen Monochromator- und Analysatorkristallen, und damit leicht unterschiedlichen Gitterkonstanten der beiden Kristalle, eingestellt. Dabei wird die Temperatur der Analysatorkristalle konstant gehalten, die Temperatur des Monochromators und damit die Einfallenergie E_i verändert. Diese Methode erfordert eine sehr genaue Temperaturkontrolle am Monochromator und eine hohe Temperaturstabilität an den Analysatoren um die erforderliche Genauigkeit zu erreichen.

Im Vergleich zur inelastischen Neutronenstreuung hat die inelastische Röntgenstreuung einige wesentliche Vorteile:

- Die Energieauflösung ist unabhängig vom Energietransfer.
- Eine sehr gute \mathbf{q} -Auflösung.
- Auf Grund der Fokussierung auf Strahlquerschnitte von $10\mu\text{m}$ können auch sehr kleine Probenvolumina untersucht werden.

2.3 Flugzeitspektroskopie

Alternativ zur Dreiachsenspektroskopie, welche sich die Welleneigenschaften von Neutronen zu Nutze macht, werden in der Flugzeitspektroskopie die Teilcheneigenschaften des Neutrons zur Untersuchung inelastischer Streuprozesse verwendet. Der prinzipielle Aufbau eines Flugzeitspektrometers an einer Spaltungsneutronenquelle ist in Abbildung 2.6 (a) dargestellt. Technische Details des in dieser Arbeit verwendeten Flugzeitspektrometers ARCS (*Wide Angular Range Chopper Spectrometer*) können in [16] gefunden werden. Der auf das Target treffende Protonenpuls erzeugt einen scharfen Puls hochenergetischer Neutronen, welche durch Verwendung von schwerem Wasser abgebremst werden. Allerdings ist das Volumen des Moderators vergleichsweise klein, so dass die Neutronen nicht vollkommen thermalisiert werden. Dadurch bleibt die ursprüngliche Schärfe des Neutronenpulses erhalten. Ein erster Chopper (im Wesentlichen eine rotierende Scheibe mit einer Öffnung), dessen Rotationsfrequenz mit der Pulsfrequenz der Quelle synchronisiert ist, blockiert den Strahl zu der Zeit, an der der Protonenpuls auf das Target trifft, d.h. bei $T = 0$. Dadurch kann ein Eindringen von γ -Strahlung sowie schnellen Neutronen in das Spektrometer verhindert werden. Als Monochromator dient ein Fermi-Chopper. Dabei handelt es sich um einen Zylinder mit einer gekrümmten Öffnung, die abwechselnd mit Platten aus absorbierenden und transparenten Material gefüllt ist. Der Krümmungsradius ist dabei für einen bestimmten Energiebereich optimiert. Am Instrument ARCS sind Einfallenergien zwischen 15meV und 1500meV zugänglich. Die Einfallenergie wird aus der Flugzeit zwischen den beiden Monitoren 2 und 3 bestimmt. Die gestreuten Neutronen werden mit einem Flächendetektor, der einen großen Winkelbereich 2θ abdeckt, detektiert. Die Flugzeit eines detektierten Neutrons ergibt sich aus der Zeitdifferenz zwischen dem Neutronenpuls ($T = 0$) und der Ankunftszeit am Detektor. Gemessen wird mit einem solchen Aufbau die Intensitätsverteilung als Funktion des Streuwinkels 2θ und der Flugzeit t , d.h. $I = I(2\theta, t)$. Die physikalisch relevanten Eigenschaften des untersuchten Systems werden typischerweise durch die Streufunktion $S(\mathbf{Q}, \omega)$ ausgedrückt. Daher ist eine Transformation der Rohdaten

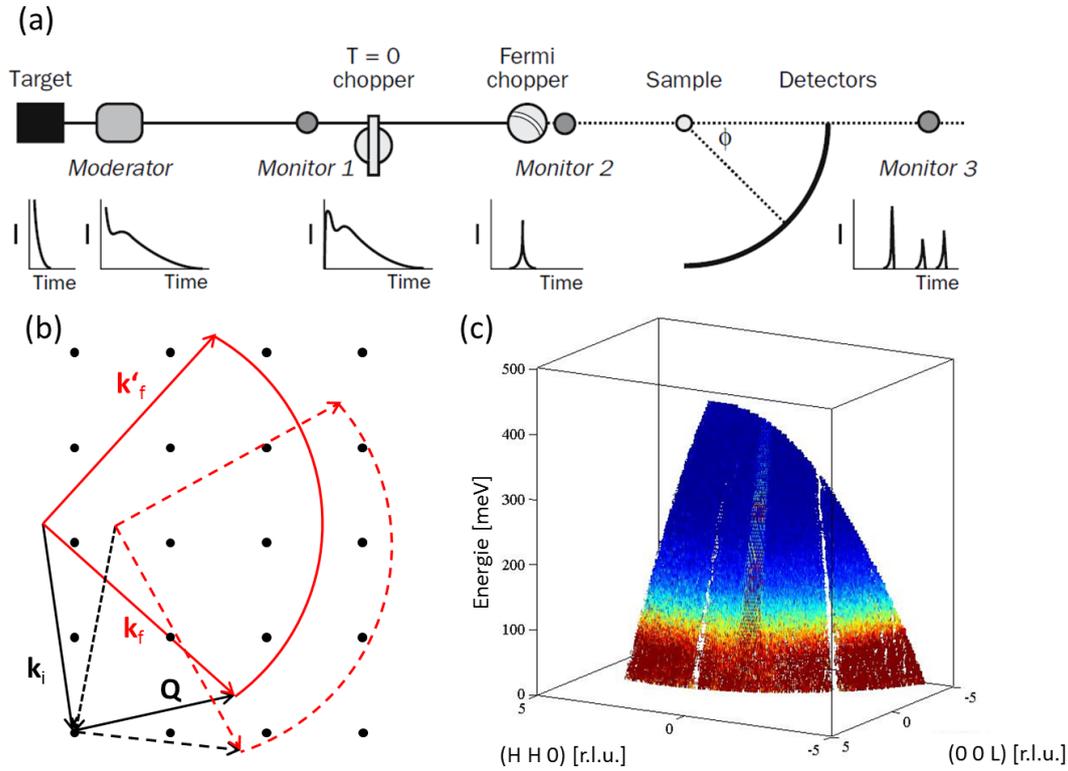


Abbildung 2.6: (a) Typischer Aufbau eines Flugzeitspektrometers an einer gepulsten Neutronenquelle (aus [15]). (b) Streudiagramm für einen Streuprozess bei Verwendung eines Detektors, der einen großen Winkelbereich abdeckt. Für $k_f = k'_f$ wird ein Kreisbogen im reziproken Raum abgedeckt. Durch eine Drehung der Probe wird dieser Kreisbogen durch den reziproken Raum verschoben (gestrichelte Linien). (c) Bei einem festen Probenwinkel sind die Trajektorien der Neutronen bei einem festen Streuwinkel 2θ im (\mathbf{Q}, ω) -Raum Parabeln. Der gesamte Detektor deckt einen großen Winkelbereich ab, wodurch bei einem festen Probenwinkel die abgebildete Fläche im Phasenraum abgedeckt wird. Als Beispiel ist hier das Resultat für FeSi, gemessen am ARCS-Spektrometer, abgebildet.

$I(2\theta, t)$ auf den Phasenraum (\mathbf{Q}, ω) erforderlich. Elastische gestreute Neutronen erreichen den Detektor nach einer Flugzeit $t_0 = L/v_0$, solche die inelastisch gestreut wurden nach einer Zeit $t = L/v$. L bezeichnet dabei den Abstand zwischen Probe und Detektor. Für den Energietransfer gilt somit

$$\begin{aligned} \omega(t) &= \frac{\Delta E}{\hbar} = \frac{\hbar}{2m} (\mathbf{k}_i^2 - \mathbf{k}_f^2) \\ &= \frac{m}{2\hbar} L^2 \frac{t^2 - t_0^2}{t^2 t_0^2}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Aus dem Streudiagramm in Abbildung 2.6 erhält man für den Impulsübertrag

$$\begin{aligned}
 Q &= \sqrt{k_i^2 + k_f^2 - 2k_i k_f \cos(2\theta)} \\
 &= \frac{m}{\hbar} L \sqrt{\frac{t^2 + t_0^2 - 2tt_0 \cos(2\theta)}{t^2 t_0^2}}
 \end{aligned} \tag{2.28}$$

Der nichtlineare Zusammenhang zwischen Energietransfer und Flugzeit in Gleichung 2.27 hat zur Konsequenz, dass die Energiebreite eines einzelnen Zeitkanals mit steigender Flugzeit verringert. Dies resultiert in einer mit steigendem Energietransfer besseren Energieauflösung auf der Detektorseite.

Mit dem beschriebenen Aufbau eines Flugzeitspektrometers ist es möglich, in kurzer Zeit große Bereiche des Impuls- und Energieraums zu untersuchen. Dies wird durch das Streudiagramm in Abbildung 2.6 (b) veranschaulicht. Für einen festen Wert von k_f wird durch einen Flächendetektor ein Bereich im reziproken Raum erfasst, der durch einen Kreisbogen beschrieben wird. Durch Rotation der Probe um einen Winkel ψ senkrecht zur gezeigten Streuebene wird der Kreisbogen durch den reziproken Raum geschoben (gestrichelte Linien in Abbildung 2.6 (b)).

Für einen festen Streuwinkel 2θ sind die Trajektorien der Neutronen im Phasenraum (\mathbf{Q}, ω) Parabeln. Für einen Flächendetektor, der einen großen Winkelbereich abdeckt, ergibt sich somit ein Paraboloid im Phasenraum, wie er für einen festen Winkel ψ am Beispiel einer Messung an FeSi in Abbildung 2.6 (c) dargestellt ist. Eine Rotation der Probe um einen Winkel $\Delta\psi$ bewirkt, dass dieses Paraboloid durch den Phasenraum verschoben wird, und ein großes Volumen im Energie-Impuls-Raum in vergleichsweise kurzer Zeit untersucht werden kann.

2.4 Resonante Spin-Echo-Spektroskopie

Neutronenspektrometer, die die Neutronen-Spin-Echo-Technik (NSE) mit der Dreiachsenspektroskopie verbinden, erlauben eine präzise Messung von Linienbreiten dispersiver Anregungen wie Phononen und Magnonen mit einer Energieauflösung im Bereich einiger μeV . Typisch für ein konventionelles Dreiachsenspektrometer sind Werte von einem bis mehreren meV . Abbildung 2.7 zeigt schematisch den Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Spektrometers TRISP an der Forschungsneutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) in Garching [17, 19].

Die konventionelle NSE-Technik nutzt die Larmor-Präzession von Neutronen eines polarisierten Neutronenstrahls als „Uhr“ für die Messung von Geschwindigkeitsunterschieden zwischen einfallenden und gestreuten Neutronen (für Details sei auf die Literatur verwiesen [5]). Neutronen mit \mathbf{k}_i entlang der

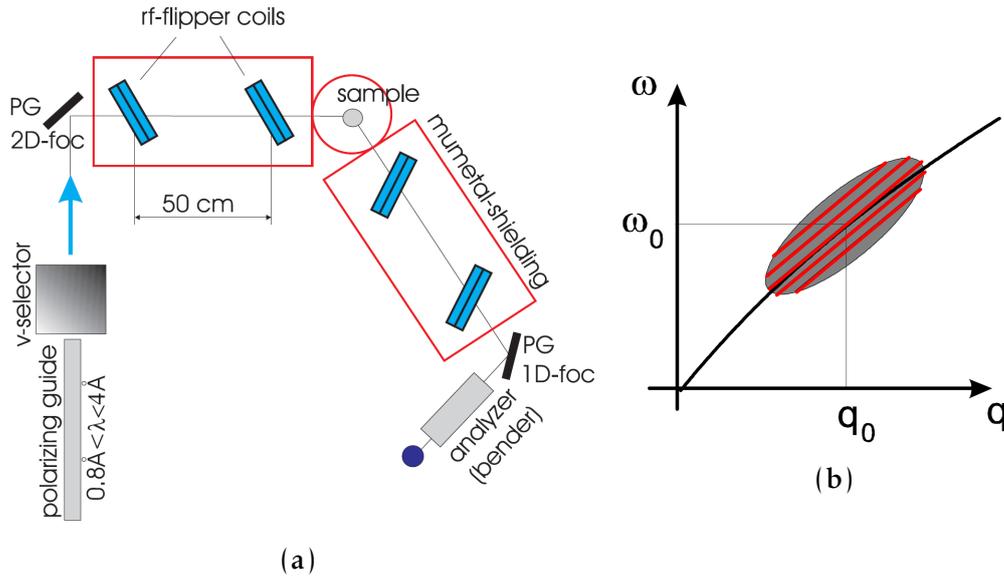


Abbildung 2.7: (a) Schematischer Aufbau des NRSE-Spektrometers TRISP an der Forschungsneutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) (aus [17]). Die einfallenden Neutronen werden in einem Neutronenleiter polarisiert. Die Einfallensenergie wird durch einen doppelt fokussierenden Graphitmonochromator eingestellt. Das erste Paar HF-Spulen erzeugt eine Larmor-Präzession ϕ_1 (siehe Text). Nach Streuung an der Probe erzeugt ein zweites Spulenpaar eine Larmor-Präzession um den Winkel ϕ_2 . Als Analysator dient ein Graphitkristall. Zu Polarisationsanalyse des gestreuten Strahls dient erneut ein polarisierender Neutronenleiter, der lediglich für eine Neutronenpolarisation transparent ist. (b) Fokussierungsbedingung für Phononenmessung mittels NRSE (nach [5, 17, 18]). Die Auflösungsfunktion des Dreiachsenspektrometers (Auflösungsellipsoid) definiert eine Region im Impuls- und Energieraum. Die gute Energieauflösung wird durch das Spin-Echo-Spektrometer ermöglicht. Dazu müssen die Linien $\phi_{\text{NSE}} = \text{konst.}$ (rote Linien) durch Kippung der Feldbegrenzungen parallel zur Dispersionsfläche orientiert werden (Phononenfokussierung).

y -Richtung und Polarisation entlang der x -Richtung präzedieren in einem Magnetfeld der Stärke B_1 und Länge L_1 , welches in z -Richtung zeigt, um einen Winkel

$$\phi_1 = \frac{2\omega_z^{(1)}L_1}{v_1}. \quad (2.29)$$

Die Larmorfrequenz ω_L ist dabei durch

$$\omega_L^{(1)} = 2\omega_z^{(1)} = \frac{2\mu B_1}{\hbar} \quad (2.30)$$

gegeben. Die gestreuten Neutronen präzedieren in einem zweiten Magnetfeld der Stärke B_2 und Länge L_2 , welches entgegengesetzt zu B_1 orientiert ist, um einen Winkel

$$\phi_2 = \frac{2\omega_z^{(2)}L_2}{v_2}. \quad (2.31)$$

Für $B_1 = B_2 = B$ und $L_1 = L_2 = L$ erhält man damit für den Präzessionswinkel nach beiden Feldregionen für Energietransfers $\hbar\omega = m/2(v_2^2 - v_1^2)$ ([5, 20]):

$$\begin{aligned} \phi_{\text{NSE}} = \phi_1 + \phi_2 &= 2\omega_z \left[\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right] \\ &\approx \left(\frac{2\hbar\omega_z L}{mv_1^3} \right) \omega = \omega\tau_{\text{NSE}}. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Dabei wurde die *Spin-Echo-Zeit* τ_{NSE} eingeführt. Der letzte Schritt ist dabei nur gültig für kleine Geschwindigkeitsänderungen $v_2 = v_1 + \delta v$, $\delta v \ll v_1$, d.h. diese Näherung ist nur für quasielastische Streuung gültig.

Statt homogener Magnetfelder großer Spulen der Längen $L_{1,2}$ werden bei der resonanten Spin-Echo-Technik (NRSE, *Neutron-Resonant Spin-Echo*), deren Konzept Ende der 1980er Jahre von Golub und Gähler vorgeschlagen wurde [21], Hochfrequenz Spinflipper verwendet (rf-flipper in Abbildung 2.7). Innerhalb dieser Flipper existiert ein zeitunabhängiges Feld B_z entlang der z -Richtung und ein zeitlich veränderliches Feld B_r , welches in der $x - y$ -Ebene mit der Frequenz ω_s rotiert. Letztere erfüllt die Resonanzbedingung

$$\omega_s = 2\omega_z = \gamma B_z = \omega_L, \quad (2.33)$$

mit dem gyromagnetischen Verhältnis γ des Neutrons. Die Amplitude von B_r erfüllt die Bedingung

$$\gamma B_r = \frac{\pi v}{d} \quad (2.34)$$

mit der Neutronengeschwindigkeit v und der Länge der Spule d [20, 21]. Mit einem Paar solcher Spulen kann der gleiche Präzessionswinkel ϕ erzeugt werden, wie bei der Verwendung eines homogenen Magnetfeldes.

Für dispersive Anregungen wie Phononen ist der Energietransfers ω abhängig vom Wellenvektor \mathbf{q} der Anregung, d.h. $\omega = \omega(\mathbf{q})$. Eine endliche \mathbf{q} -Auflösung führt somit zu einer Verbreiterung in ω und zu einer messbaren Spin-Echo-Phase ϕ_{NSE} auch für Anregungen mit einer Linienbreite von null. Um die intrinsische Linienbreite von Phononen messen zu können, muss die Spin-Echo-Phase an die Steigung der Dispersionsfläche, d.h. die Gruppengeschwindigkeit $\mathbf{v}_g = \nabla_{\mathbf{q}}\omega$, angepasst werden. Eine solche Phononenfokussierung liefert eine konstante Phase $\phi_{\text{NSE}}(\omega, \mathbf{q})$ für alle Streubeiträge auf einer Linie mit Steigung \mathbf{v}_g (siehe Abb. 2.7 (b)). Mezei konnte zeigen, dass eine solche Fokussierung

durch eine Kippung der Feldbegrenzungen relativ zur Strahlrichtung erreicht werden kann [22]. Dadurch wird sicher gestellt, dass alle Neutronen, die von einem Phonon mit Linienbreite nahe null und einer linearen Dispersion gestreut werden, die gleiche Spin-Echo-Phase ϕ_{NSE} haben. Eine endliche Linienbreite führt zu einer Verbreiterung in ϕ_{NSE} was zu einer Depolarisation des Neutronenstrahls führt, die proportional zur Fouriertransformierten der spektralen Linienform ist. Für eine detaillierte Herleitung dieser Fokussierungsbedingung, d.h. eine Entwicklung von Gleichung 2.32 nach $\mathbf{v}_{1,2} = \bar{\mathbf{v}}_{1,2} + \delta\mathbf{v}_{1,2}$, wird auf die Literatur verwiesen [5, 20]. Die Spin-Echo-Zeit τ_{NSE} wird dabei durch die Wahl der Frequenzen $\omega_{s(1,2)}L_{1,2}$ vorgegeben und ist für beide Spektrometerarme, d.h. vor und hinter der Probe, gleich. Die Polarisation des gestreuten Strahls hinter dem zweiten Spulenpaar ist dann durch

$$P(\tau_{\text{NSE}}) \propto \int S(\omega) \cos(\omega\tau_{\text{NSE}}) d\omega \quad (2.35)$$

gegeben. Sie entspricht der Fouriertransformierten der Streufunktion $S(\omega)$. Unter der Annahme, dass $S(\omega)$ durch eine Lorentzfunktion mit Halbwertsbreite Γ

$$S(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + \omega^2} \quad (2.36)$$

beschrieben wird, erhält man für die Polarisation einen exponentiellen Abfall:

$$P(\tau_{\text{NSE}}) \propto e^{-\Gamma\tau_{\text{NSE}}}. \quad (2.37)$$

Das heißt, die intrinsische Linienbreite eines Phonons Γ kann durch Messen der Polarisation als Funktion von τ_{NSE} bestimmt werden. Auflösungseffekte, die zu einer zusätzlichen Depolarisation des Neutronenstrahls führen, werden in [18, 23] diskutiert. Die einzelnen Schritte einer solchen Messung sind in Abbildung 2.8 exemplarisch für eine Phononenmessung in FeSi gezeigt. Über einen Dreiachsen-Scan werden Phononenwellenvektor und die -energie bestimmt (a). Die einzelnen Winkel des Dreiachsenspektrometers werden für die nachfolgende NRSE-Messung auf die experimentell bestimmte Position eingestellt und nachfolgend nicht mehr verändert. Um die Polarisation für ein gegebenes τ_{NSE} zu messen, wird die Länge des Präzessionsbereichs im zweiten Spektrometerarm durch Translation der zweiten HF-Spule um kleine Strecken ΔL variiert (b). Dies verursacht eine Oszillation der gemessenen Intensität:

$$I(\Delta L) = I_0 \left(1 + P \cos \left[2\pi \frac{\Delta L + \Delta L_0}{\Delta L_p} \right] \right). \quad (2.38)$$

Dabei sind ΔL_p die Periodenlänge der Oszillation, ΔL_0 ein konstanter Versatz

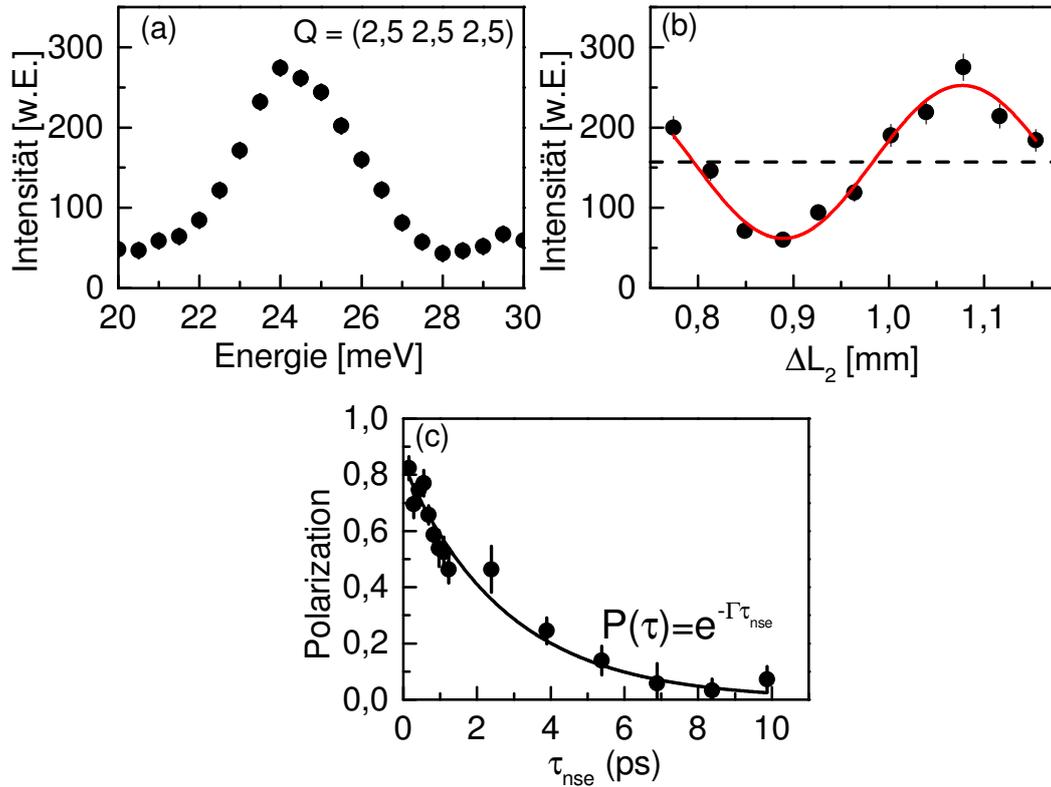


Abbildung 2.8: Typischer Ablauf einer Phononenmessung unter Verwendung der NRSE-Technik am Beispiel eines Phonons in FeSi. (a) Phononenwellenvektor und -energie werden aus einer Dreiaachsenmessung bestimmt. Die Spektrometerwinkel werden auf die Position des Phonons in q und E eingestellt. Das Spektrometer wird nachfolgend nicht weiter bewegt. (b) Eine Variation der Länge des Präzessionsfeldes im zweiten Spektrometerarm verursacht eine Oszillation der Intensität im Detektor, aus der über Gleichung 2.38 die Polarisation für ein vorher festgelegtes τ_{nse} bestimmt wird. (c) Aus der Polarisation für verschiedene Spin-Echo-Zeiten τ_{nse} lässt sich über den Zusammenhang 2.37 die intrinsische Linienbreite des Phonons bestimmen.

und I_0 die mittlere Intensität. Diese ΔL -Messungen laufen durch eine Periodenlänge ΔL_p (typischerweise wenige mm), welche durch die instrumentellen Parameter vorgegeben ist. Die Polarisation wird durch eine Anpassung von Gleichung 2.38 an die experimentellen Daten extrahiert und für mindesten vier unterschiedliche Werte τ_{NSE} bestimmt, wobei das Verhältnis ω_{s1}/ω_{s2} konstant gehalten wird. Aus einer Anpassung von Gleichung 2.37 an den gemessenen Verlauf $P(\tau_{nse})$ wird die intrinsische Phononenlinienbreite Γ bestimmt (c).

Mit der beschriebenen Technik ist es möglich, Linienbreiten von Phononen von wenigen μeV zu bestimmen, wie Experimente an den elementaren Supraleitern Blei und Niob eindrucksvoll gezeigt haben [18, 24].

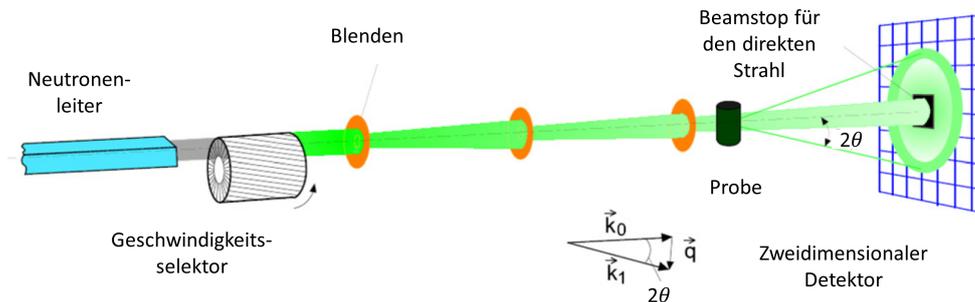


Abbildung 2.9: Schematischer Aufbau eines SANS-Instruments (aus [28]).

2.5 Neutronenkleinwinkelstreuung

Die Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS, *Small-Angle Neutron Scattering*) ist eine wichtige Methode zur Untersuchung struktureller und magnetischer Eigenschaften auf einer Längenskala zwischen einigen zehn und einigen hundert Nanometern. Wesentlicher Gedanke dieser Technik ist, den Abstand zwischen Probe und Detektor zu vergrößern, um die Intensitätsverteilung in einem kleinen Winkelbereich um den direkten Strahl zu untersuchen. Auf Grund der speziellen \mathbf{Q} -Abhängigkeit des magnetischen Formfaktors wird die Neutronenkleinwinkelstreuung in der Festkörperphysik fast ausschließlich für die Untersuchung magnetischer Strukturen verwendet. Eine Einführung in die Technik und deren Anwendung für die Untersuchung magnetischer Strukturen wird in der umfangreichen Literatur gegeben [25–28]. Abbildung 2.9 zeigt schematisch den typischen Aufbau eines SANS-Instruments. Die Monochromatisierung erfolgt durch einen mechanischen Geschwindigkeitsselektor. Abhängig von der Rotationsgeschwindigkeit kann, bei einer relativen Wellenlängenauflösung von $\Delta\lambda/\lambda \approx 0,1$, eine Wellenlänge zwischen 4Å und 20Å gewählt werden. Ein Flächendetektor misst die zweidimensionale Intensitätsverteilung $I(\mathbf{Q})$, wobei für den Betrag des Streuvektors

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(2\theta) \quad (2.39)$$

mit dem Streuwinkel 2θ gilt. Eine Variation des zugänglichen Winkelbereichs kann durch eine Änderung der Wellenlänge bzw. durch eine Änderung des Abstands zwischen Probe und Detektor erreicht werden.

2.6 Dichtefunktionaltheorie

Im Folgenden wird eine kurze Beschreibung der Dichtefunktionaltheorie (DFT), die für die Berechnung der gitterdynamischen Eigenschaften von FeSi, CePt₃Si und SrPt₃P verwendet wurde, gegeben. Für eine detaillierte Beschreibung dieser Methode wird auf die umfangreiche Literatur zu diesem Thema verwiesen [29–31].

Grundlage der DFT ist das Hohenberg-Kohn-Theorem [32]. Dieses besagt, dass sich die Grundzustandseigenschaften eines Systems N wechselwirkender Elektronen eindeutig durch die Elektronendichteverteilung $n(\mathbf{r})$ beschreiben lassen. Es kann gezeigt werden, dass ein universelles Funktional $F[n(\mathbf{r})]$ der Elektronendichteverteilung existiert, so dass das Funktional

$$E[n] = F[n] + \int n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.40)$$

durch die korrekte Elektronendichteverteilung zum zugehörigen externen Potential $V(\mathbf{r})$ minimiert wird. Dabei gilt die Nebenbedingung, dass das Integral über $n(\mathbf{r})$ gleich der Gesamtzahl der Elektronen N ist. Das gefundene Minimum entspricht weiterhin der Grundzustandsenergie des Systems. Mit dieser Methode kann die Beschreibung des Systems auf Basis von Wellenfunktionen mit $3N$ unabhängigen Variablen auf ein Problem mit nur noch drei unabhängigen Variablen in der Elektronendichteverteilung reduziert werden. Die direkte Anwendung dieses Resultats wird allerdings dadurch erschwert, dass die Form des Funktionals F unbekannt ist. Dieses Problem wird durch die Kohn-Sham-Gleichungen gelöst, durch die das System auf ein entsprechendes System nicht-wechselwirkender Elektronen abgebildet wird [33]. Zusätzlich schlugen Kohn und Sham in ihrer Publikation den Ansatz vor, dass jedes kleine Volumen des Systems den gleichen Beitrag zur Austauschenergie liefert wie das gleiche Volumen eines homogenen Elektronengases gleicher Dichte. Diese Näherung wird als *Local Density Approximation* (LDA) bezeichnet. Durch eine Aufspaltung der Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ in zwei Spindichten, $n(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r})$, lassen sich zusätzlich magnetische Grundzustände beschreiben. Dieses Verfahren wird als *Local Spin Density Approximation* (LSDA) bezeichnet [31]. Trotz des großen Erfolges der LDA zur Beschreibung schwach korrelierter Elektronensysteme gibt es einige bekannte Nachteile. Größtes Manko ist die signifikante Überschätzung der Bindungskräfte um etwa 20%. Eine Möglichkeit diesen Fehler der LDA zu korrigieren, ist die Berücksichtigung von Gradienten der Elektronendichteverteilung $\nabla n(\mathbf{r})$ in der *General Gradient Approximation* (GGA) [34, 35].

Im Rahmen der adiabatischen Näherung lassen sich die gitterdynamischen Eigenschaften durch eine lineare Antwort des elektronischen Systems auf eine

Störung auf Grund von Auslenkungen der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage bestimmen. Diese Erweiterung der DFT zur *Density Functional Perturbation Theory* (DFPT) erlaubt eine Entkopplung der Antworten auf Störungen unterschiedlicher Wellenlängen [36, 37]. Dies ermöglicht die Berechnung von Phononenenergien bei beliebigen Wellenvektoren \mathbf{q} , ohne Supercellen verwenden zu müssen.

Für metallische Systeme, für die unter der Voraussetzung verschwindender elektronischer Temperatur eine klare Abgrenzung besetzter und unbesetzter Zustände möglich ist, kann die DFPT direkt angewendet werden. Um die Fermifläche adäquat zu beschreiben, wäre allerdings eine große Anzahl von Punkten im \mathbf{k} -Raum notwendig. Um dennoch numerische Konvergenz zu erhalten, wird jedes Kohn-Sham-Energieniveau durch eine Verschmierungsfunktion

$$\delta_{\text{sigma}}(\epsilon) = \frac{1}{\sigma} \tilde{\delta}\left(\frac{\epsilon}{\sigma}\right) \quad (2.41)$$

verbreitert. $\tilde{\delta}$ ist dabei eine beliebige auf eins normierte Funktion, so dass diese im Grenzfall verschwindender Verschmierungsparameter σ in eine δ -Funktion übergeht. Die resultierende Zustandsdichte ist dann durch eine Faltung der ursprünglichen Zustandsdichte mit der Verschmierungsfunktion gegeben.

3 Spin- und Gitterdynamik in magnetischen Übergangsmetallsiliziden

3.1 Einleitung

Die ungewöhnlichen elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Übergangsmetallsilizide $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ und $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{Si}$ sind Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten in den letzten Jahrzehnten. Über den gesamten Dotierungsbereich, d.h. für alle x, y zwischen null und eins, bilden diese Materialien die gleiche kubische $B20$ -Struktur (Raumgruppe $P2_13$), deren wesentliches Merkmal das fehlende Inversionszentrum ist (siehe Abb. 3.1) [38, 39]. Die gemeinsame Struktur erlaubt eine kontinuierliche Untersuchung der unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften dieser Systeme, ohne die Kristallstruktur zu ändern. Abbildung 3.2 fasst die wesentlichen Eigenschaften in einem Phasendiagramm zusammen [40].

Die mit der fehlenden Inversionssymmetrie einhergehende Dzyaloshinsky-Moriya-Wechselwirkung führt zu einer helikalen Ordnung magnetischer Momente in einem weiten Bereich des Phasendiagramms. Die Druck- sowie die Magnetfeldabhängigkeiten der magnetischen Ordnung haben intensive theoretische und experimentelle Arbeiten motiviert. So zeigt MnSi eine helikale magnetische Ordnung unterhalb von $T_c = 29,5\text{K}$ mit einer Periodenlänge der Modulation von etwa 180\AA . Unter externem Druck kann diese Ordnung unterdrückt werden. Oberhalb des kritischen Drucks von $p_c = 14,6\text{kbar}$ wird Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten über einen weiten Druck- und Temperaturbereich beobachtet [41, 42]. Zusätzlich wurde oberhalb von p_c ein neuartiger magnetischer Zustand, sogenannte „partielle magnetische Ordnung“, gefunden [43]. Durch Anlegen eines externen Magnetfelds konnte ein weiterer neuartiger magnetischer Zustand identifiziert werden. Dieser ist gekennzeichnet durch eine periodische Anordnung magnetischer Vortices, welche als Skyrmiongitter bekannt ist [44, 45]. Die magnetischen Eigenschaften dieses Zustands sind möglicherweise interessant für zukünftige Anwendung in der Spinelektronik [40].

Betrachtet man das Phasendiagramm in Abbildung 3.2, so zeigt sich me-

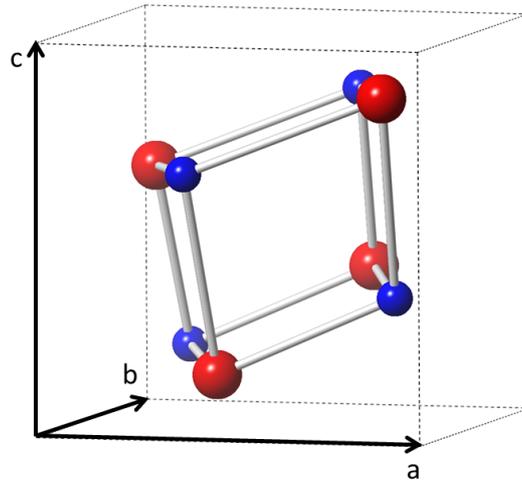


Abbildung 3.1: Kubische B20-Struktur der Übergangmetallsilizide mit den Übergangsmetallen Mn, Fe und Co. Die Übergangmetallatome sind rot dargestellt, die Siliziumatome blau.

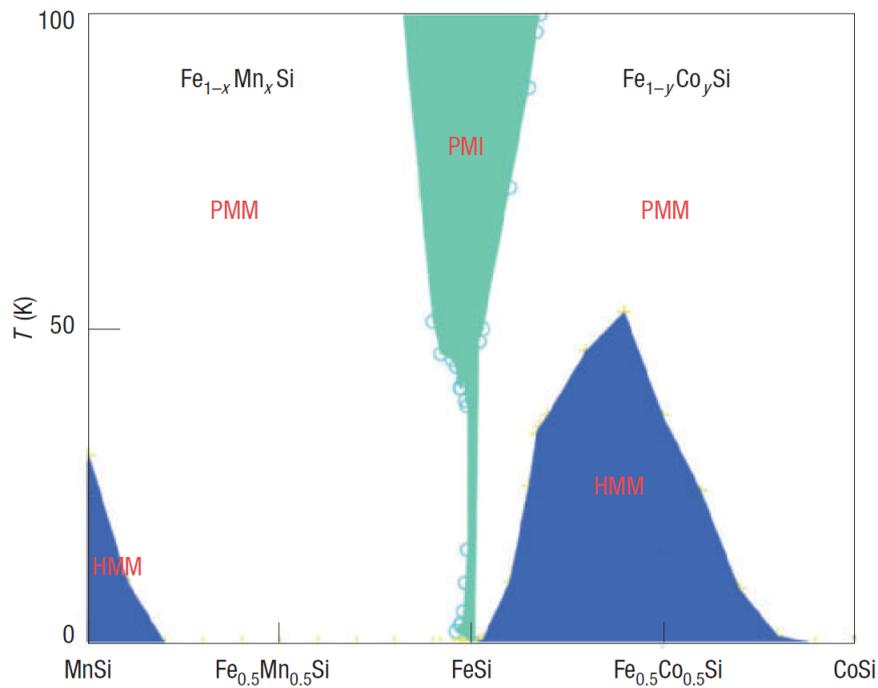


Abbildung 3.2: Phasendiagramm von $Mn_{1-x}Fe_xSi$ und $Fe_{1-y}Co_ySi$ nach [40]. Die Abkürzungen stehen für helimagnetisches Metall (HMM), paramagnetisches Metall (PMM) und paramagnetischer Isolator (PMI).

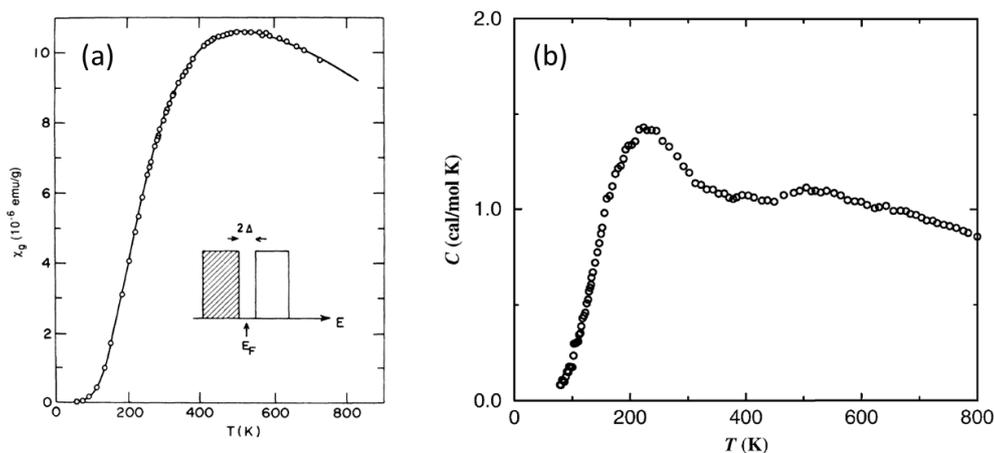


Abbildung 3.3: (a) Magnetische Suszeptibilität von FeSi nach [49]. (b) Anomalie im magnetischen Beitrag zur spezifischen Wärme nach [50].

tallisches Verhalten über beinahe den gesamten Bereich x, y . Eine Ausnahme hiervon bildet ein enger Bereich um FeSi, in dem ein isolierender Grundzustand beobachtet wird, dessen Ursprung Gegenstand einer anhaltenden Diskussion ist. Eine starke Probenabhängigkeit zeigt, dass dieser Grundzustand sehr sensitiv auf bereits kleine Verunreinigungen ist. Auf Grund der starken Ähnlichkeiten von FeSi mit einer Klasse von $4f$ -Elektronensystemen, bekannt als „Kondo-Isolatoren“, wird FeSi als erstes $3d$ -Elektronensystem diskutiert, das zu dieser Materialklasse gehören könnte [1, 46, 47]. Bereits kleine Dotierungen mit Mangan oder Kobalt $\delta x, \delta y \approx 0,01$ führen zu einem ungewöhnlichen Übergang von einem Isolator zu einem Metall [48].

3.2 Spindynamik in FeSi

3.2.1 Motivation

Die ungewöhnlichen elektronischen und magnetischen Eigenschaften von FeSi sind Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten der letzten Jahrzehnte. Bei tiefen Temperaturen ist FeSi ein Halbleiter mit einer kleinen Bandlücke von 70 meV, die schon bei einer verhältnismäßig geringen Temperatur von $T \approx 300$ K verschwindet [51, 52]. Die elektronische Zustandsdichte an den Kanten des Valenz- und des Leitungsbandes zeigt dabei sehr scharfe Maxima [52–55]. Eine solche Form der elektronischen Struktur wird als vorteilhaft für thermoelektrische Anwendungen erachtet und lässt FeSi als einen geeigneten Kandidaten für solche Anwendungen erscheinen [56, 57].

Die magnetische Suszeptibilität, dargestellt in Abbildung 3.3 (a), zeigt, ausgehend von tiefen Temperaturen, ein thermisch aktiviertes Verhalten mit einem

breiten Maximum bei $T \approx 500\text{K}$. Bei höheren Temperaturen wird ein Curie-Weiß-Verhalten mit einem paramagnetischen Moment von $2,5\mu_B$ beobachtet [49, 58]. Des Weiteren wird im elektronischen Beitrag zur spezifischen Wärme eine Anomalie bei $T \approx 200\text{K}$ beobachtet (siehe Abbildung 3.3 (b)) [49, 50]. Dabei handelt es sich um eine Schottky-Anomalie, die charakteristisch für einen Halbleiter mit kleiner Bandlücke ist. Signaturen dieser Anomalie werden ebenfalls in der thermischen Ausdehnung beobachtet [59, 60].

Um das experimentell beobachtete Verhalten der magnetischen Suszeptibilität und der spezifischen Wärme zu erklären, haben Jaccarino et al. zwei phänomenologische Modelle vorgeschlagen [49]. Das erste basiert auf einem einfachen Bandmodell mit Bereichen konstanter elektronischer Zustandsdichte der Breite w , die durch eine Energielücke Δ voneinander getrennt sind (eingefügte Abbildung in 3.3 (a)). Eine gute Beschreibung im Rahmen dieses Modells konnte jedoch nur unter der unrealistischen Annahme verschwindender Bandbreiten w erreicht werden. Alternativ wurde ebenfalls von Jaccarino ein Modell lokalisierter magnetischer Momente vorgeschlagen. In diesem Bild wird das magnetische Verhalten durch Anregungen von einem nichtmagnetischen Grundzustand mit Spin 0 in einen angeregten magnetischen Zustand mit Spin S , welche durch eine Energielücke Δ voneinander getrennt sind, erklärt.

Auf Basis ihrer Spinfluktuationstheorie behandelten Takahashi und Moriya FeSi als nahezu ferromagnetischen Halbleiter, um die experimentellen Beobachtungen zu erklären [61]. Im Rahmen dieses Modells wurde ein thermisch induzierter Paramagnetismus vorhergesagt, was später experimentell mittels polarisierter Neutronenspektroskopie bestätigt wurde [62, 63]. Die magnetische Streuung wurde dabei lediglich in der Nähe reziproker Gittervektoren mit großem ferromagnetischen Strukturfaktor beobachtet. Daraus schließen die Autoren, dass die Austauschwechselwirkung ferromagnetischer Natur ist, unmittelbare Korrelationen zwischen magnetischen Momenten allerdings nicht vorhanden sein sollen. Hinweise auf einen angeregten magnetischen Zustand konnten in dieser Arbeit nicht identifiziert werden, wobei die Experimente wegen geringer Intensitäten nur bis zu einer Energie von 33meV , also deutlich kleiner als die elektronische Bandlücke bei tiefen Temperaturen, durchgeführt werden konnten.

Auf Grund der starken Ähnlichkeit elektronischer und magnetischer Eigenschaften von FeSi mit einer Klasse von $4f$ -Elektronensystemen, welche als Kondo-Isolatoren bezeichnet werden, wurde später FeSi in eine Reihe mit diesen Materialien gestellt [1, 47, 60, 64]. Die elektronische Bandlücke wäre in diesem Bild das Ergebnis einer Hybridisierung von Eisen $3d$ -Zuständen mit Leitungselektronen. In diesem Zusammenhang wäre FeSi das erste $3d$ -Elektronensystem, das zu dieser Materialklasse gehörte. Der Metall-Isolator-Übergang, der bei Dotierung von FeSi beobachtet wird, ähnelt dem Metall-Isolator-Übergang in klassischen Halbleitern, beispielsweise Si:P [65]. Für die Energiedifferenz Δ_{spin}

zwischen nichtmagnetischem Grundzustand und angeregtem magnetischen Zustand wird für diese Materialien $\Delta_{\text{spin}} \leq \Delta_c$ erwartet, wobei Δ_c der Bandlücke in der elektronischen Struktur entspricht [47]. Für FeSi sollte die magnetische Anregungsenergie im Bereich der elektronischen Bandlücke von 70 meV liegen [47]. Angeregte magnetische Zustände wurden experimentell im Kondo-Isolator YbB_{12} zusammen mit kollektiven Spinanregungen, sogenannten Spinexzitonen, beobachtet [66].

Neuere Ergebnisse aus optischen und elektronenspektroskopischen Untersuchungen stellen die Beschreibung von FeSi als Kondo-Isolator allerdings in Frage und zeigen, dass die physikalischen Eigenschaften auch im Rahmen eines itineranten Modells beschrieben werden können [51, 54, 55].

Aktuelle *DMFT*-Rechnungen zeigen, dass elektronische Korrelationen für die physikalischen Eigenschaften verantwortlich sein könnten [67]. Nach diesen Berechnungen erfolgt der Übergang zu metallischem Verhalten nicht durch eine Verschiebung der Bandkanten, sondern durch ein sukzessives Auffüllen der Energielücke mit Zuständen auf Grund zunehmender Inkohärenz. Dies resultiert in einer Aktivierung der fluktuierenden Eisenmomente bei steigender Temperatur. Interessanterweise zeigt sich, dass die elektronischen Korrelationen ihren Ursprung in der Hundschen Kopplung J und nicht in der Coulombwechselwirkung U haben. Dieses Ergebnis erinnert stark an das Modell von „Hundschen Metallen“, welches für supraleitende Pniktide und Chalkogenide vorgeschlagen wurde, mit dem Unterschied, dass es sich bei FeSi in diesem Bild um einen „Hundschen Isolator“ handelte [68, 69].

3.2.2 Experimentelle Ergebnisse

Die anhaltende Diskussion der magnetischen Anregungen im Rahmen eines Modells von FeSi als Kondo-Isolator motivierte uns, das Spinfluktuationsspektrum von FeSi mittels Neutronenstreuung zu untersuchen, um angeregte magnetische Zustände bei tiefen Temperaturen identifizieren zu können. Das magnetische Anregungsspektrum von FeSi im Temperaturbereich $15\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ wurde mit polarisierten thermischen Neutronen und Flugzeitspektroskopie bei hohen Energietransfers untersucht. Erwartet wird, dass ein solch angeregter magnetischer Zustand bei einer Anregungsenergie 2Δ eine Signatur hinterlässt, die in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt ist. Signaturen einer solchen Anregung wurden mittels Neutronenstreuung im Kondo-Isolator YbB_{12} gefunden [66].

Für die Messungen stand ein Einkristall mit einer Masse von $m \approx 30\text{g}$ und einer auflösungsbegrenzten Mosaizität von $0,3^\circ$ zur Verfügung¹. Die Messung mit polarisierten Neutronen kann als eine Fortführung der Messungen der spä-

¹Der Kristall wurde von A. Ivanov vom Institut Laue-Langevin in Grenoble zur Verfügung gestellt.

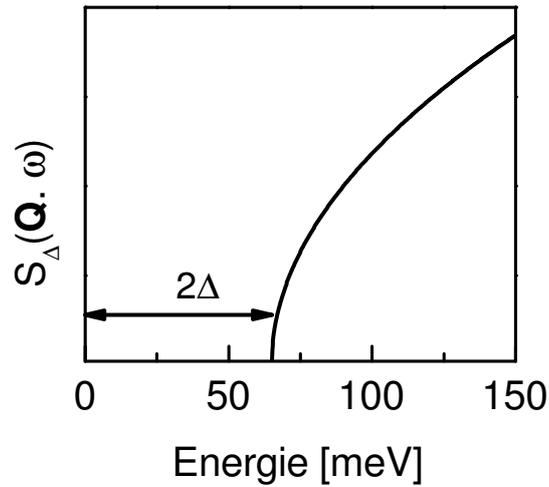


Abbildung 3.4: Erwartetes magnetisches Anregungsspektrum für Spinanregungen aus einem nichtmagnetischen Grundzustand in einen angeregten magnetischen Zustand. Aus [63].

ten 1980er Jahren der Gruppe um G. Shirane angesehen werden (siehe [62, 63]), jedoch mit $\Delta E = 80 \text{ meV}$ über einen deutlich größeren Energiebereich und zu tieferen Temperaturen, d.h. $T \geq 15 \text{ K}$. Mit der Flugzeitspektroskopie an ARCS (*Wide Angular Range Chopper Spectrometer*) kann eine weitere Steigerung des Energieübertrags erreicht werden, allerdings mit der Einschränkung, dass polarisierte Neutronen hier nicht zur Verfügung stehen. Durch eine Kombination beider Techniken ist es somit möglich, den Energiebereich zwischen 0 und 150 meV abzudecken. Experimentelle Details werden in den beiden folgenden Abschnitten für die jeweilige Methode gesondert dargestellt.

Polarisierte Neutronenspektroskopie an FeSi

Das magnetische Anregungsspektrum von FeSi wurde mittels polarisierter Neutronenstreuung am thermischen Dreiachsenspektrometer IN20 am Institut

Tabelle 3.1: Faktoren für die Konversion der magnetischen Intensitäten zwischen unterschiedlichen Gittervektoren entsprechend der berechneten magnetischen Formfaktoren unter der Annahme ferromagnetischer Ordnung in FeSi.

	(1 1 0)	(1 1 1)	(1 1 2)
(1 1 0)	1	1,23	0,47
(1 1 1)	0,813	1	2,641
(1 1 2)	2,147	0,379	1

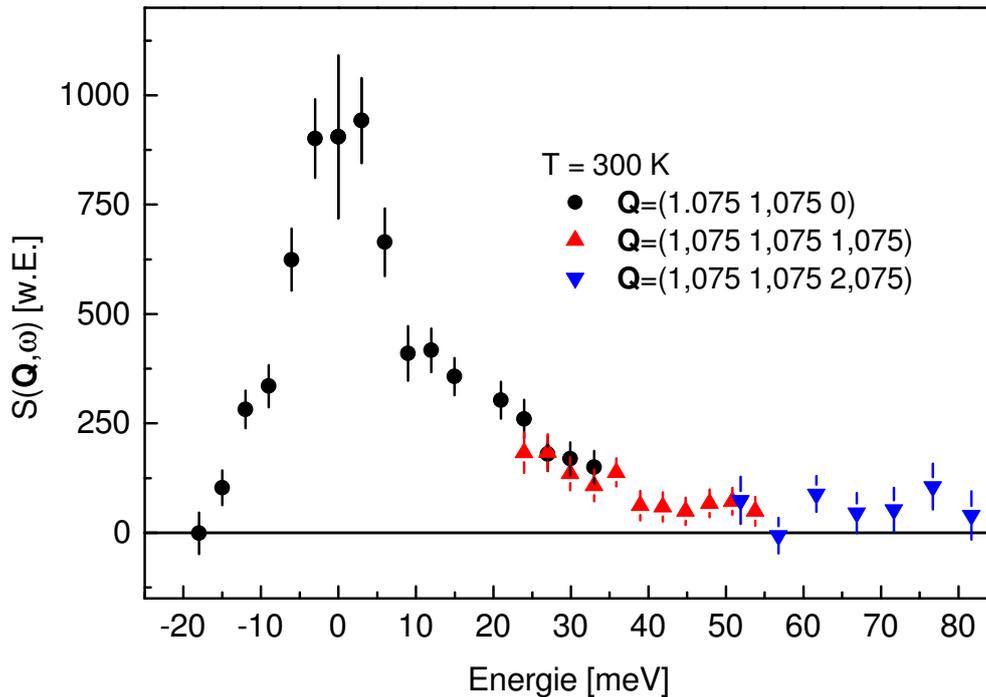


Abbildung 3.5: Spinfluktuationsspektrum von FeSi bei $T = 300 \text{ K}$. Gezeigt sind die an den drei unterschiedlichen reziproken Gittervektoren gemessenen Spektren (siehe Text). Die Intensitäten wurden entsprechend des jeweiligen magnetischen Formfaktors (Tabelle 3.1) auf die Intensität bei $\mathbf{Q} = (1 \ 1 \ 1)$ umgerechnet.

Laue-Langevin in Grenoble im Temperaturbereich $15 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ untersucht. Spinpolarisierende Heuslerkristalle in $(1 \ 1 \ 1)$ -Orientierung wurden dabei als Monochromator und Analysator verwendet. Graphitfilter im gestreuten Strahl wurden verwendet um Kontaminationen durch Streuprozesse höherer Ordnung zu unterdrücken. Die Messung erfolgte bei einer festen Endenergie von $E_f = 34,8 \text{ meV}$. Die Streuebene wurde durch die beiden reziproken Gittervektoren $\mathbf{G} = (1 \ 1 \ 0)$ und $\mathbf{G} = (0 \ 0 \ 1)$ aufgespannt. Die paramagnetische Streuung wurde mittels der Differenzmethode von anderen Streumechanismen wie kohärenter nuklearer Streuung und inkohärenter magnetischer Streuung separiert (siehe Gleichung 2.24 in Abschnitt 2.1).

Die magnetischen Anregungsspektren wurden bei Streuvektoren \mathbf{Q} in der Nähe von reziproken Gittervektoren \mathbf{G} mit großen magnetischen Formfaktoren untersucht. Diese wurden unter der Annahme ferromagnetischer Ordnung der Eisenmomente berechnet. Da hohe Energietransfers nur bei hinreichend großen Streuvektoren erreicht werden können, wurden die Spektren in Einzelmessungen bei $\mathbf{Q} = (1,075 \ 1,075 \ 0)$ ($-18 \text{ meV} \leq E \leq 33 \text{ meV}$), $\mathbf{Q} = (1,075 \ 1,075 \ 1,075)$ ($24 \text{ meV} \leq E \leq 54 \text{ meV}$) und $\mathbf{Q} = (1,075 \ 1,075 \ 2,075)$ ($52 \text{ meV} \leq E \leq 82 \text{ meV}$) aufgeteilt.

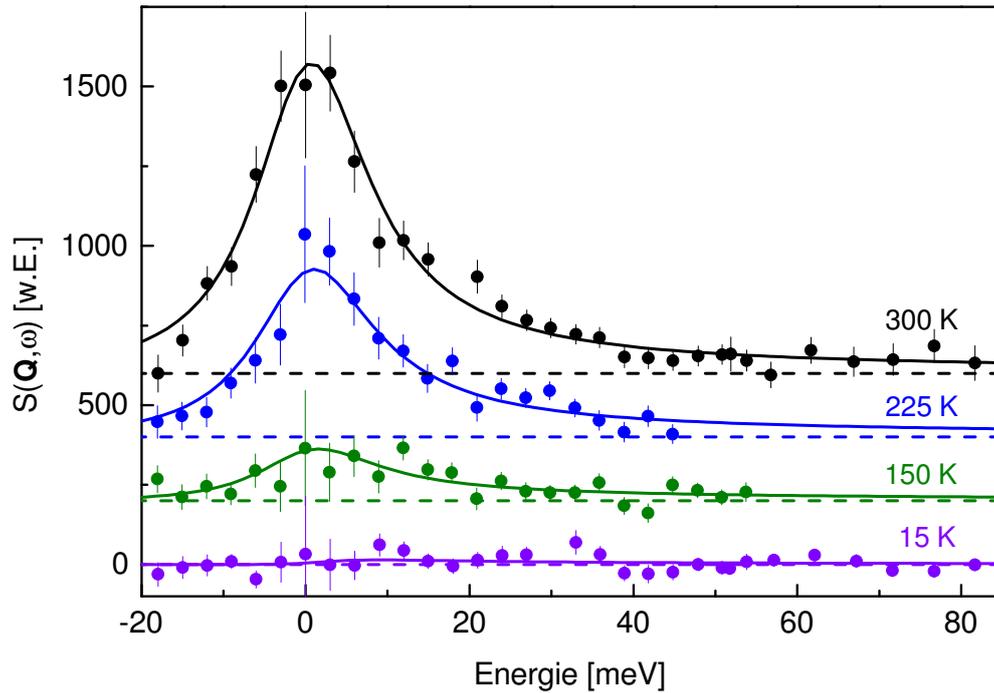


Abbildung 3.6: Gemessenes Spinfluktuationsspektrum von FeSi unter Verwendung polarisierter Neutronen für Temperaturen zwischen $15\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$ normiert auf den magnetischen Formfaktor für den $(1\ 1\ 1)$ -Gittervektor. Für $T \geq 150\text{ K}$ beobachtet man elastische magnetische Streuung, welche bei tiefen Temperaturen verschwindet. Durchgezogene Linien entsprechen einer Anpassung gemäß Gleichung 3.2.

In Abbildung 3.5 sind die an den drei unterschiedlichen reziproken Gittervektoren gemessenen Intensitätsprofile für $T = 300\text{ K}$ gezeigt. Die Intensitäten der einzelnen Spektren wurden unter Verwendung der magnetischen Formfaktoren aus Tabelle 3.1 auf die Intensität bei $\mathbf{Q} = (1,075\ 1,075\ 1,075)$ umgerechnet. Durch diese Gewichtung erhält man ein über den gesamten untersuchten Energiebereich zusammenhängendes Spektrum. Die magnetische Intensität folgt somit dem ferromagnetischen Formfaktor.

In Abbildung 3.6 sind die magnetischen Fluktuationsspektren für Temperaturen $15\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$ zusammengefasst. Die Einzelmessungen wurden dabei so gewichtet, dass die Intensitäten auf den magnetischen Formfaktor bei $\mathbf{Q} = (1,075\ 1,075\ 1,075)$ umgerechnet wurden. Deutlich zu erkennen ist eine kontinuierliche Abnahme der magnetischen Streuung mit abnehmender Temperatur. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit älteren Resultaten, bei denen ein temperaturinduziertes paramagnetisches Moment in FeSi mittels polarisierter Neutronenspektroskopie beobachtet wurde [62, 63]. Im Falle einer Spinanregung bei einer Energie 2Δ von einem nichtmagnetischen Grundzustand mit Spin 0 in einen angeregten magnetischen Zustand mit Spin S wird ein

Spektrum erwartet, welches sich aus einem quasielastischen Beitrag $S_{\text{para}}(\mathbf{Q}, \omega)$ und einem inelastischen Beitrag $S_{\Delta}(\mathbf{Q}, \omega)$ zusammensetzt:

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = S_{\text{para}}(\mathbf{Q}, \omega) + S_{\Delta}(\mathbf{Q}, \omega). \quad (3.1)$$

Der quasielastische paramagnetische Beitrag wird durch eine Lorentzfunktion der Form

$$S_{\text{para}}(\mathbf{Q}, \omega) = M^2(\mathbf{Q}) \frac{\hbar\omega/k_B T}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)} \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + \omega^2} \quad (3.2)$$

mit dem magnetischen Moment $M(\mathbf{Q})^2$ beschrieben. Letzteres ist durch den Ausdruck

$$M^2(\mathbf{Q}) = M^2(0) \frac{\kappa_1^2}{\kappa_1^2 + Q^2} \quad (3.3)$$

gegeben [3, 62, 63]. Gemäß dieser Arbeiten erfolgt die Analyse mit Hilfe der Gleichungen 3.2 und 3.3 unter der Annahme einer unendlichen inversen Korrelationslänge κ_1 , was der Abwesenheit ferromagnetischer Korrelationen entspricht [62, 63]. Der paramagnetische Beitrag zum erwarteten Spektrum lässt sich dann auf den Ausdruck

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = M^2(0) \frac{\hbar\omega/k_B T}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)} \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + \omega^2}. \quad (3.4)$$

reduzieren. Der inelastische Anteil $S_{\Delta}(\mathbf{Q}, \omega)$ in Gleichung 3.1 führt im Falle von angeregten Spinzuständen zu einer Verschiebung des spektralen Gewichts zu einem Energietransfer, welche gleich der magnetischen Anregungsenergie 2Δ ist (vergleiche Abbildung 3.4). In den experimentellen Spektren lässt sich ein solcher Beitrag bei keiner Temperatur identifizieren. Insbesondere bei einer Temperatur von $T = 300\text{K}$, bei der sich die elektronische Bandlücke auf einen Wert von etwa 30meV reduziert hat [51], lässt sich keine zusätzliche Intensität bei diesen Energien beobachten.

Eine genauere Analyse unter Verwendung von Gleichung 3.4 liefert im Wesentlichen dieselben Ergebnisse. Da die Halbwertsbreite 2Γ der quasielastischen paramagnetischen Streuung in den gemessenen Spektren deutlich größer als die experimentelle Auflösung von 4meV ist, wurde auf eine Faltung von Gleichung 3.4 mit der Auflösungsfunktion des Spektrometers in der Analyse der experimentellen Daten verzichtet. Anpassungen von Gleichung 3.4 an die experimentellen Spektren sind als durchgezogene Linien in Abbildung 3.6 für alle Spektren dargestellt. Die Spektren oberhalb von $T \geq 150\text{K}$ lassen sich im Rahmen statistischer Unsicherheiten durch dieselbe Linienform beschreiben. Einziger temperaturabhängiger Parameter ist dabei die Stärke des Signals, gegeben durch das magnetische Moment $M^2(0)$. Der Parameter Γ dagegen ist im Rahmen der statistischen Ungenauigkeit mit $\Gamma \approx (10 \pm 1)\text{meV}$ konstant für die

genannten Spektren². Insbesondere kann in diesem Temperaturbereich keine Asymmetrie in den Spektren, hervorgerufen durch einen möglichen Beitrag $S_{\Delta}(\mathbf{Q}, \omega)$, welcher eine einer Verschiebung spektralen Gewichts zu $E \neq 0$ meV bedeuten würde, beobachtet werden. Die beobachtete Asymmetrie in den Spektren ist lediglich ein Einfluss der Temperaturänderung, was durch den temperaturabhängigen Vorfaktor in Gleichung 3.4 ausgedrückt wird.

Bei $T = 15$ K kann keine magnetische Streuung um $E = 0$ mehr beobachtet werden. Auch Signaturen von Spinanregungen, welche durch einen Beitrag $S_{\Delta}(\mathbf{Q}, \omega)$ im Bereich der vorgeschlagenen Werte für die Energie des angeregten magnetischen Zustand liegen, d.h. $E \leq 70$ meV (siehe [47, 49]), können nicht beobachtet werden. Um die Möglichkeit antiferromagnetischer Anregungen zu testen, wurden Messungen bei $\mathbf{Q} = (1,5 \ 1,5 \ 1,5)$ und $T = 15$ K durchgeführt. Solche konnten, wie erwartet, ebenfalls nicht gefunden werden.

Neben einer Bestimmung von $M^2(0)$ mittels des Zusammenhangs aus Gleichung 3.4, kann M^2 auch über eine Integration der einzelnen Spektren

$$M^2 = 6 \int_{-\infty}^{\infty} S(\mathbf{Q}, \omega) d\omega \quad (3.5)$$

berechnet werden [63]. Abbildung 3.7 (a) zeigt die numerisch integrierte Intensität der gemessenen Spektren als Funktion der Temperatur. Die eigenen Daten sind eine Ergänzung der publizierten Daten der Gruppe um G. Shirane und K. Tajima [62, 63] zu tieferen Temperaturen unterhalb von 300 K. Die Linie in Abbildung 3.7 (a) entspricht dem magnetischen Moment, welches mittels des Zusammenhangs

$$M^2 = 3k_B T \chi(T) \quad (3.6)$$

aus der statischen Suszeptibilität $\chi(T)$ berechnet werden kann (mit $\chi(T)$ aus [49]). Der Verlauf von M^2 aus der Neutronenstreuung stimmt für $T \leq 300$ K mit dem aus der statischen Suszeptibilität ermittelten Wert über den gesamten Temperaturbereich qualitativ überein. Für hohe Temperaturen werden allerdings starke Abweichungen beobachtet.

Aus einem einfachen phänomenologischen für die magnetische Suszeptibilität der Form [64]

$$\chi(T) \propto \frac{1}{T} e^{-\frac{2\Delta}{k_B T}} \quad (3.7)$$

lässt sich unter Verwendung von Gleichung 3.6 die Aktivierungsenergie 2Δ durch

$$M^2(T) \propto e^{-\frac{2\Delta}{k_B T}} \quad (3.8)$$

²Die Qualität der Anpassung wird nicht beeinflusst, wenn man die Funktion 3.4 mit $\Gamma = 10$ meV = konst. an die Spektren anpasst.

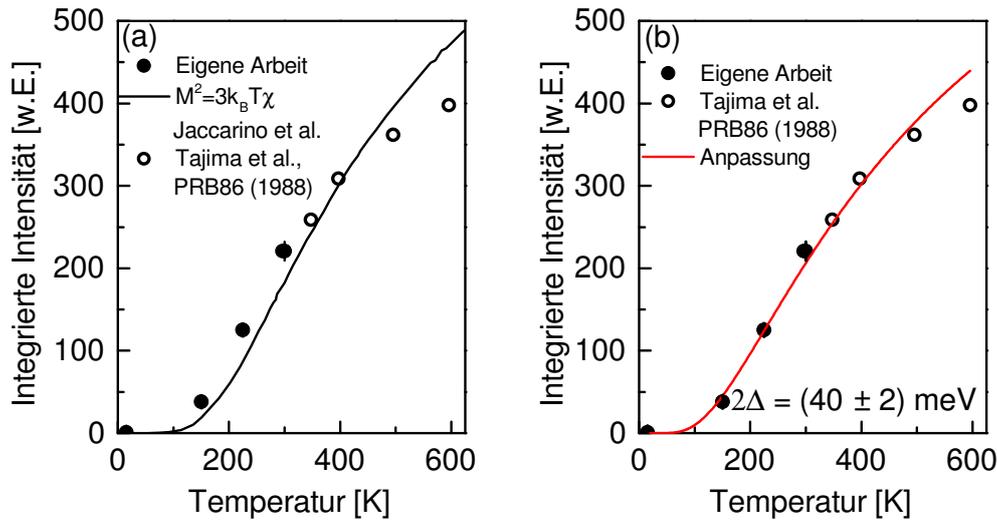


Abbildung 3.7: (a) Nach Gleichung 3.5 integrierte Intensität der Spektren aus Abbildung 3.6 zusammen mit publizierten Daten (offene Datenpunkte) [63]. Die Linie entspricht dem aus der statischen Suszeptibilität (nach Jaccarino [49]) nach Gleichung 3.6 berechneten Wert für M^2 . (b) Eine Anpassung nach Gleichung 3.8 an die experimentellen Daten aus der Neutronenstreuung liefert eine Aktivierungsenergie von $2\Delta = (40 \pm 2) \text{ meV}$.

abschätzen. Eine Anpassung an die experimentellen Daten ist in Abbildung 3.7 (b) gezeigt. Die so ermittelte Aktivierungsenergie des magnetischen Moments beträgt $2\Delta = (40 \pm 2) \text{ meV}$. Bei diesen Energietransfers kann allerdings keine magnetische Streuung mehr beobachtet werden. Eine analoge Anpassung von Gleichung 3.8 an die publizierten Daten $M^2 = 3k_B T \chi$ liefert mit $2\Delta \approx 55 \text{ meV}$ eine etwas größere Aktivierungsenergie. Unsere Ergebnisse der Neutronenstreuung liefern also einen etwa kleineren Wert für die Aktivierungsenergie des magnetischen Moments 2Δ . Dies führt zu einer im Vergleich zu Abbildung 3.7 (a) besseren Übereinstimmung mit unseren experimentellen Daten in Abbildung 3.7 (b).

Flugzeitspektroskopie an FeSi

Um die Frage des verschwindenden spektralen Gewichts der magnetischen Streuung zu klären, erscheint es naheliegend, den Energiebereich weiter auszudehnen. Höhere Energietransfers sind an einem thermischen Dreiachsenpektrometer auf Grund der deutlich niedrigeren Intensität im thermischen Spektrum der einfallenden Neutronen bei $E_i \geq 110 \text{ meV}$ und der damit verbundenen deutlichen Erhöhung der Zählzeiten kaum zu realisieren. Um dennoch eine mögliche Spinanregung bei $E \geq 80 \text{ meV}$ messen zu können, wurde mittels Flugzeitspektroskopie nach solchen Anregungen gesucht. Diese Messungen

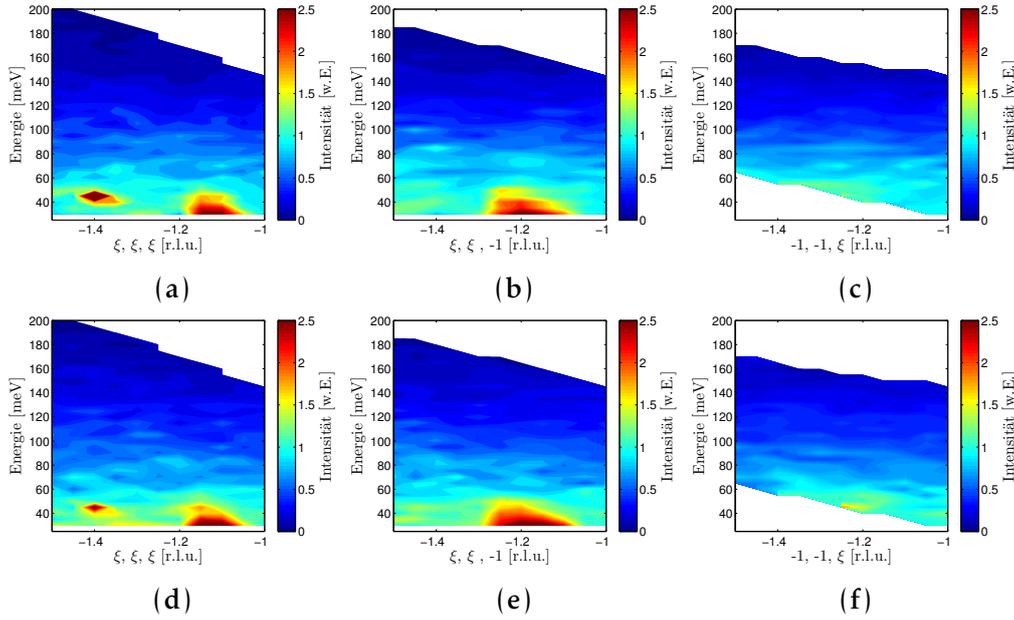


Abbildung 3.8: Rohdaten der Flugzeitspektroskopie an FeSi. (a)-(c) Intensitätsverteilungen in der Brillouinzone um den reziproken Gittervektor $\mathbf{G} = (1\ 1\ 1)$ entlang der drei Hauptsymmetrierichtungen, d.h. entlang $[1\ 1\ 1]$, $[1\ 1\ 0]$ und $[0\ 0\ 1]$, bei $T = 15\text{ K}$. (d)-(f) Entsprechende Intensitätsverteilung für $T = 300\text{ K}$. Hohe Intensitäten im niederenergetischen Bereich bis 60 meV resultieren dabei aus der Streuung von Phononen. Die Intensitäten im hochenergetischen Bereich sind für beide Temperaturen weitgehend identisch.

wurden am Flugzeitspektrometer ARCS an der Spallation Neutron Source des Oak Ridge National Laboratory durchgeführt, dessen Flächendetektoren einen großen Winkelbereich von $-28^\circ \leq 2\Theta_h \leq 135^\circ$ in horizontaler Richtung und $-27^\circ \leq 2\Theta_v \leq 26^\circ$ in vertikaler Richtung abdecken. Dies ermöglicht Untersuchungen auf einer Fläche im reziproken Raum. Durch Rotation der Probe um die vertikale Achse kann ein großer Bereich der vierdimensionalen Intensitätsverteilung $S(\mathbf{Q}, \omega)$ vermessen werden. Im vorliegenden Fall wurde die Probe in ein-Grad-Schritten um insgesamt 60° rotiert. Die horizontale Ebene wurde durch die beiden Gittervektoren $\mathbf{G} = (1\ 1\ 0)$ und $\mathbf{G} = (0\ 0\ 1)$ aufgespannt. Wie im vorherigen Abschnitt bereits ausgeführt, ist der magnetische Formfaktor unter Annahme ferromagnetischer Ordnung der Eisenmomente für $\mathbf{Q} = (1\ 1\ 1)$ am größten. Aus dem Streudiagramm in Abbildung 2.6 (b) folgt der Zusammenhang

$$Q^2 = k_i^2 + k_f^2 - 2k_i k_f \cos(2\theta). \quad (3.9)$$

Für einen minimalen Streuwinkel von $2\theta = 3^\circ$ und einem vorgegebenen Wert von $Q = 2,6\text{ \AA}^{-1}$ (dieser Wert entspricht $\mathbf{Q} = (1\ 1\ 1)$) erhält man für einen ge-

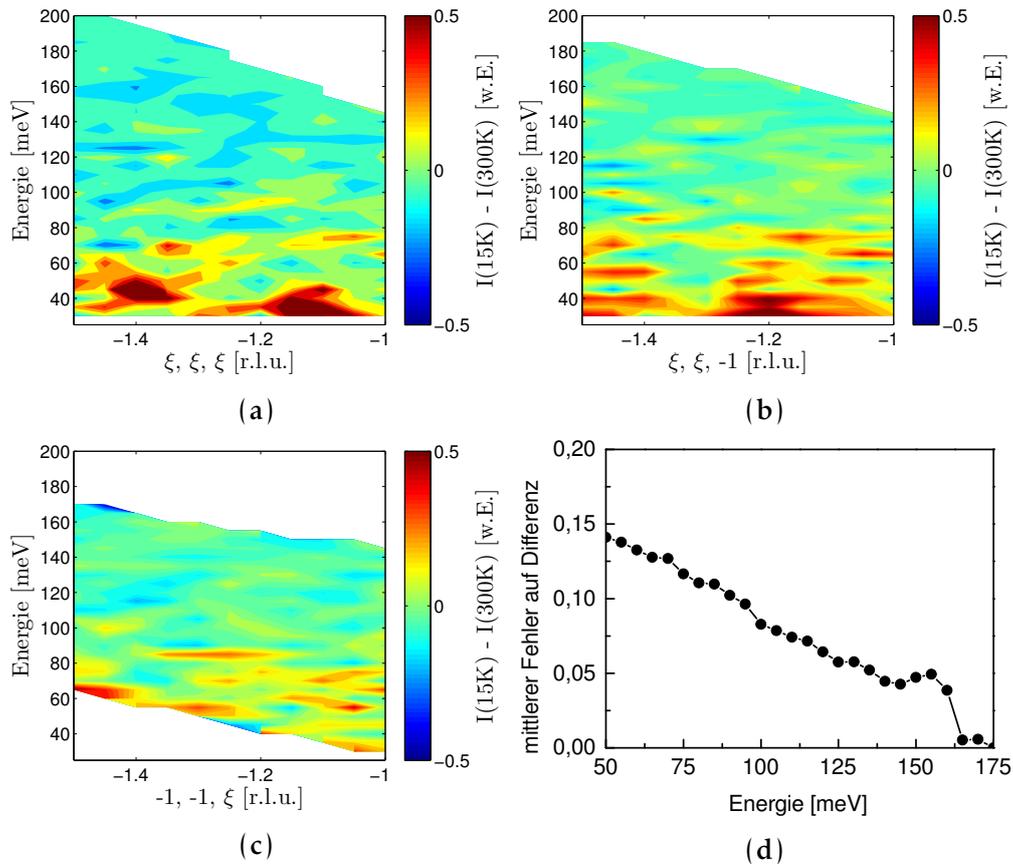


Abbildung 3.9: (a)-(c) Differenz der gemessenen Daten mit dem selben Wellenvektor bei $T = 300\text{K}$ und $T = 15\text{K}$ aus Abbildung 3.8. Der niederenergetische Bereich wird dominiert durch starke Änderungen im Phononenspektrum (siehe Abschnitt 3.3). Für Energieüberträge oberhalb von 80meV kann kein Intensitätsunterschied im Rahmen der Messgenauigkeit identifiziert werden. (d) Der mittlere Fehler der Differenz ist vergleichbar mit den ermittelten Differenzen zwischen $T = 15\text{K}$ und $T = 300\text{K}$.

wünschten Energietransfers $\Delta E = 150\text{meV}$ einen Wert für die Einfallenergie von $E_i = 500\text{meV}$. Die Energieauflösung beträgt im Bereich der elastischen Streuung etwa 30meV . Da eine Messung mit spinpolarisierten Neutronen mit dieser Methode nicht möglich ist, konzentrierten wir uns auf die Suche nach hochenergetischen magnetischen Anregungen bei tiefen Temperaturen, d.h. $T = 15\text{K}$. Magnetische Anregungen mit einer charakteristischen Anregungsenergie bei tiefen Temperaturen sollten dabei eine stufenförmige Signatur in der Differenz der gemessenen Intensitätsverteilungen zwischen $T = 15\text{K}$ und $T = 300\text{K}$ hervorrufen (Vergleich Abbildung 3.4). Die folgende Analyse konzentriert sich auf die Intensitätsverteilung um den Gittervektor $\mathbf{G} = (1\ 1\ 1)$ entlang

der drei Hauptsymmetrierichtungen, d.h. $q \parallel [111]$, $q \parallel [110]$ und $q \parallel [001]$. Die Streuvektoren sind dabei in Einheiten des reziproken Gitters (r.l.u.), d.h. $\mathbf{Q} = (2\pi/a \ 2\pi/b \ 2\pi/c)$ mit $a = b = c = 4,5 \text{ \AA}$, angegeben.

Abbildung 3.8 zeigt die gemessenen Spektren für $T = 15 \text{ K}$ und 300 K entlang der drei Hauptsymmetrierichtungen um den reziproken Gittervektor $\mathbf{G} = (1 \ 1 \ 1)$. Um die unterschiedliche Effizienz einzelner Detektoren auszugleichen, sind die Intensitäten auf die inkohärente elastische Streuung von Vanadium normiert worden. Der niederenergetische Teil bis $E = 60 \text{ meV}$ der gezeigten Spektren wird dabei durch die Streuung von Phononen dominiert. Wie erwartet, lassen sich direkt aus den Rohdaten keine Informationen über mögliche magnetische Anregungen bei hohen Energietransfers gewinnen.

Abbildung 3.9 zeigt die Differenzen $I(T = 15 \text{ K}) - I(T = 300 \text{ K})$ der gemessenen Intensitätsverteilungen aus Abbildung 3.8 entlang der drei Hauptsymmetrierichtungen um $\mathbf{G} = (1 \ 1 \ 1)$. Die Rohdaten wurden dabei entsprechend dem Bosefaktor für die thermische Besetzung für beide Temperaturen korrigiert. Über die gesamte Brillouinzone kann für Energien $E \geq 80 \text{ meV}$ kein Hinweis auf einen Intensitätsüberschuss bei $T = 15 \text{ K}$ im Vergleich zu den Daten bei $T = 300 \text{ K}$ identifiziert werden, welcher als Signatur eines angeregten magnetischen Zustands angesehen werden kann. Die erkennbaren Signaturen liegen alle im Bereich der Messungenauigkeiten, was durch den mittleren Fehler bei verschiedenen Energietransfers in Abbildung 3.9 (d) verdeutlicht wird. Zu erkennen sind einige in der Energie sehr scharfe Strukturen. Diese sind wesentlich schärfer als die experimentelle Auflösung, so dass es sich hierbei nicht um eine Signatur eines angeregten magnetischen Zustands handelt, sondern nur um statistische Schwankungen des experimentellen Untergrundes. Der beobachtete Intensitätsüberschuss bei Energien $E \leq 60 \text{ meV}$ liegt in einem Energiebereich, der durch das Phononenspektrum dominiert wird. Dies ist ein Hinweis auf eine starke Temperaturabhängigkeit desselbigen, was in Abschnitt 3.3 ausführlich diskutiert wird.

3.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Die vorliegenden Ergebnisse der inelastischen Neutronenstreuung an FeSi zeigen keine Hinweise auf die Anwesenheit eines angeregten magnetischen Zustands über den gesamten untersuchten Energiebereich, wie er z.B. im Kondo-Isolator YbB_{12} experimentell gefunden wurde [66]. Dadurch wird das Bild von FeSi als Kondo-Isolator [47, 60] in Frage gestellt. Unsere Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit der Abwesenheit angeregter magnetischer Zustände im verwandten Halbleiter FeSb_2 , der allerdings mittels unpolarisierter Neutronenstreuung untersucht wurde [70].

Die bisherige Analyse der experimentellen Daten erfolgte unter der Annahme, dass ferromagnetische Korrelationen abwesend sind. Daher wurde eine

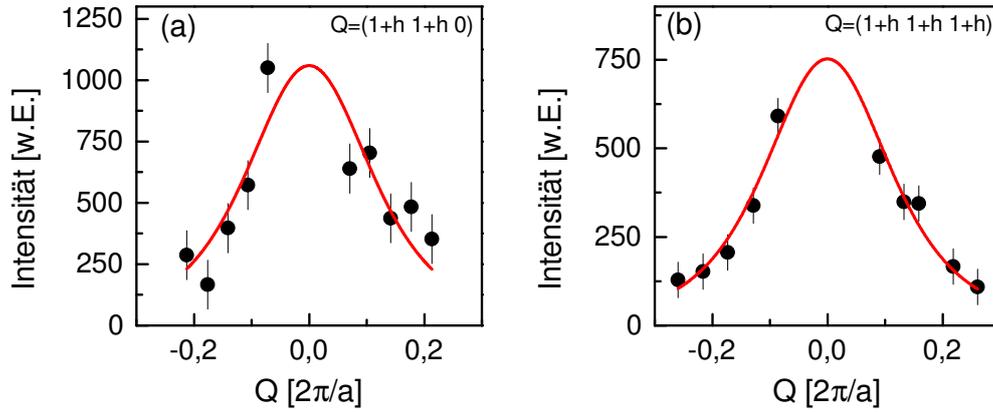


Abbildung 3.10: Elastische magnetische Streuung in FeSi bei $T = 300\text{K}$ für (a) $\mathbf{Q} = (1+h \ 1+h \ 0)$ und (b) $\mathbf{Q} = (1+h \ 1+h \ 1+h)$ nach [63]. Die roten Linien sind das Resultat einer Anpassung von Gleichung 3.13. In beiden Fällen erhält man für die Korrelationslänge einen Wert von $\xi = (0,8 \pm 0,1)a$.

unendliche inverse Korrelationslänge κ_1 angenommen. Diese Einschränkung ist allerdings nicht zwingend erforderlich. Die dynamische Suszeptibilität ist durch

$$\chi(q, \omega) = \frac{\chi_0}{1 + (q\xi)^2 - i\omega/\gamma} \quad (3.10)$$

gegeben. Dabei entspricht ξ der Korrelationslänge, γ ist ein Dämpfungsparameter. Unter Berücksichtigung des Fluktuations-Dissipations-Theorems (Gl. 2.6) gilt dann für die Streufunktion:

$$S(q, \omega) = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} \cdot \frac{\chi_0}{1 + (q\xi)^2} \cdot \frac{\Gamma(q)}{\Gamma^2(q) + \omega^2}. \quad (3.11)$$

Dabei ist $\Gamma(q)$ durch

$$\Gamma(q) = \gamma(1 + (q\xi)^2) \quad (3.12)$$

gegeben. Im Grenzfall kleiner Energietransfers ($\hbar\omega \ll k_B T$) lässt sich dies für die elastische Streuung ($\omega = 0$) auf

$$S(q, 0) = \frac{k_B T}{\hbar} \cdot \frac{\gamma \chi_0}{[1 + (q\xi)^2]^2} \quad (3.13)$$

reduzieren. Die q -Abhängigkeit der elastischen Streuung ist also durch eine quadriertes Lorentzprofil gegeben. Dies erlaubt eine erneute Analyse der elastischen Streuung, die durch Tajima et al. gemessen wurde [63]. Abbildung 3.10 zeigt eine Anpassung von Gleichung 3.13 an die publizierten experimentellen Daten für zwei unterschiedliche „ferromagnetische“ reziproke Gittervektoren,

d.h. (a) $\mathbf{G} = (1\ 1\ 0)$ und (b) $\mathbf{G} = (1\ 1\ 1)$. Eine solche Anpassung liefert einen Wert für die Korrelationslänge von $\xi \approx 0,8a$ mit der Gitterkonstanten $a = 4,5\text{Å}$. Das bedeutet, dass aus den vorliegenden Daten ferromagnetische Korrelationen auf kurzen Längenskalen, d.h. innerhalb einer Einheitszelle, nicht ausgeschlossen werden können. Wichtig ist zu erwähnen, dass pro Einheitszelle vier Eisenatome vorhanden sind. Daher sind magnetische Korrelationen zwischen benachbarten Eisenatomen mit den vorliegenden experimentellen Daten vereinbar. Die oben gemachte Aussagen, d.h. das Fehlen von Spinanregungen und einer temperaturunabhängigen Linienbreite Γ bleiben von dieser Analyse unberührt. Eine weiterführende Diskussion der magnetischen Eigenschaften von FeSi folgt am Ende des folgenden Abschnitts, in dem ein möglicher Zusammenhang zwischen Gitterdynamik und Magnetismus in FeSi beschrieben wird.

3.3 Gitterdynamik in Eisenmonosilizid

3.3.1 Motivation

Neben den ungewöhnlichen elektronischen und magnetischen Eigenschaften zeigt auch das Phononenspektrum von FeSi interessante Temperaturabhängigkeiten. So wurde mittels optischer Spektroskopie für Raman-aktive Phononmoden ein Weichwerden in einem Temperaturbereich $15\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ beobachtet [51]. Dies wurde auf zwei unterschiedliche Effekte zurückgeführt: Zum einen auf anharmonische Beiträge der Phonon-Phonon-Wechselwirkung für Phononen bei $E = 25\text{meV}$ und $E = 41\text{meV}$, zum anderen auf Elektron-Phonon-Kopplung für ein hochenergetisches Phonon bei $E = 57\text{meV}$. Eine alternative Erklärung für die Temperaturabhängigkeit des Phononenspektrums basiert auf Messungen der Phononenzustandsdichte mittels inelastischer Neutronenstreuung [71]. Hier werden anharmonische Effekte auf Grund thermischer Unordnung und ein dadurch verursachtes Schließen der elektronischen Bandlücke für eine Abnahme der Phononenfrequenzen im Temperaturbereich $15\text{K} \leq T \leq 790\text{K}$ verantwortlich gemacht. Die Annahme starker anharmonischer Effekte in FeSi steht allerdings im Widerspruch zu Diffraktionsmessungen im Temperaturbereich $4\text{K} \leq T \leq 1200\text{K}$, in denen keine Besonderheiten der thermischen Auslenkungsquadrate in Bezug auf deren Stärke sowie deren Temperaturabhängigkeit beobachtet wurden [72]. Auch zeigen die Phononenspektren von $\text{FeSi}_{1-x}\text{Al}_x$, $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{Si}$ und CoSi keine Hinweise auf starke anharmonische Effekte [71, 73]. Dieser Widerspruch motivierte uns, die Phononendispersion und deren Temperaturabhängigkeit detailliert zu untersuchen.

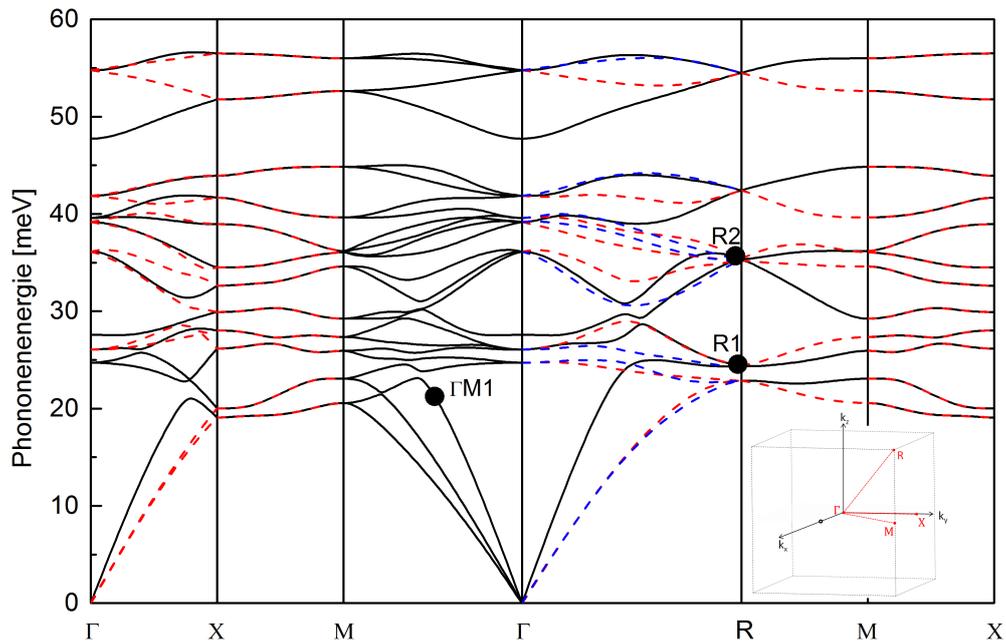


Abbildung 3.11: Berechnete Phononendispersion in FeSi. Die Phononenenergien wurden für die Hochsymmetriepunkte (siehe eingefügte Abbildung) berechnet. Dazwischen ist die Dispersion das Resultat einer Interpolation. Die Phononen R1, R2 und Γ M1 sind gesondert gekennzeichnet, da sie sich im späteren Verlauf dieser Arbeit als besonders interessant herausstellen. Unterschiedliche Liniendarstellungen und Farben kennzeichnen Dispersionskurven unterschiedlicher Symmetrien des Auslenkungsmusters (siehe Abbildung 3.18).

3.3.2 Analyse der DFT Rechnungen

Die Rechnungen zu den gitterdynamischen Eigenschaften von FeSi wurden von Rolf Heid im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie durchgeführt. Die Resultate dieser Rechnungen werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausgewertet und diskutiert. Für eine bessere Übersichtlichkeit und um einen direkten Vergleich von Modell mit unseren experimentellen Ergebnissen zu ermöglichen, ist die Präsentation der DFT-Resultate den experimentellen Ergebnissen vorangestellt.

Abbildung 3.11 zeigt die berechnete Phononendispersion, wobei die Phononenfrequenzen lediglich an den Hochsymmetriepunkten berechnet wurden. Die gezeigte Dispersion ist ein Resultat einer Fourierinterpolation. Unterschiedliche Farben dienen zur Unterscheidung unterschiedlicher Symmetrien des Auslenkungsmusters. Für die gezeigte Rechnung wurde die experimentelle Gitterkonstante bei $T = 10\text{K}$, d.h. $a = 4,4745\text{\AA}$, verwendet [74]. Die internen Parameter wurden relaxiert, um eine kräftefreie Struktur zu erhalten. Die resultierenden Werte für die optimierte Struktur sind $u(\text{Fe}) = 0,134$ und $u(\text{Si}) = 0,840$ und

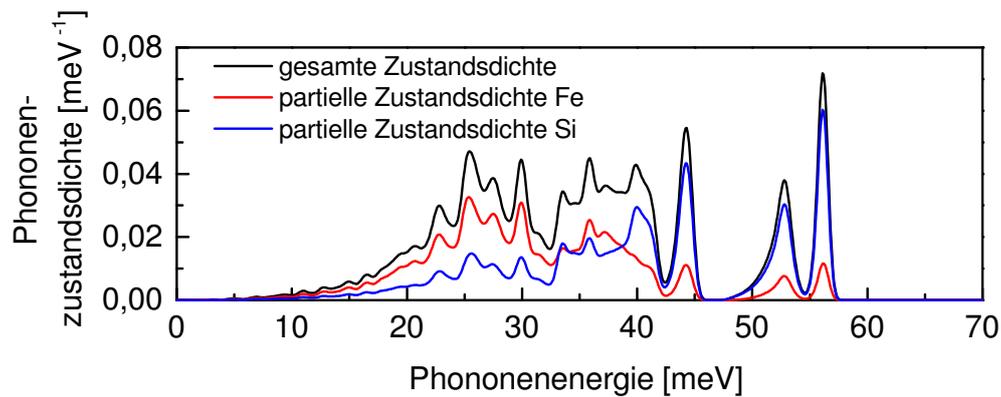


Abbildung 3.12: Berechnete Phononenzustandsdichten für FeSi (schwarze Kurve). Zusätzlich sind die partiellen Zustandsdichten für Auslenkungen von Eisenatomen (rot) und Siliziumatomen (blau) gezeigt.

stimmen mit experimentellen Werten gut überein [38]. Die gezeigte Dispersion ist in guter Übereinstimmung mit publizierten Ergebnissen [75]. Abbildung 3.12 zeigt die zugehörige Phononenzustandsdichte zusammen mit den partiellen Zustandsdichten für Auslenkung der Eisen- bzw. Siliziumatome. Der niederenergetische Teil des Phononenspektrums wird durch Eisenschwingungen dominiert, der hochenergetische durch Schwingungen der deutlich leichteren Siliziumatome.

Neben der Berechnungen der gitterdynamischen Eigenschaften von FeSi unter Verwendung der experimentellen Gitterparameter wurde das Phononenspektrum ebenfalls *ab-initio* für eine Struktur berechnet, die sowohl im Rahmen der „Local Density Approximation“ (LDA) als auch im Rahmen der „General Gradient Approximation“ (GGA) optimiert wurde. Beide Verfahren führen zu einer deutlichen Verschiebung der berechneten Phononenenergien zu größeren Werten. Zum Vergleich der unterschiedlichen Rechnungen sind in Tabelle 3.2 die jeweiligen Phononenenergien am Γ -Punkt angegeben. Diese sind für die LDA-Rechnungen 10% größer und für die GGA um etwa 5% größer als die Werte, die man bei Verwendung der experimentellen Gitterkonstanten erhält. Anzumerken ist, dass man eine Übereinstimmung nicht mit einem einheitlichen Skalierungsfaktor erhält. Für hohe Phononenenergien ist dieser etwas größer als für niedrige Phononenenergien. Der Ursprung der Abweichung in unterschiedlichen Näherungen resultiert aus unterschiedlichen Gitterparametern, die man für die optimierten Strukturen erhält. Diese sind für die optimierte Struktur sowohl für die LDA als auch für die GGA kleiner als die experimentellen Werte. Dies resultiert dann in einem jeweils härteren Phononenspektrum.

Über die Grundzustandseigenschaften hinaus lassen sich mittels DFPT auch Temperaturabhängigkeiten studieren. So kann unter Verwendung verschiedener

Tabelle 3.2: Berechnete Energien der Phononen am Γ -Punkt für unterschiedliche Näherungen.

Phononenenergien in meV		
DFT exp. Struktur	LDA	GGA
24,7	26,8	25,7
26,1	28,9	28,0
27,6	31,1	29,4
36,1	38,3	36,6
39,1	44,0	41,7
39,6	44,7	42,2
41,9	47,3	44,5
47,7	52,3	49,9
54,8	60,4	57,5

experimenteller Gitterparameter die Auswirkung der thermischen Ausdehnung auf das Phononenspektrum im Rahmen der quasiharmonischen Näherung untersucht werden. Dadurch kann dieser Effekt von anderen Effekten abgetrennt werden, was eine Voraussetzung für die Untersuchung des anomalen Weichwerdens des Phononenspektrums in FeSi ist. Dazu wurden die experimentellen Gitterparameter für Temperaturen $10\text{K} \leq T \leq 600\text{K}$ verwendet [72]. Die internen Parameter wurden dabei für jede Gitterkonstante relaxiert. Die so erhaltene Temperaturabhängigkeit der Phononenenergie ist exemplarisch für drei ausgewählte Phononen als rote Kurve in Abbildung 3.13 gezeigt. Bei den ausgewählten Phononen handelt es sich um das niederenergetischste Phonon longitudinaler Symmetrie am R-Punkt (Abb. 3.13 (a); nachfolgend als *R1* bezeichnet), um ein hochenergetisches Phonon am R-Punkt (Abb. 3.13 (b)) und um ein Phonon entlang der $[1\ 1\ 0]$ -Richtung (Abb. 3.13 (c), nachfolgend als $\Gamma M1$ bezeichnet). Die Phononen *R1* und $\Gamma M1$ sind dabei aus experimenteller Sicht besonders interessant, da diese auch im Experiment ein deutlich unterschiedliches Temperaturverhalten zeigen. Für diese Phononenmoden führt allein die thermische Ausdehnung zu einem Absinken der Phononenenergien um 6% im betrachteten Temperaturbereich (vgl. Abb. 3.13 (a) und (c)). Betrachtet man die Hochenergiemoden, so schwächt sich das Weichwerden auf Grund der thermischen Ausdehnung deutlich ab. So zeigt das Phonon bei $E(T = 10\text{K}) = 54,5\text{meV}$ lediglich eine Energieverringering um weniger als 3%. Das zeigt, dass der Grüneisenparameter $\gamma_{\mathbf{k},j}$ nicht konstant, sondern stark modenabhängig ist.

Über eine Variation des Verschmierungsparameters σ (siehe Abschnitt 2.6) können neben der thermischen Ausdehnung auch Effekte modelliert werden,

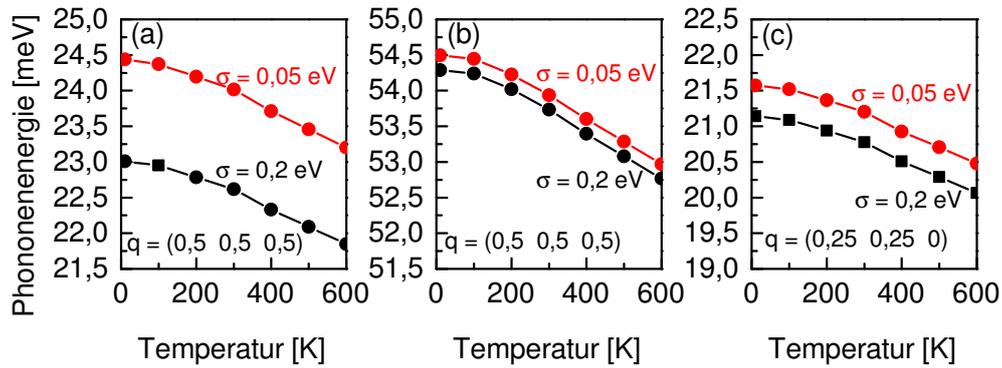


Abbildung 3.13: Temperaturabhängigkeit der Phononenenergie im Rahmen der DFT. (a) Gezeigt ist die erwartete Temperaturabhängigkeit der Energie des Phonons R1 mit longitudinaler Symmetrie am R-Punkt (Vergleich schwarze Dispersion in Abbildung 3.11). Die rote Kurve ist das Resultat von Rechnungen, für die die experimentellen Gitterparameter bei der jeweiligen Temperatur verwendet wurden (mit den Gitterparametern aus [72]). Die schwarze Kurve zeigt den gleichen Effekt, allerdings erfolgten diese Rechnungen mit einem anderen Verschmierungsparameter σ (siehe Text). (b) Analoge Rechnungen für eine Hochenergiemode am R-Punkt. (c) Analoge Rechnungen für die Phononenmode bei $\mathbf{q} = (0,25, 0,25, 0)$, welche als $\Gamma M1$ bezeichnet wird.

die auf Änderungen der elektronischen Eigenschaften des Systems beruhen. Für FeSi spielt dies eine besondere Rolle, da in den Temperaturbereichen, in denen das Phononenspektrum weich wird, die elektronische Bandlücke verschwindet [51]. Bei den bisher genannten Rechnungen wurde $\sigma = 0,05 \text{ eV}$ verwendet. Dies entspricht dem kleinsten Wert, mit dem numerische Konvergenz sicher erreicht werden kann. Die entsprechende elektronische Zustandsdichte ist als rote Kurve in Abbildung 3.14 dargestellt. Mit diesem Verschmierungsparameter erhält man eine elektronische Zustandsdichte, die im Bereich der Fermienergie E_F deutlich reduziert ist. Daher kann mit diesem Wert von σ der halbleitende Charakter von FeSi bei Temperaturen $T \leq 300 \text{ K}$ simuliert werden. Es ist anzumerken, dass es sich hierbei lediglich um eine Näherung der elektronischen Struktur handelt. Eine exaktere Berechnung der elektronischen Zustandsdichte, die durch eine Integration über die elektronischen Zustände mittels der Tetraedermethode gemacht wurde (siehe blaue Kurve in Abbildung 3.14), zeigt Strukturen, die für $\sigma = 0,05 \text{ eV}$ nur schwach angedeutet sind. Insbesondere die scharfen Maxima an den Bandkanten, welche ebenfalls in der Elektronenspektroskopie beobachtet wurden ([53, 55]), erscheinen in der Rechnung für $\sigma = 0,05 \text{ eV}$ stark verschmiert. Auch erhält man mit diesem Verschmierungsparameter eine endliche Zustandsdichte bei E_F . Streng genommen erhält man in dieser Näherung also einen metallischen Charakter. Die exakt bestimmte elektronische

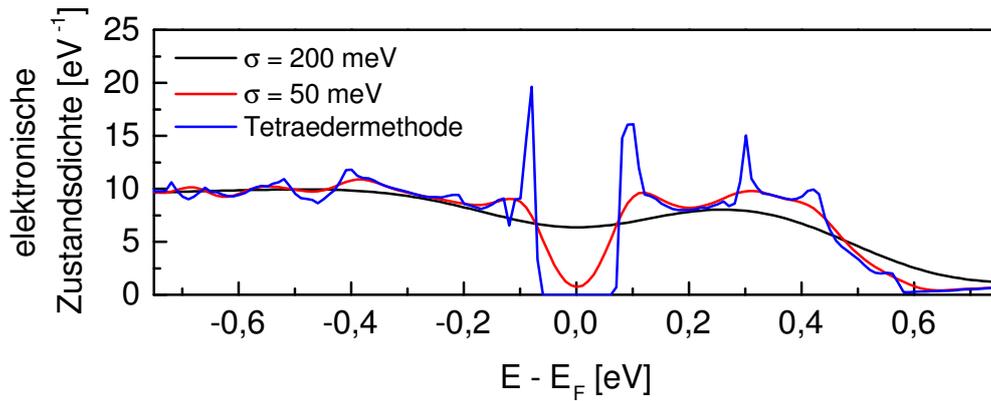


Abbildung 3.14: Berechnete elektronische Zustandsdichten für unterschiedliche Verschmierungsparameter σ (rote und schwarze Kurve). Zum Vergleich ist auch die Zustandsdichte gezeigt, die durch Integration über den \mathbf{k} -Raum mittels Tetraedermethode berechnet wurde (blau).

Struktur lässt sich aber nicht für Phononenrechnungen verwenden. Für die Beschreibung der Hochtemperatureigenschaften von FeSi bei Temperaturen $T \geq 300\text{ K}$ mit einer geschlossenen Bandlücke in der elektronischen Struktur, wurde ein Verschmierungsparameter von $\sigma = 0,2\text{ eV}$ verwendet. Die resultierende elektronische Zustandsdichte entspricht der schwarzen Kurve in Abbildung 3.14 und zeigt stark verschmierte Strukturen. Vor allem ist die Zustandsdichte im Bereich von E_F gegenüber der Rechnung mit kleinerem Verschmierungsparameter deutlich erhöht, wodurch das experimentell beobachtete Verschwinden der elektronischen Bandlücke simuliert werden konnte. Die resultierende Temperaturabhängigkeit der Phononenenergien im Rahmen dieser Näherung unter Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung sind als schwarze Kurven in Abbildung 3.13 dargestellt. Die Energie der Phononenmode $R1$ verringert sich in der Rechnung mit einer größeren Verschmierung zusätzlich um etwa 6%. Dagegen ändert sich die Energie der Mode $\Gamma M1$ lediglich um etwa 2%, wohingegen für die Hochenergiemode in Abbildung 3.13 (b) nur eine Reduktion der Phononenenergie von 0,5% berechnet wird. Eine Änderung der elektronischen Struktur führt also zu einer zusätzlichen Energieverschiebung, die über den Effekt der thermischen Ausdehnung hinausgeht. Dies ist jedoch stark modenabhängig.

Die Rechnung mit einem großen Verschmierungsparameter σ erlaubt auch die Berechnung von Linienverbreiterungen auf Grund einer Kopplung der Phononen an elektronische Zustände an der Fermikante. Allerdings stellt sich heraus, dass die isotrope Kopplungskonstante $\lambda \approx 0,15$ klein ist. Die berechneten Linienbreiten liegen für das gesamte Phononenspektrum zwischen $5\mu\text{eV}$ und $10\mu\text{eV}$. Diese Linienbreiten sind wesentlich kleiner als die experimentellen

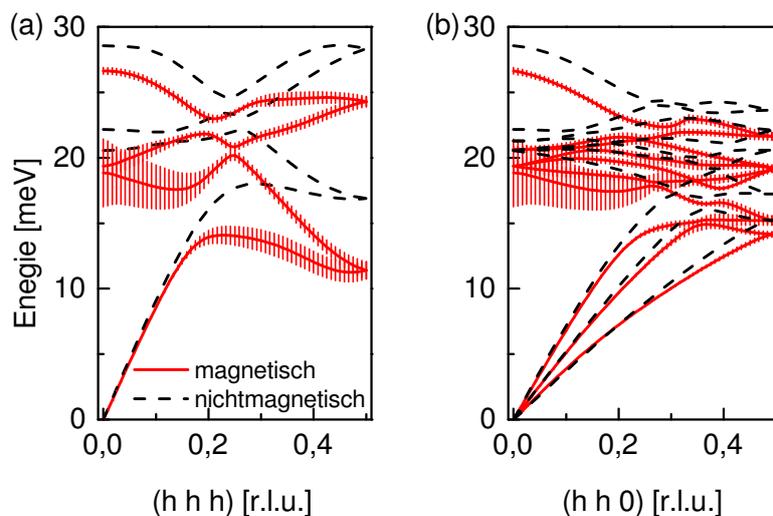


Abbildung 3.15: Vergleich von magnetischer (rote durchgezogene Linie) und nichtmagnetischer (schwarz gestrichelte Linie) Rechnung für die Phononendispersion mit longitudinaler Symmetrie entlang der (a) $[1\ 1\ 1]$ -Richtung und der (b) $[1\ 1\ 0]$ -Richtung. Die Rechnungen wurden mit einer Gitterkonstanten $a = 4,66\text{ \AA}$ durchgeführt, um einen magnetischen Grundzustand stabilisieren zu können. In der ferromagnetischen Rechnung erhält man eine starke Elektron-Phonon-Kopplung. Die berechneten elektronischen Linienbreiten sind als rote Fehlerbalken dargestellt. In der nichtmagnetischen Rechnung sind die berechneten Linienbreiten kleiner als $0,01\text{ meV}$ und auf der gezeigten Skala nicht sichtbar.

Auflösungen, die an thermischen Dreiachsenspektrometern erreicht werden können, und sollten experimentell keine wesentliche Rolle spielen.

Neben den bislang betrachteten nichtmagnetischen Rechnungen wurden ebenfalls spinpolarisierte Rechnungen für einen hypothetischen ferromagnetischen Grundzustand durchgeführt. Damit lässt sich der Einfluss des Magnetismus auf das Phononenspektrum abschätzen. Eine stabile Lösung für einen magnetischen Grundzustand lässt sich rechnerisch allerdings nur für sehr große Gitterkonstanten, d.h. $a = 4,66\text{ \AA}$, realisieren. Dies resultiert in einem deutlich weicherem Phononenspektrum. Abbildung 3.15 zeigt einen Vergleich der Phononendispersionen einer magnetischen Rechnung und einer nichtmagnetischen Rechnung entlang zweier unterschiedlicher Richtungen. Die internen Parameter wurden für die magnetische Rechnung relaxiert. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden dieselben internen Parameter u sowie dieselbe Gitterkonstante für die nichtmagnetische Rechnung verwendet. Der Vergleich beider Rechnungen zeigt, dass, zusätzlich zum Einfluss der vergrößerten Gitterkonstante, der Ferromagnetismus die Phononenenergien um etwa 10% weicher werden lässt. Neben diesem generellen Weichwerden erhält man für die magnetische Rechnung eine wesentlich größere Energieverschiebung der Phononen $R1$ und $R2$. Hier nehmen

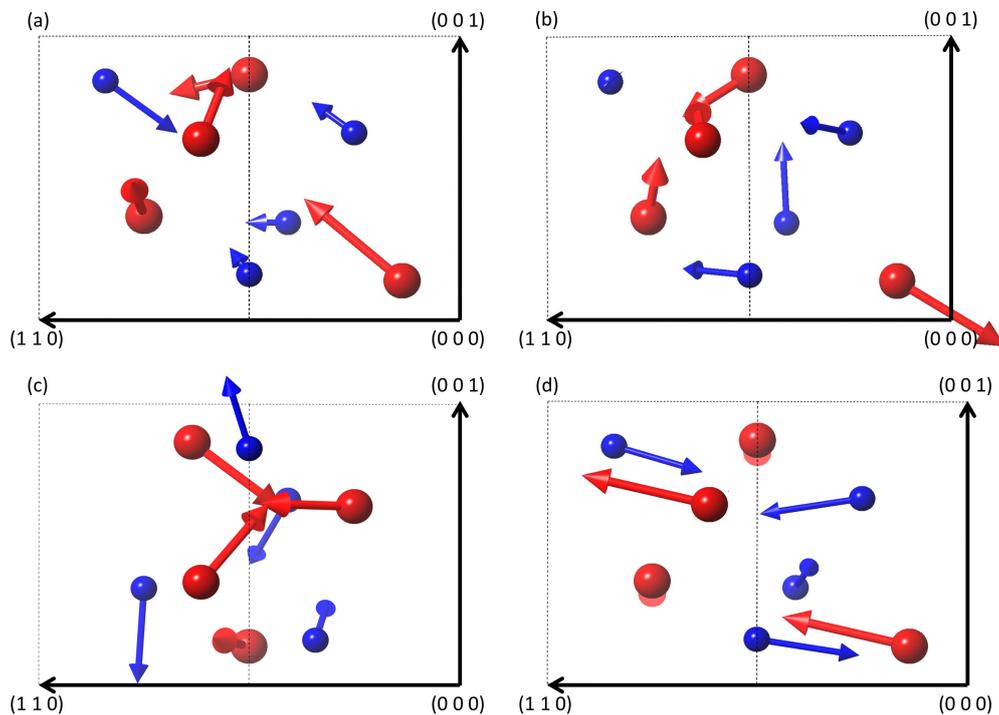


Abbildung 3.16: Auslenkungsmuster für verschiedene Phononenmoden gezeigt für eine Einheitszelle. Eisenatome sind rot dargestellt, Siliziumatome in blau. (a) Auslenkungsmuster der Phononenmode R1. (b) Auslenkungsmuster der Phononenmode R2. (c) Auslenkungsmuster der Phononenmode mit starke Elektron-Phonon-Kopplung am Γ -Punkt. (d) Auslenkungsmuster der Phononenmode $\Gamma M1$. Für die Zuordnung der Phononen siehe Abbildung 3.11 bzw. 3.15.

die Energien um 35% bzw. 20% ab. Das wesentliche Resultat dieser Analyse ist, dass es im Rahmen der DFT Phononenmoden gibt, die besonders sensitiv auf den Magnetismus reagieren.

Zusätzlich wurde Elektron-Phonon-Kopplung für beide Rechnungen berücksichtigt. Für die ferromagnetische Rechnung erhält man eine starke Linienverbreiterung ausgewählter Phononenmoden. Die berechneten Linienbreiten sind als Fehlerbalken in Abbildung 3.15 dargestellt. Die starke Elektron-Phonon-Kopplung kann nur erreicht werden, wenn spinpolarisiert gerechnet wird. Dabei werden durch die Aufspaltung in Majoritäts- und Minoritätsladungsträger elektronische Bänder an der Fermikante aktiv, die die starke Elektron-Phonon-Kopplung tragen. Die berechnete Kopplung an das elektronische System ist für einige Phononenmoden besonders stark ausgeprägt. Die Moden R1 und R2, d.h. die longitudinalen Moden am Zonenrand entlang der $[1\ 1\ 1]$ -Richtung, zeigen eine signifikante Linienverbreiterung von 1,3 meV bzw. 0,8 meV. Entlang der $[1\ 1\ 0]$ -Richtung ist die Verbreiterung am Zonenrand sehr viel kleiner. Der

größte Effekt wird allerdings für Phononenmoden am Zonenzentrum berechnet.

Hinsichtlich der folgenden experimentellen Resultate, ist es interessant zu untersuchen, was die Moden, die eine starke Kopplung an das elektronische System zeigen, von der Mode $\Gamma M1$ unterscheidet. Dazu wurden für verschiedene Moden die Auslenkungsmuster analysiert. Das Ergebnis dieser Analyse ist in Abbildung 3.16 dargestellt. Das Auslenkungsmuster der Moden $R1$ und $R2$ ist durch eine große Auslenkung des Eisenatoms bei $(u\ u\ u) = 0,134$ (unten rechts in Abb. 3.16 (a) bzw. (b)) entlang der $[1\ 1\ 1]$ -Richtung gekennzeichnet. Dies geht einher mit einer starken Änderung des Abstands zu den restlichen drei Eisenatomen. Letztere machen im Wesentlichen eine Rotationsschwingung um die $[1\ 1\ 1]$ -Richtung. Auf Grund der Änderung der Abstände der Eisenatome entlang dieser Richtung erscheint es plausibel, dass diese beiden Phononen besonders sensitiv auf magnetische Wechselwirkungen zwischen Eisenspins reagieren.

Die optische Phononenmode, die am Zonenzentrum eine starke Elektron-Phonon-Kopplung zeigt (vgl. Abb. 3.15), besitzt ein Auslenkungsmuster, das durch eine gegenphasige Schwingung der Eisenatome gegeneinander gekennzeichnet ist (siehe Abb. 3.16 (c)). Dadurch ändert sich auch hier der Abstand der Eisenatome zueinander, was eine Sensitivität dieser Mode auf magnetische Wechselwirkungen zwischen Eisenmomenten plausibel macht.

Zum Vergleich zeigt Abbildung 3.16 (d) das Auslenkungsmuster der Mode $\Gamma M1$. Dieses zeigt keine starke Energieänderung bei Berücksichtigung des Magnetismus. Hier zeigen die Eisenatome im Wesentlichen eine Auslenkung entlang der $[1\ 1\ 0]$ -Richtungen (zwei Atome in der Bildebene, zwei senkrecht dazu). Die Abstände zwischen den Eisenatomen bleiben für diese Mode im Wesentlichen erhalten, was eine verringerte Sensitivität der Phononenenergien auf magnetische Wechselwirkungen zur Folge hat.

3.3.3 Experimentelle Ergebnisse

Experimentelle Phonondispersion

Die experimentelle Untersuchung der Gitterdynamik von FeSi erfolgte am thermischen Dreiachsenspektrometer 1T am Laboratoire Léon Brillouin in Saclay. Für Energietransfers bis $E = 40\text{ meV}$ wurde jeweils ein doppelfokussierender Graphitmonochromator und -analysator in $(0\ 0\ 2)$ -Orientierung verwendet. In dieser Anordnung wurde bei einer festen Endenergie $E_f = 14,7\text{ meV}$ gemessen. Bei Energietransfers $E \geq 40\text{ meV}$ wurde bei gleichem Analysator ein Kupfermonochromator in $(1\ 1\ 1)$ -Orientierung verwendet. In diesem Fall wurde bei einer festen Endenergie $E_f = 34,8\text{ meV}$ gemessen. Ein Graphitfilter zwischen Probe und Analysator wurde in beiden Fällen zur Unterdrückung von Beiträgen höherer Ordnung verwendet. Die Messung erfolgte am gleichen Einkristall, an

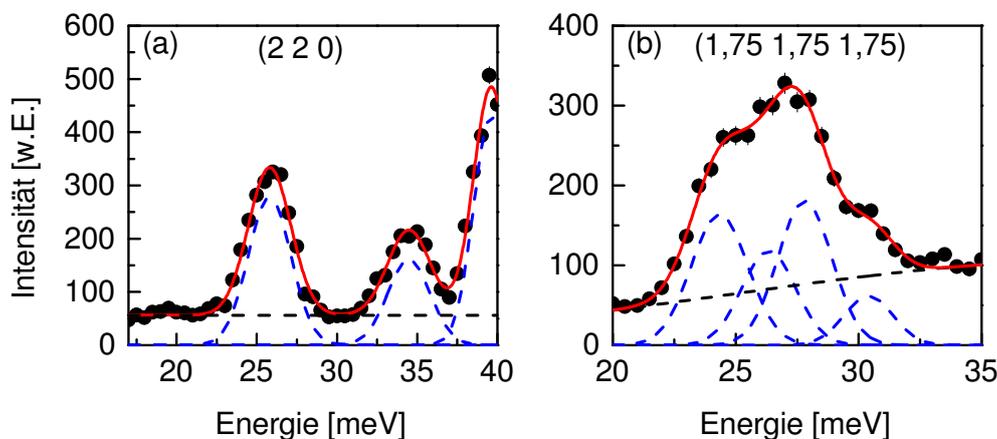


Abbildung 3.17: Phononenspektren für zwei unterschiedliche Streuvektoren. Die schwarze gestrichelte Linie kennzeichnet den abgeschätzten experimentellen Untergrund. Die blau gestrichelten Linien zeigen Anpassungen für einzelne Phononenmoden. (a) Phononenspektrum bei $\mathbf{Q} = (2\ 2\ 0)$. Hier lassen sich die Phononenenergien auf Grund der guten Auswahlregeln gut bestimmen. (b) Das Spektrum bei $\mathbf{Q} = (1,75\ 1,75\ 1,75)$ setzt sich laut DFT aus insgesamt vier Phononen zusammen. Dies erfordert eine detaillierte Analyse durch den Vergleich der gemessenen Intensitäten mit den berechneten Strukturformfaktoren.

dem auch das magnetische Fluktuationsspektrum untersucht wurde. Die Probe wurde in einen Kryostaten mit geschlossenem Kühlkreislauf eingebaut. Damit konnte die Temperaturabhängigkeit des Phononenspektrum im Temperaturbereich $10\text{ K} \leq T \leq 790\text{ K}$ sehr detailliert untersucht werden.

Die vollständige Phononendispersion wurde bei $T = 10\text{ K}$ gemessen. Die korrekte Zuordnung der gemessenen Phononenenergien erfolgte durch einen detaillierten Vergleich der beobachteten Phononenintensitäten mit berechneten Strukturformfaktoren für jeden \mathbf{Q} -Vektor. Dies ist exemplarisch für zwei unterschiedliche \mathbf{Q} -Vektoren in Abbildung 3.17 dargestellt. Die gestrichelten schwarzen Linien entsprechen dem experimentellen Untergrund. Die blau gestrichelten Linien zeigen einzelne an die experimentellen Daten angepasste Gaussprofile (ohne Untergrund). Auf Grund der Vielzahl von Phononenmoden gleicher Symmetrie und nicht eindeutiger Auswahlregeln entlang einiger Richtungen ist eine detaillierte Analyse der gemessenen Intensitäten nur mit Hilfe der DFPT möglich. Dies wird in Abbildung 3.17 (b) verdeutlicht. Hier überlagern sich vier Phononenmoden gleicher Symmetrie in einem kleinen Energiebereich. Die Phononenenergien lassen sich hier nur durch einen Vergleich der berechneten Strukturformfaktoren mit den gemessenen Spektren bestimmen. Eine solche Überlagerung macht eine experimentelle Bestimmung von Linienbreiten und Intensitäten in weiten Bereichen des Phononenspektrums schwer bis unmög-

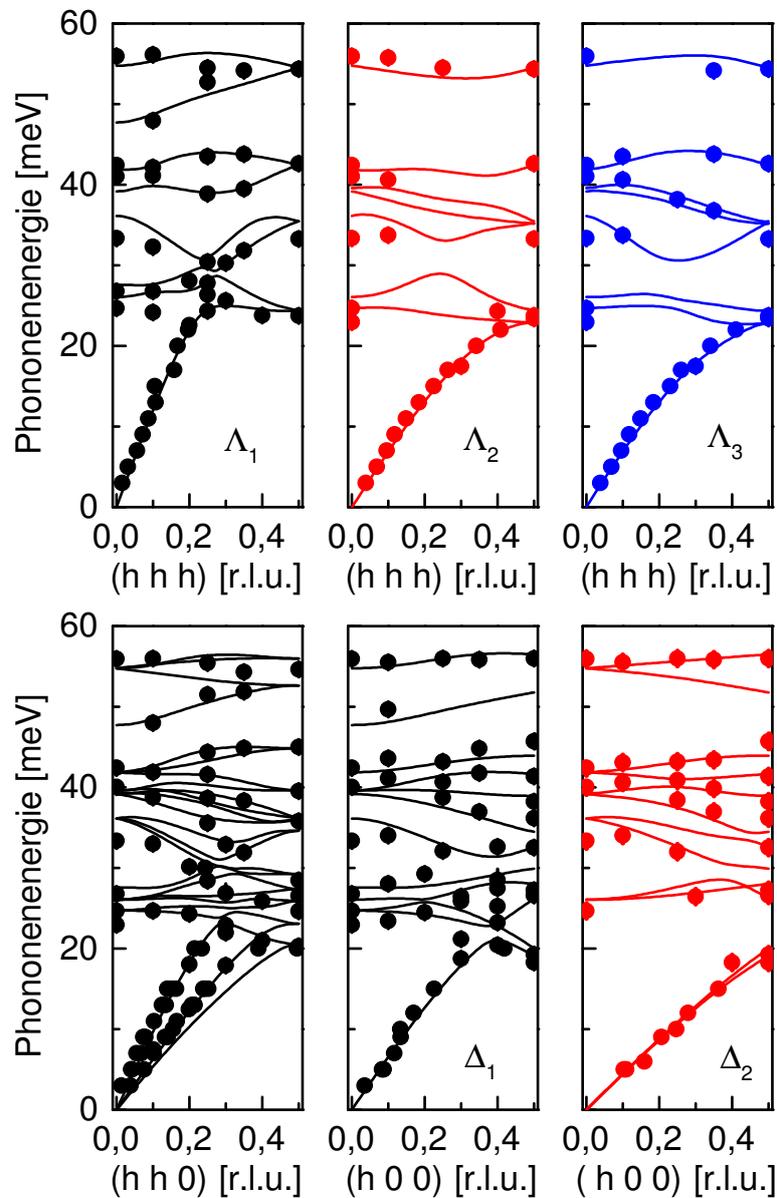


Abbildung 3.18: Experimentelle Phononendispersion von FeSi. Gemessene (Datenpunkte) und berechnete (Linien) Phononendispersion in FeSi entlang der drei Hauptsymmetrierichtungen von FeSi bei $T = 10\text{ K}$, aufgeteilt entsprechend der Symmetrie des Auslenkungsmusters. Gleiche Symmetrien sind dabei entlang der jeweiligen Richtung in gleichen Farben dargestellt. Die Bezeichnung der Symmetrie ist in den jeweiligen Abbildungen gegeben. Entlang der $[1\ 1\ 0]$ -Richtung kann auf Grund der niedrigen Symmetrie eine Aufteilung nicht vorgenommen werden. Der niedrigerenergetischste akustische Zweig entlang der $[1\ 1\ 0]$ -Richtung ist in der gewählten Streugeometrie nicht zugänglich.

lich. Nur an ausgewählten Punkten erlauben die Auswahlregeln auf Grund der Symmetrie des Auslenkungsmusters detailliertere Analysen. Dies ist für zwei Phononmoden am Γ -Punkt in Abbildung 3.17 (a) gezeigt. Die beiden Phononen sind hier deutlich voneinander getrennt.

Abbildung 3.18 zeigt die experimentelle Phononendispersion zusammen mit der berechneten Dispersion entlang der drei Hauptsymmetrierichtungen³. Unterschiedliche Farben kennzeichnen Phononenmoden mit unterschiedlichen Symmetrien des Auslenkungsmusters. Die gerechnete Phononendispersion ist die selbe wie in Abbildung 3.11, die für den experimentellen Wert des Gitterparameters a bei relaxierten internen Parametern erhalten wurde. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung der berechneten Phononenenergien mit den experimentellen Werten sehr gut. Man erkennt lediglich kleine Abweichungen. So sind die berechneten Phononenenergien $E \leq 40$ meV am Γ -Punkt etwas größer als die experimentellen Werte. Dagegen werden die Frequenzen bei $E \geq 40$ meV durch die Rechnung etwas zu niedrig vorhergesagt. Neben den Phononenenergien stimmen auch die gemessenen Phononenintensitäten mit den berechneten Strukturfaktoren sehr gut überein. Dies erleichtert die Auswahl geeigneter Streuvektoren \mathbf{Q} für die Untersuchung einer bestimmter Phononenmode mit Wellenvektor \mathbf{q} und Energie E .

Anzumerken ist, dass die oben erwähnten *ab-initio*-Rechnungen, bei denen die Struktur sowohl im Rahmen der LDA als auch der GGA optimiert wurde, mit den experimentellen Daten nicht gut übereinstimmen. Für eine bessere Übereinstimmung dieser Rechnungen mit unseren experimentellen Resultaten, müssen die berechneten Dispersionen mit einem mittleren Faktor von 0,9 bzw. 0,95 skaliert werden. Hauptursache dafür ist ein in beiden Fällen zu kleiner Gitterparameter.

Temperaturabhängigkeit des Phononenspektrums

Ausgehend von der guten Übereinstimmung der berechneten Phononendispersion mit den experimentellen Daten bei $T = 10$ K lässt sich die Temperaturabhängigkeit des Phononenspektrums im Detail untersuchen und im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie analysieren. Abbildung 3.19 zeigt dazu einen Vergleich der experimentellen Daten für $T = 10$ K und $T = 790$ K für zwei unterschiedliche Streuvektoren. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem experimentellen Untergrund, der als Gerade angenommen wurde. Anhand dieser Daten lassen sich drei Effekte erkennen:

- Abnahme der Phononenenergien der beiden Phononen am R -Punkt um etwa 14% (siehe Abb. 3.19 (a)). Das Phonon $\Gamma M1$ zeigt dagegen nur eine

³Falls nicht anders vermerkt, werden im Folgenden immer die DFPT-Rechnungen mit dem experimentellen Gitterparameter verwendet.

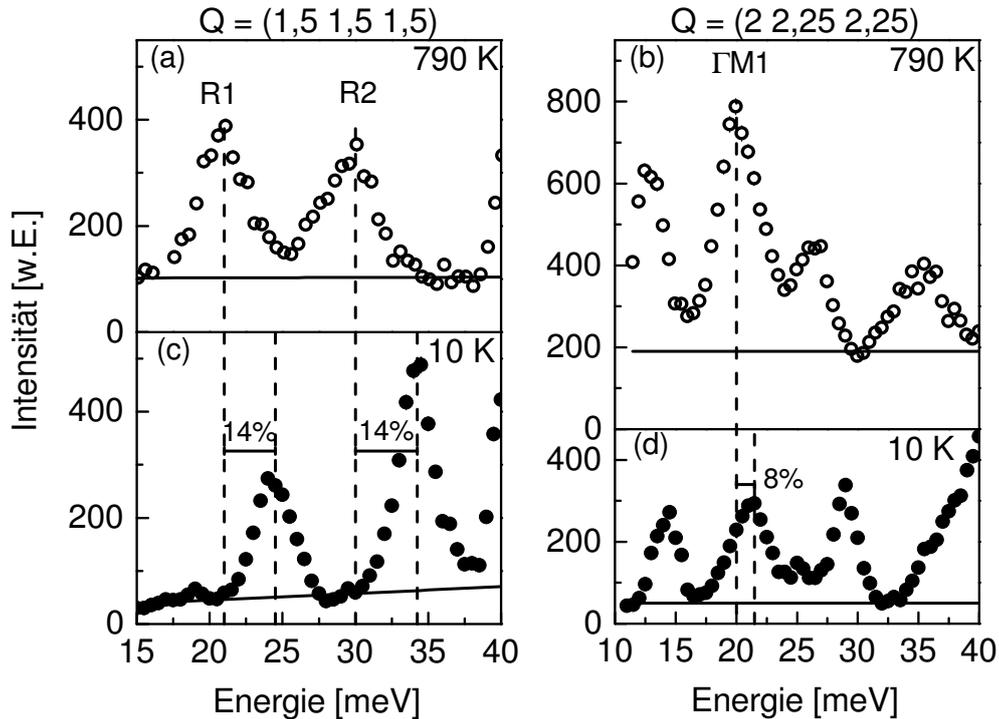


Abbildung 3.19: Rohdaten für ausgewählte Phononenmoden bei Temperaturen von 10 K und 790 K. (a) Die Phononen R1 und R2, gemessen bei $Q = (1,5, 1,5, 1,5)$, zeigen ungewöhnliche Temperaturabhängigkeiten in Bezug auf ihre Energie, Linienbreite und Intensität (siehe Text), welche bei dem Phonon $\Gamma M1$ in (b) nicht beobachtet werden können. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem abgeschätzten experimentellen Untergrund.

Abnahme der Energie um etwa 8% (Abb. 3.19 (b)).

- Abnahme der Phononenintensitäten für die beiden Phononen am R-Punkt. Gemäß des Bose-Faktors in Gleichung 2.10 müsste die Intensität der Moden R1 und R2 über den betrachteten Temperaturbereich um einen Faktor 3,25 bzw. 2,5 zunehmen. Dies ist offensichtlich nicht der Fall. Die Intensitäten beider Moden, bereinigt um den Temperatureffekt, nimmt deutlich ab. Die Intensität des Phonons $\Gamma M1$ zeigt dagegen eine deutlich schwächere Temperaturabhängigkeit, d.h. die Rohdaten in Abbildung 3.19 (b) zeigen den erwarteten Anstieg der Intensität von $T = 10$ K zu $T = 790$ K.
- Linienverbreiterung in der Energie der beiden Phononen am R-Punkt von etwa 3 meV auf 4 meV (Halbwertsbreite). Für die Phononenmode $\Gamma M1$ ist keine Linienverbreiterung im Rahmen der Messgenauigkeit feststellbar.

Diese drei Effekte werden im Folgenden im Detail analysiert, beginnend mit der Temperaturabhängigkeit der Phononenenergien. Die Abbildungen 3.20 und 3.21

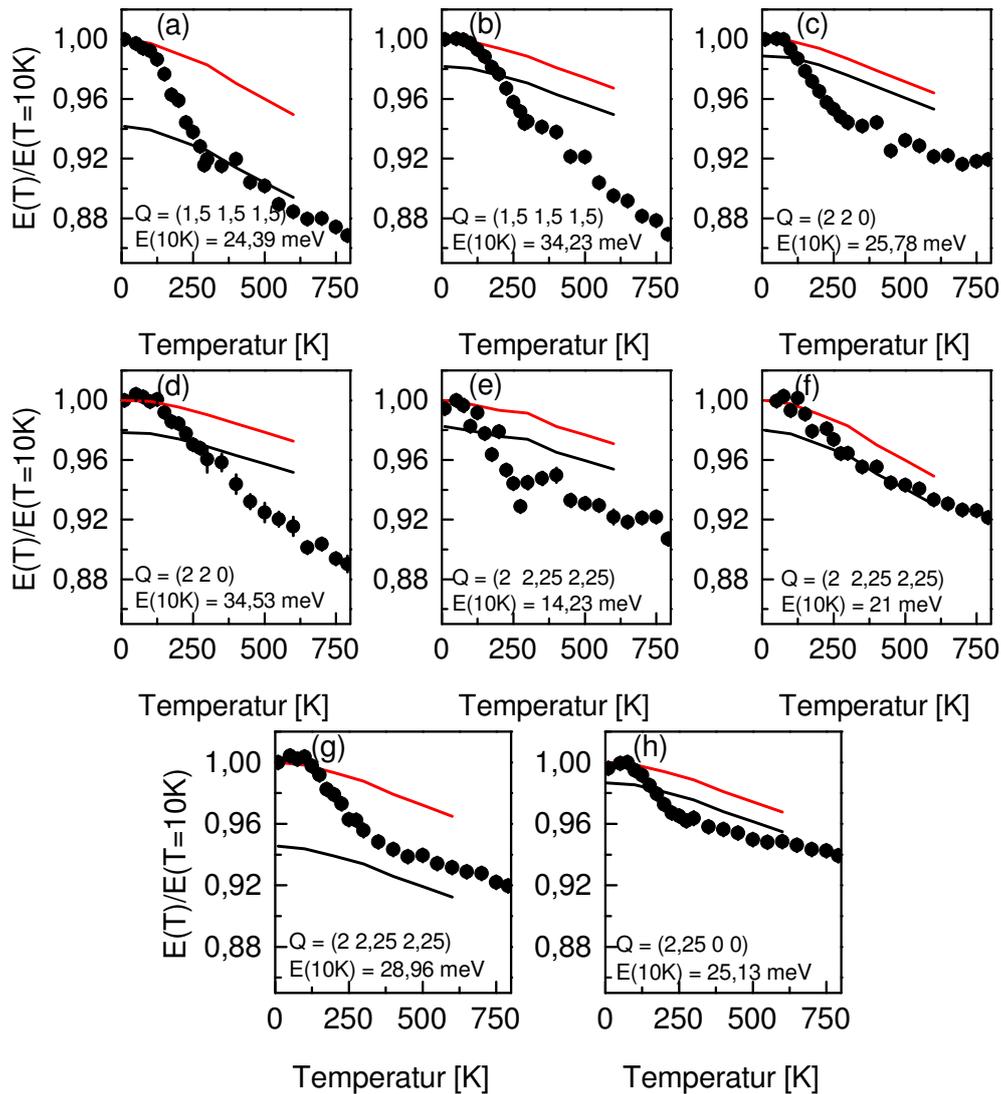


Abbildung 3.20: Temperaturabhängigkeit des ausgewählter Phononenmoden mit Energien bis 40 meV für Temperaturen $10\text{K} \leq T \leq 790\text{K}$. Die Phononenenergien wurden auf den Wert bei $T = 10\text{K}$ normiert. Rote und schwarze Linien entsprechen Rechnungen mit einem Verschmierungsparameter $\sigma = 0,05\text{eV}$ bzw. $\sigma = 0,2\text{eV}$ (siehe Text).

zeigen die Änderung der Energien für eine Vielzahl von Phononen gemessen an unterschiedlichen Wellenvektoren und in verschiedenen Brillouinzone in einem Temperaturbereich $10\text{K} \leq T \leq 790\text{K}$ ($E \leq 40\text{meV}$) bzw. $10\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ ($E \geq 40\text{meV}$). Die Energien wurden dabei auf den Wert bei $T = 10\text{K}$ normiert. Rote und schwarze Linien zeigen die berechneten Phononenenergien für zwei unterschiedliche Verschmierungsparameter, d.h. $\sigma = 0,05\text{eV}$ bzw. $\sigma = 0,2\text{eV}$,

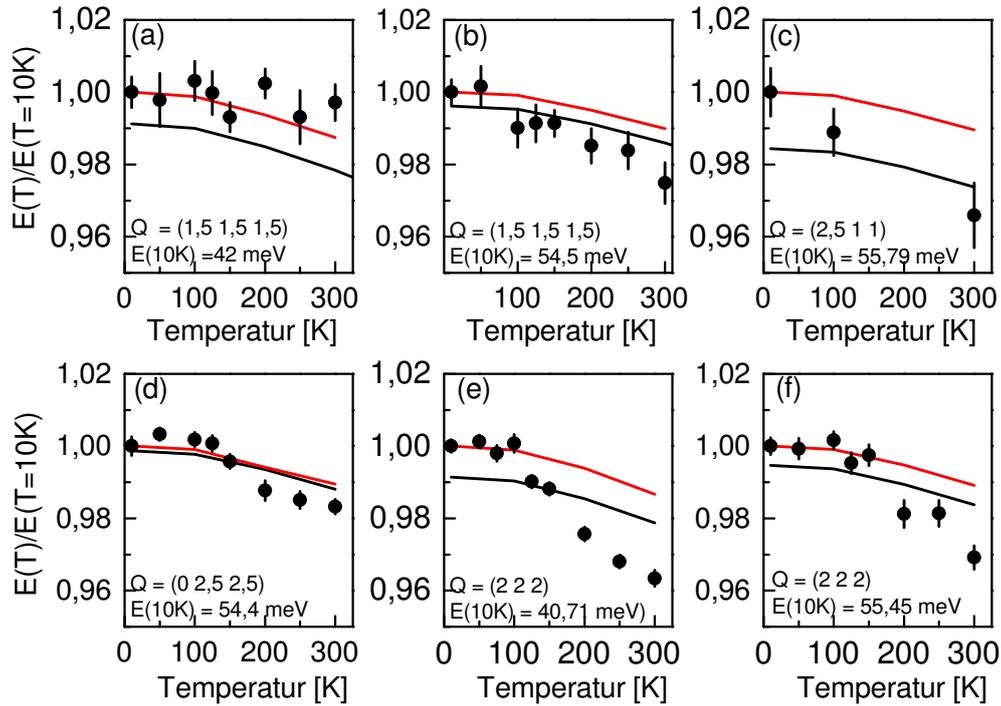


Abbildung 3.21: Temperaturabhängigkeit ausgewählter Phononenmoden mit Energien $E \geq 40\text{ meV}$ für Temperaturen $10\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$. Die Phononenenergien sind auf den Wert bei $T = 10\text{ K}$ normiert. Die Abnahme der Energien ist für diese Moden deutlich geringer.

jeweils unter Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung [72]. Dadurch kann die Auswirkung der verschwindenden elektronische Bandlücke bei $T \approx 300\text{ K}$ auf das Phononenspektrum untersucht werden.

Die experimentellen Daten für die niederenergetischen Phononen bis $E = 40\text{ meV}$ in Abbildung 3.20 zeigen eine deutliche Abnahme der Phononenenergien im Temperaturbereich $10\text{ K} \leq T \leq 790\text{ K}$. Dabei zeigen die beiden Phononen bei $Q = (1,5\ 1,5\ 1,5)$ (Abb. 3.20 (a) und (b)) mit $E(790\text{ K})/E(10\text{ K}) = 0,86$ die stärkste Abnahme der Phononenenergie. Bei diesen beiden Phononen handelt es sich um die Moden $R1$ und $R2$ aus Abbildung 3.19. Die kleinste Abnahme der Phononenenergie mit $E(790\text{ K})/E(10\text{ K}) = 0,94$ wird für die Mode in Abbildung 3.20 (h) beobachtet. Die relative Energieabnahme der restlichen niederenergetischen Moden liegt zwischen diesen beiden Extremfällen.

Betrachtet man den detaillierten Temperaturverlauf der Phononenenergien, so zeigen alle ein qualitativ ähnliches Verhalten. Für Temperaturen $T \leq 150\text{ K}$ ist die Änderung der Phononenenergie klein. Oberhalb von $T = 150\text{ K}$ wird bis $T = 300\text{ K}$ eine deutlich stärkere Abnahme beobachtet. Oberhalb von $T = 300\text{ K}$ flacht dieser Verlauf wieder ab.

Ein Vergleich der experimentellen Phononenenergien mit den berechneten Energien für einen Verschmierungsparameter $\sigma = 0,05$ eV (rote Kurven in Abbildung 3.20) zeigt eine gute Übereinstimmung für $T \leq 150$ K. In diesem Temperaturbereich kann die leichte Abnahme der Phononenenergien gut durch eine geringfügig vergrößerte Gitterkonstante auf Grund der thermischen Ausdehnung erklärt werden. Oberhalb von $T = 300$ K kann die experimentell beobachtete Abnahme der Phononenenergien ebenfalls auf die thermische Ausdehnung zurückgeführt werden. In diesem Temperaturbereich verlaufen die experimentellen Daten für die meisten Moden mit einem Versatz von einigen Prozent parallel zu den berechneten Kurven für $\sigma = 0,05$ eV. Ausnahmen dazu bilden die Phononen mit Energien von $E \approx 34$ meV bei $\mathbf{Q} = (1,5 \ 1,5 \ 1,5)$ und $\mathbf{Q} = (2 \ 2 \ 0)$ (Abbildungen 3.20 (b) und (d)). Für diese Moden nehmen die gemessenen Energien auch oberhalb von $T = 300$ K deutlich steiler ab als anhand der DFT-Rechnungen erwartet.

Im Temperaturbereich $150 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ wird für die meisten Moden eine starke Abnahme der Phononenenergien von bis zu 6% beobachtet, die nicht durch thermische Ausdehnung erklärt werden kann. Dies zeigt sich an der mit zunehmender Temperatur größer werdenden Abweichung der experimentellen Daten von den jeweils berechneten Phononenenergien. Dies ist genau der Temperaturbereich, in dem die Bandlücke in der elektronischen Struktur deutlich kleiner wird [51]. Dies kann, wie oben bereits erwähnt (siehe Abschnitt 3.3.2), durch einen größeren Verschmierungsparameter σ in unseren DFT-Rechnungen beschrieben werden. Die daraus berechneten Phononenenergien unter Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung sind als schwarze Linien in Abbildung 3.20 für die jeweiligen Phononen gezeigt. Für das Phonon $R1$ bei $\mathbf{Q} = (1,5 \ 1,5 \ 1,5)$ in (a) und das Phonon $\Gamma M1$ in (f) erhält man dabei quantitative Übereinstimmung der experimentellen Daten und berechneten Energien für $T \geq 300$ K. Auch für die Phononen bei $\mathbf{Q} = (2 \ 2,25 \ 2,25)$ und $E = 29$ meV in (g) und bei $\mathbf{Q} = (2,25 \ 0 \ 0)$ in (h) erhält man eine gute Übereinstimmung von experimentellen Daten und berechneten Energien für $T \geq 300$ K. Für die restlichen Phononen in Abbildung 3.20 wird das zusätzliche Weichwerden durch das Verschmieren der Bandlücke teilweise deutlich überschätzt.

Zusammenfassend legen unsere Ergebnisse folgende Interpretation nahe: Das zusätzliche Weichwerden der Phononenenergien im Temperaturbereich $150 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ ist die Antwort des Phononenspektrums auf die bei steigender Temperatur kleiner werdende und letztendlich verschwindende Bandlücke in der elektronischen Struktur.

Die experimentellen Daten für die Phononen bei Energien oberhalb von 40 meV zeigen größtenteils eine etwas andere Temperaturabhängigkeit als die Phononen bei niedrigeren Energien. Allerdings wird die experimentelle Untersuchung der Phononenmoden in diesem Energiebereich durch zwei Faktoren erschwert. Zum einen führt die $1/E$ -Abhängigkeit im dynamischen Struktur-

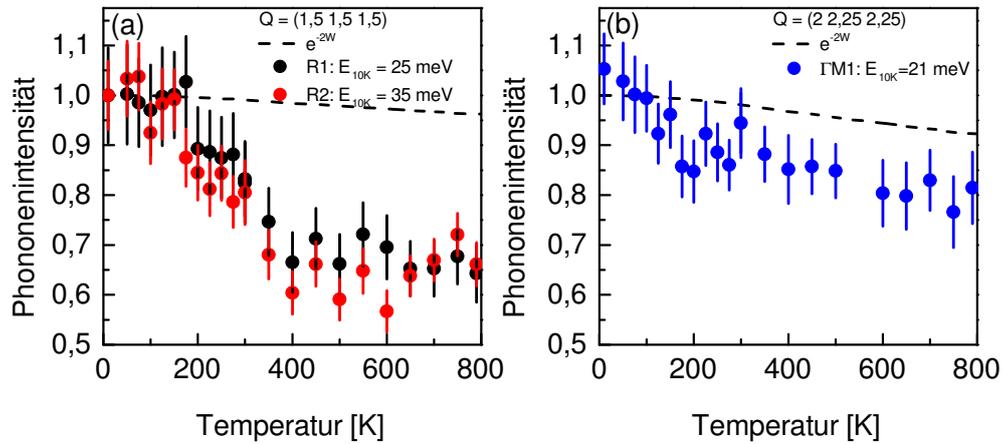


Abbildung 3.22: Vergleich der experimentellen (Datenpunkte) mit den aus dem Debye-Waller-Faktor berechneten Phononenintensitäten (gestrichelte Linien) für die Phononenmoden R1 und R2 (a) sowie die Mode $\Gamma M1$ (b). Für die Berechnung des Debye-Waller-Faktors wurden die mittleren Auslenkungsquadrate aus Diffraktionsexperimenten verwendet [72].

faktor zu deutlich geringeren Phononenintensitäten (siehe Abschnitt 2.1), zum anderen dominieren für diese Phononen Schwingungen der Si-Atome, wobei Si einen kleinen Streuquerschnitt für Neutronen hat. Unsere Ergebnisse in Abbildung 3.21 zeigen, dass das Weichwerden im untersuchten Temperaturbereich bei weitem nicht so ausgeprägt ist wie bei niedrigeren Phononenenergien. Speziell die Energien der beiden Phononen am R-Punkt, d.h. bei $\mathbf{Q} = (1,5 1,5 1,5)$ (Abb. 3.21 (a) und (b)), zeigen keine bzw. nur eine sehr schwache Temperaturabhängigkeit der Energie. Dies ist besonders interessant, da die Phononen mit niedriger Energie am selben \mathbf{Q} -Punkt den größten Effekt zeigen. Auch lässt sich für die meisten Phononen in diesem Energiebereich der charakteristische Temperaturverlauf der Energien nicht beobachten. Nur die beiden Moden in Abbildung 3.21 (d) und (e) zeigen diesen Verlauf der Phononenenergien.

Ein Vergleich der experimentellen Daten mit den beiden Rechnungen für $\sigma = 0,05$ eV und $\sigma = 0,2$ eV zeigt, dass die thermische Ausdehnung der dominierende Effekt für die Abnahme der Phononenenergien in diesem Energiebereich ist.

Abnahme der Phononenintensitäten

Anhand der Rohdaten für verschiedene Temperaturen in Abbildung 3.19 wurde bereits angemerkt, dass es neben der Abnahme der Phononenenergien auch weitere temperaturinduzierte Effekte in der Gitterdynamik von FeSi gibt. So zeigt sich, dass neben der Energie auch die Intensität einiger Phononenmoden abnimmt. Für die Bestimmung der Phononenintensitäten wurde der experimentelle Untergrund von den Rohdaten abgezogen. Anschließend wurden die

gemessenen Spektren für die thermische Besetzung über den Bose-Faktor korrigiert und das gemessene Signal des jeweiligen Phonons integriert.

Abbildung 3.22 zeigt den detaillierten Verlauf der integrierten Phononenintensitäten der Moden $R1$, $R2$ (a) und $\Gamma M1$ (b) für den Temperaturbereich $10\text{K} \leq T \leq 790\text{K}$. Die Intensitäten wurden dabei auf den Wert bei $T = 10\text{K}$ normiert. Im Temperaturbereich zwischen 200K und 400K beobachtet man eine Abnahme der Intensitäten der Phononenmoden $R1$ und $R2$ um etwa 35%. Oberhalb von $T = 400\text{K}$ zeigen die Intensitäten im Rahmen der Messgenauigkeit keine weitere Temperaturabhängigkeit.

Für die Phononenmode $\Gamma M1$ wird ein qualitativ ähnliches Verhalten der Intensität beobachtet. Allerdings ist die Intensitätsabnahme für diese mit etwa 20% deutlich geringer.

Generell zeigen Phononen bei zunehmenden Temperaturen eine leichte Abnahme der Intensitäten auf Grund thermischer Bewegungen der Atome aus ihrer Gleichgewichtsposition. Diese gehen über den Debye-Waller-Faktor $e^{-2W(\mathbf{Q})}$ in Gleichung 2.10 in die Phononenintensitäten ein. Für kleine Auslenkungen in kubischen Systemen gilt [3]:

$$W = \frac{1}{6} Q^2 \langle u^2 \rangle. \quad (3.14)$$

Unter Verwendung der mittleren Auslenkungsquadrate $\langle u^2 \rangle$ (siehe [72]) kann somit der Einfluss des Debye-Waller-Faktors auf die Phononenintensitäten abgeschätzt werden. Abbildung 3.22 zeigt zusätzlich zu den experimentellen Phononenintensitäten die erwartete Abnahme über den Debye-Waller-Faktor für die Phononenmoden $R1$, $R2$ (beide in (a)) und die Mode $\Gamma M1$ (siehe (b)) (jeweils gestrichelte Linien). Die berechnete Abnahme für diese Mode liegt bei 8%. Die experimentell beobachtete Abnahme ist zwar etwa doppelt so groß, verläuft über einen großen Temperaturbereich $T \geq 200\text{K}$ aber nahezu parallel zum berechneten Verlauf. Die Intensitätsabnahme der Mode $\Gamma M1$ ist also weitgehend durch den Einfluss der thermischen Auslenkungsquadrate erklärbar. Anzumerken ist, dass die Bestimmung der Intensität dieser Mode durch nicht eindeutig definierte Auswahlregeln erschwert wird. Zusätzlich erschwert die Überlagerung unterschiedlicher Phononen gleicher Symmetrie die Bestimmung des experimentellen Untergrunds. Dies erklärt möglicherweise die quantitative Abweichung zwischen berechneter und beobachteter Intensitätsabnahme bei tiefen Temperaturen.

Dies ist für die Moden $R1$ und $R2$ nicht der Fall. Der Temperaturverlauf der Intensitäten für diese Moden weicht zwischen $200\text{K} \leq T \leq 400\text{K}$ deutlich vom berechneten Verlauf unter Verwendung der thermischen Auslenkungsquadrate ab. Die Abnahme der Intensitäten dieser beiden Moden kann nicht über den Debye-Waller-Faktor, welcher lediglich zu einer Abnahme um 4% führt, erklärt

werden. Die Ursache für diesen anomalen Intensitätsverlauf muss also eine entsprechende Temperaturabhängigkeit haben. Die thermischen Auslenkungsquadrate kommen dafür nicht in Frage.

Bei diesen Moden handelt es sich um die gleichen Moden, für die die stärkste Abnahme der Energie mit steigender Temperatur beobachtet wurde. Dies legt die Vermutung nahe, dass sich auf Grund der Energieverschiebung die Eigenvektoren der Phononen ändern. Vergleicht man jedoch die berechneten Strukturformfaktoren für die Modelle mit $\sigma = 0,05 \text{ eV}$ und $\sigma = 0,2 \text{ eV}$, so kann zwischen den beiden Rechnungen kein Unterschied der berechneten Strukturformfaktoren festgestellt werden. Eine Änderung des Auslenkungsmusters auf Grund der Energieverschiebung ist also nicht die Ursache für die beobachtete Abnahme der Intensitäten. Weiterhin verschieben sich die Intensitäten bei Änderungen des Phononen-Auslenkungsmusters typischerweise zwischen Moden der selben Symmetrie an einem bestimmten Wellenvektor. Da jedoch die Intensitäten der Moden $R1$ und $R2$ in gleichem Maße abnehmen, kann dieses Szenario auch experimentell ausgeschlossen werden.

Linienverbreiterung ausgewählter Phononmoden

Eine weitere experimentelle Beobachtung ist eine Linienverbreiterung für die beiden Phononen $R1$ und $R2$. Abbildung 3.23 zeigt den detaillierten Temperaturverlauf der Linienbreiten für diese beiden Moden im Temperaturbereich zwischen 10 K und 790 K. Die experimentell bestimmten Linienbreiten sind das Resultat der Anpassung einer Gaußfunktion an die experimentellen Daten. Zum Vergleich zeigt die eingefügte Abbildung die experimentelle Linienbreite der Mode $\Gamma M1$.

Die Linienbreiten der beiden Moden $R1$ und $R2$ zeigen für $T \leq 300 \text{ K}$ im Rahmen des Messfehlers keine Änderung. Die Linienbreiten in diesem Temperaturbereich entsprechen der berechneten Auflösung. Die Berechnung der experimentellen Auflösung erfolgte nach der Methode von Cooper und Nathans unter Verwendung des Programms `rescal` [76–78]. Die so berechneten Auflösungen liegen bei 3 meV bzw. $3,3 \text{ meV}$ für die Moden $R1$ und $R2$. Für die Mode $\Gamma M1$ wird eine Energieauflösung von $3,5 \text{ meV}$ berechnet. Die berechneten Werte stimmen gut mit den beobachteten Linienbreiten bei tiefen Temperaturen überein. Oberhalb von 300 K wird eine Zunahme der Linienbreiten der Moden $R1$ und $R2$ beobachtet. Diese Zunahme der Linienbreiten kann bis zu einer Temperatur von 600 K beobachtet werden. Oberhalb von 600 K bleiben die Linienbreiten für diese beiden Phononen nahezu konstant. Über den gesamten Temperaturbereich betrachtet nehmen die experimentell beobachteten Linienbreiten um mehr als 1 meV zu. Im Gegensatz zu den beiden Phononen am R -Punkt bleibt die Linienbreite der Phononenmode $\Gamma M1$ über den gesamten Temperaturbereich nahezu konstant. Über den Zusammenhang

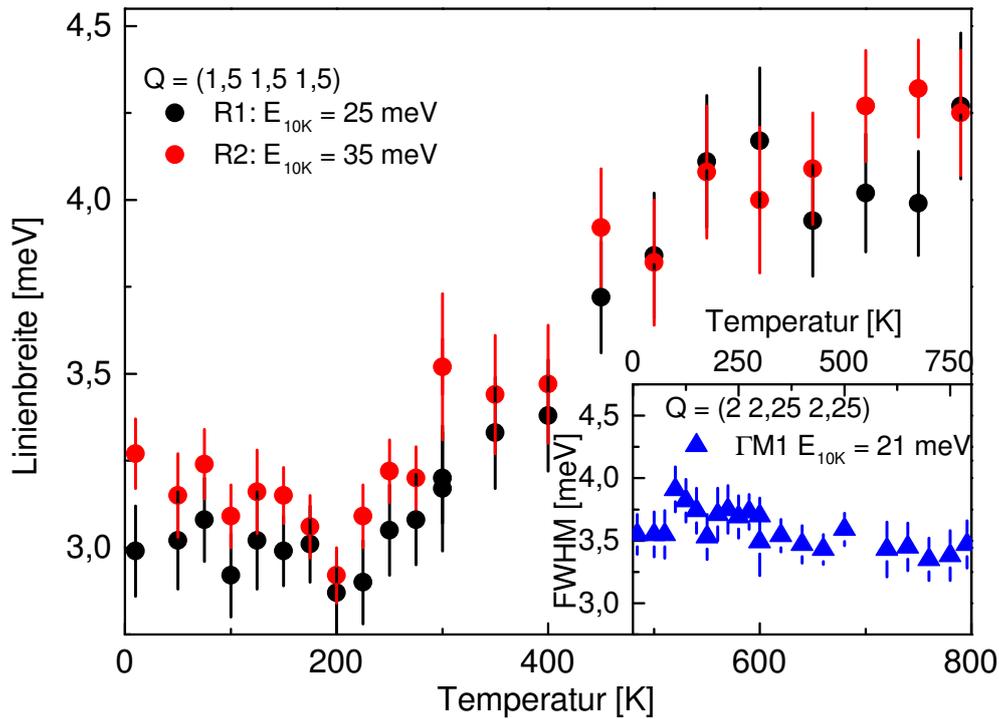


Abbildung 3.23: Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten für die Phononenmoden R1, R2 und $\Gamma M1$ (kleine Abbildung).

$$\Gamma_{\text{total}}^2 = \Gamma_{\text{int}}^2 + \Gamma_{\text{exp}}^2 \quad (3.15)$$

kann bei bekannter experimenteller Auflösung Γ_{exp} aus den experimentellen Linienbreiten Γ_{total} aus Abbildung 3.23 die intrinsische Linienbreite Γ_{int} berechnet werden. Abbildung 3.24 zeigt die mittels Gleichung 3.15 berechneten intrinsischen Linienbreiten für die Phononenmoden R1 und R2 für $T \geq 300$ K. Für kleinere Temperaturen sind die ermittelten intrinsischen Linienbreiten kleiner als 1 meV und liegen somit innerhalb des experimentellen Fehlers. Dies kann durch eine kleine Beispielrechnung verdeutlicht werden. Für eine angenommene intrinsische Linienbreite $\Gamma_{\text{int}} = 1$ meV erhält man bei einer experimentellen Auflösung $\Gamma_{\text{exp}} = 3$ meV eine Linienbreite von $\Gamma_{\text{total}} = 3,16$ meV. Dieser Wert liegt allerdings im Rahmen der experimentellen Ungenauigkeit im Bereich der gemessenen Linienbreiten (vergleiche Abbildung 3.23). Im betrachteten Temperaturbereich steigt die intrinsische Linienbreite etwa 1 meV bei $T = 300$ K auf einen Wert von 3 meV bei $T = 600$ K an. Oberhalb von 600 K bleibt sie nahezu konstant.

Um zusätzliche Informationen über die Linienbreite unterhalb von 300 K zu erhalten, und somit die Auflösungsgrenze der Dreiachsenspektroskopie zu überwinden, wurden NRSE-Messungen an FeSi am Instrument TRISP am FRM

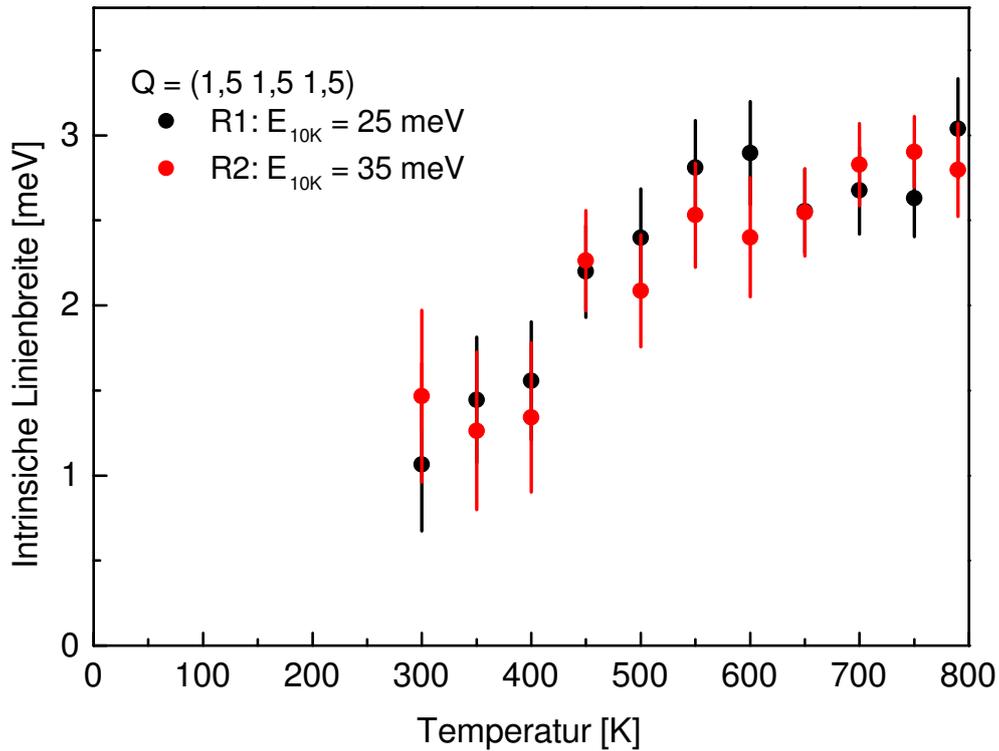


Abbildung 3.24: Intrinsische Linienbreiten der Phononenmoden R1 und R2. Die intrinsischen Linienbreiten wurden unter Verwendung des Zusammenhangs 3.15 berechnet.

II in Garching durchgeführt (Details siehe Abschnitt 2.4). Diese Messungen erfolgten am selben Einkristall. Dieser wurde in einen Kryostaten mit geschlossenem Kühlkreislauf eingebaut. Der zugängliche Temperaturbereich lag bei $15\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$. Die Messungen erfolgten bei einer festen Endenergie von $E_f = 18,6\text{ meV}$, d.h. $k_f = 3\text{ \AA}^{-1}$. Es wurde mit zwei unterschiedlichen Konfigurationen des Spektrometers gemessen. Für Spin-Echo-Zeiten $\tau_{\text{nse}} \geq 2,3\text{ ps}$ wurde die Larmorpräzession in beiden Spektrometerarmen mit jeweils zwei Paaren von Hochfrequenzspulen (HF-Spulen) erzeugt. Auf Grund einer starken Depolarisation bereits bei den kleinsten in dieser Konfiguration erreichbaren Spin-Echo-Zeiten wurden für $0,15\text{ ps} \leq \tau_{\text{nse}} \leq 1,3\text{ ps}$ konventionelle Magnetfeldspulen verwendet. Dadurch wird die Energieauflösung leicht verschlechtert, der Messbereich kann damit aber zu kleineren τ_{nse} ausgeweitet werden.

Abbildung 3.25 fasst die Ergebnisse dieser Messung zusammen. Die Polarisation als Funktion der Spin-Echo-Zeit τ_{nse} für drei verschiedene Temperaturen ist für die Phononenmode R1 in Abbildung 3.25 (a) gezeigt. Hier wurden die Ergebnisse der Einzelmessungen, d.h. für beide Konfigurationen, zusammengesetzt. Eine Anpassung von Gleichung 2.38 liefert die intrinsischen Phono-

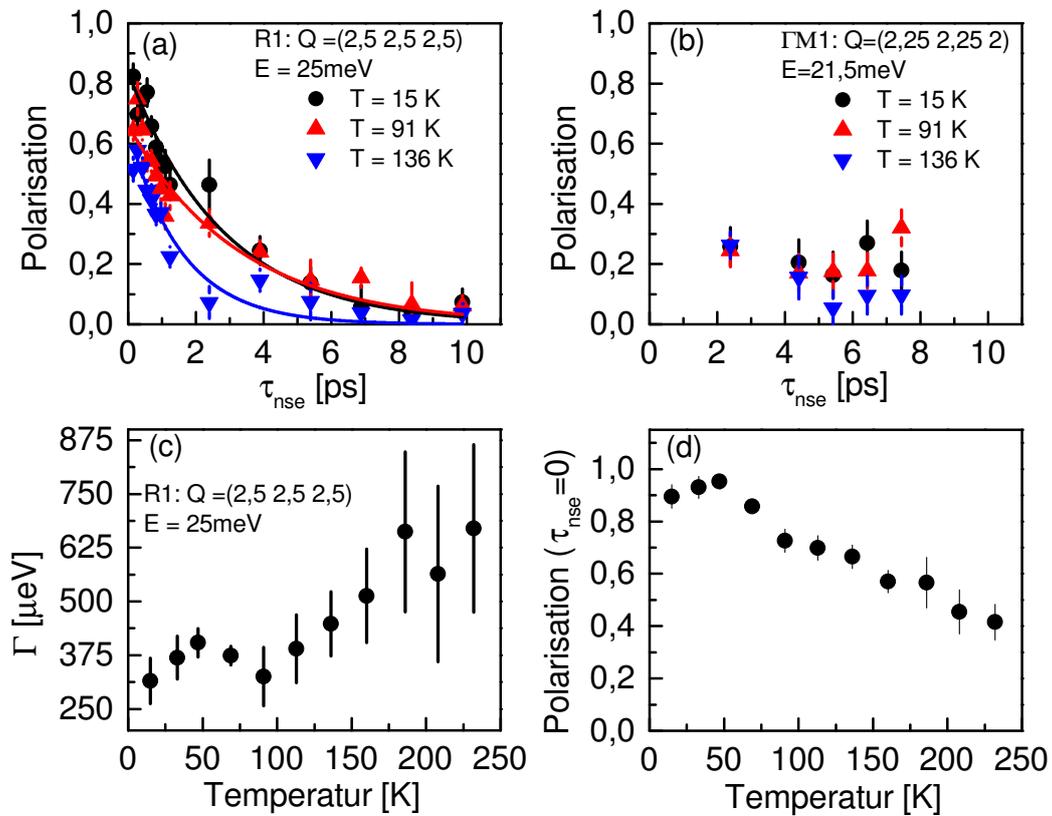


Abbildung 3.25: Ergebnisse der Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie an FeSi. (a) Polarisation als Funktion der Spin-Echo-Zeit τ_{nse} für drei Temperaturen für die Phononenmode R1. Die Daten wurden aus den Einzelergebnissen beider Konfigurationen zusammengesetzt. Durchgezogene Linien sind das Resultat einer Anpassung von Gleichung 2.38. (b) NRSE-Resultate für die Phononenmode $\Gamma M1$ für drei Temperaturen. Auf Grund der starken Depolarisation ist eine zuverlässige Bestimmung der Linienbreiten hier nicht möglich. (c) Aus den Messungen mit Gleichstromspulen ermittelte Linienbreite Γ als Funktion der Temperatur für die Phononenmode R1. (d) Experimentell bestimmte Polarisation $P(\tau_{\text{nse}} = 0)$ als Funktion der Temperatur.

nenlinienbreiten. Für $T = 15\text{K}$ kann diese zu $\Gamma = (235 \pm 27)\mu\text{eV}$ bestimmt werden. Bei $T = 90\text{K}$ und $T = 136\text{K}$ werden Linienbreiten von $\Gamma = (210 \pm 25)\mu\text{eV}$ bzw. $\Gamma = (414 \pm 63)\mu\text{eV}$ beobachtet. Während die Werte für Γ bei $T = 15\text{K}$ und $T = 90\text{K}$ um Rahmen der Messgenauigkeit gleich sind, zeigt der Wert bei $T = 136\text{K}$ eine deutliche Zunahme der Linienbreite.

Zum Vergleich zeigt Abbildung 3.25 (b) die Polarisation der Mode $\Gamma M1$ als Funktion von τ_{nse} für drei verschiedene Temperaturen. Hier ist anzumerken, dass auf Grund der steilen Dispersion mit einer Steigung von $30\text{meV}/\text{\AA}$ die Fokussierungsbedingung nicht erfüllt werden konnte. Für diese Steigung würde ein Neigungswinkel der HF-Spulen von 55° benötigt. Diese Winkel sind

instrumentell nicht erreichbar. Daher wurde leicht defokussierend mit einem Neigungswinkel von $43,5^\circ$ gemessen. Die Konfiguration, welche Gleichstromspulen verwendet, konnte hier nicht verwendet werden, da diese nicht geneigt werden können. Unsere Ergebnisse von Messungen mit HF-Spulen zeigen, dass die Polarisation und damit auch die Linienbreite im Rahmen der experimentellen Unsicherheit temperaturunabhängig ist, was eine Bestätigung der oben erwähnten Resultate der Dreiachsenspektroskopie ist. Die Streuung der Messpunkte für $\tau_{\text{nse}} > 5$ ps zeigt, dass für diesen Bereich die Messung wohl nicht mehr zuverlässig funktioniert, d.h. die Polarisation zu klein wird, um experimentell bestimmt werden zu können. Abbildung 3.26 zeigt dazu die Einzelmessungen, aus denen zu voreingestellten Spin-Echo-Zeiten τ_{nse} die Polarisation ermittelt wird. Für die Scans bei der Phononenmode R1 (siehe Abb. 3.26 (a) und (b)) ist dies für die gezeigten Spin-Echo-Zeiten zuverlässig möglich. Für die Mode $\Gamma M1$ ist zum einen die Intensität deutlich geringer, zum anderen lässt sich hier die Polarisation für große τ_{nse} nicht zuverlässig bestimmen. Dies deutet an, dass die realen Fehlerbalken bei großen τ_{nse} größer als die numerisch ermittelten Fehlerbalken in Abbildung 3.25 (b) sind.

Die detaillierte Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten der Mode R1 erfolgte in der Konfiguration mit Gleichstromspulen, da der exponentielle Abfall der Polarisation bei kleinen Spin-Echo-Zeiten für diese Analyse wesentlich ist. Bei Verwendung der Daten, die in dieser Konfiguration gemessen wurden, erhält man bei $T = 15$ K eine etwas größere Linienbreite von $\Gamma \approx 300 \mu\text{eV}$. Im Gegensatz dazu legen die Linienbreiten, die aus den kombinierten Datensätzen in Abbildung 3.25 (a) bestimmt wurden, bei $T = 15$ K eine intrinsische Linienbreite von $200 \mu\text{eV}$ nahe. Eine endliche intrinsische Linienbreite resultiert typischerweise aus anharmonischen Effekten, z.B. Phonon-Phonon-Streuung. Die Linienbreite von $300 \mu\text{eV}$ bei tiefen Temperaturen, ermittelt aus dem exponentiellen Abfall für $\tau_{\text{nse}} \leq 1,5$ ps in Abbildung 3.25, setzt sich aus dem intrinsischen Untergrund der Phonon-Phonon-Streuung von $200 \mu\text{eV}$ und einem zusätzlichen Beitrag von $100 \mu\text{eV}$ auf Grund der etwas schlechteren Energieauflösung zusammen.

Abbildung 3.25 (c) zeigt den Temperaturverlauf der experimentellen Linienbreiten Γ . Auch für die in Abbildung 3.25 (a) gezeigten Temperaturen wurden nur die Daten aus der Messung mit Gleichstromspulen verwendet, d.h. die Daten für $\tau_{\text{nse}} \leq 1,5$ ps. Bei tiefen Temperaturen wird eine konstante Linienbreite von $\Gamma \approx 350 \mu\text{eV}$ beobachtet. Bis $T = 100$ K bleibt die experimentell bestimmte Linienbreite nahezu konstant. Oberhalb von $T = 100$ K wird eine zunehmende Phononenlinienbreite beobachtet.

Zusätzlich zu der zunehmenden Linienbreite wird ein weiterer Effekt beobachtet. Abbildung 3.25 (d) zeigt dazu den Temperaturverlauf der Polarisation $P(\tau_{\text{nse}} = 0)$. Diese wurde aus der Anpassung von Gleichung 2.38 an die experimentellen Daten bestimmt. Deutlich zu erkennen ist eine Abnahme der

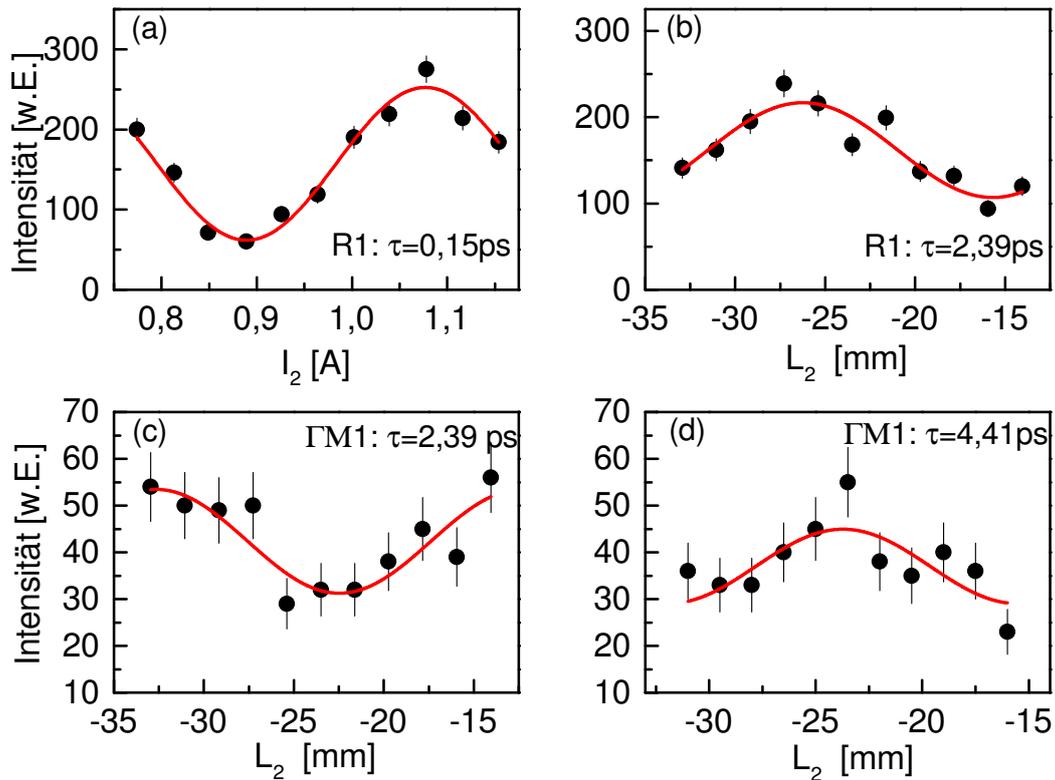


Abbildung 3.26: Bestimmung der Polarisation für verschiedenen Spin-Echo-Zeiten in FeSi. Rote Linien sind das Resultat einer Anpassung einer Kosinusfunktion an die experimentellen Daten. (a) Beispiel für eine Messung mit Gleichstromspulen an der Mode R1 bei $\tau_{\text{nse}} = 0,15 \text{ ps}$. (b) Messung für $\tau_{\text{nse}} = 2,39 \text{ ps}$ für die Mode R1 unter Verwendung von HF-Spulen. (c) und (d) zeigen exemplarisch zwei Messungen bei unterschiedlichen τ_{nse} für die Mode $\Gamma M1$.

Polarisation mit steigender Temperatur. Diese temperaturabhängige Polarisation erschwert eine exakte Bestimmung der Linienbreiten. Die Abnahme der Polarisation deutet auf einen zunehmenden Anteil von Spinflip-Streuung hin.

3.3.4 Diskussion der Ergebnisse

Temperaturabhängigkeit des Phononenspektrums

Im vorherigen Abschnitt wurde eine detaillierte Studie der Temperaturabhängigkeit des Phononenspektrums, sowohl aus experimenteller Sicht als auch im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie, präsentiert. Die experimentellen Daten zeigen dabei eine Abnahme der Phononenfrequenzen um bis zu 14% für Temperaturen zwischen 10 K und 790 K. Dies ist stark modenabhängig. Für Temperaturen unterhalb von 150 K und oberhalb von 300 K folgen die Energien

dem erwarteten Verlauf, wenn die Auswirkung der thermischen Ausdehnung des Gitters auf das Phononenspektrum durch Verwendung der Gitterparameter für verschiedene Temperaturen in den DFT-Rechnungen modelliert wird. Dies entspricht der generell erwarteten Abnahme der Phononenenergien mit steigender Temperatur. Der elektronische Beitrag zur thermischen Ausdehnung in Form einer Schottky-Anomalie [59, 60] wurde in den Rechnungen nicht berücksichtigt. Die gute Übereinstimmung der von uns modellierten Temperaturabhängigkeit mit den experimentellen Resultaten deutet darauf hin, dass der elektronische Beitrag zur thermischen Ausdehnung einen kleinen Effekt auf das Phononenspektrum hat.

Ein Maß für die Änderung der Energie eines Phonons mit Wellenvektor \mathbf{k} und Polarisation j auf Grund einer Volumenänderung liefert der Grüneisenparameter

$$\gamma_{\mathbf{k},j} = -\frac{\partial \ln \omega_{\mathbf{k},j}}{\partial \ln V}. \quad (3.16)$$

Betrachtet man den Temperaturverlauf der berechneten Phononenenergien für einen Verschmierungsparameter $\sigma = 0,05 \text{ meV}$ in Abbildung 3.13, so ergibt sich, dass der Grüneisenparameter stark modenabhängig ist. Im dort betrachteten Temperaturbereich ändert sich das Volumen der Einheitszelle um 2%. Die berechneten Energien der Phononenmoden $R1$ und $\Gamma M1$ nimmt auf Grund der Volumenänderung um etwa 5% ab. Dies resultiert in einem Grüneisenparameter von $\gamma = 2,5$. Betrachtet man dagegen die hochenergetische Phononemodale in Abbildung 3.13, so erhält man einen Wert für den Grüneisenparameter von $\gamma = 1,4$, was in etwa einem typischen Wert von 1,5 für den Grüneisenparameter entspricht, der zur Abschätzung der „normalen“ Abnahme der Phononenenergien in [71] verwendet wurde. In unserer Analyse stellt sich jedoch heraus, dass auch diese normale Energieabnahme der Phononen auf Grund der Volumenänderung stark abhängig von einzelnen Phononenmoden ist, und nicht durch einen mittleren Wert von $\gamma = 1,5$ beschrieben werden kann.

Im dazwischen liegenden Temperaturbereich $150 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ wurde eine zusätzliche Abnahme der Phononenenergien beobachtet, die stark modenabhängig ist und maximal 6% beträgt. Abbildung 3.27 zeigt dazu einen Vergleich der publizierten Phononenenergien (aus Messungen an einem Einkristall) von O. Delaire et al. (siehe [71]) und unseren experimentellen Ergebnissen. Auffällig ist, dass die Energie der Phononenmode bei $\mathbf{Q} = (1,5 \ 1,5 \ 1,5)$ dem Verlauf der publizierten Energie der Phononenmode am Γ -Punkt folgt, und umgekehrt. Auf Grund einer genauen Überprüfung unsererseits, kann eine Verwechslung in unseren Ergebnissen ausgeschlossen werden. Für den Fall einer Verwechslung der Phononenwellenvektoren in [71] stimmten unsere Ergebnisse mit den publizierten Daten gut überein.

Ultraschallmessungen, aus denen die elastischen Konstanten in FeSi im Tem-

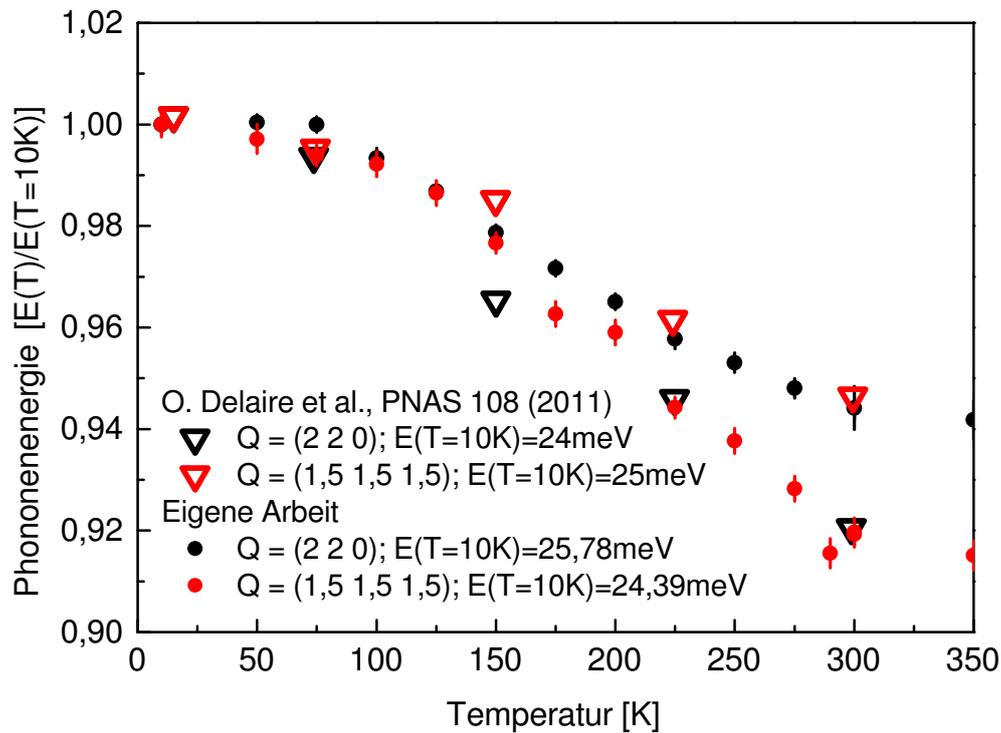


Abbildung 3.27: Vergleich der Phononenenergien ausgewählter Phononenmoden mit Literaturdaten [71]. Die Energien sind auf die jeweiligen in der Legende angegebenen Werte bei $T = 10\text{K}$ normiert. Die publizierten Daten sind als offene Dreiecke dargestellt, die Ergebnisse dieser Arbeit als gefüllte Punkte.

peraturbereich $10\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ bestimmt wurden, zeigen, dass diese qualitativ den gleichen Temperaturverlauf wie die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Phononen haben [60, 79, 80]. Diese Untersuchungen basieren auf der Messung der Schallgeschwindigkeit, d.h. der Gruppengeschwindigkeit der akustischen Phononen im langwelligen Grenzfall ($q \rightarrow 0$). Der Vergleich dieser Resultate mit unseren Ergebnissen zeigt, dass auch die akustischen Phononen in der Nähe des Zonenentrums die gleiche Temperaturabhängigkeit besitzen. Es wird also über einen weiten Bereich des Phononenspektrums der gleiche Effekt beobachtet.

Frühere Untersuchungen zur Gitterdynamik in FeSi machen starke anharmonische Effekte für das Weichwerden des Phononenspektrums verantwortlich [51, 71]. Insbesondere in letzterer werden Effekte auf Grund von thermischer Unordnung für die verschwindende Bandlücke in der elektronischen Struktur verantwortlich gemacht, was wiederum zu einer stärkeren Abschirmung interatomare Kräfte führt und somit zu einem weicherem Phononenspektrum.

Unsere experimentellen Ergebnisse stimmen mit früheren Resultaten zu Temperatureffekten von Phononenenergien gut überein. Es wurde jedoch gezeigt, dass im Rahmen der DFT dieses Verhalten erklärt werden kann, wenn dass

Verschwinden der elektronischen Bandlücke über einen größeren Verschmierungsparameter σ simuliert wird. Wichtig in diesem Zusammenhang ist, dass in der DFT keine anharmonischen Effekte berücksichtigt werden, d.h. die vorliegende Beschreibung im Rahmen der quasi-harmonischen Näherung erfolgt. Die gute Übereinstimmung der berechneten Phononenenergien mit den experimentellen Resultaten zeigt, dass anharmonische Effekte für das Weichwerden des Phononenspektrums eine eher vernachlässigbare Rolle spielen. Vielmehr handelt es sich bei dem beobachteten Effekt um eine Antwort des Phononenspektrums auf die verschwindende elektronische Bandlücke.

Indirekt kann daraus auch auf einen Mechanismus für das Verschwinden der elektronischen Bandlücke gefolgert werden. Wenn anharmonische Effekte des Gitters und thermische Unordnung nur eine untergeordnete Rolle spielen, erlaubt dies die Schlussfolgerung, dass wahrscheinlich elektronische Korrelationen für das Schließen der Bandlücke verantwortlich sind. In der Tat haben Ergebnisse basierend auf der Spinfluktuationstheorie von Hasegawa gezeigt, dass die mit den temperaturinduzierten magnetischen Fluktuationen verbundenen fluktuierenden Austauschfelder die elektronische Bandlücke schließen [81, 82]. Auch der temperaturinduzierte Paramagnetismus, der im Rahmen dieser Arbeit experimentell untersucht wurde (siehe Abschnitt 3.2.2) kann im Rahmen dieses Modells qualitativ beschrieben werden.

Einen weiteren Hinweis auf starke elektronische Korrelationen liefern Ergebnisse aus DMFT-Rechnungen [67]. Den Autoren dieser Arbeit zu Folge schließt sich die Bandlücke in FeSi nicht ausgehend von den Bandkanten, sondern es werden mit steigender Temperatur bei allen Energien in der Bandlücke Zustände erzeugt. Dies würde auch erklären, warum Phononen mit unterschiedlichen Energien alle bei der gleichen Temperatur $T \approx 150\text{K}$ mit dem anomalen Verhalten beginnen. Für eine sich kontinuierlich schließende Bandlücke mit einem eindeutigen Zusammenhang $\Delta(T)$ erwartete man, dass höher liegende Phononenmoden bei steigender Temperatur zuerst weich würden, und Phononen niedrigerer Energie erst bei höheren Temperaturen. Dies ist offensichtlich nicht der Fall und dieses Modell ist mit unserer Beschreibung der Gitterdynamik vereinbar. Im Rahmen des genannten Modells konnten eine Reihe thermodynamischer Eigenschaften qualitativ beschrieben werden. Ein wesentlicher Punkt ist das Resultat, dass der Grundzustand von FeSi ein $S = 1$ Zustand ist. Dies könnte auch die Abwesenheit eines angeregten magnetischen Zustands in den inelastischen Neutronenstreuexperimenten erklären. Interessanterweise sind die DMFT Ergebnisse deutlich sensitiver auf die Hundische Kopplung J als auf die Coulombwechselwirkung U [67]. Dies lässt die Autoren darauf schließen, dass die Hundische Kopplung J den größeren Beitrag für die starken elektronischen Korrelationen liefert.

Einfluss des Magnetismus auf die Gitterdynamik

Ein wesentliches Resultat unserer Untersuchung ist die Beobachtung einer starken Zunahme der Phononenlinienbreiten für die Moden $R1$ und $R2$. Generell führen anharmonische Effekte auf Grund der inkohärenten thermischen Bewegung der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage zu einer reduzierten Lebensdauer von Phononen bei zunehmender Temperatur. Eine kontinuierliche Zunahme der Linienbreiten über einen großen Temperaturbereich ist also generell zu erwarten. Auch führt eine zunehmende Phonon-Phonon-Wechselwirkung bei zunehmender Temperatur zu einem Anstieg der Linienbreiten. Wir beobachten in unseren Messungen dagegen einen sehr charakteristischen Temperaturverlauf. Speziell die geringe Zunahme der Linienbreiten für $T > 600\text{ K}$ für die genannten Phononenmoden zeigt, dass die mittleren thermischen Auslenkungsquadrate und starke Phonon-Phonon-Streuung eine untergeordnete Rolle spielen.

Interessant ist der Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten mit dem temperaturabhängigen magnetischen Moment $M^2 = 3k_B T \chi(T)$, welches aus der statischen Suszeptibilität bestimmt wurde [49]. Abbildung 3.28 zeigt dazu die experimentell bestimmten intrinsischen Linienbreiten zusammen mit dem magnetischen Moment. Bei den experimentellen Linienbreiten aus der Spin-Echo-Spektroskopie wurde die Linienbreite bei tiefen Temperaturen, d.h. $0,35\text{ meV}$ abgezogen⁴. Der abgezogene Wert entspricht einer Kombination aus intrinsischer Verbreiterung auf Grund von Phonon-Phonon-Wechselwirkung sowie experimenteller Auflösung. Der Vergleich der Phononenlinienbreiten mit dem magnetischen Moment liefert den interessanten Befund, dass beide Größen, im Rahmen der Messgenauigkeit, die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigen. Aus unserer DFT-Analyse der einzelnen Phononenenergien, unter Berücksichtigung der beobachteten thermischen Ausdehnung (siehe [72]), erkennt man, dass die thermische Ausdehnung keine anomale Temperaturabhängigkeit induziert (siehe Abb. 3.13). Auch zeigen Diffraktionsmessungen, dass weder die Gitterparameter, noch die thermischen Auslenkungsquadrate eine anomale Temperaturabhängigkeit haben. Für den Fall, dass Spin-Phonon-Kopplung vorliegt, wäre dies also ein rein dynamischer Effekt. Mögliche Ursachen für die reduzierte Lebensdauer der Phononen werden im Folgenden im Rahmen zweier unterschiedlicher Modelle diskutiert:

1. Auf Basis von DFT-Rechnungen, wobei der Magnetismus im Rahmen einer spin-polarisierten Rechnung berücksichtigt wird.
2. Auf Basis eines Modells für lokalisierte magnetische Momente auf Grundlage einer theoretischen Arbeit von Ioselevich und Capellmann [83, 84].

⁴Dies entspricht dem Mittelwert der experimentell bestimmten Linienbreiten im Temperaturbereich $15\text{ K} \leq T \leq 100\text{ K}$.

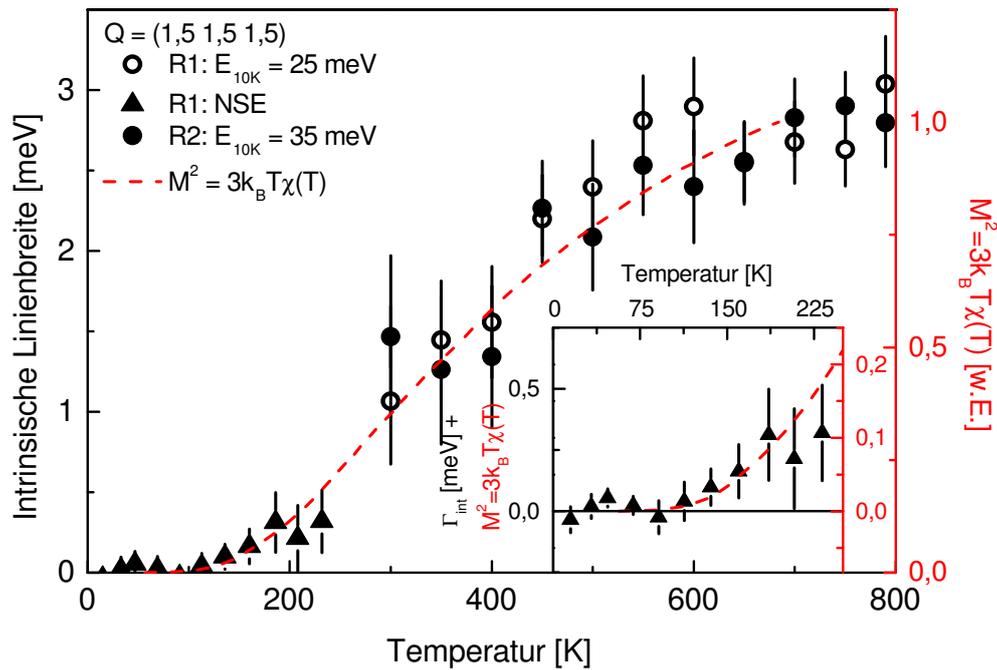


Abbildung 3.28: Vergleich der intrinsischen Linienbreite mit dem temperaturinduzierten magnetischen Moment. Die Datenpunkte zeigen die intrinsische Linienbreite für die beiden Phononenmoden R1 und R2. Die rot gestrichelte Linie entspricht dem aus der statischen Suszeptibilität berechneten Wert von M^2 . Die eingefügte Abbildung zeigt eine Vergrößerung des Temperaturbereichs $0 \leq T \leq 250$ K.

Das erste Modell, welches explizit große Linienbreiten vorhersagt, basiert auf oben genannten Resultaten der DFT-Rechnungen. Im Rahmen dieser erhält man eine signifikante Verbreiterung der Phononenmoden nur für einen ferromagnetischen Zustand von FeSi. Ein solcher lässt sich allerdings nur für einen im Vergleich zu experimentellen Daten sehr großen Gitterparameter von $a = 4,66 \text{ \AA}$ realisieren (experimenteller Wert $a = 4,47 \text{ \AA}$). In dieser Rechnung erhält man ein geordnetes magnetisches Moment von $0,75 \mu_B$. In dieser Betrachtung liegt keine direkte Spin-Phonon-Kopplung vor. Vielmehr werden in der spin-polarisierten Rechnung elektronische Zustände an der Fermikante aktiv, die eine große Elektron-Phonon-Kopplung zeigen. Die Kopplungskonstante ist mit $\lambda \approx 1$ vergleichsweise groß. Unsere experimentellen Resultate werden durch die DFT gut beschrieben, in dem Sinne, dass für die Moden R1 und R2 in der ferromagnetischen Rechnung eine signifikante Linienverbreiterung vorhergesagt wird. Im Gegensatz dazu wird für die Mode $\Gamma M1$ in der Rechnung nur eine sehr kleine Linienbreite von $\Gamma = 0,16$ meV vorhergesagt. Dies ist mit unserer Beobachtung einer im Rahmen des Messfehlers konstanten Linienbreite über den gesamten Temperaturbereich konsistent.

Im Rahmen dieses Modells verhält sich FeSi bei hohen Temperaturen wie ein itineranter Ferromagnet. Elektron-Phonon-Kopplung führt zu einer großen Linienbreite bei hohen Temperaturen. Mit abnehmender Temperatur führen elektronische Korrelationen dazu, dass sich eine Bandlücke in der elektronischen Struktur öffnet. Der Grundzustand von FeSi entspricht im Rahmen der DFT dem eines Bandisolators mit einer kleinen Bandlücke und scharfen Maxima der elektronischen Zustandsdichte an den Bandkanten. Das Öffnen dieser Bandlücke bewirkt, dass bei tiefen Temperaturen keine Zustände, die die Elektron-Phonon-Kopplung tragen, vorhanden sind. Dies hat zur Folge, dass die Elektron-Phonon-Kopplung abnimmt und die Phononen im Experiment schärfer werden.

In dieser Beschreibung verhält sich FeSi also wie ein beinahe ferromagnetischer Halbleiter. Der Grundzustand von FeSi als Halbleiter wird durch unsere DFT-Rechnungen korrekt beschrieben. Allerdings stellt sich die Frage, in wie weit sich unsere Überlegungen hinsichtlich eines ferromagnetisch geordneten Zustands, welcher für die starke Elektron-Phonon-Kopplung im Rahmen der DFT notwendig ist, physikalisch rechtfertigen lassen. Die polarisierten Neutronenstreuendaten von Tajima et al. (siehe [62, 63]) sind mit der Annahme ferromagnetischer Korrelationen auf kurzen Längenskalen, d.h. $\xi \approx 3,6 \text{ \AA}$, vereinbar. Auch das Phasendiagramm (siehe Abb. 3.2) zeigt, dass FeSi sehr nahe an quasi ferromagnetisch geordneten Phasen liegt. Nur 1% Kobaltdotierung reicht aus, um eine helikale magnetische Ordnung zu stabilisieren. Des Weiteren stabilisiert die isostrukturelle und isoelektronische Substitution von Si durch Ge ferromagnetische Ordnung mit $T_c \approx 280 \text{ \AA}$ und einem geordneten magnetischen Moment von $1 \mu_B$ [85, 86]. Die Gitterkonstante von FeGe beträgt $a = 4,7 \text{ \AA}$. Die Dzyaloshinsky-Moriya-Wechselwirkung führt zu einer helikalen Modulation der magnetischen Moment mit einer Periodenlänge von 700 \AA in FeGe. Verschiedene theoretische Modelle prognostizieren entlang der Dotierungsreihe $\text{FeSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ einen Übergang erster Ordnung von einem Halbleiter zu einem ferromagnetischen Metall bei $x \approx 0,25$ [87, 88]. In dieser Interpretation liegt FeSi in der Nähe dieses ferromagnetischen kritischen Punktes und verhält sich wie ein stark korrelierter Halbleiter [89]. Unsere Resultate sind mit diesem Modell vereinbar und zeigen, dass ferromagnetische Korrelationen plausibel und wesentlich für das Verständnis der Gitterdynamik in FeSi sind.

Ein alternativer Ansatz zur Erklärung der beobachteten Linienverbreiterung basiert auf der Annahme lokaler magnetischer Momente, welches von Ioselevich und Capellmann für den nichtmagnetischen Grundzustand einiger Schwer-Fermion-Systeme vorgeschlagen wurde [83, 84]. In diesem Modell entsteht ein nichtmagnetischer Grundzustand durch eine Abschirmung magnetischer Momente durch Phononen. Dies kann für einen bestimmten Bereich der Kopplungskonstanten zwischen Phononen und Spins realisiert werden. In diesem Zustand formieren Spins Singulett-Cluster, wobei die Spins innerhalb jedes

Clusters durch einen Austausch von Phononen stark aneinander gekoppelt sind. Der Kopplungsmechanismus entspricht dabei einer ramanartigen Spin-Phonon-Kopplung. Bei dieser koppelt ein Spin an zwei Phononen. Für einen solchen Kopplungsmechanismus ist Spin-Bahn-Kopplung erforderlich.

Der Grundzustand ist durch eine kristallartige Ordnung von Spin-Phonon-Clustern charakterisiert. Bei zunehmender Temperatur entsteht ein gemischter Zustand aus freien Spins und Clustern mit paramagnetischem Verhalten [83, 84]. Der vorgeschlagene Kopplungsmechanismus führt zu keinen Änderungen des statischen atomaren Gitters. Auf Basis dieses Modells wurde ebenfalls die magnetische Suszeptibilität $\chi(T)$ für verschiedene Kopplungsparameter K berechnet [84]. Der Verlauf der berechneten Suszeptibilität stimmt mit der von FeSi zwar qualitativ überein, allerdings ist für eine quantitative Übereinstimmung eine Temperaturskalierung notwendig, die sich physikalisch nicht rechtfertigen lässt. Die Berechnung der Suszeptibilität in [84] erfolgte für ein eindimensionales System. Die Temperatur wird dabei in Einheiten einer charakteristischen Phononenfrequenz angegeben. Für eine Übereinstimmung mit der experimentell gemessenen Suszeptibilität muss eine Phononenfrequenz im Bereich von 1 eV verwendet werden, was im Vergleich zu typischen Phononenfrequenzen deutlich zu groß ist.

Auch werden in den genannten Publikationen [83, 84] keine spezifischen Aussagen zu den Details der Gitterdynamik in diesem Modell gemacht. Man könnte annehmen, dass sich Phononen in der kristallartigen Anordnung im Grundzustand ungehindert ausbreiten können. Bei höheren Temperaturen liegt ein ungeordneter Zustand vor, der eher einer Flüssigkeit aus Spin-Clustern und ungepaarten Momenten entspricht, die die Ausbreitung des Phonons behindern und damit seine Lebensdauer und spektrales Gewicht verringern könnten. Andererseits erwartet man zumindest für bestimmte Phononen, die für den Austausch zwischen den Spins eines Clusters verantwortlich sind, eher eine zusätzliche Renormierung bei Bildung dieser Cluster, d.h. hin zu tiefen Temperaturen. Ein solches Verhalten konnten wir allerdings nicht beobachten.

Grundlegend stellt sich die Frage, ob ein itineranter oder lokaler Ansatz für FeSi plausibler ist. Wesentlicher Unterschied zwischen beiden Modellen ist die mikroskopische Natur der magnetischen Wechselwirkung, d.h. itineranter Magnetismus und eine spin-polarisierte elektronische Bandstruktur im ersten Fall und lokaler Magnetismus mit direkter Spin-Phonon-Kopplung im zweiten Fall. Für die Interpretation von FeSi als ein itinerantes System spricht, dass andere Übergangsmetallsilizide, die magnetische Ordnung zeigen (MnSi, $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{Si}$, FeGe) allesamt itinerante Ferromagnete sind. Daher ist es fraglich, dass ausgerechnet FeSi ein lokales magnetisches Moment haben sollte. Für das itinerante Moment spricht weiterhin, dass sich die Linienverbreiterung durch Elektron-Phonon-Kopplung im Rahmen der DFT erklären lässt. Solche Effekte sind gut verstanden. Im Gegensatz dazu erfordert das Modell nach

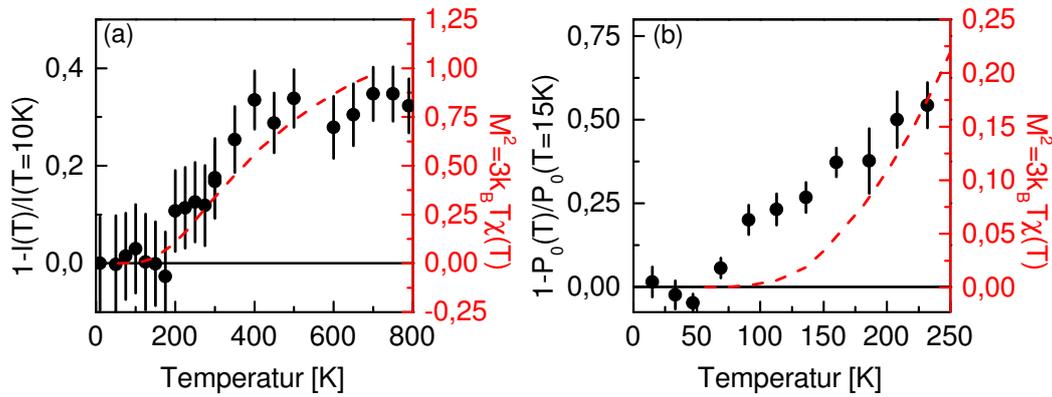


Abbildung 3.29: Vergleich der Phononenintensität ausgewählter Moden und der Polarisation P_0 der NRSE-Messungen bei $\tau_{\text{nse}} = 0$ ps mit dem temperaturabhängigen paramagnetischen magnetischen Moment. (a) Intensitätsverlust $1 - I(T)/I(T = 10\text{K})$ der Phononenmode R1 verglichen mit dem temperaturabhängigen magnetischen Moment $M^2 = 3k_B T \chi(T)$. (b) Temperaturabhängigkeit des Polarisationsverlustes $1 - P_0(T)/P_0(T = 15\text{K})$ aus den NRSE-Messungen verglichen mit dem temperaturabhängigen paramagnetischen magnetischen Moment.

Ioselevich und Capellmann einschränkende Annahmen: Zum einen ist die vorgeschlagene Spin-Phonon-Kopplung nur in Verbindung mit starker Spin-Bahn-Kopplung möglich. Zwar spielt die mit der Spin-Bahn-Kopplung verbundene Dzyaloshinsky-Moriya-Wechselwirkung für die magnetische Ordnung in den nah verwandten Systemen eine wesentliche Rolle, ist allerdings verglichen mit der ferromagnetischen Austauschwechselwirkung klein. Zum anderen prognostiziert dieses Modell eine komplexe Spin-Cluster-Struktur bei tiefen Temperaturen. Für eine solche Struktur gibt es allerdings bislang keine experimentellen Hinweise.

Neben der Linienbreite verschiedener Phononenmoden zeigen auch weitere Größen, die experimentell von uns bestimmt wurden, eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie das temperaturinduzierte magnetische Moment $M^2 = 3k_B T \chi(T)$. Der relative Intensitätsverlust $1 - I(T)/I(T = 10\text{K})$ der Mode R1 in Abbildung 3.29 (a) ist im Rahmen der Messgenauigkeit mit der Temperaturentwicklung des paramagnetischen Moments konsistent. Allerdings kann die DFT den beobachteten Effekt nicht erklären. Eine Änderung der Phononenstrukturfaktoren kann in allen Rechnungen für diese beiden Phononenmoden nicht gefunden werden. Weitere theoretische Arbeiten sind für eine Erklärung der Intensitätsabnahme erforderlich.

Eine weitere Größe, die einen ähnlichen Temperaturverlauf wie das magnetische Moment in FeSi zeigt, ist der relative Polarisationsverlust $1 - P_0(T)/P_0(T = 15\text{K})$ bei $\tau_{\text{nse}} = 0$ ps in den NRSE-Messungen. Allerdings ist die Übereinstimmung mit dem temperaturabhängigen paramagnetischen Moment bei weitem

nicht so gut wie für die intrinsischen Phononenlinienbreiten und den relativen Intensitätsverlust. Ein anderer Mechanismus für die starke Depolarisation kann daher nicht ausgeschlossen werden. Eine Möglichkeit, die Depolarisation zu erklären, ist die zunehmende Spin-Flip-Streuung auf Grund der Zunahme der paramagnetischen Streuung (siehe Abschnitt 3.2). Allerdings sollte die magnetische Streuung bei den großen Streuvektoren auf Grund der Q -Abhängigkeit des magnetischen Formfaktors keine Rolle spielen. Eine alternative Möglichkeit für die Depolarisation des Neutronenstrahls ist das Vorhandensein eines makroskopischen magnetischen Moments. Welcher Mechanismus für die Depolarisation verantwortlich ist, muss in zukünftigen Messungen genauer untersucht werden. Untersuchungen zum Spin-Zustand in FeSi, entweder mittels polarisierter Neutronen oder mit zirkularem magnetischen Röntgenschroismismus (XMCD, *X-ray magnetic dichroism*) könnten Aufschluss über den zu Grunde liegenden Effekt liefern.

Thermodynamische Eigenschaften von FeSi

Eine gängige Methode elektronische und magnetische Beiträge von phononischen Beiträgen zur spezifischen Wärme zu trennen ist die Verwendung des Gitterbeitrags eines Referenzsystems. Im Falle von FeSi wurde in der Vergangenheit CoSi dazu verwendet [49]:

$$C_{\text{mag}}^{\text{FeSi}} = C_p^{\text{FeSi}} - C_p^{\text{CoSi}}. \quad (3.17)$$

Durch das anomal weiche Phononenspektrum von FeSi bei steigenden Temperaturen werden die entsprechenden Phononen schon bei niedrigeren Temperaturen thermisch besetzt. Daraus folgt ein höherer Beitrag zur spezifischen Wärme bei gleicher Temperatur, als dies für ein härteres Phononenspektrum wie in CoSi der Fall ist.

Auf Basis der guten Beschreibung der Gitterdynamik von FeSi durch DFT-Rechnungen kann der Gitterbeitrag zur spezifischen Wärme berechnet werden. Dazu wurde wie folgt vorgegangen:

1. Berechnung der phononischen spezifischen Wärme durch Integration über die Phononenzustandsdichte. Dazu wurden die Rechnungen mit den experimentellen Gitterparametern bei $T = 10 \text{ K}, 100 \text{ K}, 200 \text{ K} \dots 600 \text{ K}$ verwendet. Für $T \leq 300 \text{ K}$ wurde dabei ein kleiner Verschmierungsparameter $\sigma = 0,05 \text{ eV}$ verwendet, für Temperaturen oberhalb 300 K der Verschmierungsparameter $\sigma = 0,2 \text{ eV}$.
2. Um die Auswirkung des bei zunehmender Temperatur weicheren Phononenspektrums auf den Gitterbeitrag zur spezifischen Wärme möglichst genau zu modellieren, wurde die spezifische Wärme aus den in 1 genannten

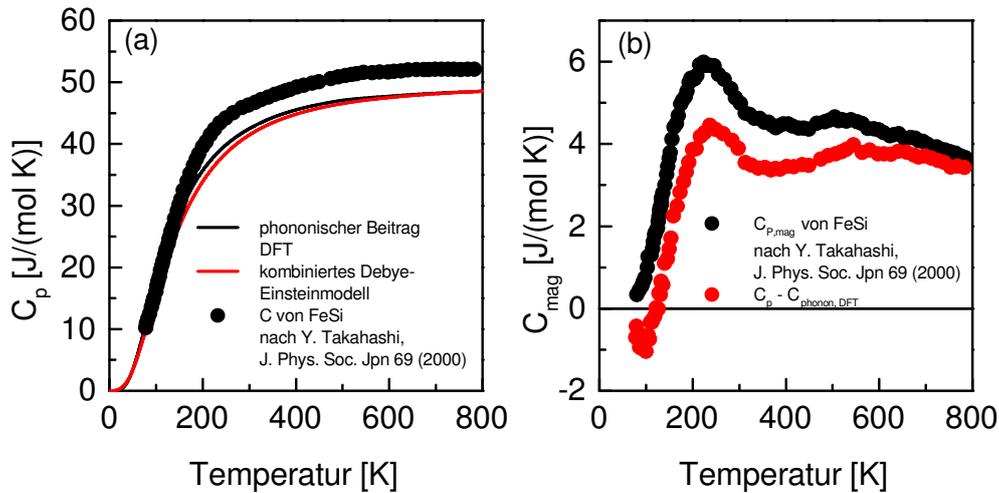


Abbildung 3.30: (a) Spezifische Wärme von FeSi. Die Datenpunkte entsprechen publizierten Daten von C_p [50]. Der phononische Beitrag wurde aus den Phononenzustandsdichten für verschiedene Temperaturen berechnet (siehe Text). Zum Vergleich zeigt die rote Linie den abgeschätzten phononischen Beitrag aus einem kombinierten Debye-Einstein Modell (vgl. [50]). (b) Vergleich des magnetischen Beitrags zur spezifischen Wärme unter Berücksichtigung der Phononenzustandsdichte aus den DFT-Rechnungen (rote Datenpunkte) mit den publizierten Daten [50].

einzelnen Ergebnissen zusammengesetzt. Um Unstetigkeiten zu vermeiden, wurden die Einzelergebnisse zwischen benachbarten Temperaturen, für die der jeweilige Gitterparameter verwendet wurde, entsprechend gewichtet.

Das Resultat dieser Rechnung ist als schwarze Linie in Abbildung 3.30 (a) zusammen mit experimentellen Daten (Datenpunkte) gezeigt. Bei den experimentellen Daten handelt es sich um Ergebnisse von Y. Takahashi [50]. Zusätzlich zeigt die rote Linie in Abbildung 3.30 (a) den Gitterbeitrag zur spezifischen Wärme, welcher aus einer gewichteten Mittelung aus Debye- und Einsteinmodell berechnet wurde [50]. Dies erfolgte durch den Ausdruck

$$C_l = (1 - p)C_D(T/\Theta_D) + pC_E(T/\Theta_E) \quad (3.18)$$

mit den Beiträgen C_D und C_E der beiden Modelle, der Debyetemperatur $\Theta_D = 460\text{K}$, der Einsteintemperatur $\Theta_E = 644\text{K}$ sowie dem relativen Gewicht beider Beiträge $p = 0,3$. Ein Vergleich der unterschiedlich berechneten Gitterbeiträge zeigt eine größere phononische spezifische Wärme bei $T \approx 200\text{K}$ für die DFT-Rechnung als für die Modellierung gemäß Gleichung 3.18.

Abbildung 3.30 (b) zeigt den unter Verwendung des DFT-Resultats bestimmten magnetischen Beitrag zur spezifischen Wärme (rote Datenpunkte). Dies

entspricht der Differenz der experimentellen Daten mit der schwarzen Kurve in Abbildung 3.30 (a). Zum Vergleich zeigen schwarze Datenpunkte das Resultat von Takahashi [50]. Auffälligstes Ergebnis ist ein deutlich kleinerer magnetischer Beitrag zur spezifischen Wärme im Vergleich zu den publizierten Daten. So ist das scharfe Maximum bei $T = 200\text{ K}$ um etwa 30% kleiner. Der qualitative Verlauf stimmt für beide Modelle aber weitestgehend überein. Weiterhin fällt in unseren Ergebnissen auf, dass die Differenz aus Experiment und DFT für $T \leq 100\text{ K}$ negativ wird. Das heißt, dass die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen in unseren Rechnungen leicht überschätzt wird. Bei Temperaturen um 100 K tragen Phononen mit einer Energie bis zu etwa $10\text{ meV} (\approx T/K_B)$ zur spezifischen Wärme bei. Eine Schlussfolgerung wäre also, dass die Rechnung die Dispersion der akustischen Zweigen in diesem Temperaturbereich zu weich vorhersagt, was sich aber nicht mit unseren Messungen deckt (siehe Abb. 3.18). Ob Abweichungen zwischen DFT und Experiment entlang anderer nicht hochsymmetrischer Richtungen im reziproken Raum verantwortlich sind, kann hier nicht beantwortet werden. Wir wollen aber anmerken, dass es sich bei der hier präsentierten Bestimmung des Gitterbeitrags zur spezifischen Wärme um eine reine Modellrechnung handelt. Es werden keine Parameter an die experimentellen Daten angepasst. In der hier dargestellten Betrachtung von FeSi ermöglicht diese Methode weiterhin, anomale Gittereffekte einfließen zu lassen.

3.3.5 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde eine detaillierte Untersuchung der Gitterdynamik in FeSi präsentiert. Die Phononendispersion wird bei tiefen Temperaturen gut durch DFT-Rechnungen beschrieben. Mit steigender Temperatur wurde eine deutliche Abnahme der Energien ausgewählter Phononenmoden beobachtet. Dies lässt sich auf das Schließen der elektronischen Bandlücke zurückführen und kann im Rahmen der quasiharmonischen Näherung beschrieben werden. Dies spricht gegen starke anharmonische Effekte bzw. thermische Unordnung, die in [71] als Ursache für das Verschwinden der Bandlücke verantwortlich gemacht werden. Unsere Ergebnisse weisen vielmehr auf eine kontinuierliche Füllung der Bandlücke mit Zuständen hin (im Gegensatz zu einer Verschiebung der Bandkanten), wie sie in DMFT-Rechnungen auf Basis von starken Elektron-Elektron-Korrelationen vorhergesagt wurden [67]. Zusätzlich wurde eine starke Verbreiterung ausgewählter Phononenmoden gefunden. Spin-polarisierte DFT-Rechnungen sagen eine starke Elektron-Phonon-Kopplung für FeSi voraus. Im Detail ist diese Rechnung in guter Übereinstimmung mit dem Experiment in Bezug darauf, welche Moden im magnetischen Zustand von FeSi Linienverbreiterungen zeigen sollten und welche nicht. Unsere Analyse der magnetischen Streuung zeigt, dass ferromagnetische Korrelationen in FeSi nicht ausgeschlossen werden können. Eine Erklärung der Phononenlinienbreiten im Bild eines

itineranten Ferromagneten, wie in den DFT-Rechnungen, scheint also ein plausibler Ansatz zu sein. Weiterführende Experimente, die den Spinzustand von FeSi untersuchen, beispielsweise XMCD-Messungen, können eventuell zusätzliche Hinweise auf vorhandene ferromagnetische Korrelationen liefern. Neben der Linienbreite wurden allerdings weitere temperaturinduzierte Effekte beobachtet, die im Rahmen dieses Modells nicht erklärt werden können. Weiterführende theoretische und experimentelle Untersuchungen sind für die Klärung dieser Effekte erforderlich.

Die vorliegenden experimentellen Ergebnisse in Verbindung mit unserer Analyse legen nahe, dass FeSi ein fast ferromagnetischer Halbleiter ist. Eine ferromagnetische Ordnung wird durch das Öffnen der Bandlücke in der elektronischen Struktur unterdrückt. Jedoch bewirken schon sehr kleine Änderungen in der Probenkomposition eine Stabilisierung eines magnetisch geordneten Grundzustands in guter Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen, dass FeSi in der Nähe eines ferromagnetischen kritischen Punktes liegt [87–90].

3.4 Spindynamik $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$, $x = 0 - 0,15$

3.4.1 Motivation

Der magnetische Grundzustand der Helimagneten $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ ($x \leq 0,15$) und $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{Si}$ ($0,05 \leq y \leq 0,9$) kann durch eine hierarchische Ordnung dreier wohl definierter Energieterme beschrieben werden [91–93]:

1. Der führende Energieterm ist durch die ferromagnetische Austauschwechselwirkung J gegeben und führt zu einer parallelen Ausrichtung der Spins auf kurzen Längenskalen. Dieser Energieterm ist durch

$$\mathcal{H}_{\text{FM}} = \sum_{i,j} J_{i,j} s_i \cdot s_j \quad (3.19)$$

mit der Austauschkonstanten $J_{i,j}$ zwischen der Spins i und j gegeben.

2. Die nächstkleinere Energieskala stellt die Dzyaloshinsky-Moriya-Wechselwirkung (DM)

$$\mathcal{H}_{\text{DM}} = \sum_{i,j} \mathbf{D}_{i,j} \cdot (s_i \times s_j) \quad (3.20)$$

dar. Der DM-Vektor $\mathbf{D}_{i,j}$ ist durch die Stärke der Spin-Bahn-Kopplung definiert [94–96]. Letztere resultiert aus dem Fehlen eines Inversionszentrums in der $B20$ -Struktur.

3. Den kleinsten Beitrag liefert das Kristallfeldpotential. Dieses führt zu einer Orientierung des magnetischen Helices entlang der $[1\ 1\ 1]$ -Richtung in MnSi bzw. entlang der $[0\ 0\ 1]$ -Richtung in $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{Si}$ für $y \leq 0,15$ (für $y > 0,15$ haben die Helices keine Vorzugsrichtung mehr) [93, 97, 98].

Der erste Term führt zu einer ferromagnetischen, parallelen Ausrichtung der Spins, der zweite Term zu einer Verdrehung benachbarter Spins gegeneinander. Daraus resultiert eine helikale Spinstruktur mit einer Periodenlänge der Helices $d \sim J/D$. Für MnSi führt dies zu einem magnetischen Phasenübergang bei $T_c = 29,5\text{K}$ mit einer helikalen Anordnung der magnetischen Momente und einem geordneten Moment von $0,4\mu_B$, welches im Vergleich zum freien paramagnetischen Moment von $2\mu_B$ deutlich reduziert ist [97, 99]. Das Verhältnis der Energieterme 3.19 und 3.20 führt zu einer Periodenlänge der helikalen Modulation von $d = 180\text{\AA}$ und das Kristallfeldpotential fixiert den helikalen Propagationsvektor \mathbf{k} entlang der $[1\ 1\ 1]$ -Richtungen. Diese Spinorientierung ist in Abbildung 3.31 (c) dargestellt. In der elastischen Neutronenstreuung beobachtet man scharfe Überstrukturreflexe entlang der kristallographischen $[1\ 1\ 1]$ -Richtungen mit einem Abstand zum Zonenzentrum von $q = 2\pi/d_k = 0,035\text{\AA}^{-1}$, der der Helixlänge $d = 180\text{\AA}$ entspricht (Abb. 3.31 (b)). Die spezifische Wärme von MnSi zeigt, ausgehend von tiefen Temperaturen, eine scharfe Anomalie bei T_c gefolgt von einem breiten Maximum oberhalb von T_c [100].

Unter Anwendung externen Drucks wird die magnetische Ordnung unterdrückt, was in einem quantenkritischen Punkt bei $p_c = 14,6\text{kbar}$ resultiert [41]. Für $p > p_c$ wurde unterhalb einer Temperatur T_0 sogenannte „partielle magnetische Ordnung“ gefunden. Hier verlieren die magnetischen Helices ihre Ausrichtung entlang der $[1\ 1\ 1]$ -Richtung, behalten aber eine eindeutig definierte charakteristische Helixlänge von $d = 180\text{\AA}$ [43]. Die beobachtete Intensitätsverteilung ist schematisch in Abbildung 3.31 (b) dargestellt. Die maximale Intensität wird nun entlang der $[1\ 1\ 0]$ -Richtung beobachtet, allerdings mit einer breiten Verteilung um diese Vorzugsrichtung herum. Zusätzlich zur partiellen magnetischen Ordnung wird für $p > p_c$ ein ausgedehnter Bereich Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhaltens beobachtet [41, 103].

Zusätzliche interessante Eigenschaften von MnSi zeigen sich in externen Magnetfeldern B . Für Temperaturen kurz unterhalb von T_c wird in einem Feldbereich $0,1\text{T} \leq B \leq 0,2\text{T}$ eine weitere Phase beobachtet, welche als „A-Phase“ bezeichnet wird [104]. In diesem Bereich des Phasendiagramms wurde ein neuartiger magnetischer Zustand, ein sogenanntes Skymiongitter, entdeckt [44]. Neutronenstreuexperimente zeigen eine Intensitätsverteilung magnetischer Überstrukturreflexe mit sechszähliger Symmetrie, welche senkrecht zum externen Feld existiert und unabhängig von der Kristallorientierung ist [44].

Neben dem ungewöhnlichen Verhalten, welches in MnSi unter externem Druck und in einem externen Magnetfeld beobachtet wurde, zeigen auch die

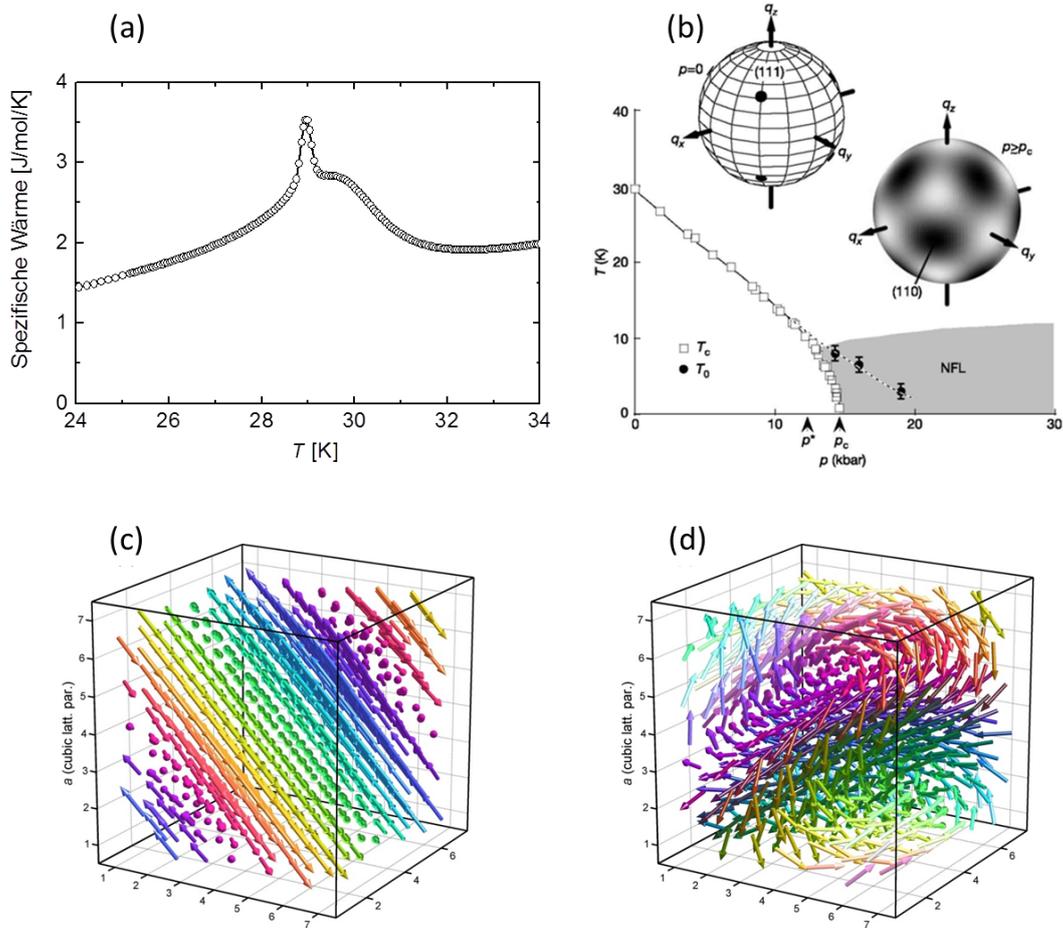


Abbildung 3.31: Spezifische Wärme und partielle magnetische Ordnung in MnSi. (a) Spezifische Wärme von MnSi nach [100]. (b) Phasendiagramm von MnSi unter Anwendung externen Drucks zusammen mit einer qualitativen Darstellung der gestreuten Intensität bei $p = 0$ kbar (links) und $p \geq p_c$ (rechts) (nach [43]). Die magnetische Ordnung verschwindet bei $p_c = 14,6$ kbar. Oberhalb von p_c existiert ein ausgedehnter Bereich, in dem Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten beobachtet wird. In diesem Bereich markiert T_0 die Temperatur unterhalb derer „partielle magnetische Ordnung“ gefunden wurde [43]. (c) Spin-Cluster-Rechnungen für den geordneten Zustand bei Umgebungsdruck. Die Pfeile repräsentieren individuelle Spins, deren Farbkodierung der Spinorientierung entspricht (nach [101, 102]). (d) „Triple-Helix-Struktur“ für $T > T_c$ bei Umgebungsdruck als Resultat von Spin-Cluster-Rechnungen (nach [101, 102]).

magnetischen Fluktuationen bei Normaldruck interessante Eigenschaften. So zeigen Messungen der spezifischen Wärme eine breite Schulter bei $T^* \approx T_c + 1$ K [105, 106]. Neutronenstreuexperimente bei Normaldruck zeigen, im Unterschied zur partiellen magnetischen Ordnung für $p \geq p_c$, für $T > T_c$ eine isotrope

Intensitätsverteilung der magnetischen Fluktuationen auf einer Kugel im reziproken Raum, deren Radius der Periodenlänge der helikalen Modulation entspricht [92].

Diese experimentellen Befunde wurden in den letzten Jahren mehrfach diskutiert und im Rahmen verschiedener Modelle interpretiert:

- Die Resultate der spezifischen Wärme führten zu der Vorhersage einer „skyrmionartigen Spinflüssigkeit“ als generellen Vorläufereffekt zur magnetischen Ordnung in DM-Helimagneten [107]. Bei dieser Spinflüssigkeit handelt es sich um eine amorphe Anordnung von Skyrmionen, also einem magnetischen Analogon zur „Blue Phase“ in Flüssigkristallen. Diese Interpretation wurde von C. Pappas et al. aufgegriffen, um die vollständig erhaltene Chiralität in einem Temperaturbereich $T^* = T_c + 1$ K der magnetischen Fluktuationen zu erklären [108, 109].
- Einen ähnlichen Ansatz verfolgten A. Hamann et al. Auf Basis von Spin-Cluster-Rechnungen, basierend auf numerischen Simulationen der Gleichungen 3.19 und 3.20, konnte die in der Neutronenstreuung ringförmig verteilte Intensität durch eine komplexe Spinstruktur erklärt werden [101, 102] (siehe Abb. 3.31 (c)). Diese Spin-Struktur wird als magnetisches Analogon zur „Blue-Phase“ in Flüssigkristallen interpretiert. Signaturen dieser Spinstruktur konnten in der Neutronenstreuung bis $T \approx 100$ K, also etwa $3T_c$ verfolgt werden.
- Einen alternativen Ansatz verfolgen M. Janoschek et al. Statt einer Erklärung der Spindynamik oberhalb von T_c durch eine komplexe Spinstruktur, werden die Spinfluktuationen und die Natur des Phasenübergangs im Rahmen der Theorie eines fluktuationsinduzierten Phasenübergangs erster Ordnung nach Brazovskii beschrieben [110–112]. Nach diesem Modell verhindern stark wechselwirkende Fluktuationen eine Divergenz der Korrelationslänge bei T_c und führen zu einem Phasenübergang erster Ordnung. Eine quantenkritische Version dieser Theorie wurde von J. Schmalian und M. Turlakov eingeführt [113].

Das Ziel nachfolgender Experimente war die Identifikation der postulierten Vorläuferphase in MnSi bei $T = T_c + 1$ K in Messungen der magnetischen Fluktuationen auf einem Dreiachsenspektrometer. Messungen von C. Pappas an MnSi deuten darauf hin, dass dieser ausgezeichnete Temperaturbereich auch unter externem Druck vorhanden ist ⁵. Unsere Messungen als Funktion der Dotierung x in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ werden zeigen, ob dieses Phänomen auch in diesem Teil des Phasendiagramms auftritt.

⁵Es handelt sich dabei um nicht publizierte Daten.

Substitution von x Mn-Atomen mit Fe in MnSi führt ebenfalls zu einer helimagnetischen Ordnung bis zu einer kritischen Dotierung $x_c \approx 0,15$. Eine umfangreiche Studie der magnetischen und thermodynamischen Eigenschaften von dotiertem MnSi kann in der Literatur gefunden werden [114]. Die Übergangstemperatur sowie die Periodenlänge der helikalen Modulation nehmen dabei auf Grund der Verdünnung der magnetischen Momente kontinuierlich ab [115, 116]. Bei der kritischen Dotierung x_c wird ein Quantenphasenübergang beobachtet [114]. Widerstandsmessungen in diesem kritischen Dotierungsbereich zeigen ein Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten und geben einen Hinweis auf einen quantenkritischen Punkt [117]. Zusätzlich führt die mit der Dotierung einhergehende strukturelle Unordnung zu einer Verschmierung der Kristallfeldanisotropie. Die magnetischen Helices verlieren ihre Vorzugsrichtung entlang der $[1\ 1\ 1]$ -Richtung. Die gestreute magnetische Intensität ist mit zunehmender Eisendotierung auch für $T < T_c$ auf einer Kugel im reziproken Raum verteilt [115].

3.4.2 Experimentelle Ergebnisse

Spindynamik in MnSi

Die Untersuchung der Spindynamik von MnSi erfolgte am kalten Dreiachsen-spektrometer IN14 am Institut Laue Langevin in Grenoble. Es stand ein Einkristall mit auflösungsbegrenzter Mosaizität von $0,3^\circ$ und einem Volumen von 1 cm^3 , welcher bereits vorher mittels Neutronenstreuung untersucht wurde (siehe [101, 102]), zur Verfügung ⁶. Eine detaillierte Untersuchung des Magnetismus in MnSi erfordert eine sehr gute experimentelle Auflösung, um Streuintensitäten bei $q \approx 0,017$ reziproken Gittereinheiten eindeutig vom Untergrund des nuklearen Braggreflexes bei $q = 0$ trennen zu können. Daher wurde die Messung bei einer festen Endenergie von $E_f = 3\text{ meV}$, entsprechend $k_f = 1,2\text{ \AA}^{-1}$, durchgeführt. Zusätzlich wurde jeweils eine Kollimation von $20'$ vor der Probe, zwischen Probe und Analysator und zwischen Analysator und Detektor verwendet. Die Auflösung im dreidimensionalen Raum der $[1\ 1\ 0] - [0\ 0\ 1]$ -Streuebene und der Energie wurde durch Messung der Intensität des $(1\ 1\ 0)$ -Braggreflexes in den Ausläufern des Auflösungsellipsoids bestimmt. An die resultierenden Datenpunkte wurde eine dreidimensionale Gaußfunktion angepasst. Es wurde eine Energieauflösung von $40\text{ }\mu\text{eV}$ sowie eine \mathbf{q} -Auflösung von $0,005$ reziproken Gittereinheiten (entsprechend $0,008\text{ \AA}^{-1}$) entlang der $[1\ 1\ 0]$ -Richtung und $0,008$ reziproken Gittereinheiten entlang der $[0\ 0\ 1]$ -Richtung erreicht. Diese Werte für die Auflösung sind konsistent mit der Energiebreite, die an der inkohärenten Streuung von Vanadium gemessen wurde, bzw. mit der \mathbf{q} -Breite des

⁶Dieser wurde von Thomas Wolf am Institut für Festkörperphysik des Karlsruher Instituts für Technologie hergestellt.

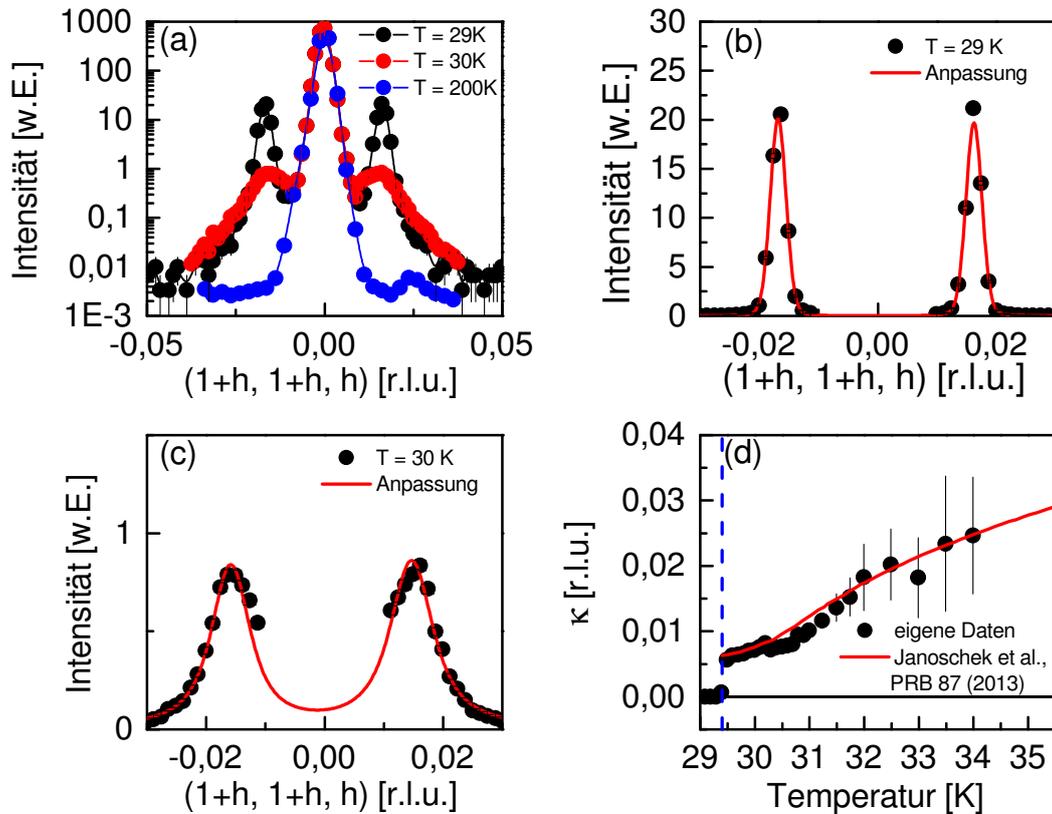


Abbildung 3.32: Ergebnisse der elastischen Messungen in MnSi. (a) Elastische Messung entlang der $[1\ 1\ 1]$ -Richtung durch den nuklearen $(1\ 1\ 0)$ Braggreflex für $T < T_c$ (schwarze Datenpunkte) und $T > T_c$ (rote Datenpunkte). Linien dienen der optischen Führung. Die Position der magnetischen Überstrukturreflexe entspricht der Länge der helikalen Modulation. Die in blau dargestellten Hochtemperaturdaten wurden als experimenteller Untergrund verwendet. (b) Resultat der Anpassung von Gleichung 3.21 an die experimentellen Daten bei $T = 29\text{K}$ nach Abzug des experimentellen Untergrunds. (c) Resultat der Anpassung von Gleichung 3.21 an die experimentellen Daten bei $T = 30\text{K}$ nach Abzug des experimentellen Untergrunds. (d) Temperaturverlauf der inversen Korrelationslänge $\kappa = 1/\xi$. Die gestrichelte blaue Linie entspricht der Übergangstemperatur $T_c = 29,4\text{K}$. Die rote Linie zeigt die in [112] bestimmte inverse Korrelationslänge. Diese wurde für eine bessere Übereinstimmung mit unseren Daten vertikal nach oben verschoben (siehe Text)

nuklearen Braggreflexes. Im gesamten Experiment wurde die Streuebene durch die beiden reziproken Gittervektoren $(1\ 1\ 0)$ und $(0\ 0\ 1)$ aufgespannt.

Die Ergebnisse der elastischen Messungen sind in Abbildung 3.32 zusammengefasst. Die Messungen konzentrierten sich auf einen engen Temperaturbereich um die erwartete Übergangstemperatur von $T_c \approx 30\text{K}$. Im Bereich $29\text{K} \leq T \leq 31\text{K}$ wurde daher in einem Abstand $0,1\text{K}$ gemessen. Zusätzliche

Messungen erfolgten bei 10 und 20 K sowie oberhalb von 31 K in größeren Temperaturabständen. Abbildung 3.32 (a) zeigt exemplarisch die gemessenen Intensitätsprofile entlang der $[1\ 1\ 1]$ -Richtung durch den nuklearen $(1\ 1\ 0)$ Braggreflex für drei verschiedene Temperaturen, $T = 29\text{ K}$, $T = 30\text{ K}$ und $T = 200\text{ K}$. Die magnetischen Überstruktureflektive sind als Satelliten links und rechts des nuklearen Braggreflexes zu erkennen. Von $T = 29\text{ K}$ zu $T = 30\text{ K}$ wird eine Abnahme der Amplitude des magnetischen Überstruktureflektives um etwa eine Größenordnung sowie eine Verbreiterung der Überstruktureflektive beobachtet. Bei $T = 200\text{ K}$ kann keine magnetische Streuung mehr beobachtet werden. Diese Daten werden im Folgenden als experimenteller Untergrund angenommen.

Für eine exakte Bestimmung des Linienprofils wurde der experimentelle Untergrund abgezogen. An die Daten wurde anschließend eine Funktion, die durch eine Faltung einer Lorentzfunktion $L(q, \kappa)$ mit der gaußförmigen experimentellen Auflösungsfunktion $G(q - q_0, q_{\text{res}})$ gegeben ist, angepasst:

$$I(q_0) = \int dq G(q - q_0, q_{\text{res}}) \cdot L(q, \kappa). \quad (3.21)$$

Dabei entspricht q_{res} der experimentellen Auflösung. Das Resultat dieser Anpassung ist exemplarisch für die Daten bei $T = 29\text{ K}$ und $T = 30\text{ K}$ in Abbildung 3.32 (b) bzw. (c) gezeigt. Für das Intensitätsprofil bei 29 K ist die inverse Korrelationslänge κ im Rahmen des Fehlerbalkens null. Ein gaußförmiges Intensitätsprofil mit einer Linienbreite entsprechend der experimentellen Auflösung beschreibt die Daten in diesem Temperaturbereich sehr gut, d.h. es wird langreichweitige magnetische Ordnung beobachtet. Für die Daten bei 30 K kommt ein signifikanter Lorentzanteil zum Intensitätsprofil hinzu. Die Überstruktureflektive sind hier nicht durch die experimentelle Auflösung begrenzt. Bei kleinen h lässt sich die magnetische Streuung nicht von der nuklearen Streuung des Braggreflexes trennen. Daher sind in Abbildung 3.32 (c) und (d) in diesem Bereich keine Daten gezeigt.

Abbildung 3.32 (d) zeigt die ermittelten inversen Korrelationslängen als Funktion der Temperatur. Deutlich zu erkennen ist ein Sprung bei $T = 29,4\text{ K}$ von $\kappa \approx 0$ auf $\kappa = 0,006$ reziproken Gittereinheiten, was einer Korrelationslänge $\xi = 75\text{ \AA}$ entspräche. Aus der Temperatur dieses Sprungs lässt sich die Übergangstemperatur T_c bestimmen. Zusätzlich zu den eigenen Daten zeigt Abbildung 3.32 (d) den Temperaturverlauf der inversen Korrelationslänge nach M. Janoschek, basierend auf dem theoretischen Modell eines fluktuationsinduzierten Phasenübergangs erster Ordnung nach einer Theorie von S.A. Brazovskii [110–112]. Bis zu einer Temperatur $T_{\text{MF}} \approx 31\text{ K}$ folgt die Korrelationslänge einem *Mean-Field*-Verhalten. Im Temperaturbereich $T_c \leq T \leq T_{\text{MF}}$ verhindern stark wechselwirkende Fluktuationen eine Divergenz der Korrelationslänge resultierend in einem endlichen Wert von $\xi \approx 180\text{ \AA}$ bei T_c . Dieser Wert ist deutlich

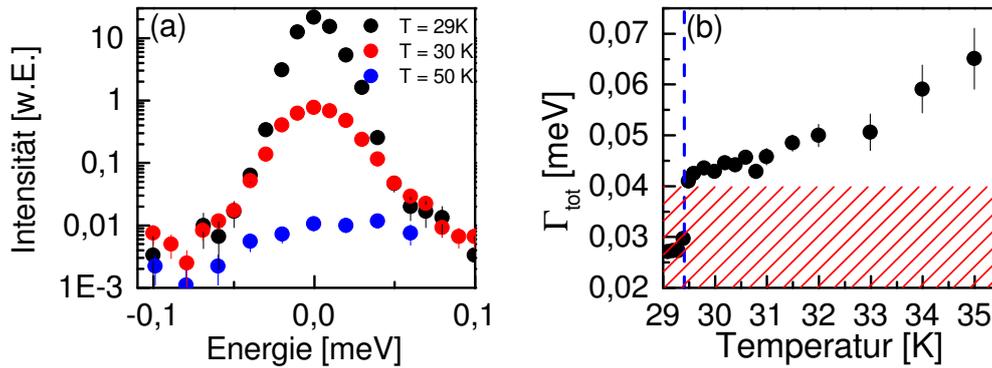


Abbildung 3.33: Ergebnisse der inelastischen Messungen an MnSi an der Position des magnetischen Überstruktureflexes. (a) Ergebnisse der inelastischen Messungen an der Position der magnetischen Überstruktureflexe bei $\mathbf{Q} = (0,983\ 0,983\ -0,017)$ für unterschiedliche Temperaturen. Die Daten bei $T = 50$ K wurden als experimenteller Untergrund verwendet. (b) Experimentelle Linienbreite Γ_{tot} als Funktion der Temperatur. Die blau gestrichelte Linie zeigt $T_c = 29,4$ K. Die rot schraffierte Fläche entspricht der experimentellen Energieauflösung, gemessen an einer Vanadiumstandardprobe.

größer als der oben genannte, von uns bestimmte, Wert für die Korrelationslänge bei T_c . Ursächlich für diesen Unterschied sind vermutlich Auflösungseffekte in unserem Experiment, die in einer zu großen Linienbreite entsprechend der inversen Korrelationslänge κ resultieren. Bei $T > T_c$ ist die magnetische Intensität in der Streuebene isotrop auf einer Kugel im reziproken Raum verteilt. Dies führt dazu, dass bei Messungen an einem Dreiachsenspektrometer der Auflösungselipsoid durch diese Kugel verschoben wird, wodurch zusätzliche magnetische Intensität auch abseits der nominellen $[1\ 1\ 1]$ -Richtung aufgesammelt werden kann. Aus diesem Grund wurden die inversen Korrelationslängen κ von Janoschek et al. um diese Differenz, d.h. um $\Delta\kappa = 0,004$ reziproke Gittereinheiten, nach oben verschoben, um zumindest eine qualitative Übereinstimmung mit unseren Daten zu erhalten. Der Sprung in der Korrelationslänge ist in Wirklichkeit somit deutlich kleiner als der von uns beobachtete, aber dennoch vorhanden. Um die etwas größere Übergangstemperatur aus unseren Messungen im Vergleich mit den publizierten Werten zu berücksichtigen, wurde der publizierte Verlauf zu leicht höheren Temperaturen, d.h. $\Delta T = 0,4$ K, verschoben. Werden diese Verschiebungen berücksichtigt, wird die von uns beobachtete Temperaturabhängigkeit der inversen Korrelationslänge durch das Brazovskii-Modell qualitativ gut beschrieben. Dies erlaubt eine Analyse der Korrelationslängen in den im Folgenden untersuchten dotierten Systemen.

Abbildung 3.33 (a) zeigt exemplarisch Ergebnisse der inelastischen Messungen an der Position des magnetischen Braggreflexes, d.h. bei $\mathbf{Q} = (0,983\ 0,983\ -$

0,017), für $T = 29\text{K}$, $T = 30\text{K}$ und $T = 50\text{K}$. Für $T \geq 50\text{K}$ konnten im Rahmen der Statistik keine temperaturinduzierten Veränderungen der Streuintensitäten beobachtet werden. Grund dafür ist die relativ geringe Streuintensität in dieser hochauflösenden Messung. In einer Konfiguration mit einer schlechteren Auflösung und einer damit verbundenen Steigerung der Zählrate am Detektor, konnte in früheren Experimenten der Verlauf der magnetischen Streuung in MnSi bis $T \approx 100\text{K}$ verfolgt werden [101, 102].

Für die Analyse der experimentellen Daten wurde zunächst der experimentelle Untergrund abgezogen, allerdings wurden die Daten für $T = 50\text{K}$ verwendet. An die resultierenden Spektren wurde ein gaußförmiges Intensitätsprofil angepasst. Die resultierenden Halbwertsbreiten Γ_{tot} dieser Analyse sind in Abbildung 3.33 (b) als Funktion der Temperatur gezeigt. Deutlich zu erkennen ist ein Sprung in der Linienbreite $T = 29,4\text{K}$, wodurch sich aus den inelastischen Messungen ebenfalls T_c zuverlässig bestimmen lässt. Unterhalb von T_c sind die bestimmten Linienbreite kleiner als die experimentelle Auflösung. Allerdings führen für $T < T_c$ die auflösungsbegrenzten magnetischen Überstruktureflektre, welche entlang der $[1\ 1\ 1]$ -Richtung orientiert sind, zu einer verbesserten Energieauflösung. Oberhalb von T_c ist die magnetische Streuung auf einer Kugel im reziproken Raum verteilt, wodurch sich die experimentelle Energieauflösung leicht verschlechtert.

Über den Zusammenhang

$$\Gamma_{\text{tot}}^2 = \Gamma_{\text{int}}^2 + \Gamma_{\text{res}}^2 \quad (3.22)$$

lässt sich aus den beobachteten totalen Linienbreiten Γ_{tot} aus Abbildung 3.33 bei bekannter Energieauflösung Γ_{res} die intrinsische Linienbreite Γ_{int} abschätzen. Abbildung 3.34 zeigt die so ermittelten intrinsischen Linienbreiten für MnSi zusammen mit den Daten von A. Hamann et al. [101, 102]. An unsere Resultate wurde eine Gerade angepasst. Die Resultate der früheren Arbeit folgen im Rahmen des statistischen Fehlers dem ermittelten linearen Temperaturverlauf. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von A. Hamann extrapolieren die Linienbreiten für $T \rightarrow T_c$ nicht auf null. Vielmehr wird für $T \rightarrow T_c$ eine endliche Linienbreite beobachtet. Dieses Ergebnis ist qualitativ konsistent mit einer endlichen Lebensdauer der Fluktuationen, die mit besserer Auflösung in NSE-Experimenten in MnSi beobachtet wurde [109].

Spindynamik in $\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Si}$

Die experimentelle Untersuchung der Spindynamik in $\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Si}$ erfolgte ebenfalls am kalten Dreiachsenspektrometer IN14 am Institut Laue-Langevin. Für diese Messung wurde die gleiche Konfiguration wie für undotiertes MnSi verwendet. Bei der Probe handelte es sich um einen Einkristall mit einem

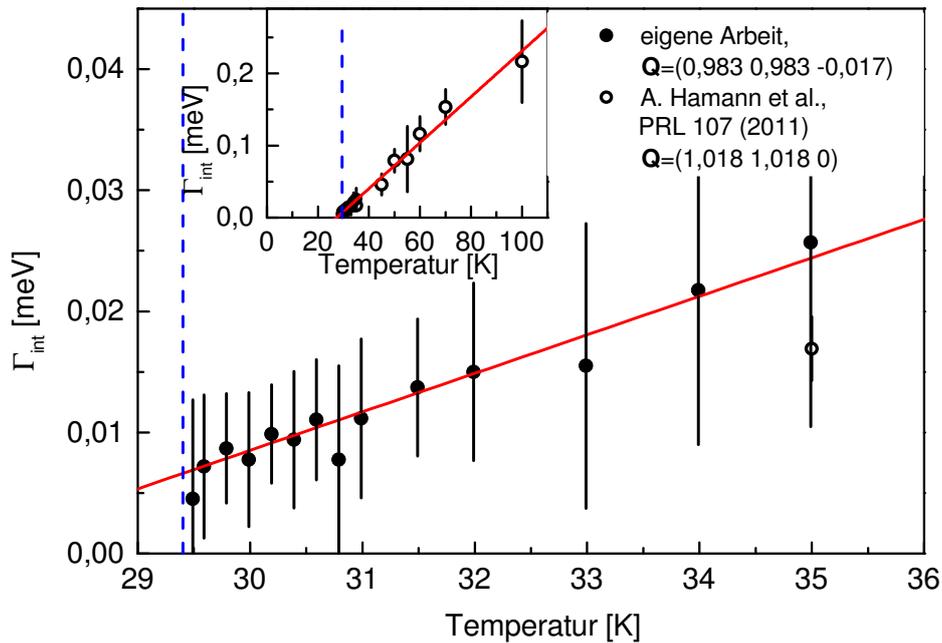


Abbildung 3.34: Intrinsische Linienbreiten Γ_{int} in MnSi als Funktion der Temperatur. Gezeigt sind die Resultate dieser Arbeit (schwarze Datenpunkte) zusammen mit Ergebnissen einer früheren Arbeit (offene Symbole) [101, 102]. Die rote Linie ist das Resultat einer Geradenanpassung an unsere experimentellen Daten. Die eingefügte Abbildung zeigt den Verlauf der intrinsischen Linienbreiten über den gesamten Temperaturbereich. Die blau gestrichelte Linie entspricht $T_c = 29,4\text{K}$

Volumen von etwa 1 cm^3 und einer Mosaizität von etwa $0,5^\circ$ ⁷. Die Auflösung im dreidimensionalen Raum der $[1\ 1\ 0] - [0\ 0\ 1]$ -Streuebene und der Energie wurde analog zum Vorgehen in undotiertem MnSi bestimmt. Die \mathbf{q} -Auflösung entlang der $[1\ 1\ 0]$ -Richtung betrug $0,005$ reziproke Gittereinheiten, entlang der $[0\ 0\ 1]$ -Richtung $0,01$ reziproke Gittereinheiten. Die Energieauflösung lag wie bei MnSi bei $40\mu\text{eV}$.

Analog zu den Ergebnissen für MnSi sind in Abbildung 3.35 die wesentlichen Ergebnisse für diese Probe zusammengefasst. Die elastischen Messungen in Abbildung 3.35 (a) zeigen magnetische Überstrukturreflexe, die im Vergleich zu undotiertem MnSi bei größeren reduzierten Wellenvektoren q liegen. Dies entspricht einer Verkürzung der Periodenlänge der helikalen Modulation auf einen Wert von $d = 90\text{ \AA}$, was mit publizierten Daten gut übereinstimmt [115]. Die Analyse der Daten erfolgt analog zum Vorgehen bei undotiertem MnSi.

Aus diesen Messungen lassen sich analog zu MnSi mittels Gleichung 3.21 die inversen Korrelationslängen κ bestimmen. Als Untergrund wurden die Daten bei

⁷Dieser wurde von Thomas Wolf am Institut für Festkörperphysik des Karlsruher Instituts für Technologie hergestellt.

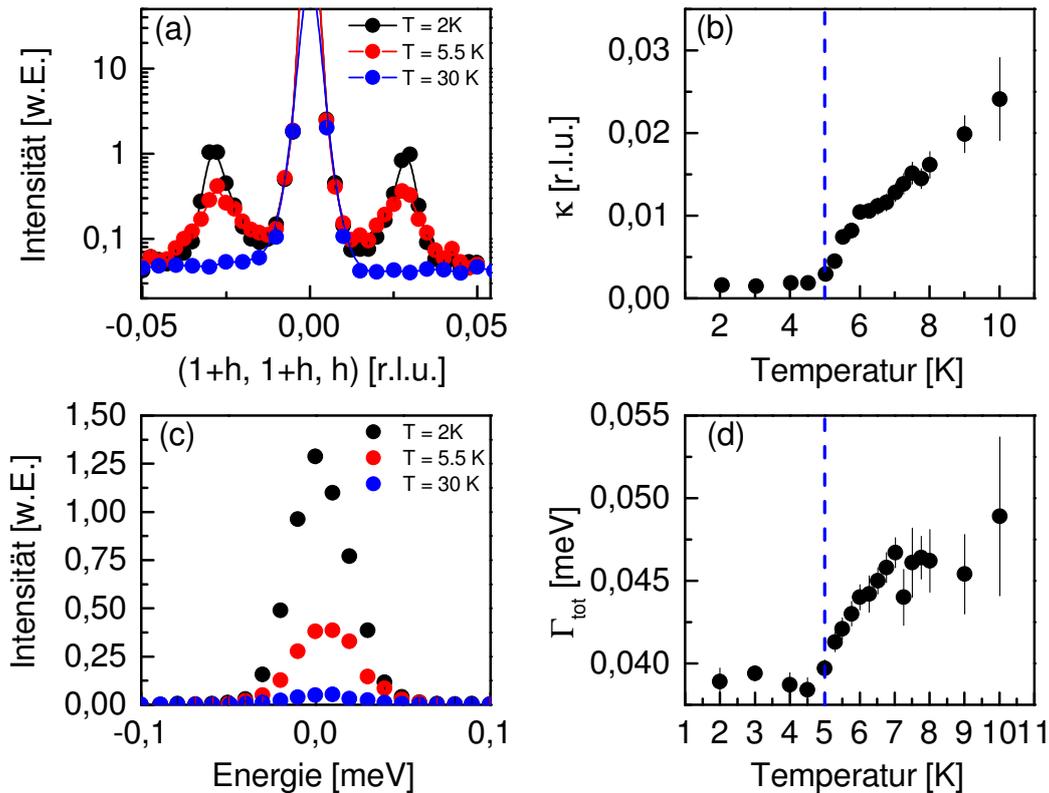


Abbildung 3.35: (a) Elastische Messung entlang der $[1\ 1\ 1]$ -Richtung durch den nuklearen $(1\ 1\ 0)$ Reflex für $T < T_c$ (schwarze Datenpunkte) und $T > T_c$ (rote Datenpunkte). Linien dienen der optischen Führung. Die Position der Satelliten entspricht der Periodenlänge der helikalen Modulation. Die in blau dargestellten Hochtemperaturdaten entsprechen dem experimentellen Untergrund. (b) Temperaturverlauf der inversen Korrelationslänge κ der magnetischen Überstrukturreflexe. Die Position der gestrichelten blauen Linie entspricht $T_c = 5\text{ K}$. (c) Ergebnisse der inelastischen Messungen an der Position der magnetischen Satelliten bei $\mathbf{Q} = (0,9715\ 0,9715\ -0,0285)$ für unterschiedliche Temperaturen. Die Daten bei $T = 30\text{ K}$ dienen als Referenz für den experimentellen Untergrund. (d) Linienbreite Γ_{tot} als Funktion der Temperatur. Die blau gestrichelte Linie zeigt $T_c = 5\text{ K}$.

$T = 30\text{ K}$ von den Daten bei tieferen Temperaturen abgezogen. Abbildung 3.35 (b) zeigt den Temperaturverlauf der so bestimmten inversen Korrelationslänge. Im Gegensatz zu den Daten in MnSi für $T < T_c$ zeigen auch die Intensitätsprofile bei $T = 2\text{ K}$ einen kleinen Lorentzanteil, entsprechend einer endlichen Korrelationslänge unterhalb von T_c . Allerdings kann in diesem Temperaturbereich keine Temperaturabhängigkeit festgestellt werden. Mögliche Ursache für diesen Lorentzanteil bei tiefen Temperaturen sind vermutlich erneut Auflösungseffekte, da die magnetische Intensität über den gesamten Temperaturbereich auf einer Kugel im reziproken Raum verteilt ist. Dadurch wird wahrscheinlich zusätzliche

Intensität in den Ausläufern des Auflösungsellipsoids gemessen. Erst oberhalb von $T = 5\text{ K}$ kann ein Anstieg von κ beobachtet werden. Dies erlaubt eine Bestimmung von T_c zu $T_c = 5\text{ K}$, in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten [115].

Abbildung 3.35 (c) zeigt exemplarisch inelastische Messungen für drei unterschiedliche Temperaturen. Für $T = 2\text{ K}$ entspricht die Linienbreite der experimentellen Auflösung. Oberhalb von $T = 5\text{ K}$ beobachtet man eine ansteigende Halbwertsbreite. Zwischen $T = 25\text{ K}$ und $T = 30\text{ K}$ konnte keine Temperaturabhängigkeit mehr gemessen werden, so dass die Daten bei 30 K für die folgende Analyse als experimenteller Untergrund verwendet wurden. Über den gesamten Temperaturbereich werden die experimentellen Daten sehr gut durch ein Gaußprofil beschrieben. Aus dessen Anpassung an die experimentellen Daten können die Linienbreiten Γ_{tot} bestimmt werden. Der Temperaturverlauf der Halbwertsbreiten Γ_{tot} ist in Abbildung 3.35 (d) gezeigt. Auch hier kann für $T \geq T_c$ ein Anstieg beobachtet werden. Im Gegensatz zu undotiertem MnSi kann sowohl im Temperaturverlauf der inversen Korrelationslängen κ als auch in den Energiebreiten Γ kein Sprung bei $T = T_c$ beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass sowohl die Korrelationslänge $\xi = 1/\kappa$ als auch die Lebensdauer der Fluktuationen für $T \rightarrow T_c$ divergieren.

Neben einer Verkürzung der Länge der magnetischen Helices ändert sich auch die Verteilung der magnetischen Intensität im reziproken Raum. In MnSi werden für $T < T_c$ scharfe magnetische Überstrukturreflexe entlang der acht äquivalenten kristallografischen $[1\ 1\ 1]$ -Richtungen beobachtet, was einer Orientierung der Propagationsvektoren der Helices in diese Richtung auf Grund der Kristallfeldanisotropie entspricht. Für die hier untersuchte Probe zeigt sich eine andere Verteilung der magnetischen Intensität im reziproken Raum. Dazu zeigt Abbildung 3.36 die gemessene Intensität an drei unterschiedlichen Positionen im reziproken Raum, die auf einem Kreis mit Radius $|\mathbf{q}| = 2\pi/d$ (d entspricht der Periodenlänge der helikalen Modulation) liegen, als Funktion der Temperatur. Oberhalb von $T_c = 5\text{ K}$ folgt die Intensität für die drei unterschiedlichen Streuvektoren demselben Verlauf. Dies ist vollkommen analog zu dem Verhalten, welches in MnSi oberhalb von T_c beobachtet wird [92, 101, 102]. Das Verhalten oberhalb von T_c wird durch die Dotierung nicht wesentlich beeinflusst. Allerdings ändert sich die magnetische Struktur unterhalb von T_c im Vergleich zu MnSi. Im hier betrachteten System wird zwar die maximale Intensität entlang der $[1\ 1\ 1]$ -Richtung gefunden, allerdings steigt die die Intensität an anderen Positionen auf dem Ring $|\mathbf{q}| = 2\pi/d$ ebenfalls weiter an. Die magnetische Streuung ist weiterhin auf einem Ring, jedoch mit Maxima entlang der $[1\ 1\ 1]$ -Richtung, verteilt. Ursache ist die mit der Dotierung einhergehende strukturelle Unordnung und eine damit verbundene Verschmierung der kubischen Kristallfeldanisotropie [116, 118].

Aus den in Abbildung 3.35 (b) gezeigten Daten lässt sich die Korrelationslän-

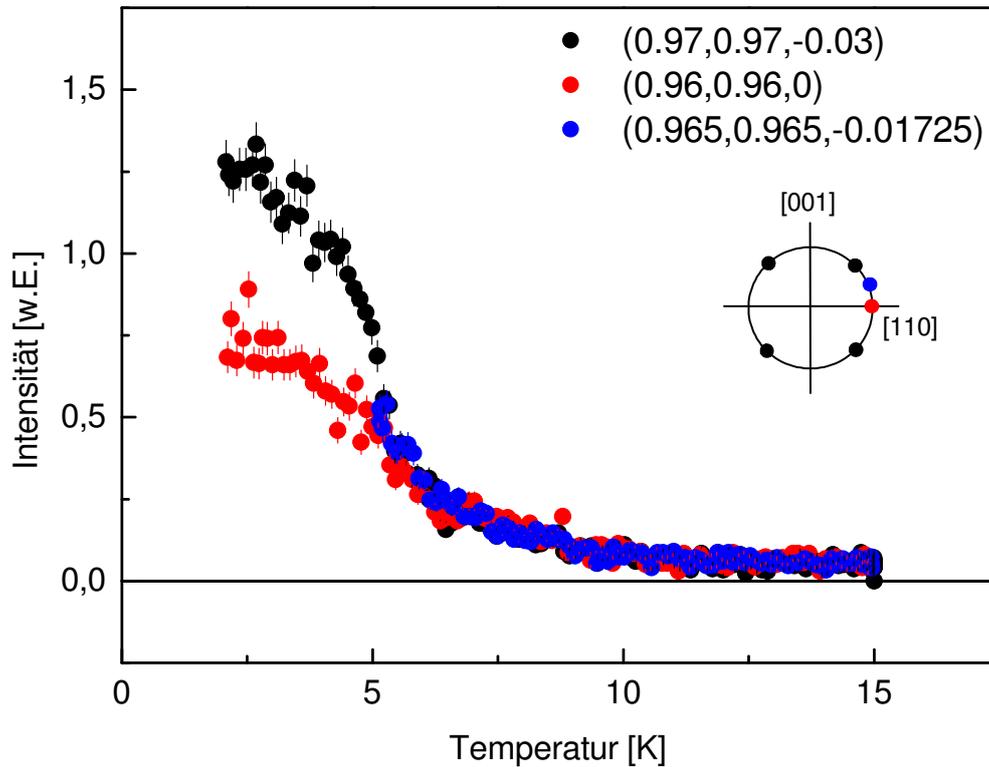


Abbildung 3.36: Intensität der magnetischen Satelliten als Funktion der Temperatur für verschiedene Streuvektoren mit $|\mathbf{q}| = 2\pi/d$.

ge $\xi = 1/\kappa$ für verschiedene Temperaturen extrahieren. Dies ist in Abbildung 3.37 als Funktion der reduzierten Temperatur $\tau = (T - T_c)/T_c$ dargestellt. Eine Anpassung eines Potenzgesetzes der Form $\xi(\tau) = A \cdot \tau^{-\nu}$ liefert für den kritischen Exponenten ν einen Wert von $\nu = 0,48 \pm 0,04$. Dieser Wert für den kritischen Exponenten ist mit einem Wert von $\nu = 0,5$, wie er im Rahmen der *Mean-Field*-Theorie vorhergesagt wird, verträglich. Im Rahmen einer quantenkritischen Version der Brasovskii-Theorie, wie sie von J. Schmalian und M. Turlakov entwickelt wurde, wird für den kritischen Exponenten ν ebenfalls ein Wert von 0,5 vorhergesagt [113]. Der von uns gefundene Wert ist somit auch mit dieser Theorie vereinbar.

Spindynamik in $\text{Mn}_{0,87}\text{Fe}_{0,13}\text{Si}$

Die Untersuchung der Spindynamik an höher dotierten Systemen erfolgte mittels Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) sowie elastischer und inelastischer Neutronenstreuung an kalten Dreiachsenspektrometern. Für diese Untersuchungen stand ein Einkristall mit einem nominellen Eisengehalt von 13% und einer

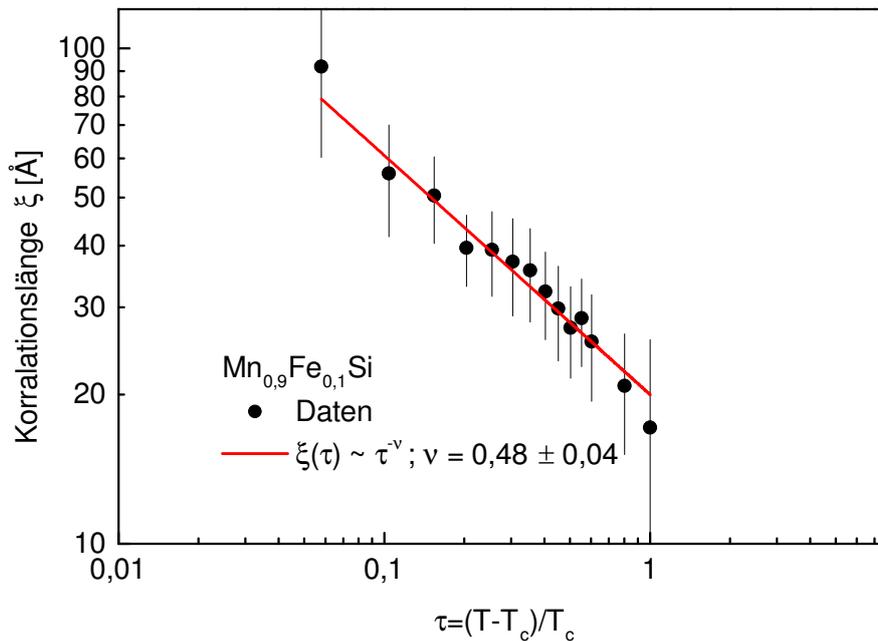


Abbildung 3.37: Analyse der Korrelationslänge ξ als Funktion der reduzierten Temperatur $\tau = (T - T_c) / T_c$ für $\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Si}$. Die rote Linie entspricht einer Anpassung eines Potenzgesetzes der Form $\xi(\tau) = A \cdot \tau^{-\nu}$ an die experimentellen Daten.

Masse von 30 g zur Verfügung⁸. Dieser wurde für die folgenden Messungen in zwei Teile mit Massen von 20 g und 10 g geteilt. Messungen der thermischen Ausdehnung an einem kleinen Stück des erstgenannten Teils zeigen keinen Hinweis auf einen Phasenübergang bis zu Temperaturen von 50 mK⁹. Folglich liegt die Eisenkonzentration dieser Probe im Bereich der kritischen Konzentration x_c , in dem die magnetische Ordnung durch Eisendotierung unterdrückt wird.

Die Kleinwinkelstreuexperimente wurden am Instrument V4 am Forschungsreaktor BER II des Helmholtzzentrums Berlin durchgeführt [119]. Diese Messung erfolgte am kleineren der oben genannten Bruchstücke. Der Kristall wurde mit der kristallographischen [1 1 0]-Richtung parallel zur Strahlrichtung in einen ³He-Kryostaten eingebaut. Damit konnten Temperaturen im Bereich $0,3\text{K} \leq T \leq 6,5\text{K}$ erreicht werden. Als Wellenlänge des einfallenden Strahls wurde $\lambda = 6\text{nm}$ bei einer Wellenlängenauflösung $\Delta\lambda/\lambda = 10\%$ verwendet. Der Abstand des Detektors zur Probe betrug 4 m. Dadurch konnten Streuvektoren \mathbf{Q} mit $|\mathbf{Q}| \leq 1,4\text{nm}^{-1}$ erreicht werden. Die Analyse der zweidimensionalen Daten erfolgt mit dem Programmpaket *BerSANS-Pc* [120].

⁸Dieser Kristall wurde von Thomas Wolf am Institut für Festkörperphysik des Karlsruher Instituts für Technologie hergestellt.

⁹Diese Messungen wurden von Felix Eilers und Kai Grube am Institut für Festkörperphysik des Karlsruher Instituts für Technologie durchgeführt.

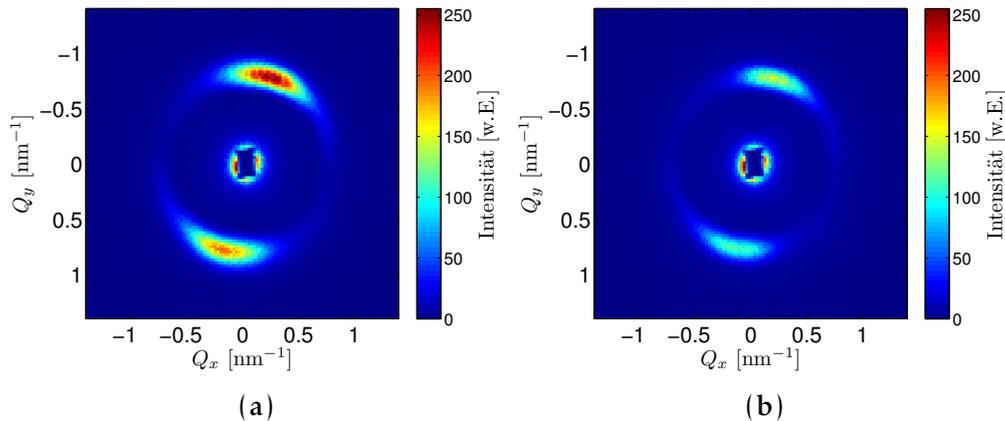


Abbildung 3.38: Gemessene Intensitätsverteilungen der magnetischen Streuung in $\text{Mn}_{0,87}\text{Fe}_{0,13}\text{Si}$ (kleinerer Einkristall) für (a) $T = 0,3\text{K}$ und (b) $T = 5\text{K}$ in der $(1\ 1\ 0) - (0\ 0\ 1)$ -Ebene. Deutlich zu erkennen ist eine ringförmige Struktur mit breiten Maxima, deren Intensität mit steigender Temperatur abnimmt. Der Direkte Strahl in der Bildmitte wird durch einen Strahlfänger verdeckt.

Die gemessenen Intensitätsverteilungen sind für $T = 0,3\text{K}$ und $T = 5\text{K}$ in Abbildung 3.38 gezeigt. Die magnetische Streuung zeigt eine ringförmige Struktur mit breiten Maxima bei einem Streuvektor $Q_{\text{max}} \approx 0,7\text{nm}^{-1}$, deren Intensität mit steigender Temperatur abnimmt. Die Richtung senkrecht zur Bildebene entspricht der $[1\ 1\ 0]$ -Richtung. Die Kristallorientierung in der Bildebene ist dagegen unbekannt. Dadurch kann die Richtung der magnetischen Überstrukturereflexe im reziproken Raum hier nicht angegeben werden. Aus dem Abstand der Maxima zum direkten Strahl lässt sich die Periodenlänge der helikalen Modulation zu $d = 2\pi/Q_{\text{max}} = 90\text{\AA}$ bestimmen.

Abbildung 3.39 zeigt eine detailliertere Analyse der SANS-Daten aus Abbildung 3.38. Die Intensitätsprofile durch den magnetischen Überstrukturereflex in radialer Richtung zeigen eine Intensitätsabnahme mit steigender Temperatur. Zusätzlich lässt sich eine Verschiebung des Maximums Q_{max} zu kleineren Werten beobachten. Letzteres unterscheidet sich von MnSi , in dem Q_{max} mit steigender Temperatur kontinuierlich zunimmt [112]. Das Intensitätsprofil kann über den gesamten Temperaturbereich als gaußförmig mit einer Linienbreite entsprechend der experimentellen Auflösung beschrieben werden. Diese liegt bei etwa $0,36^\circ$ bzw. $0,137\text{nm}^{-1}$. Dies deutet eine langreichweitige Ordnung bis $T \approx 7\text{K}$ an.

Die Intensitätsprofile auf Kreisbögen mit Radius $Q = Q_{\text{max}}$ zeigen keine Verschiebung mit der Temperatur. Abbildungen 3.39 (c) und (d) zeigen die Temperaturverläufe der Amplitude des magnetischen Signals bzw. der Position des Maximums in radialer Richtung. Beide zeigen eine mit steigender Temperatur kontinuierliche Abnahme. Der Verlauf der magnetischen Intensität zeigt ein

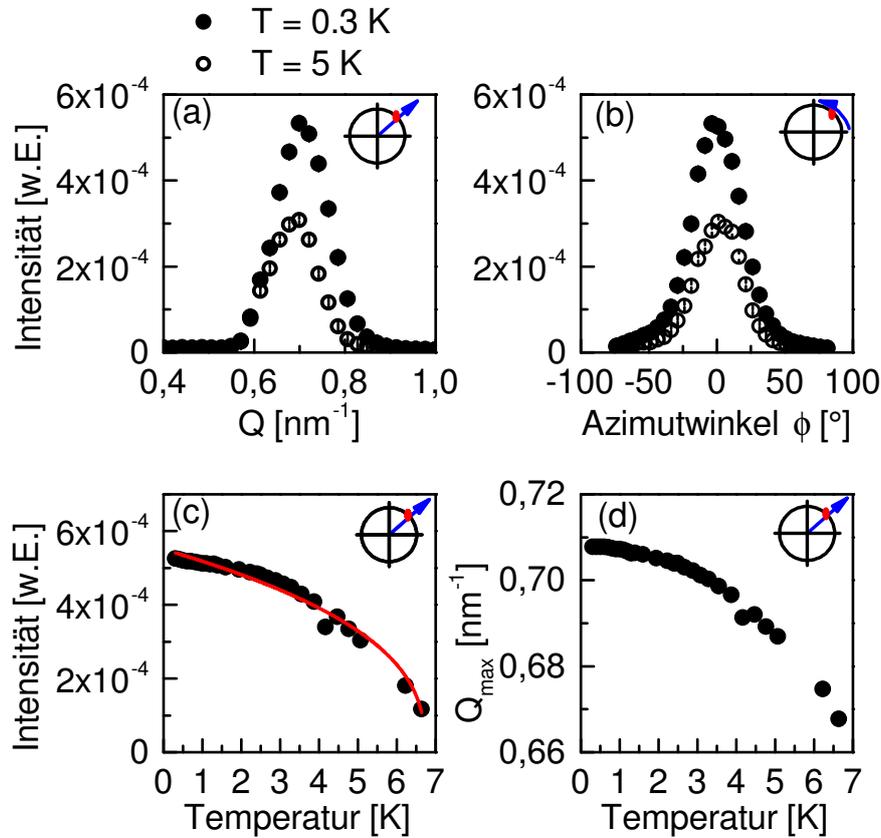


Abbildung 3.39: Analyse der SANS-Daten in Mn_{0,87}Fe_{0,13}Si. (a) Intensitätsprofile in radialer Richtung durch die Intensitätsmaxima für $T = 0,3\text{ K}$ und $T = 5\text{ K}$ (offene Datenpunkte). (b) Intensitätsverlauf auf dem Kreisbogen mit Radius $Q = Q_{\text{max}}$ für die gleichen Temperaturen wie in (a). (c) Temperaturverlauf Amplitude der Maxima. Die rote Linie ist das Resultat einer Anpassung eines Potenzgesetzes. Daraus lässt sich die Übergangstemperatur zu $T_c = (6,8 \pm 0,1)\text{ K}$ bestimmen. (d) Temperaturverlauf des Abstands der Punkte maximaler Intensität zum direkten Strahl.

Verhalten, welches einen Phasenübergang bei $T \approx 7\text{ K}$ andeutet. Die Anpassung eines Potenzgesetzes liefert einen Wert von $T_c = (6,8 \pm 0,1)\text{ K}$.

Zusätzlich zur Neutronenkleinwinkelstreuung wurde die Spindynamik an einer Probe dieser Dotierung an den kalten Dreiachsenspektrometern 4F1 und 4F2 des Laboratoire Léon Brillouin in Saclay untersucht. Es wurde eine Konfiguration mit Kollimatoren von jeweils 20' zwischen Probe und Analysator sowie Analysator und Detektor und eine feste Endenergie von $E_f = 3,5\text{ meV}$, d.h. $k_f = 1,3\text{ \AA}^{-1}$ verwendet. Damit ließ sich eine q -Auflösung am nuklearen Braggreflex von 0,005 reziproken Gittereinheiten sowie eine Energieauflösung von $\Gamma_{\text{exp}} = 100\text{ \mu eV}$ realisieren. Für den Temperaturbereich $T \leq 1,2\text{ K}$ wurde ein Mischkryostat verwendet. Für den Temperaturen oberhalb von 1,5 K kam ein

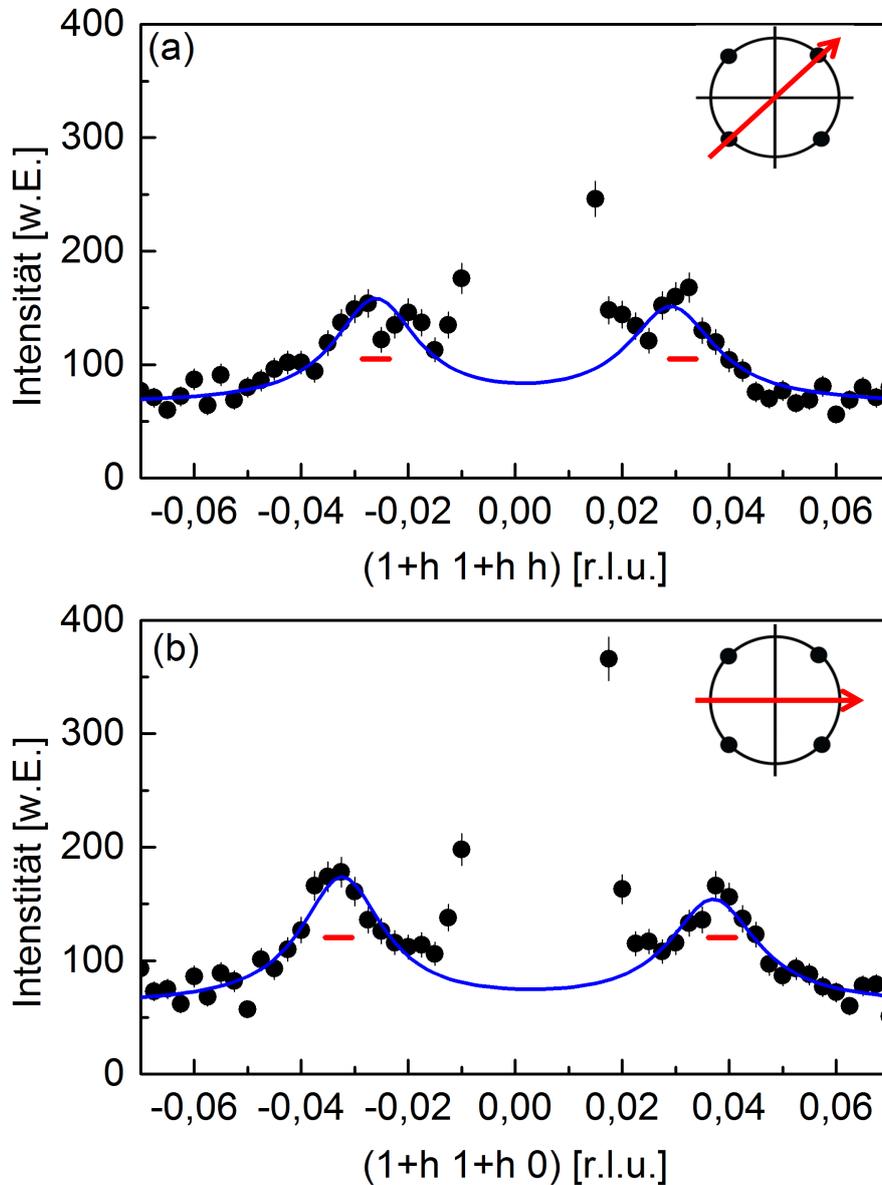


Abbildung 3.40: Elastische Scans in $\text{Mn}_{0,87}\text{Fe}_{0,13}\text{Si}$ durch den nuklearen $(1\ 1\ 0)$ -Reflex entlang der (a) $[1\ 1\ 1]$ - und (b) $[1\ 1\ 0]$ -Richtung bei $T = 100\text{ mK}$. Die blaue Linie entspricht einer Anpassung eines Lorentzprofils an die magnetischen Überstrukturreflexe. Der horizontale rote Balken entspricht der experimentell bestimmten Breite des nuklearen Braggreflexes, was als Referenz für die experimentelle q -Auflösung verwendet wurde.

^4He -Durchflusskryostat zum Einsatz. Als Probe wurde das größere Stück des oben bereits erwähnten Einkristalls mit einer Masse von $m \approx 20\text{ g}$ verwendet, in dem in der thermischen Ausdehnung kein Hinweis auf einen magnetischen Phasenübergang gefunden wurde.

Abbildung 3.40 zeigt die elastischen Scans durch den nuklearen (1 1 0)-Reflex entlang der [1 1 1]- (a) bzw. der [1 1 0]-Richtung (b) bei $T = 100\text{ mK}$. Deutlich zu erkennen sind magnetische Überstrukturreflexe entlang beider Richtungen mit annähernd gleicher Amplitude bei reduzierten Wellenvektoren, die einer Helixlänge von 90 \AA entsprechen. Dies legt eine ringförmige Intensitätsverteilung der magnetischen Streuung in der betrachteten Streuebene nahe. Ein Vergleich der beobachteten Linienbreite mit der experimentellen Auflösung zeigt, dass die magnetischen Reflexe nicht auflösungsbegrenzt sind. Die Linienform der Satelliten lässt sich am besten durch ein Lorentzprofil beschreiben. Dessen Anpassung an die experimentellen Daten liefert eine Linienbreite κ , die etwa der vierfachen q -Auflösung entspricht. Dies spricht gegen eine langreichweitige magnetische Ordnung, es können lediglich Fluktuationen bis zu tiefsten Temperaturen beobachtet werden. Bei $T = 100\text{ mK}$ kann die Korrelationslänge zu $\xi = 1/\kappa = 60\text{ \AA}$, also etwa zwei Drittel der Helixlänge, bestimmt werden. Im Rahmen der experimentellen Unsicherheiten konnte keine Abnahme der Korrelationslänge mit steigender Temperatur beobachtet werden.

Zusätzlich zu den elastischen Messungen wurde ebenfalls versucht, die Dynamik der Spinfluktuationen zu untersuchen. Allerdings konnte auf Grund einer Limitierung des Streuwinkels durch die Verwendung des Mischkryostaten und der damit verbundenen Einschränkung von k_f auf $k_f \geq 1,3\text{ \AA}^{-1}$ nicht die dafür notwendige Energieauflösung erreicht werden. Die Energiescans zeigen über den gesamten untersuchten Temperaturbereich $0,1\text{ K} \leq T \leq 7\text{ K}$ ein gaußförmiges Intensitätsprofil mit einer Halbwertsbreite, die der experimentellen Auflösung entspricht.

Abbildung 3.41 zeigt einen Vergleich der SANS-Resultate mit den Ergebnissen der Messungen an den kalten Dreiachsenspektrometern 4F1 und 4F2. Ein Vergleich des Temperaturverlauf der Amplitude der magnetischen Streuung zeigt, dass sich die Ergebnisse für die unterschiedlichen Probenstücke deutlich unterscheiden (siehe Abb. 3.41 (a)). Die Intensität, die an den Spektrometern 4F1 bzw. 4F2 gemessen wurde, geht mit steigender Temperatur gegen null. Dies entspricht dem Intensitätsverlauf für $T > T_c$, der für $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$, mit $x = 0$ und $x = 0,1$ beobachtet wurde. Langreichweitige Ordnung, bzw. ein für einen magnetischen Ordnungsparameter typischer Verlauf kann dagegen nicht beobachtet werden. Im Gegensatz dazu zeigt das untere Stück, welches mit Neutronenkleinwinkelstreuung untersucht wurde, ein Verhalten, das einen magnetischen Phasenübergang bei $T \approx 7\text{ K}$ nahelegt.

In Abbildung 3.41 (b) wird der Temperaturverlauf der Position der magnetischen Überstrukturreflexe der beiden Messmethoden miteinander verglichen.

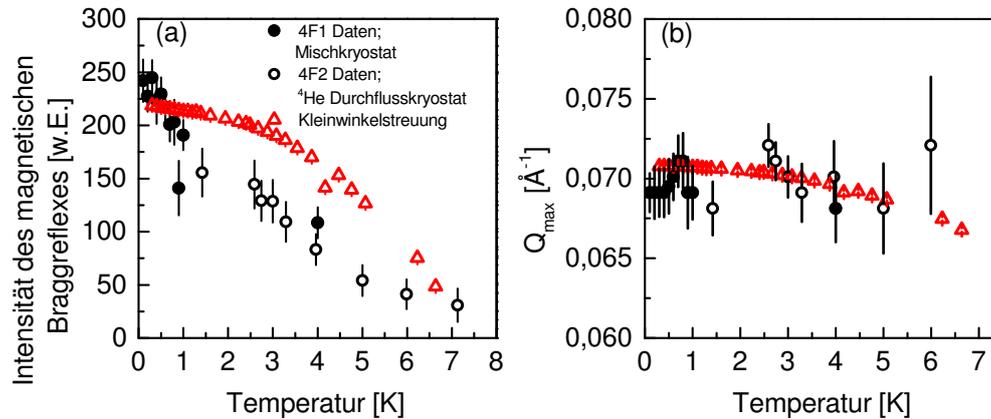


Abbildung 3.41: Vergleich der SANS-Resultate mit Ergebnissen der Dreiachsenspektroskopie in $\text{Mn}_{0,87}\text{Fe}_{0,13}\text{Si}$. (a) Vergleich der Amplitude des magnetischen Überstrukturreflexes aus den Experimenten am 4F1 bzw. 4F2 und der Kleinwinkelstreuung. (b) Vergleich des Temperaturverlaufs der Position der magnetische Streuung im reziproken Raum in Einheiten von \AA^{-1} .

Tabelle 3.3: Übersicht der Proben, an denen die Magnetisierung gemessen wurde.

Probenbezeichnung	Neutronenstreuexperiment
Spitze	4F1 und 4F2, therm. Ausdehnung
SANS - oben	SANS, oberer Teil der Probe
SANS - unten	SANS, unterer Teil

Die SANS-Resultate zeigen eine kontinuierliche Verschiebung des Streuvektors mit steigender Temperatur, in der Dreiachsenspektroskopie bleibt dieser im Rahmen der Messungenauigkeit konstant. Die Kleinwinkelstreuung ist also auf Grund einer besseren q -Auflösung deutlich sensitiver für solch kleine Verschiebungen.

Der unterschiedliche Temperaturverlauf der magnetischen Intensität, der für die beiden Kristalle mit nominell gleicher Eisenkonzentration gefunden wurde (siehe Abb. 3.41 (a)), legt einen Unterschied der Eisenkonzentration in beiden untersuchten Proben nahe. So deutet ein in den SANS-Messungen gefundenes T_c von 7 K und ein Vergleich mit einem publizierten Phasendiagramm (siehe [114]) an, dass die tatsächliche Eisenkonzentration eher im Bereich von $x = 0,09$ liegt. Um Aufschluss darüber zu erhalten, ob ein Konzentrationsunterschied in der hergestellten Probe vorliegt, wurde zusätzlich zur Neutronenstreuung die Magnetisierung als Funktion der Temperatur an drei unterschiedlichen Stücken des ursprünglichen Einkristalls gemessen. Tabelle 3.3 gibt dazu eine Übersicht über die drei untersuchten Proben. Die Messungen wurden an einem

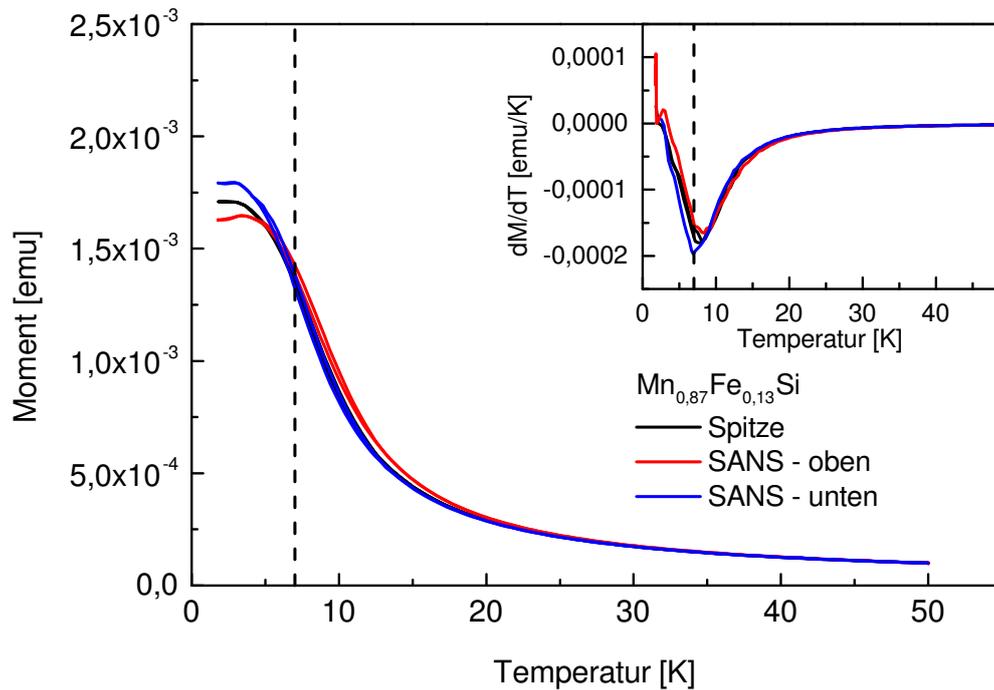


Abbildung 3.42: Magnetisierung als Funktion der Temperatur für $\text{Mn}_{0,87}\text{Fe}_{0,13}\text{Si}$. Die Messungen erfolgten an drei unterschiedlichen Stücken des ursprünglichen Einkristalls (siehe Tab. 3.3). Die schwarz dargestellten Daten zeigen die Messung für ein Stück, welches mittels inelastischer Neutronenstreuung untersucht wurde. Rot und blau kennzeichnen zwei verschiedene Stücke des Kristalls, der für die SANS-Untersuchungen verwendet wurde. Die eingefügte Abbildung zeigt die Auftragung von dM/dT gegen T . Die schwarz gestrichelte Linie entspricht der in den SANS-Messungen bestimmten Übergangstemperatur $T_c \approx 7\text{ K}$.

kommerziellen SQUID-Magnetometer (MPMS, *Magnetic Property Measurement System*) der Firma Quantum Design durchgeführt.

Abbildung 3.42 zeigt die Resultate dieser Messungen. Diese erfolgten jeweils in einem Magnetfeld von $B = 5\text{ mT}$. Es wurde sowohl die Abkühl- als auch die Aufwärmkurve in einem Temperaturbereich $1,8\text{ K} \leq T \leq 50\text{ K}$ gemessen. In keiner der drei untersuchten Proben kann eine Signatur eines Phasenübergangs beobachtet werden, insbesondere bei $T = 7\text{ K}$, der beobachteten Übergangstemperatur aus den SANS-Messungen. Die gezeigten Daten stimmen sehr gut mit publizierten Messungen für eine Eisenkonzentration im kritischen Dotierungsbereich überein [114]. Die Abweichungen zwischen den Proben bei tiefen Temperaturen sind wahrscheinlich auf Inhomogenitäten innerhalb des ursprünglichen Kristalls zurückzuführen.

Bei $T \approx 7\text{ K}$ wird ein Wendepunkt in $M(T)$ in allen drei untersuchten Proben beobachtet. Dieser äußert sich in dem Minimum in dM/dT . Dieser Wendepunkt

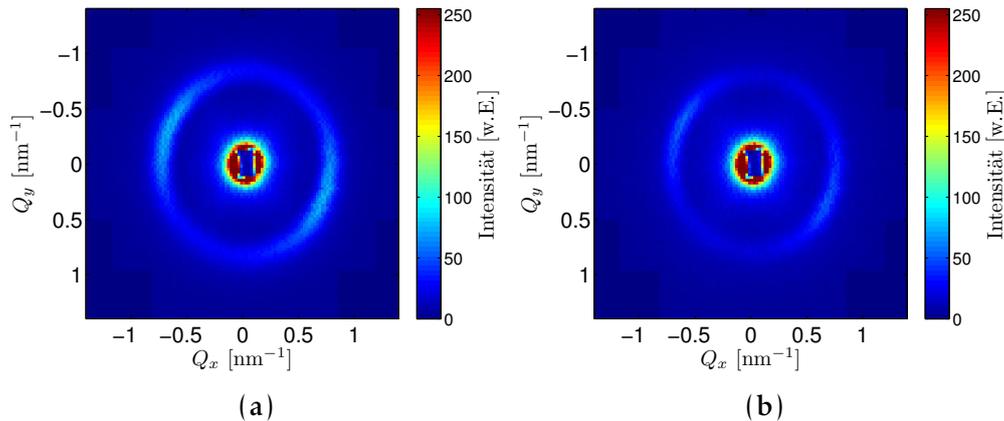


Abbildung 3.43: Intensitätsverteilung der magnetischen Streuung für $\text{Mn}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{Si}$ für (a) $T = 0,3\text{K}$ und (b) $T = 5\text{K}$. Die magnetische Intensität ist nahezu isotrop auf einem Ring mit Radius $|q| = 2\pi/d$ verteilt.

entspricht dem publizierten Wert von T_2 (siehe Phasendiagramm in Abb. 3.47 bzw. [114]). Allerdings kann an dieser Stelle ausgeschlossen werden, dass dieser Wendepunkt dem beobachtet Übergang in unseren SANS-Messungen entspricht. Diese Schlussfolgerung hat zwei Gründe. Zum einen wird der Wendepunkt an allen drei untersuchten Proben beobachtet, auch in der, an denen die inelastischen Messungen durchgeführt wurden. In letzteren wurden keine Hinweise auf die charakteristische Temperatur gefunden. Auch zeigt sich dieser Wendepunkt in $M(T)$ über den gesamten Dotierungsbereich. Eine charakteristische Signatur dieses Wendepunktes konnte in der elastischen Neutronenstreuung bislang über den gesamten Dotierungsbereich nicht beobachtet werden.

Obwohl die drei untersuchten Stücke des untersuchten Kristalls in $M(T)$ keine Signatur eines Phasenübergangs bei $T = 7\text{K}$ zeigen, kann an dieser Stelle nicht ausgeschlossen werden, dass die Probe, an der die SANS-Messungen erfolgten, zumindest ein größeres Korn mit einer deutlich reduzierten Eisenkonzentration enthält. Die unterschiedlichen Ergebnisse der Messung von $M(T)$ und elastischer Neutronenstreuung bedürfen daher weiterer Untersuchungen.

Spinstruktur in $\text{Mn}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{Si}$

Abbildung 3.43 zeigt die Streubilder von $\text{Mn}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{Si}$ für $T = 0,3\text{K}$ und $T = 5\text{K}$. Die Messung erfolgte in der gleichen Konfiguration, die oben für die etwas niedriger dotierten Probe beschrieben wurde, und ist eine Ergänzung zu früheren Messungen für $T \leq 1,5\text{K}$ [101]. Bei der Probe handelte es sich um eine Scheibe von etwa 1 mm Dicke und 1 cm Durchmesser¹⁰. Die beobachtete

¹⁰Der Kristall wurde von Thomas Wolf am Institut für Festkörperphysik des Karlsruher Instituts für Technologie hergestellt.

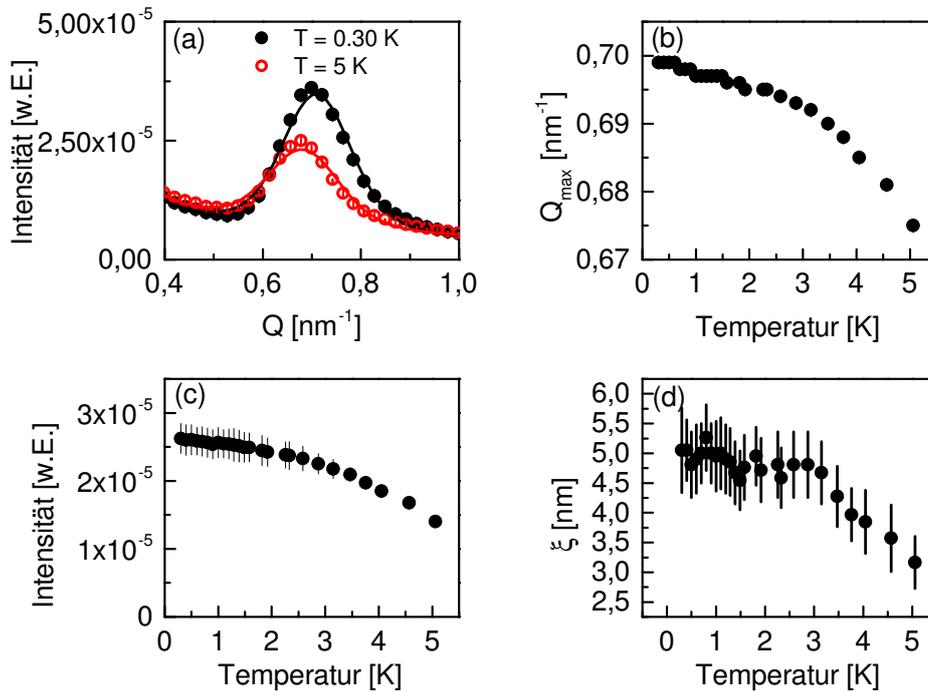


Abbildung 3.44: Analyse der SANS-Daten in $\text{Mn}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{Si}$. (a) Intensitätsprofil nach radialer Integration für $T = 0,3 \text{ K}$ und $T = 5 \text{ K}$. Linien sind das Resultat einer Anpassung (siehe Text). (b) Position des Abstands $|q|$ maximaler Intensität als Funktion der Temperatur. (c) Amplitude der magnetischen Streuung nach radialer Integration bei $|q| = 2\pi/d$ als Funktion der Temperatur. (d) Temperaturverlauf der Korrelationslänge ξ .

Intensitätsverteilung entspricht nahezu einem Kreis mit Radius $|q| = 2\pi/d$ mit $d = 90 \text{ \AA}$, entsprechend zufällig in alle Richtungen orientierten Helices. Es sind lediglich schwache Intensitätsmodulationen auf diesem Ring zu beobachten.

Die wesentlichen Resultate dieser Messungen sind in Abbildung 3.44 zusammengefasst. Abbildung 3.44 zeigt die Intensitätsprofile nach radialer Integration. Auffällig ist, dass sich die Intensitätsprofile nicht durch eine Gaußfunktion beschreiben lassen, was gegen langreichweitige magnetische Ordnung spricht. An die experimentellen Daten wird daher ein Lorentzprofil, gefaltet mit der experimentellen Auflösung, angepasst. Die in Abbildung 3.44 gezeigten Linien sind das Resultat einer solchen Anpassung. Analog zu den SANS-Resultaten für $x = 0,13$ lässt sich auch hier eine Verschiebung des Maximums zu kleineren Streuvektoren beobachten (siehe Abbildung 3.44 (b)). Die Amplitude der magnetischen Intensität zeigt eine kontinuierliche Abnahme über den gesamten Temperaturbereich, allerdings ohne den charakteristischen Verlauf eines Ordnungsparameters (siehe Abb. 3.44 (c)). Das Verhalten ist im Wesentlichen

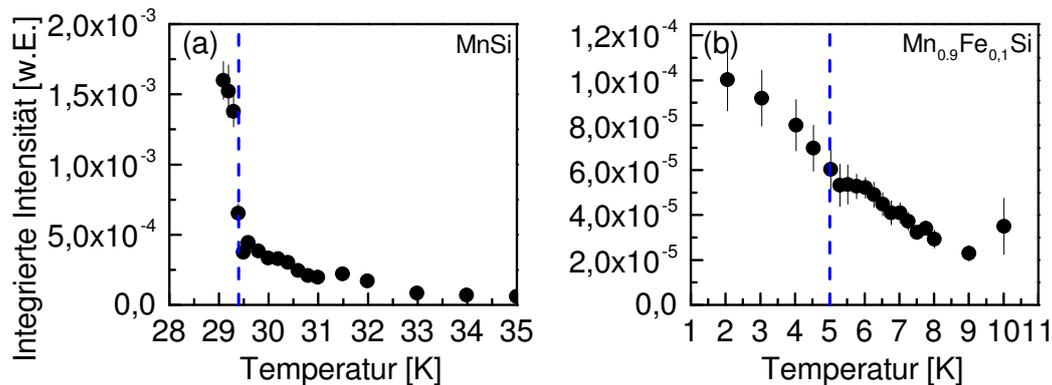


Abbildung 3.45: Integrierte magnetische Intensität für $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$; (a) $x = 0$ und (b) $x = 0,1$. Die blau gestrichelten Linien kennzeichnen die experimentell bestimmte Übergangstemperatur, d.h. $T_c = 29,4 \text{ K}$ bzw. $T_c = 5 \text{ K}$.

analog zum Verhalten in MnSi für $T > T_c$. Abbildung 3.44 (d) zeigt den Temperaturverlauf der Korrelationslänge ξ , die über die oben genannte Anpassung bestimmt wurde. Bei $T = 300 \text{ K}$ ist diese mit $\xi = 50 \text{ \AA}$ etwa halb so lang wie die Helixlänge und nimmt mit steigender Temperatur nahezu linear ab. Auch dies verdeutlicht die Abwesenheit langreichweitiger magnetischer Ordnung.

3.4.3 Diskussion der Ergebnisse

Integrierte Intensität

Abbildung 3.45 zeigt die integrierten magnetischen Intensitäten als Funktion der Temperatur für MnSi und $\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Si}$. Auffällig ist der Sprung in der integrierten magnetischen Intensität, der in MnSi bei T_c beobachtet wird (Abb. 3.45 (a)). Dies ist konsistent mit einem Phasenübergang erster Ordnung in MnSi , einhergehend mit einer scharfen Anomalie in der spezifischen Wärme [100, 114]. Für eine Dotierung $x = 0,1$ kann kein solcher Sprung in der magnetischen Intensität mehr beobachtet werden (Abb. 3.45 (b)). Vielmehr wird ein kontinuierlicher Übergang bei T_c gefunden, was möglicherweise auf einen Phasenübergang zweiter Ordnung hinweist. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass die mit der Dotierung einhergehende Unordnung die Signatur eines Phasenübergangs erster Ordnung verschmiert, und der Phasenübergang daher lediglich wie ein Phasenübergang zweiter Ordnung erscheint. Experimentell wurde beobachtet, dass die scharfe Anomalie in der spezifischen Wärme bei T_c für $0,08 \leq x \leq 0,12$ verschwindet [114], was als ein Hinweis auf die Existenz eines quantenkritischen Punktes bei $x_c \approx 0,15$ interpretiert wurde.

Aus dem Verhalten der integrierten magnetischen Intensität oberhalb von T_c (soweit ein Phasenübergang im Rahmen dieser Arbeit identifiziert werden

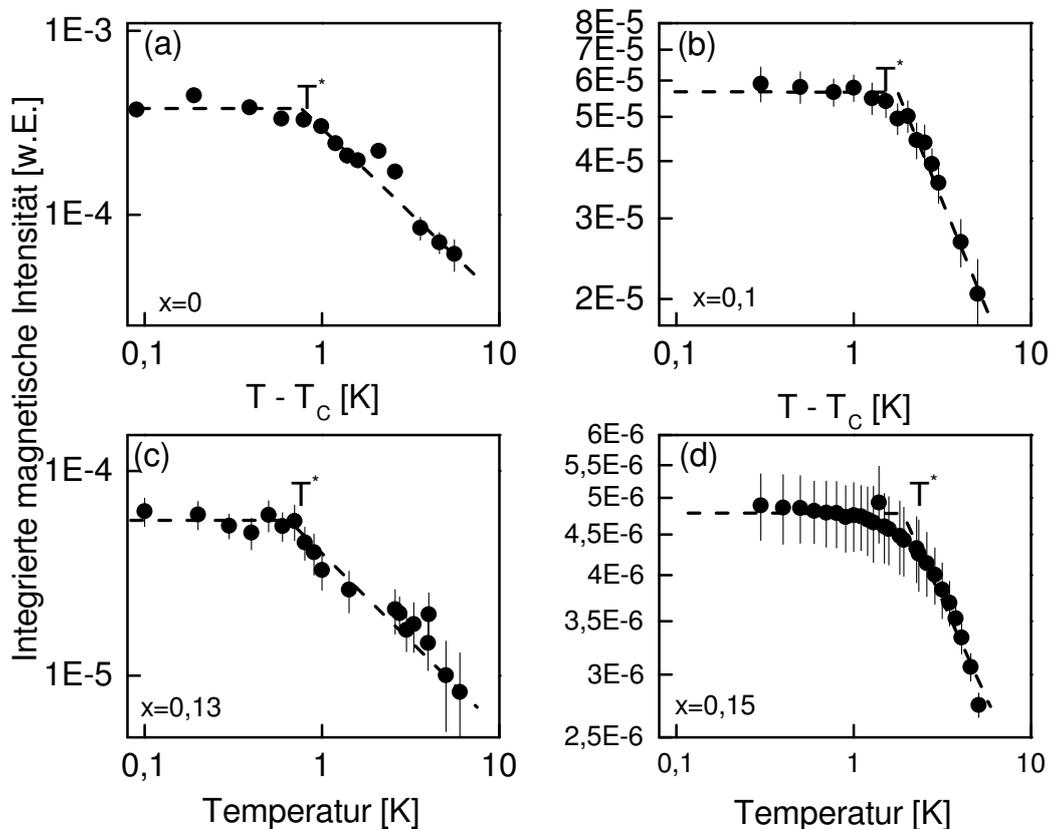


Abbildung 3.46: Aus den elastischen und inelastischen Messungen ermittelte integrierte Intensität der magnetischen Überstrukturreflexe für unterschiedliche Eisendotierungen als Funktion von $T - T_c$ (für $x = 0$ und $0,1$ in (a) bzw. (b)) bzw. als Funktion der absoluten Temperatur T (c) für $x = 0,13$ (hier konnte in den Dreiachsenmessungen kein T_c identifiziert werden) in und (d) für $x = 0,15$ (q -Integration der elastischen Messungen mittel SANS). Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung. Bei $T = T^*$ wird über den gesamten Dotierungsbereich ein Übergang von einer temperaturunabhängigen Intensität zu einer Abnahme, welche einem Potenzgesetz folgt, beobachtet.

konnte), können weitere Informationen gewonnen werden. Abbildung 3.46 zeigt daher die integrierte Intensität der vier untersuchten Eisenkonzentrationen als Funktion der Temperatur. Dabei zeigt der Temperaturverlauf der integrierten Intensität über den betrachteten Dotierungsbereich qualitativ dasselbe Verhalten. Bis zu einer Temperatur T^* bleibt diese nahezu konstant. Oberhalb von T^* wird eine Abnahme der Intensität beobachtet, die in guter Näherung einem Potenzgesetz folgt und gegen null läuft. Diese ausgezeichnete Temperatur T^* kann über den gesamten hier untersuchten Dotierungsbereich beobachtet werden und scheint weder mit T_c noch mit der Eisenkonzentration x zu skalieren.

Daher stellt sich die Frage nach der Natur der magnetischen Fluktuationen in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$.

In der Theorie des fluktuationsinduzierten Phasenübergangs erster Ordnung auf Grundlage einer Theorie nach Brazovskii existiert keine ausgezeichnete Temperatur $T^* = T_c + 1\text{ K}$. Es existiert lediglich eine Temperaturskala $T_{\text{MF}} = T_c + 1,5\text{ K}$, die den Übergang des Bereich stark korrelierter Fluktuation zu einem Molekularfeld-Verhalten kennzeichnet [112].

Grigoriev und Mitarbeiter fanden in MnSi einen Bereich oberhalb von T_c , der durch einen Übergang von vollkommen chiralen zu partiell chiralen Fluktuationen [116]. Derselbe ausgezeichnete Temperaturbereich wurde von C. Pappas in reinem MnSi gefunden und wurde als Signatur einer skyrmionartigen chiralen Spinflüssigkeit, d.h. einem Vorläufer des Skyrmiongitters in der A-Phase, interpretiert [108, 109]. Ein wesentliches Resultat dieser Arbeit war, dass in diesem Temperaturbereich die Fluktuationen vollkommen chiral sind, und die Chiralität erst oberhalb dieses Temperaturbereichs kontinuierlich abnimmt. Der Übergang von dieser Phase in den geordneten Zustand ist in diesem Bild ein Phasenübergang erster Ordnung. Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse unterstützen diese Resultate. Oberhalb von T^* wird über den gesamten Dotierungsbereich ein kontinuierlicher Übergang von anfangs vollkommen chiralen zu paramagnetischen Fluktuationen beobachtet. Dieses Verhalten ist ein universeller Vorläufereffekt zur helikalen magnetischen Ordnung und ist im gesamten $x - T$ -Phasendiagramm sichtbar. Dieser Übergang von vollkommen chiralen zu partiell chiralen Fluktuationen resultiert dann in der beobachteten Anomalie in der spezifischen Wärme. C. Pappas und Mitarbeiter konnten zeigen, dass unter externem Druck bei $p = 10\text{ kbar}$ dasselbe Verhalten beobachtet wird¹¹. Dieser Übergang ist damit ein genereller Vorläufereffekt über das gesamte $x - p - T$ -Phasendiagramm. Die hier präsentierten Resultate zeigen, dass eine exakte theoretische Beschreibung der Spinfluktuationen in MnSi und damit eine Beschreibung des Phasenübergangs eine Erweiterung bestehender Modelle erfordert.

$x - T$ -Phasendiagramm

Abbildung 3.47 fasst die Ergebnisse dieser Arbeit in einem Phasendiagramm zusammen. Zum Vergleich werden zusätzlich die Temperaturen T_1 und T_2 , welche durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der spezifischen Wärme ermittelt wurden, dargestellt. T_1 kennzeichnet dabei den Übergang in die helimagnetisch geordnete Phase. Dieser ist gekennzeichnet durch eine scharfe Anomalie in der spezifischen Wärme. Die von uns ermittelten Übergangstemperaturen T_c stimmen sehr gut diesen Daten überein. Dies erlaubt

¹¹Nach einer Diskussion mit C. Pappas, Technische Universität Delft. Es handelt sich um unpublizierte Daten

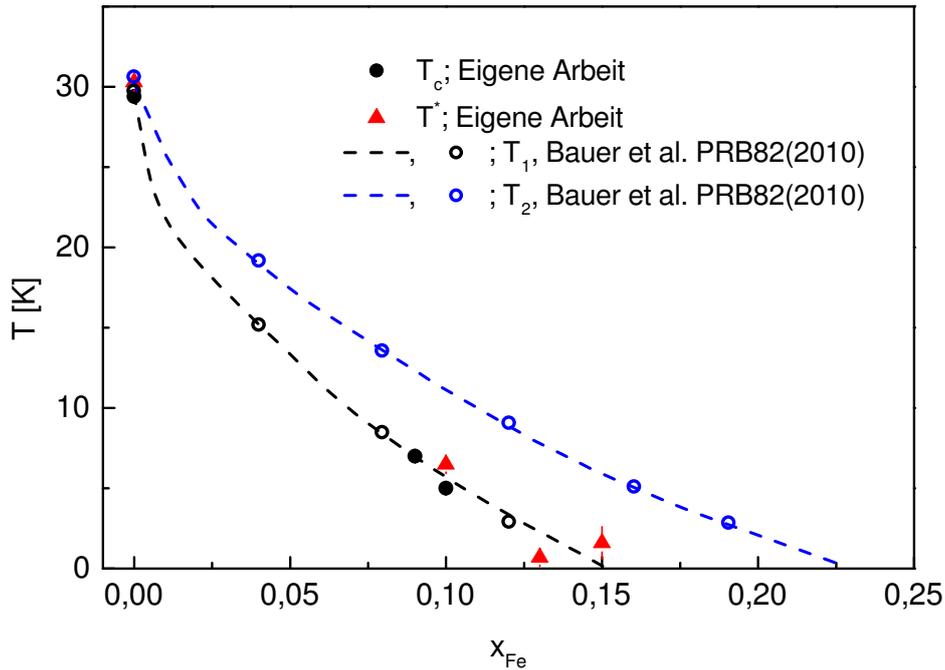


Abbildung 3.47: $x - T$ -Phasendiagramm von $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$. Schwarze Datenpunkte kennzeichnen die in dieser Arbeit experimentell bestimmten Übergangstemperaturen T_c , rote Datenpunkte die Temperatur T^* aus der integrierten Intensität der magnetischen Fluktuationen. Die gestrichelten Linien zeigen die Temperaturen T_1 (schwarz) und T_2 (blau) aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der spezifischen Wärme (Erläuterungen siehe Text) [114].

zusätzlich eine Bestimmung der Eisenkonzentration der Probe mit $T_c = 7\text{ K}$ und einer nominellen Konzentration $x = 0,13$ (siehe SANS-Ergebnisse weiter oben). Durch diesen Vergleich lässt sich die Konzentration auf $x \approx 0,09$ bestimmen.

Zusätzlich zeigt das Phasendiagramm in Abbildung 3.47 die aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der spezifischen Wärme bestimmte charakteristische Temperatur T_2 . Die ist gekennzeichnet durch einen Wendepunkt im Curie-Weiß-Verhalten oberhalb von T_c sowie oberhalb der breiten Anomalie in der spezifischen Wärme [114]. Deutlich zu erkennen ist, dass die in dieser Arbeit bestimmte Temperaturskala T^* nicht mit T_2 übereinstimmt. Dies deutet darauf hin, dass eine zusätzliche charakteristische Energieskala berücksichtigt werden muss, um die Dynamik der Spinfluktuationen in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ zu beschreiben. Interessanterweise wird die Temperatur T^* durch die Annäherung an den quantenkritischen Punkt nicht beeinflusst.

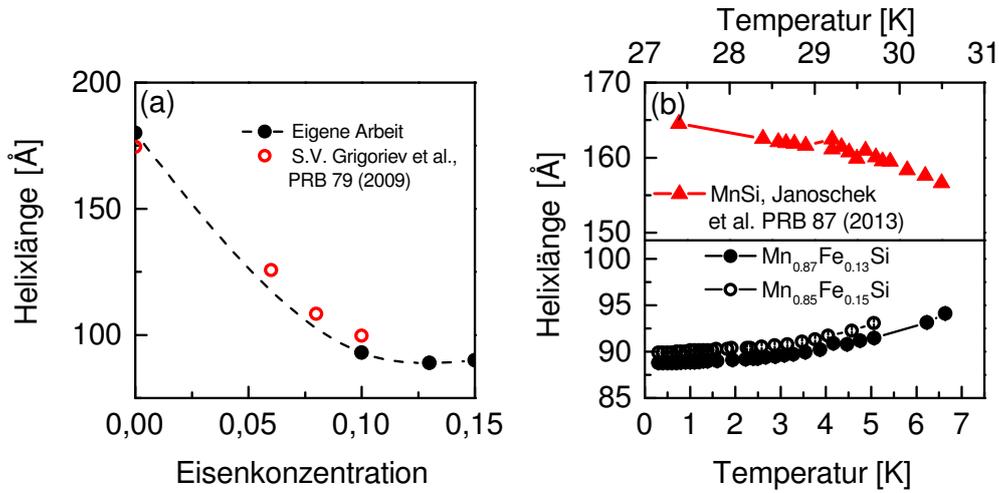


Abbildung 3.48: (a) Dotierungsabhängigkeit der experimentell bestimmten Helixlänge für den Bereich $0 \leq x \leq 0,15$. Die roten Datenpunkte entsprechen publizierten Daten aus [115]. Die gestrichelte Linie dient der optischen Führung. (b) Temperaturabhängigkeit der Helixlänge für $x = 0,13$ und $x = 0,15$ aus den SANS-Messungen. Die Daten zeigen eine nahezu parabolische Zunahme der Periodenlänge mit steigender Temperatur. Zum Vergleich zeigt die obere Abbildung die Temperaturabhängigkeit der Helixlänge von MnSi (nach [112]).

Periodenlänge der helikalen Modulation

Aus den Positionen der magnetischen Überstrukturreflexe im reziproken Raum kann die Periodenlänge der helikalen Modulation der magnetischen Momente bestimmt werden. Abbildung 3.48 (a) zeigt die Periodenlänge der untersuchten Dotierungen zusammen mit publizierten Daten [115] als Funktion der Eisenkonzentration. Im Dotierungsbereich $0 \leq x \leq 0,1$ wird ein Abfall der Helixlänge auf den halben Wert der Helixlänge in MnSi beobachtet. Die Periodenlänge geht für $x \rightarrow x_c$ nicht auf null, sondern bleibt oberhalb von $x = 0,1$ im Wesentlichen konstant. Die Länge der Helices ist gegeben durch das Verhältnis der ferromagnetischen Austauschwechselwirkung J und der Stärke der Dzyaloshinsky-Moriya-Wechselwirkung D , d.h. $d = J/D$ [112]. Dieses Verhältnis bleibt ab einer bestimmten Dotierungen $x \approx x_c$ konstant.

Neben der Dotierungsabhängigkeit wurde für die Dotierungen $x = 0,13$ und $x = 0,15$ eine ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit der Position der magnetischen Überstrukturreflexe im reziproken Raum beobachtet. Der Streuvektor Q_{\max} nahm nicht zu, wie es in MnSi beobachtet wurde, sondern mit steigender Temperatur ab, resultierend in einer mit der Temperatur zunehmenden Länge der Helices. Dies ist erneut in Abbildung 3.48 (b) für die beiden untersuchten Dotierungen dargestellt. Es wird eine mit steigender Temperatur nahezu parabolische Zunahme beobachtet. Ein solches Verhalten wurde niedrigere Do-

tierungen nicht beobachtet ¹². Die Temperaturabhängigkeit von d hat sich im Vergleich zu MnSi umgekehrt. In wie weit thermische Fluktuation in der Nähe des quantenkritischen Punktes für dieses Verhalten verantwortlich sind, bleibt an dieser Stelle Spekulation. Dieses Verhalten sollte in zukünftigen Experimenten detaillierter untersucht werden, um auszuschließen, dass es sich um ein Artefakt der Messung handelt.

3.4.4 Zusammenfassung

Die experimentelle Untersuchung der Spindynamik in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ mittels Neutronenstreuung liefert drei wesentliche Ergebnisse. Für MnSi sind unsere Ergebnisse für die Korrelationslänge oberhalb von T_c konsistent mit dem Modell eines fluktuationsinduzierten Phasenübergangs erster Ordnung nach einer Theorie von Brazovskii. Für $x = 0,1$ folgt die Korrelationslänge einem Potenzgesetz mit einem Exponenten $\nu = 0,5$, was ein *Mean-Field*-Verhalten andeutet, aber auch mit Vorhersagen aus einer quantenkritischen Erweiterung des Brazovskii-Modells übereinstimmt. Allerdings wurden auch Resultate gewonnen, die im Rahmen dieser Theorie nicht verstanden werden können. So bleiben die integrierten magnetischen Intensitäten in einem Temperaturbereich von $\Delta T = 1$ K oberhalb des Phasenübergangs konstant, was einem temperaturunabhängigen fluktuierenden magnetischen Moment entspricht. Nach C. Pappas handelt es sich in diesem Temperaturbereich um eine Phase, die als skyrmionartige Spinflüssigkeit angesehen werden kann. Es wurde gezeigt, dass im Rahmen dieser Interpretation diese Phase universell im gesamten $x - T$ -Phasendiagramm ist. Eine allgemeine Theorie des Phasenübergangs in den Helimagneten $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ muss allerdings beides, d.h. sowohl das Temperaturverhalten der Korrelationslänge als auch einen ausgezeichneten Temperaturbereich T^* beinhalten. Die Temperaturabhängigkeit der Helixlänge im Bereich $x \approx x_c$ wurde hier zum ersten Mal beobachtet und bedarf einer genaueren experimentellen und theoretischen Untersuchung.

3.5 Spindynamik in $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{Si}$, $y = 0,08 - 0,3$

3.5.1 Motivation

Ähnlich zu $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ wird für $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{Si}$ helimagnetische Ordnung im Dotierungsbereich $0,05 \leq y \leq 0,9$ beobachtet [98, 121]. Die Übergangstemperatur T_c steigt dabei mit zunehmender Co-Dotierung kontinuierlich an mit einer maximalen Übergangstemperatur von 50 K bei $y \approx 0,3$. Bei größeren Co-

¹²Nach einer Diskussion mit Daniel Lamago, Institut für Festkörperphysik, Karlsruher Institut für Technologie.

Konzentrationen nimmt T_c kontinuierlich ab [40, 98]. Zusätzlich ist die Periodenlänge der helikalen Modulation d stark dotierungsabhängig. Ein Maximum mit $d \approx 360 \text{ \AA}$ wird für $x \approx 0,2$ beobachtet [98, 118, 121, 122]. Im Gegensatz zu MnSi zeigen Neutronenstreuexperimente an $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{Si}$ bis $y \approx 0,15$ scharfe magnetische Überstrukturreflexe entlang der $[1\ 0\ 0]$ -Richtung. Für größere Dotierungen ist die magnetische Intensität isotrop auf einer Kugel im reziproken Raum verteilt [118]. Die wird durch eine Verschmierung der Kristallfeldanisotropie auf Grund struktureller Unordnung erklärt.

Die qualitativen Ähnlichkeiten von MnSi und $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{Si}$ motivierten uns, die Spindynamik in diesem System mittels Neutronenstreuung an kalten Dreiachsenspektrometern sowie mittels Neutronenkleinwinkelstreuung zu untersuchen. Für die Messungen standen Einkristalle mit einer jeweiligen Massen von etwa 20g und einem Eisengehalt von $y = 0,08$, $y = 0,2$ und $y = 0,3$ zur Verfügung¹³. Durch Messung der thermischen Ausdehnung konnte für die Probe mit $y = 0,08$ T_c zu $T_c = 12\text{K}$ bestimmt werden¹⁴. Mit steigender Eisenkonzentration steigt die Übergangstemperatur an. Für $y = 0,3$ erhält man durch Messung der magnetischen Suszeptibilität einen Wert von $T_c = 50\text{K}$ ¹⁵.

3.5.2 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Dreiachsenspektroskopie

Die Messungen wurden am kalten Dreiachsenspektrometer 4F1 des Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay durchgeführt. Die im Vergleich zu MnSi mit $d \geq 360 \text{ \AA}$ (siehe [98, 118, 121, 122]) deutlich größere Länge der Helices erfordert eine sehr gute q -Auflösung um die magnetischen Überstrukturreflexe vom nuklearen Braggreflex trennen zu können. Dazu wurde eine Konfiguration mit Kollimatoren von jeweils $10'$ zwischen Probe und Analysator und Analysator und Detektor verwendet. Bei einer festen Endenergie von $E_f = 2,74\text{meV}$, d.h. $k_f = 1,15 \text{ \AA}^{-1}$, wurde in transversaler Richtung eine q -Auflösung von $0,005$ reziproken Gittereinheiten, in longitudinaler Richtung von $0,0035$ reziproken Gittereinheiten erreicht. Diese Werte wurden anhand der Breite des nuklearen Braggreflexes entlang beider Richtungen bestimmt. Die verwendete Konfiguration führt jedoch zu einer starken Reduktion der gestreuten Intensität, wodurch Zählzeiten deutlich erhöht werden. Die Streuebene wurde analog zu den Messungen an $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ durch die beiden Gittervektoren $(1\ 1\ 0)$ und $(0\ 0\ 1)$

¹³Die hier verwendeten Kristalle wurden von Thomas Wolf am Institut für Festkörperphysik des Karlsruher Instituts für Technologie hergestellt.

¹⁴Diese Messung wurde von Christoph Meingast am Institut für Festkörperphysik des Karlsruher Instituts für Technologie durchgeführt.

¹⁵Diese Messung wurde von Gerda Fischer am Physikalischen Institut des Karlsruher Instituts für Technologie durchgeführt.

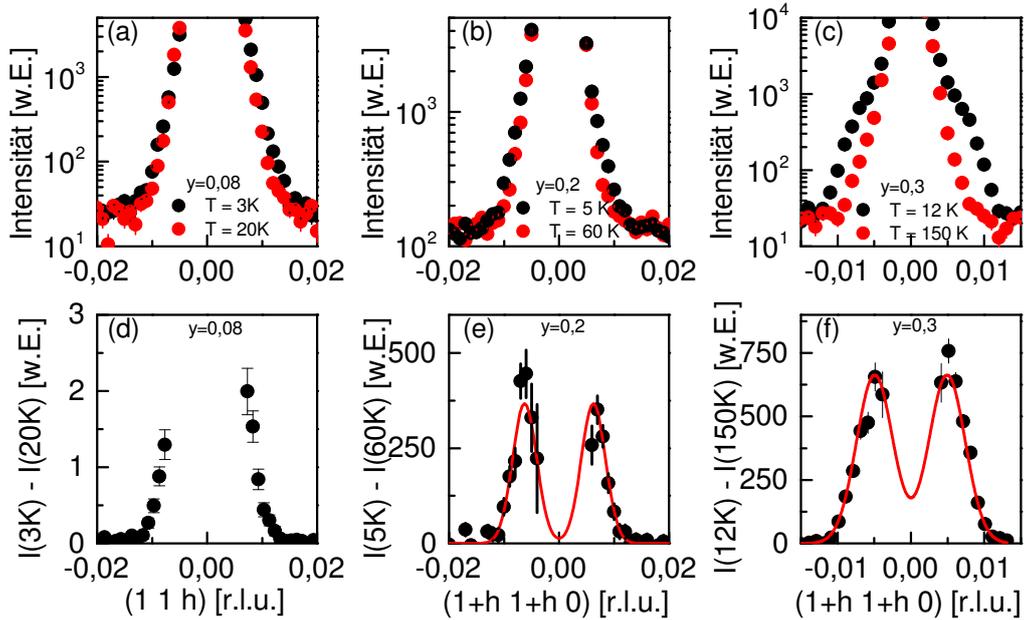


Abbildung 3.49: Elastische Scans für unterschiedliche Eisendotierungen. (a) Transversale elastische Scans durch den (1 1 0) nuklearen Braggreflex für $T = 3\text{K}$ und $T = 20\text{K}$ für eine Kobaltdotierung von $y = 0,08$. Die magnetischen Überstrukturereflexe erscheinen als kleine Schultern am nuklearen Reflex entlang der $[0\ 0\ 1]$ -Richtung. (b) Longitudinale Scans durch den (1 1 0) nuklearen Braggreflex für $T < T_c$ und $T > T_c$ für eine Kobaltdotierung von $y = 0,2$. (c) Analoge Scans für $y = 0,3$. Die magnetischen Überstrukturereflexe sind hier am besten zu erkennen. (d)-(e) Differenzen der jeweiligen Scans aus (a)-(c). Rote Linien dienen der optischen Führung.

aufgespannt.

Die Abbildungen 3.49 (a)-(c) zeigen die Ergebnisse der elastischen Scans bei $E = 0\text{meV}$ für die drei untersuchten Kobaltdotierungen in transversaler ((a)) bzw. longitudinaler Richtung ((b) und (c)) durch den nuklearen $[1\ 1\ 0]$ -Braggreflex für jeweils zwei unterschiedliche Temperaturen. Die magnetische Streuung führt zu einem Intensitätsüberschuss an den Ausläufern des nuklearen Braggreflexes. Für $y = 0,08$ wird der größte Unterschied entlang der $[1\ 0\ 0]$ -Richtung beobachtet, entsprechend einer Orientierung der Helices entlang dieser kristallografischen Richtung [118]. Aus der Differenz der Intensitätsprofile für $T = 3\text{K}$ und $T = 20\text{K}$, gezeigt in Abbildung 3.49 (d), lassen sich auf Grund der nicht ausreichenden q -Auflösung keine scharfen magnetischen Überstrukturereflexe beobachten, ein Intensitätsüberschuss bei tiefen Temperaturen lässt sich lediglich erahnen. Mit einer Periodenlänge der helikalen Modulation von $d = 600\text{\AA}$ (siehe [118]) ist diese zu groß, um mit der hier verwendeten Methode aufgelöst werden zu können.

Bei steigender Kobaltdotierung, d.h. für $y = 0,2$ bzw. $y = 0,3$ kann entlang

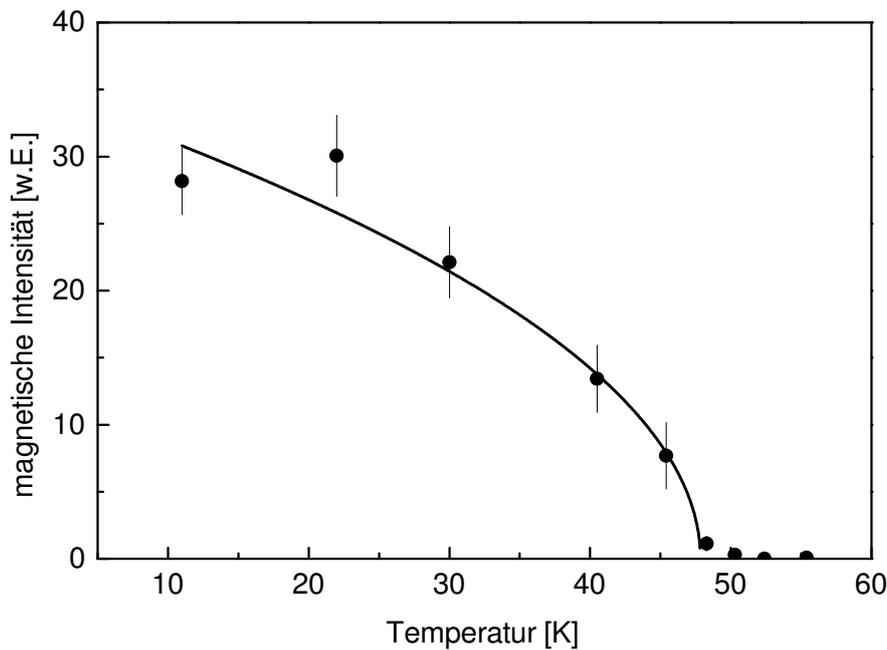


Abbildung 3.50: Temperaturabhängigkeit der Amplitude des magnetischen Überstrukturreflexes für $y = 0,3$. Die Linie dient der optischen Führung. Aus den Daten lässt sich T_c zu $T_c = 48\text{K}$ bestimmen.

der longitudinalen $[1\ 1\ 0]$ -Richtung die magnetische Streuung gut isoliert werden. Dies zeigt sich in den Differenzen, die in Abbildung 3.49 für die jeweilige Konzentration gezeigt sind. Im Gegensatz zu der niedrigeren Konzentration lässt sich die magnetische Streuung nicht nur der transversalen Richtung identifizieren, sondern auch entlang anderer kristallografischen Richtungen, insbesondere entlang der $[1\ 1\ 0]$ -Richtung. Dies entspricht einer Umorientierung der magnetischen Helices von einer Ordnung entlang der $[1\ 0\ 0]$ -Richtung hin zu einer statistischen Verteilung, verursacht durch die mit der strukturellen Unordnung verbundene Störung der Kristallfeldanisotropie [118]. Aus den vorliegenden Daten lässt sich die Periodenlänge der helikalen Modulation zu $d \approx 600\text{Å}$ bestimmen, was wesentlich größer als publizierte Werte ist. Auf Grund der Lage der magnetischen Überstrukturreflexe bei reduzierten Wellenvektoren q sehr nah am nuklearen Braggreflex lässt sich die Linienbreite der Intensitätsprofile nicht zuverlässig bestimmen. Inelastische Messungen zeigen eine zu starke Kontamination durch die Ausläufer des Braggreflexes, so dass aus diesen keine Informationen über die Spindynamik erhalten werden können.

Abbildung 3.50 zeigt die Amplitude der magnetischen Überstrukturreflexes für die Probe mit $y = 0,3$ als Funktion der Temperatur. Daraus lässt sich die Übergangstemperatur zu $T_c = 48\text{K}$ bestimmen, was in guter Übereinstimmung zu dem Wert ist, der aus Messungen der Magnetisierung erhalten wurde.

Oberhalb von T_c kann, im Gegensatz zu $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$, keine magnetische Streuung beobachtet werden. Es ist allerdings anzumerken, dass eine Isolierung der magnetischen Streuung auf Grund der Position der Satelliten sehr nah am nuklearen Braggreflex für $T > T_c$ schwierig bzw. nicht möglich ist.

Neutronenkleinwinkelstreuung an $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Si}$

Um die Frage nach der magnetischen Struktur, insbesondere der im Vergleich zur Literatur deutlich zu großen Periodenlänge der magnetischen Helices, weiter untersuchen zu können, wurden Messungen mittels Neutronenkleinwinkelstreuung an der Probe mit $\gamma = 0,3$ durchgeführt. Dies erfolgte am Instrument PAXY am LLB, Saclay. Es wurden Wellenlängen des einfallenden Strahls von $\lambda = 10 \text{ \AA}$ und $\lambda = 5 \text{ \AA}$ verwendet. Der Abstand des Detektors zur Probe betrug 4m. Die Orientierung der Probe wurde so gewählt, dass die $[1\ 1\ 0]$ -Richtung parallel zum direkten Strahl orientiert war.

Abbildung 3.51 zeigt die erhaltenen Streubilder für vier unterschiedliche Temperaturen, d.h. Basistemperatur des verwendeten Kryostaten ($T = 15 \text{ K}$)

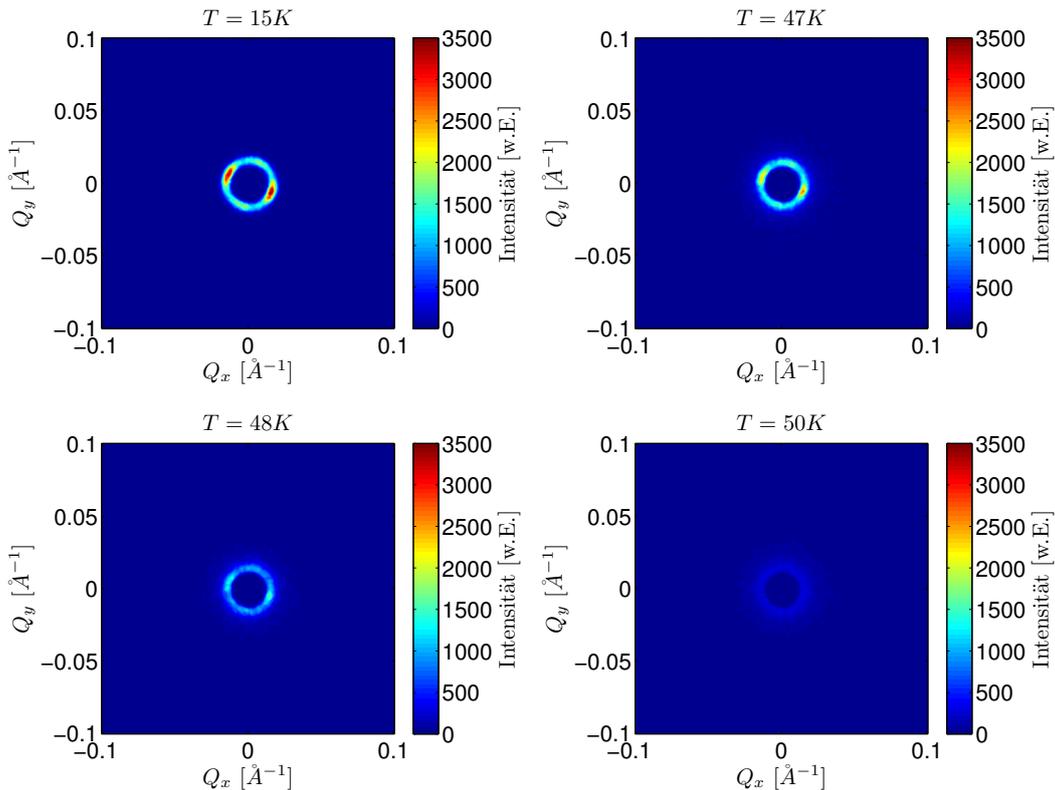


Abbildung 3.51: Magnetische Streuung von $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Si}$ für $T = 15 \text{ K}$ (oben links) und in der Nähe des Phasenübergangs (oben rechts, unten links und unten rechts).

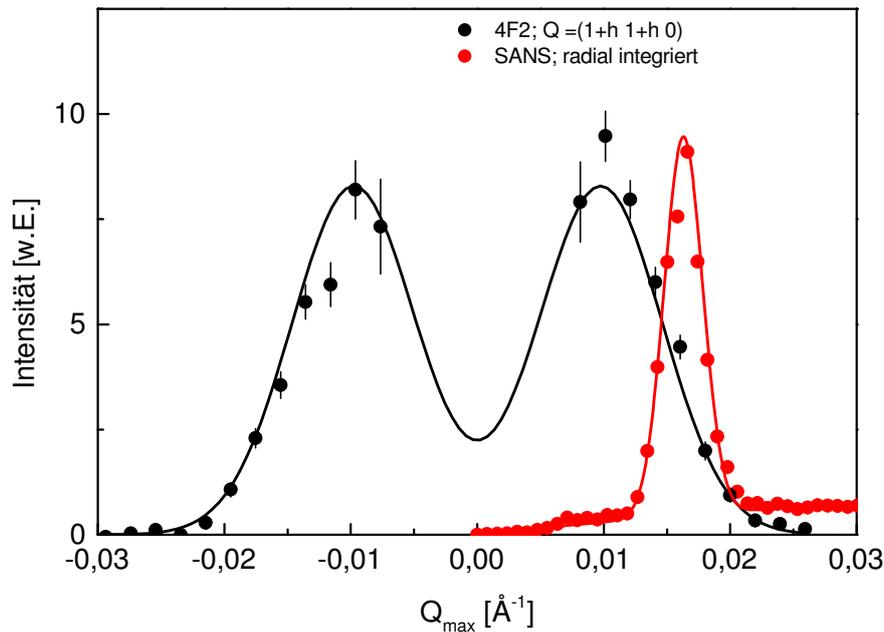


Abbildung 3.52: Vergleich der Intensitätsprofile der magnetischen Streuung von $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Si}$, welche am kalten Dreiachsenspektrometer 4F2 ($T = 12\text{ K}$ und mittels Kleinwinkelstreuung (radial integriert, $T = 15\text{ K}$) gemessen wurden. Die Intensitäten wurden für eine bessere Vergleichbarkeit entsprechend skaliert. Linien dienen der optischen Führung.

und drei Temperaturen in der Nähe von T_c . Bei $T = 15\text{ K}$ wird eine ringförmige Intensitätsverteilung mit zwei ausgeprägten Maxima beobachtet. Bei $T = 48\text{ K}$, d.h. in der Nähe von T_c , verschwinden diese Maxima, man beobachtet lediglich eine isotrop auf einem Ring verteilte gestreute Intensität. Aus dem Abstand der magnetischen Streuung zum direkten Strahl lässt sich die Helixlänge zu $d = 2\pi/q_{\text{max}} = 380\text{ \AA}$ bestimmen, was im Vergleich zu obigen Resultaten in deutlich besserer Übereinstimmung mit publizierten Werten ist [98, 118].

Abbildung 3.52 vergleicht die Intensitätsprofile der elastischen magnetischen Streuung aus den beiden unterschiedlichen Messmethoden für $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Si}$. Deutlich zu erkennen ist ein größerer Streuvektor der magnetischen Überstrukturreflexe, der in der Neutronenkleinwinkelstreuung beobachtet wird. Dies resultiert in einer mit $d = 380\text{ \AA}$ kleineren Länge der Helices, der deutlich besser mit Literaturdaten übereinstimmt. Auf Grund dieser im Vergleich zu MnSi deutlich größeren Helixlänge und der damit verbundenen kleineren Streuvektoren, ist eine gute Trennung des magnetischen Signals vom elastischen Untergrund des nuklearen Braggreflexes bei Verwendung eines Dreiachsenspektrometers nicht möglich. Die experimentelle Auflösung ist in diesem Fall nicht ausreichend, um das magnetische Verhalten und dessen Dynamik experimentell zu

untersuchen. Eine detailliertere Untersuchung erfordert eine deutlich bessere q -Auflösung, die an kalten Dreiachsenspektrometern nicht erreichbar ist.

3.5.3 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde die Spindynamik in $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{Si}$ mittels Dreiachsenspektroskopie untersucht. Auf Grund der im Vergleich zu MnSi deutlich größeren Periodenlänge der magnetischen Helices stößt man jedoch bei Verwendung eines kalten Dreiachsenspektrometers an die Grenze der experimentell realisierbaren Auflösung. Dennoch konnte zumindest für $y = 0,3$ der Temperaturverlauf der Intensität der magnetischen Überstrukturreflexe verfolgt werden. Im Gegensatz zu $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ konnte oberhalb von T_c kein ausgedehnter Bereich mit asymptotisch abfallender magnetischer Intensität beobachtet werden.

4 Gitterdynamik der Supraleiter CePt₃Si und SrPt₃P

4.1 Einleitung

Auch mehr als ein Jahrhundert nach ihrer Entdeckung ist die Supraleitung nach wie vor eines der interessantesten Forschungsfelder der Festkörperphysik. In einer langen Liste supraleitender Materialien sind eisenbasierte Materialien die neueste Klasse von Supraleitern [123]. Diese teilen mit anderen sogenannten unkonventionellen Supraleitern die Eigenschaft, dass sich die supraleitende Phase in der Nähe magnetischer Ordnung befindet. Dieses Phänomen wurde erstmals 1979 in der Schwer-Fermion-Verbindung CeCu₂Si₂ beobachtet [124]. In diesen Supraleitern ist vermutlich der Austausch von Spinfluktuationen für die Bildung von Cooper-Paaren verantwortlich, im Gegensatz Elektron-Phonon-Kopplung in konventionellen Supraleitern [125].

Eine Klassifizierung von Supraleitern nach der Symmetrie des Ordnungsparameters, d.h. gerade Parität und ungerade Parität, führt wegen des Pauli-Prinzips zu Spin-Singulets bzw. Spin-Triplets der Cooper-Paare. Für eine solche Klassifizierung sind allerdings zwei Symmetrien wesentlich, damit die Parität eine gute Quantenzahl ist. Diese sind die Zeitumkehr- und die Inversionssymmetrie.

Obwohl nichtzentrosymmetrische Supraleiter seit langem bekannt sind, fanden sie bis vor kurzem nur wenig Aufmerksamkeit. Dies änderte sich schlagartig mit der Entdeckung des ersten nichtzentrosymmetrischen Schwer-Fermion-Supraleiters CePt₃Si im Jahr 2004 [126]. Experimentell wurden Hinweise auf eine gemischte Symmetrie des Ordnungsparameters gefunden [126, 127]. Dieser Entdeckung folgte der Nachweis von Supraleitung in einer Reihe weiterer Verbindungen ohne Inversionszentrum, beispielsweise CeRhSi₃ [128], CeIrSi₃ [129], CeCoGe₃ [130], CeIrGe₃ [131] und UIr [132]. Unter den genannten Systemen ist CePt₃Si das einzige, das auch unter Normaldruck supraleitend wird. In diesen Systemen führt die Abwesenheit des Inversionszentrums zu einer antisymmetrischen Spin-Bahn-Kopplung (ASOC, für *anti-symmetric spin-orbit coupling*). Eine solche Spin-Bahn-Kopplung führt zu einer Aufspaltung der Fermifläche entsprechend der unterschiedlichen Spinorientierung. Den wichtigsten Effekt hat diese Aufspaltung auf die Paarungssymmetrie, da eine Mischung von Singulett- und Tripletzuständen möglich wird [133, 134]. Eine gute Übersicht über die

vielseitigen Aspekte der Supraleitung in Systemen ohne Inversionszentrum findet sich in [135].

Vor kurzem wurde über die Entdeckung von konventioneller Supraleitung mit $T_c = 8,4\text{K}$ in dem zu CePt_3Si strukturell verwandten System SrPt_3P berichtet [136]. Dieses System besitzt jedoch in seiner Antiperovskitstruktur ein Inversionszentrum. Die Analyse der spezifischen Wärme zeigt deutlich Hinweise auf starke Elektron-Phonon-Kopplung. Die experimentelle Untersuchung dieses neuen Supraleiters gibt möglicherweise Einblicke in Pt-basierte Supraleiter im Allgemeinen, besonders in Hinblick auf CePt_3Si .

4.2 Gitterdynamik in CePt_3Si

4.2.1 Motivation

CePt_3Si bildet eine tetragonale Kristallstruktur (Raumgruppe $P4mm$, siehe Abb. 4.1) mit den Gitterparametern $a = b = 4,072\text{Å}$ und $c = 5,442\text{Å}$ [126]. Die fehlende Inversionssymmetrie resultiert aus der fehlenden Spiegelebene $(0\ 0\ 1/2)$. Die Charakterisierung als Schwer-Fermion-System folgt aus Messungen der spezifischen Wärme im normalleitenden Zustand. Diese ergeben eine Sommerfeldkonstante von $\gamma \approx 400\text{mJ/molK}^2$ [126]. Unterhalb von $T_N = 2,25\text{K}$ wird antiferromagnetische Ordnung mit einem geordneten magnetischen Moment von $\mu \approx 0,16\mu_B$ beobachtet [126, 137]. Neutronendiffraktionsexperimente zeigen antiferromagnetische Ordnung mit einem Ordnungsvektor von $(0\ 0\ 0,5)$ [137], d.h. in der $a - b$ -Ebene ordnen die magnetischen Momente ferromagnetisch und entlang der c -Richtung antiferromagnetisch.

Supraleitung unter Normaldruck mit einer Übergangstemperatur von $T_c \approx 0,75\text{K}$ wurde erstmalig an polikristallinem CePt_3Si beobachtet [126]. Ungewöhnlicherweise zeigen verschiedene Messungen an Einkristallen eine deutlich geringere Übergangstemperatur [139–142]. Die Übergangstemperatur ist dabei stark von der Kristallqualität abhängig. Kristalle schlechterer Qualität zeigen eine höhere Übergangstemperatur als Kristalle besserer Qualität. Mögliche Ursache ist ein negativer Druckeffekt [143]. Neutronenstreuexperimente und μSR Messungen als Funktion der Temperatur zeigen, dass langreichweitige magnetische Ordnung und Supraleitung koexistieren [137, 144]. Das Phasendiagramm in Abbildung 4.1 deutet die Existenz zweier unterschiedlicher supraleitender Phasen an [138]. Bis zu $p_{\text{AF}} \approx 0,6\text{GPa}$ wird eine Koexistenz von Supraleitung und Antiferromagnetismus beobachtet. Oberhalb von p_{AF} ist die langreichweitige magnetische Ordnung unterdrückt; Supraleitung wird bis $p \approx 1,5\text{GPa}$ beobachtet. Experimentelle Ergebnisse deuten eine Mischung des supraleitenden Ordnungsparameters zwischen Spin-Singulett und Spin-Triplett-Konfiguration an [126, 127].

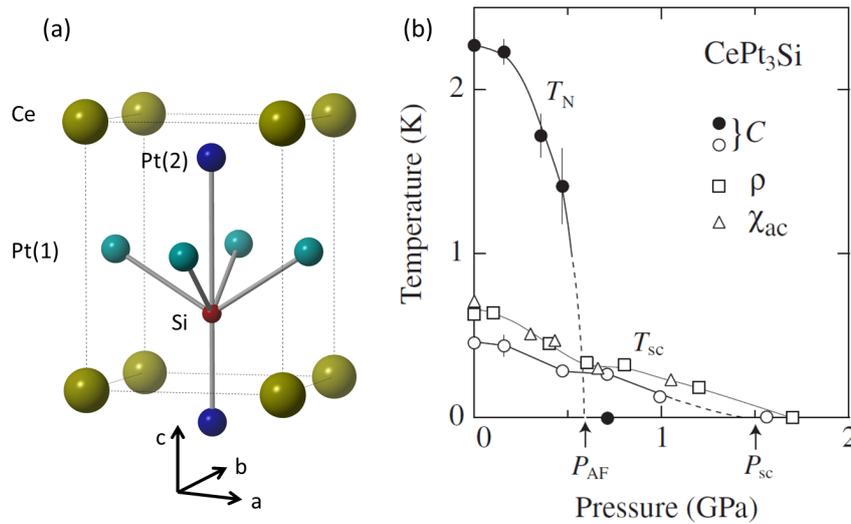


Abbildung 4.1: Struktur und $p - T$ -Phasendiagramm von CePt₃Si. (a) Tetragonale Einheitszelle von CePt₃Si (nach [126]). Analog zu [126] wurde der Ursprung um $(0,5 \ 0,5 \ 0,8532)$ verschoben. (b) $p - T$ -Phasendiagramm nach [138].

Verschiedene theoretische Ansätze wurden verfolgt, um diesen Supraleiter zu verstehen [133, 145]. Diese Modelle berücksichtigen eine Aufspaltung von Bändern auf Grund antisymmetrischer Spin-Bahn-Kopplung, verursacht durch das fehlende Inversionszentrum. Durch diese Form der ASOC ist ein gemischter Ordnungsparameter möglich.

Im Rahmen seiner Dissertation formulierte L. Klam eine kinetische Theorie für nichtzentrosymmetrische Supraleiter unter Berücksichtigung von ASOC [146]. Auf Basis von DFT-Rechnungen, die von R. Heid durchgeführt worden, wurde im Rahmen dieser Arbeit die dynamische Spinsuszeptibilität im normalleitenden nichtmagnetischen Zustand, d.h. $T > T_N$, berechnet. Der Realteil der statischen Suszeptibilität zeigt scharfe Maxima in der Nähe des Randes der Brillouinzone entlang der drei Hauptsymmetrierichtungen. Das Maximum ist für die $[1 \ 1 \ 0]$ -Richtung am besten definiert (siehe Abb. 4.2 (a)). Unter Verwendung eines mittleren Matrixelements sowie unter Vernachlässigung des Auslenkungsmusters wurde die Antwort des niederenergetischsten transversal akustischen Phonons auf die Suszeptibilität berechnet. Abbildung 4.2 (b) zeigt eine scharfe Kohn-Anomalie für das transversal akustische Phononen entlang der $[1 \ 1 \ 0]$ -Richtung in der Nähe des Zonenrands. Bei dieser Phononenmode handelt es sich um ein in der $a - b$ -Ebene transversal polarisiertes akustisches Phonon. Die Anomalie äußert sich in einem Minimum in der Phononendispersion sowie in einem Maximum der Linienbreite des Phonons. Man beachte, dass die Linienbreite mit einem Faktor 20 in der Darstellung multipliziert wurde.

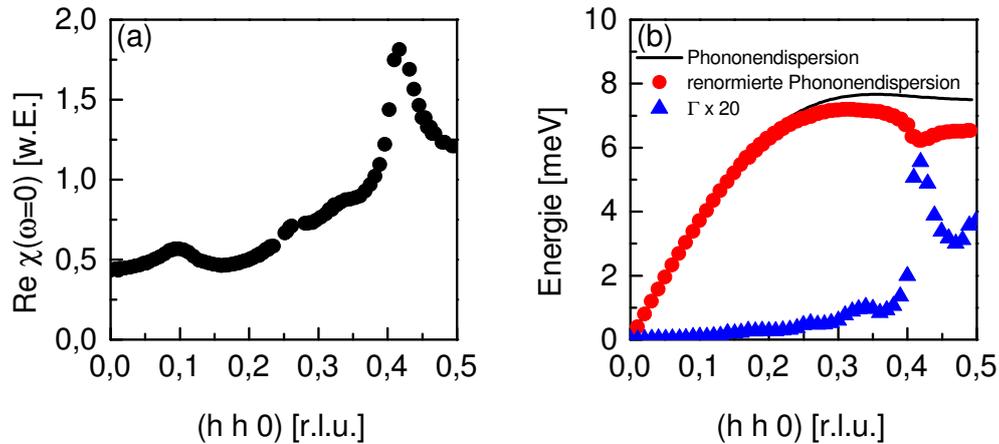


Abbildung 4.2: Suszeptibilität und Kohn-Anomalien in CePt_3Si (nach [146]). (a) Die statische Suszeptibilität zeigt ein wohldefiniertes Maximum entlang der $[1\ 1\ 0]$ -Richtung. (b) Kohn-Anomalie in CePt_3Si für das niederenergetischste transversal-akustische Phonon entlang der $[1\ 1\ 0]$ -Richtung. Die Dispersion dieses Phonons als Resultat von DFT-Rechnungen ist als schwarze Linie gezeigt. In der Nähe des Zonenrands wird eine scharfe Anomalie vorhergesagt (rote Punkte). Die Linienbreite zeigt ein scharfes Maximum bei diesem reduzierten Wellenvektor (blaue Punkte).

Diese Vorhersagen motivierte uns, die Gitterdynamik von CePt_3Si im Detail zu untersuchen und die theoretischen Vorhersagen zu testen.

4.2.2 Analyse der DFT-Rechnungen

Die Rechnungen zu den gitterdynamischen Eigenschaften von CePt_3Si wurden von Rolf Heid im Rahmen der DFPT durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen werden in diesem Abschnitt analysiert.

Abbildung 4.3 zeigt die berechnete Phononendispersion von CePt_3Si . Die explizite Berechnung der Phononenenergien erfolgte an den Hochsymmetriepunkten sowie jeweils an einem Zwischenpunkt. Die gezeigte Dispersion ist das Resultat einer Interpolation. Unterschiedliche Farben in Abbildung 4.3 kennzeichnen Phononen unterschiedlicher Symmetrien des Auslenkungsmusters. Die Klassifizierung unterschiedlicher Symmetrien wird von der Rechnung geliefert. Auf Grund der niedrigen Symmetrie der nichtzentrosymmetrischen Kristallstruktur ist eine Aufteilung in jeweils vier unterschiedliche Symmetrien entlang der jeweiligen Richtungen, wie sie zum Beispiel in der Raumgruppe $I4/mmm$ ($\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$) gemacht werden kann, nicht möglich. Für die gezeigte Phononenrechnung wurde die Struktur im Rahmen der LDA optimiert. Die resultierenden Gitterparameter sind $a = b = 3,983 \text{ \AA}$ und $c = 5,475 \text{ \AA}$. Diese sind 2,2% kleiner bzw. 0,6% größer als die experimentellen Werte [126]. Die in-

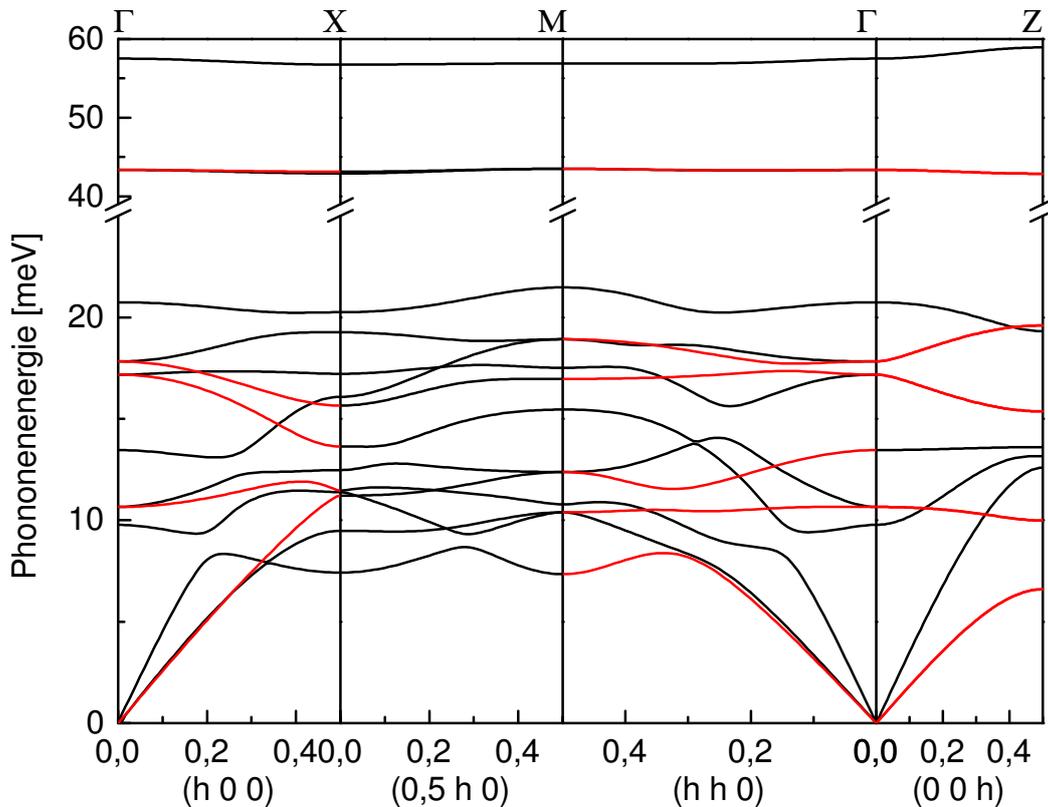


Abbildung 4.3: Berechnete Phononendispersion von CePt₃Si. Unterschiedliche Farben kennzeichnen Dispersionskurven unterschiedlicher Symmetrien des Auslenkungsmusters.

ternen Parameter sind in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten. Einzig der z -Parameter der Ce-Atome wird in der Rechnung etwas überschätzt. Weiterhin wurden für die Berechnung die Pseudopotentiale von Ce, Pt und Si verwendet. Spin-Bahn-Kopplung wurde nicht berücksichtigt.

Die Rechnungen von Ludwig Klam basieren auf einer älteren DFPT-Rechnung von Rolf Heid. Für diese Rechnung wurde die elektronische Struktur von LaPt₃Si verwendet. Das zusätzliche $4f$ -Elektron des Ce wurde durch eine zusätzliche Hintergrundladung berücksichtigt. Anstelle einer optimierten Struktur wurden die experimentellen Gitterparameter sowie die experimentellen internen Parameter verwendet. Um die höhere Masse von Ce zu berücksichtigen, wurde die Masse des La durch diejenige des Ce ersetzt. Abbildung 4.4 zeigt dazu einen Vergleich der Phononendispersionen für beide Rechnungen entlang der $[1\ 0\ 0]$ - (a) bzw. der $[1\ 1\ 0]$ -Richtung (b). Gezeigt sind jeweils Phononendispersionen mit Symmetrien des Auslenkungsmusters, die in Abbildung 4.3 schwarz dargestellt ist. Dieser Vergleich zeigt eine teilweise signifikante Verschiebung der

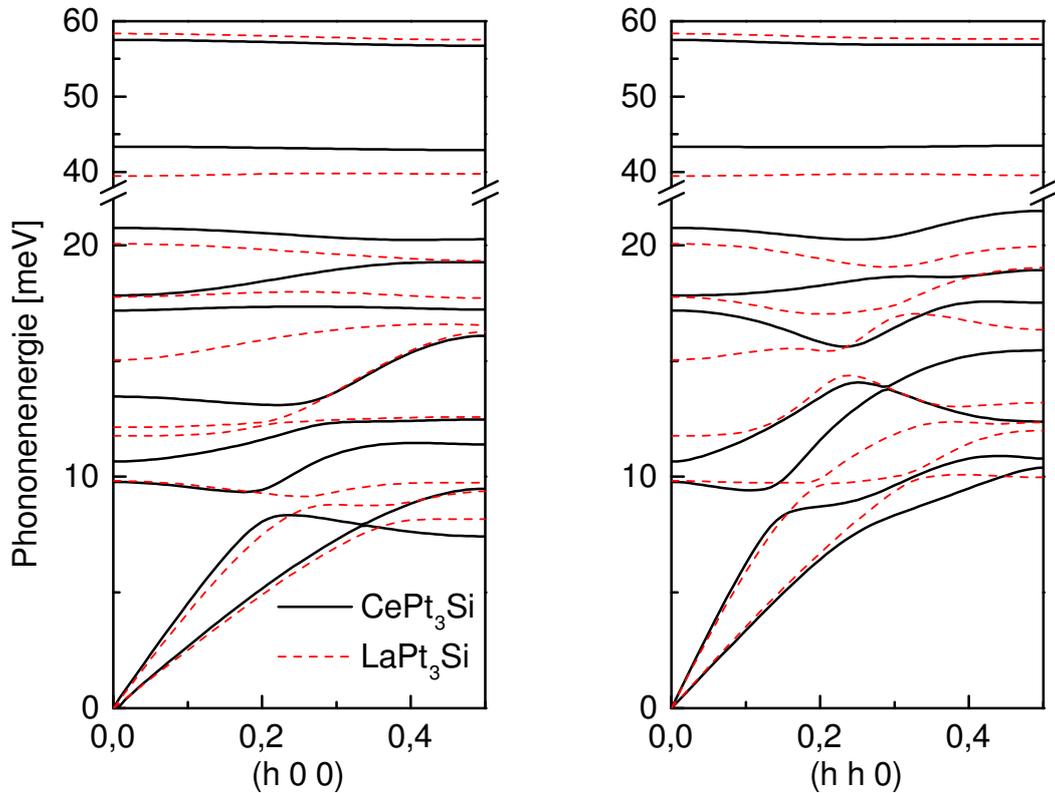


Abbildung 4.4: Vergleich unterschiedlicher Berechnungen der Phononendispersion von CePt_3Si entlang (a) der $[1\ 0\ 0]$ -Richtung und (b) der $[1\ 1\ 0]$ -Richtung. Gezeigt sind jeweils die Dispersionen mit einer Symmetrie des Auslenkungsmusters, die in Abb. 4.3 schwarz dargestellt sind. Durchgezogene schwarze Linien entsprechen der Rechnung aus Abb. 4.3. Gestrichelte rote Linien zeigen das Resultat, wenn statt der elektronischen Struktur von CePt_3Si diejenige von LaPt_3Si verwendet wird (Details siehe Text).

Phononenenergien. Diese Verschiebung ist das Ergebnis unterschiedlicher verwendeter struktureller Parameter. Wie oben erwähnt, sind die Gitterparameter a und b in der optimierten Struktur kleiner als die experimentellen Werte, der Parameter c etwas größer. Somit erwartete man für das Phononenspektrum, dass die Energien c -achsenpolarisierter Phononen kleiner werden, die Energien mit Polarisation in der $a-b$ -Ebene dagegen etwas größer. Im Wesentlichen zeigt der Vergleich der beiden unterschiedlichen Rechnungen in Abbildung 4.4, dass sich die Unterschiede auf die unterschiedlichen Gitterparameter in beiden Rechnungen zurückführen lassen.

Besonders interessant ist die Dispersion des niederenergetischsten optischen Phonons entlang der $[1\ 1\ 0]$ -Richtung. Dieses hat am Γ -Punkt eine Energie von etwa 10 meV . Über die Brillouinzone wird die Dispersion der beiden akustischen

Phononenmoden zweimal gekreuzt. Der optische Charakter dieser Mode bleibt über die gesamte Zone jedoch erhalten. In der Rechnung auf Basis der elektronischen Struktur von LaPt₃Si zeigt diese Mode nahezu keine Dispersion. Dagegen erhält man für die Rechnung von CePt₃Si mit optimierter Struktur einen dispersiven Verlauf mit einem ausgeprägten Minimum bei einem reduzierten Wellenvektor von $q = (0, 25 \ 0, 25 \ 0)$.

4.2.3 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Die experimentelle Untersuchung der Gitterdynamik in CePt₃Si erfolgte am thermischen Dreiachsenspektrometer 1T am Laboratoire Léon Brillouin in Saclay und am NRSE-Spektrometer TRISP an der Neutronenforschungsquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) in Garching. Für die Messung standen zwei Einkristalle mit einer jeweiligen Masse von 1,5 g bzw. 3 g zur Verfügung¹. Der erstgenannte Kristall wurde bereits in früheren Neutronenstreuexperimenten verwendet [147]. Dieser hat eine Mosaizität von 1°. Der zweite Kristall hat eine deutlich bessere Kristallqualität mit einer Mosaizität von 0,15°. Diese wurde mittels Larmor-Diffraktion am NRSE-Spektrometer TRISP bestimmt. Für Details zu dieser Technik wird auf die Literatur verwiesen [5, 148].

Allgemeine Phononendispersion

Die Messung der Phononendispersion erfolgte am thermischen Dreiachsenspektrometer 1T am LLB, Saclay. Die Konfiguration des Spektrometers war die gleiche, die auch zur Untersuchung der Gitterdynamik in FeSi verwendet wurde. Die Probe wurde in einen Kryostaten mit geschlossenem Kühlkreislauf eingebaut. Die Messung erfolgte bei $T = 10$ K. Die Messung erfolgte mit zwei unterschiedlichen Kristallorientierung um einen großen Bereich der Phononendispersion untersuchen können. Es wurde in den Streuebenen $(1 \ 0 \ 0)/(0 \ 1 \ 0)$ und $(1 \ 1 \ 0)/(0 \ 0 \ 1)$ gemessen.

Abbildung 4.5 zeigt typische Intensitätsprofile einer Phononenmessung entlang der $[1 \ 1 \ 0]$ -Richtung bei festen Streuvektoren \mathbf{Q} . Auf Grund der niedrigen Symmetrie der tetragonalen $P4mm$ -Struktur gibt es in den meisten Fällen keine klaren Auswahlregeln. So werden sowohl bei Messungen in transversaler Streugeometrie (siehe Abb. 4.5 (a)) als auch in longitudinaler Streugeometrie (siehe Abb. 4.5 (b)) eine Reihe von Phononenmaxima beobachtet. Dies erfordert einen detaillierten Abgleich der gemessenen Spektren mit Strukturfaktorrechnungen. Letztere werden von der DFT geliefert. Die Intensitätsprofile wurden als gaußförmig angenommen. Auf eine Faltung mit der experimentellen Auflösung wurde in der Analyse der Daten verzichtet.

¹Beide Kristalle wurden in der Arbeitsgruppe von Ernst Bauer an der Technischen Universität Wien hergestellt.

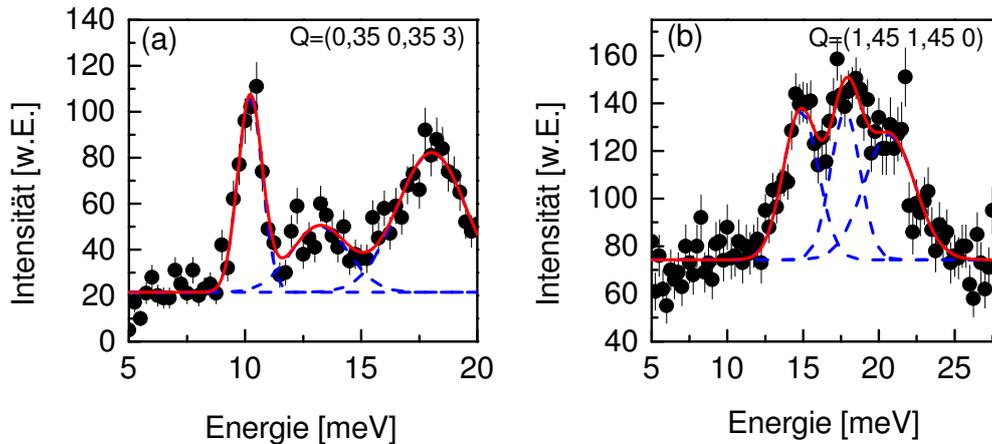


Abbildung 4.5: Typische Phononenscans in CePt_3Si entlang der $[1\ 1\ 0]$ -Richtung unterschiedlicher Symmetrien. (a) Transversal polarisierte Phononen bei $Q = (0,35\ 0,35\ 3)$. (b) Phononen longitudinaler Symmetrie bei $Q = (1,45\ 1,45\ 0)$. Gestrichelte blaue Linien entsprechen den einzelnen Phononenmoden. Die Anzahl der beobachteten Phononenmoden wurde anhand von Strukturfaktorrechnungen basierend auf den DFT-Ergebnissen bestimmt.

Abbildung 4.6 zeigt die experimentelle Phononendispersion zusammen mit der berechneten Phononendispersion entlang der drei Richtungen $[1\ 1\ 0]$, $[1\ 0\ 0]$ und $[0\ 0\ 1]$. Entlang dieser Richtungen wurde die Dispersion entsprechend der beiden unterscheidbaren Symmetrien des Auslenkungsmusters aufgeteilt. Eine weitere Aufteilung in jeweils vier unterschiedliche Symmetrien ist auf Grund der niedrigen Symmetrie der Struktur nicht möglich.

Ein Vergleich der experimentellen Resultate mit der berechneten Phononendispersion zeigt für den niederenergetischen Bereich, d.h. $E \leq 30\text{ meV}$, eine sehr gute Übereinstimmung. Im Gegensatz dazu werden die Energien der Phononen bei hohen Energien, d.h. $E \geq 30\text{ meV}$, durch die Rechnung deutlich zu groß wiedergegeben. Diese Phononenmoden besitzen hauptsächlich Siliziumcharakter. Die Ursache der Unterschiede zwischen experimentellen Daten und DFT-Rechnung kann an dieser Stelle nicht erklärt werden. Eine Änderung der Gitterparameter auf die experimentellen Werte ergibt keine verbesserte Übereinstimmung. Neben den Phononenenergien werden auch die beobachteten Intensitäten, zumindest für Phononen mit $E \leq 30\text{ meV}$, durch die DFT-Rechnung gut wiedergegeben.

Suche nach Kohn-Anomalien in CePt_3Si

Die Rechnungen von L. Klam sagen die schärfste Kohn-Anomalie für das niederenergetischste akustische Phonon entlang der $[1\ 1\ 0]$ -Richtung voraus (siehe

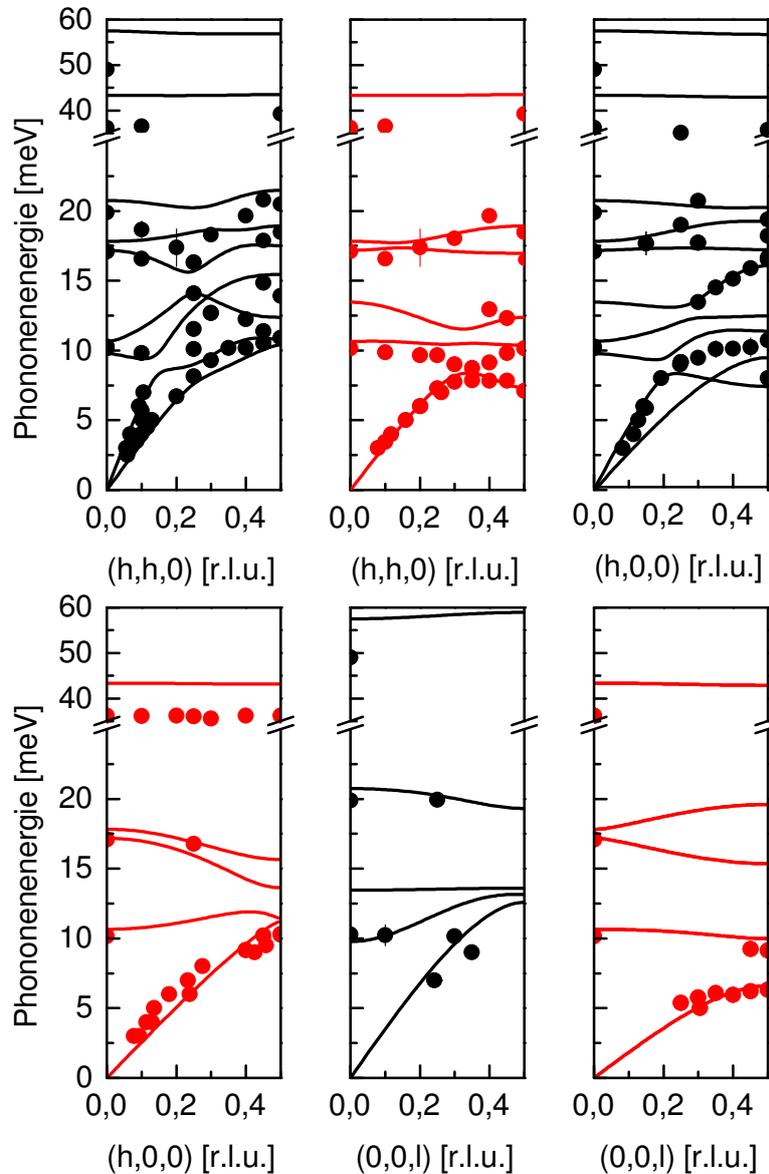


Abbildung 4.6: Experimentelle Phonondispersion von CePt₃Si. Gemessene (Datenpunkte) und berechnete (Linien) Phonondispersion von CePt₃Si bei $T = 10\text{K}$ entlang der drei Hauptsymmetrierichtungen. Die Phonondispersion wurde entsprechend der Symmetrie des Auslenkungsmusters aufgeteilt. Gleiche Symmetrien sind entlang der jeweiligen Richtung in gleichen Farben dargestellt. Man beachte die Achsenunterbrechung zwischen dem niederenergetischen und dem hochenergetischen Teile des Phononenspektrums.

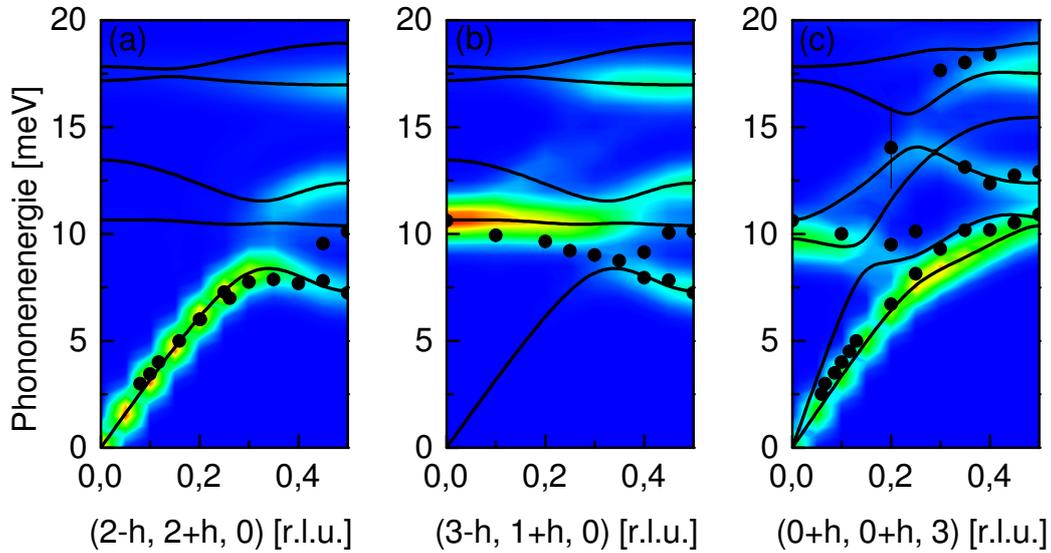


Abbildung 4.7: Dispersion der transversal akustischen Phononen in CePt_3Si entlang der $[1\ 1\ 0]$ -Richtung. Die berechneten Strukturfaktoren sind der Dispersionsrelation als Falschfarbendarstellung unterlegt. (a) Schwarze Linien kennzeichnen die berechnete Phononendispersion aller Zweige dieser Symmetrie (vergleiche rote Linien in Abb. 4.6). Die Strukturfaktoren wurden für $\mathbf{Q} = (2 - h\ 2 + h\ 0)$ berechnet. Schwarze Datenpunkte kennzeichnen die experimentellen Phononenenergien um diesen \mathbf{Q} -Punkt. (b) Gleiche Phononendispersion wie in (a), jedoch mit experimentellen Ergebnissen und Strukturfaktoren bei $\mathbf{Q} = (3 - h\ 1 + h\ 0)$. (c) Phononendispersion mit Symmetrie des Auslenkungsmusters analog zu Abbildung 4.6 (schwarze Linien). Datenpunkte und Strukturfaktoren wurden für $\mathbf{Q} = (0 + h\ 0 + h\ 3)$ ermittelt.

Abb. 4.2 (a)). Bei dieser Mode handelt es sich um ein Phonon mit der Polarisation in der $a - b$ -Ebene. Dies motivierte uns, den Verlauf dieser Mode im Detail zu untersuchen. Strukturfaktorrechnungen zeigen einen großen Strukturfaktor dieser Mode in der Brillouinzone um den reziproken Gittervektor $\mathbf{G} = (2\ 2\ 0)$. Ein Phononenaustausch mit dem niederenergetischsten transversal optischen Phonon führt dazu, dass die Auswahlregeln bei zunehmenden reduzierten Wellenvektoren nicht mehr klar definiert sind. Daher muss die Dispersion dieser Mode ebenfalls berücksichtigt werden, um eventuelle Anomalien in der Dispersion identifizieren zu können. Diese Mode hat den maximalen Strukturfaktor für Streuvektoren $\mathbf{Q} = (3 - h\ 1 + h\ 0)$. Die experimentellen Ergebnisse und die berechneten Strukturfaktoren sind in Abbildung 4.7 (a) und (b) für beide Brillouinzonen zusammengetragen. Ein Vergleich der experimentellen Daten mit der berechneten Dispersion zeigt eine gute Übereinstimmung. Das Minimum, welches für $h \approx 0,35$ in der Dispersion in Abbildung 4.7 (b) beobachtet wird,

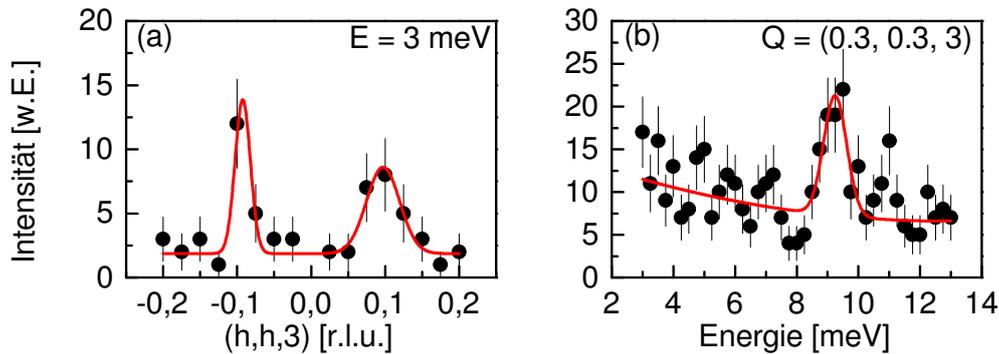


Abbildung 4.8: Intensitätsprofile von Dreiachsenmessungen an CePt₃Si. Rote Linien repräsentieren das Resultat einer Anpassung eines Gaußprofils an die experimentellen Daten. (a) Intensitätsprofil für eine Messung mit $E = 3 \text{ meV} = \text{konst.}$. Die beiden Maxima entsprechen der Position des transversal akustischen Phonons in fokussierender bzw. defokussierender Streubedingung. (b) Intensitätsprofil bei $\mathbf{Q} = (0,3, 0,3, 3)$.

ist das Resultat des erwähnten Phononenaustauschs. Dieser wird in der DFT-Rechnung allerdings etwas unterschätzt. Es handelt sich dabei aber nicht um die erwartete Kohn-Anomalie. Weitere Hinweise auf anomales Verhalten der Phononenmoden dieser Symmetrie entlang der $[1\ 1\ 0]$ -Richtung können experimentell nicht gefunden werden.

Erste Ergebnisse für das transversal akustische Phononen mit der Polarisation entlang der c -Achse deuteten ein anomales Verhalten dieser Mode bei $h \approx 0,4$ an. Diese Messungen erfolgten allerdings an dem Einkristall schlechterer Qualität. Spätere Messungen am Kristall besserer Qualität konnten diese Ergebnisse jedoch nicht bestätigen. Die Dispersion dieser Mode wurde bei Streuvektoren $\mathbf{Q} = (0 + h\ 0 + h\ 3)$ gemessen. Abbildung 4.7 (c) zeigt dazu einen Vergleich der experimentellen Daten mit der berechneten Dispersion. Für eine einfachere Zuordnung der Datenpunkte zu einer bestimmten Phononenmode sind die berechneten Strukturformfaktoren ebenfalls als Falschfarbendarstellung unterlegt. Auch hier kann nach einem detaillierten Vergleich der gemessenen Phononenenergien mit den berechneten Strukturformfaktoren kein anomales Verhalten festgestellt werden.

Resonante Spin-Echo-Spektroskopie

Die Rechnungen von L. Klam sagen eine reduzierte Lebensdauer von Phononenmoden bei reduzierten Wellenvektoren in der Nähe des Randes der Brillouinzone voraus. Der größte Effekt wird für transversal akustische Phononen entlang der $[1\ 1\ 0]$ -Richtung vorhergesagt. Die korrespondierende Phononenlinienbreite liegt bei etwa $\Gamma = 300 \mu\text{eV}$ (siehe Abb. 4.2 (b)). Diese vorhergesagten Linienbreiten sind zu klein, um mittels konventioneller Dreiachsenspektrosko-

pie zuverlässig bestimmt werden zu können. Daher wurden die Messungen der Linienbreiten als Funktion des reduzierten Wellenvektors mit der NRSE-Technik am Spektrometer TRISP durchgeführt.

Motiviert von ersten Resultaten an der Probe schlechterer Qualität, die eine Anomalie für das c -achsen-polarisierte transversal akustische Phononen entlang der $[1\ 1\ 0]$ -Richtung zeigten, fokussierten wir uns auf die Bestimmung der Linienbreiten dieser Mode als Funktion des reduzierten Wellenvektors. Diese Mode hat den besten Strukturfaktor für Streuvektoren $\mathbf{Q} = (0 + h\ 0 + h\ 3)$ (siehe Abb. 4.7). Die Messung erfolgte am oben bereits genannten Einkristall mit einer Masse von 3 g. Dieser wurde in einen Kryostaten mit geschlossenem Kühlkreislauf mit einer Basistemperatur von $T = 5\text{ K}$ eingebaut. Sämtliche Messungen erfolgten bei einer festen Endenergie von $E_f = 13\text{ meV}$, d.h. $k_f = 2,51\ \text{\AA}^{-1}$.

Um die Spin-Echo-Bedingungen zu erfüllen, müssen sowohl die Phononenenergien $\hbar\omega_0$ als auch die Steigung der Dispersion $\nabla_{\mathbf{q}}\omega_0(\mathbf{q}_0)$ bei einem gewählten Streuvektor \mathbf{q}_0 bekannt sein. Die Phononenenergien wurden über konventionelle Dreiachsenmessungen bestimmt. Abbildung 4.8 zeigt die Intensitätsprofile für zwei unterschiedliche Wellenvektoren. In Abbildung 4.8 (a) ist das Intensitätsprofil für eine Messung bei festem Energietransfer dargestellt. Für die nachfolgende NRSE-Messung wurde auf der fokussierenden Seite gemessen. Analog dazu zeigt Abbildung 4.8 (b) das Intensitätsprofil bei festem Streuvektor $\mathbf{Q} = (0,3\ 0,3\ 3)$. Hier wurde auf der defokussierenden Seite gemessen, da eine Messungen mit fokussierender Bedingung für die nachfolgende Spin-Echo-Spektroskopie einen Neigungswinkel der Spulen erfordert hätte, der experimentell nicht erreichbar war. Man beachte, dass die Intensitäten auf Grund der Verwendung polarisierter Neutronen bei vergleichbarer Zählzeit im Vergleich zu Abbildung 4.5 deutlich reduziert sind. Dies erschwerte die nachfolgenden Spin-Echo-Messungen. Die Steigung der Dispersionskurve bei gegebenem \mathbf{q} wurde den DFT-Rechnungen entnommen.

Um die Linienbreite einer Phononenmode mit der NRSE-Technik zu bestimmen, wird das Dreiachsenspektrometer auf die experimentellen Werte (\mathbf{Q}, E) eingestellt. Die Spektrometerarme werden während der Spin-Echo-Messungen nicht bewegt. Die Neigungswinkel $\theta_{1,2}$ und das Frequenzverhältnis ω_1/ω_2 wurden auf die berechneten Werte eingestellt. Für das Phonon bei $\mathbf{Q} = (-0,1\ -0,1\ 3)$ waren die Winkel $\theta_1 = -25,9^\circ$ und $\theta_2 = 19,2^\circ$. Für die gleiche Phononenmode bei $\mathbf{Q} = (0,3\ 0,3\ 3)$ sind beide Winkel null, da die Dispersion bei diesem Wellenvektor keine Steigung hat. Die Polarisation für eine gegebene Spin-Echo-Zeit τ_{NSE} wurde durch eine Variation des Feldintegrals $\omega_2 L_2$ im zweiten Spektrometerarm bestimmt. Dies erfolgte durch Translation der letzten Spule um einen kleinen Wert ΔL . Dies verursacht eine Oszillation der gemessenen Intensität analog zu Gleichung 2.38. Abbildung 4.9 zeigt exemplarisch die Intensitätsoszillationen für vier unterschiedliche Spin-Echo-Zeiten τ_{NSE} . Die Polarisation ergibt sich aus der Amplitude der einzelnen Oszillationen. Diese wurde durch

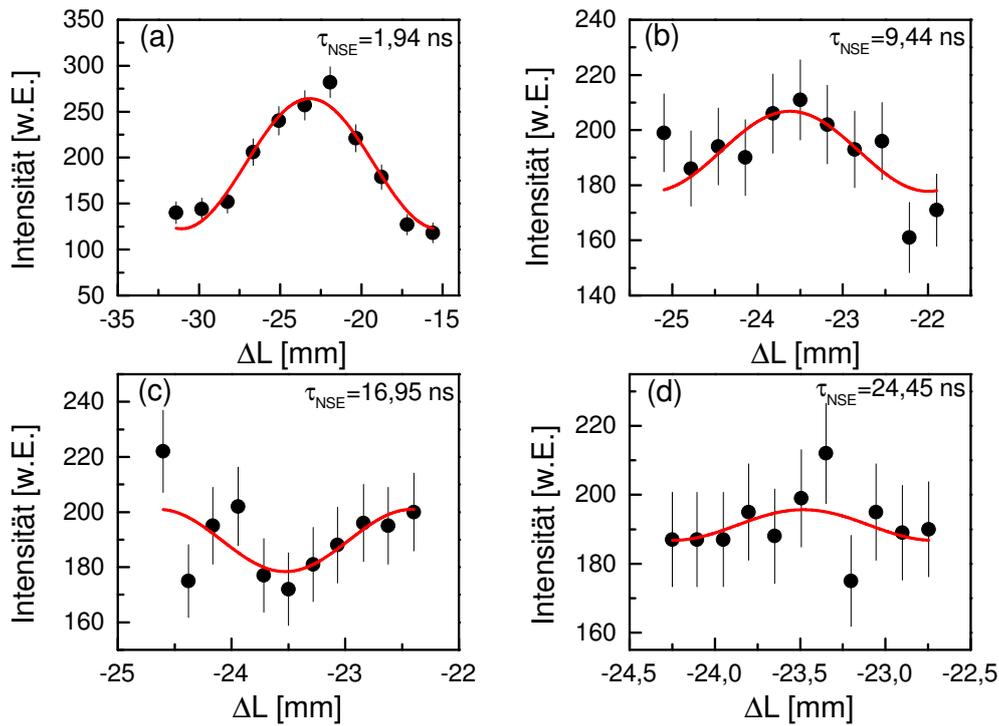


Abbildung 4.9: NRSE ΔL -Scans in CePt₃Si für verschiedene Spin-Echo-Zeiten τ_{NSE} . Gezeigt werden die Intensitätsoszillationen als Funktion der Translation der letzten Spule im zweiten Spektrometerarm ΔL für $\mathbf{Q} = (-0,1 \ -0,1 \ 3)$ und $E = 3 \text{ meV}$. Rote Linien entsprechen einer Anpassung von Gleichung 2.38 an die experimentellen Daten.

Anpassen von Gleichung 2.38 an die experimentellen Daten ermittelt.

Abbildung 4.10 fasst die Ergebnisse der NRSE-Spektroskopie an CePt₃Si zusammen. Gezeigt wird die Neutronenpolarisation als Funktion von τ_{NSE} für zwei unterschiedliche Phononenwellenvektoren. Die roten Linien sind das Resultat einer Anpassung von Gleichung 2.37 an die experimentellen Daten. Auffällig ist, dass der Neutronenstrahl bereits für kleine Spin-Echo-Zeiten τ_{NSE} stark depolarisiert ist. Dies deutet eine im Vergleich zu den Resultaten in Abbildung 4.10 deutlich größere Linienbreite γ an. Eine Messung bei kleineren Spin-Echo-Zeiten wäre für eine genauere Bestimmung der Linienbreiten hilfreich. Dies war zum Zeitpunkt des Experiments am verwendeten Spektrometer allerdings nicht möglich. Aus den Polarisationen $P(\tau_{\text{min}})$ lässt sich diese unter Verwendung von Gleichung 2.37 die Linienbreite Γ abschätzen. Die so abgeschätzte Linienbreite liegt im Bereich von $\Gamma = 300 \mu\text{eV}$ und ist für beide untersuchten \mathbf{Q} -Punkte im Rahmen des Fehlers identisch. Eine Vergleich mit den Resultaten in Abbildung 4.10 zeigt, dass die exakte Bestimmung der Linienbreiten nicht zuverlässig möglich ist.

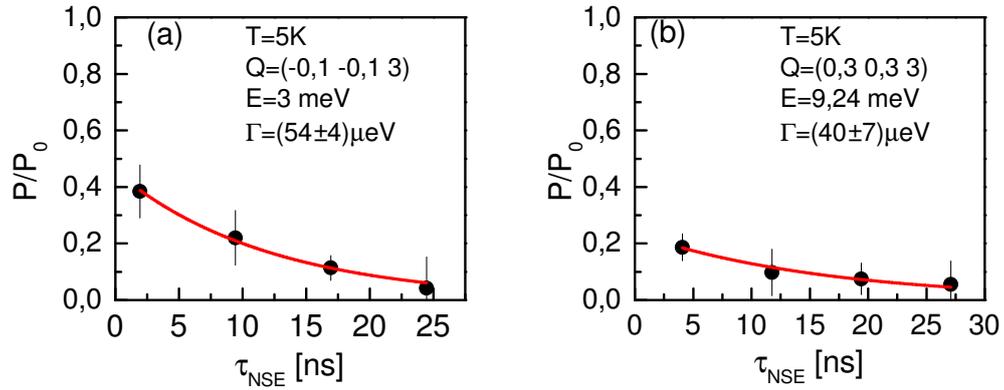


Abbildung 4.10: NRSE-Resultate für CePt_3Si . Polarisation als Funktion der Spin-Echo-Zeit τ_{NSE} für das transversal akustische Phonon bei zwei unterschiedlichen Streuvektoren. Rote Linien entsprechen einer Anpassung von Gleichung 2.37 an die experimentellen Daten. Die ermittelten Linienbreiten Γ sind in der jeweiligen Abbildung angegeben.

4.2.4 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden die Ergebnisse einer detaillierten Untersuchung der gitterdynamischen Eigenschaften von CePt_3Si präsentiert. Die Phononendispersion wird durch die DFT-Rechnungen über einen großen Energie- und q -Bereich sehr gut beschrieben. Allerdings zeigten die Hochenergiemoden, die mit Schwingungen der Siliziumatome verbunden sind, starke Abweichungen zwischen DFT-Rechnung und experimentellen Resultaten. Die Ursache, warum die DFT diese Phononenmoden nicht gut beschreibt, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht beantwortet werden.

Die Suche nach Anomalien, wie sie theoretisch vorhergesagt wurden, blieb im Rahmen dieser Untersuchungen erfolglos. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass die akustischen Moden anderer Symmetrien und entlang anderer Richtungen ein anomales Verhalten zeigen. Dies ist Gegenstand möglicher zukünftiger Untersuchungen.

4.3 Gitterdynamik in SrPt₃P

4.3.1 Motivation

SrPt₃P kristallisiert in tetragonaler Symmetrie (Raumgruppe $P4/nmm$, siehe Abbildung 4.11) mit den Gitterkonstanten $a = 5,8094 \text{ \AA}$ und $c = 5,3833 \text{ \AA}$ [136]. Die Struktur besteht aus alternierenden Lagen verzerrter Pt₆P Oktaeder und Sr-Atomen. Diese Struktur ist eng verwandt mit der Struktur von CePt₃Si (vgl. Abb. 4.1 (a)). Im Gegensatz zu CePt₃Si, alterniert die Polarität der asymmetrisch verzerrten Oktaeder innerhalb der $a-b$ -Ebene. Dadurch wird eine „antipolare“ Struktur gebildet, die ein Inversionszentrum besitzt. Auf Grund der antipolaren Anordnung der Oktaeder bildet sich eine $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p$ Superzelle in der $a-b$ -Ebene. a_p bezeichnet dabei die Gitterkonstante der primitiven Einheitszelle der Antiperovskitstruktur.

In diesem Material wird Supraleitung unterhalb von $T_c = 8,4 \text{ K}$ beobachtet [136]. Die Analyse der spezifischen Wärme liefert ein Verhältnis von $2\Delta/k_B T_c \approx 5$, was für s -Wellensupraleitung mit starker Elektron-Phonon-Kopplung spricht. Eine detaillierte Analyse der spezifischen Wärme und des elektrischen Widerstand lässt eine starke Kopplung zwischen niederenergetischen Phononen und elektronischen Zuständen vermuten. Hall-Messungen an polykristallinen Proben weisen auf einen Multibandcharakter an der Fermifläche hin [136]. Dieses wird durch DFT-Rechnungen der elektronischen Bandstruktur bestätigt [149, 150]. Die Zustände an der Fermifläche haben vorwiegend Pt-5 d -Charakter. DFT-Rechnungen zur Gitterdynamik zeigen widersprüchliche Resultate. Erste Arbeiten prognostizieren Ladungsdichtewelleninstabilitäten für Phononenmo-

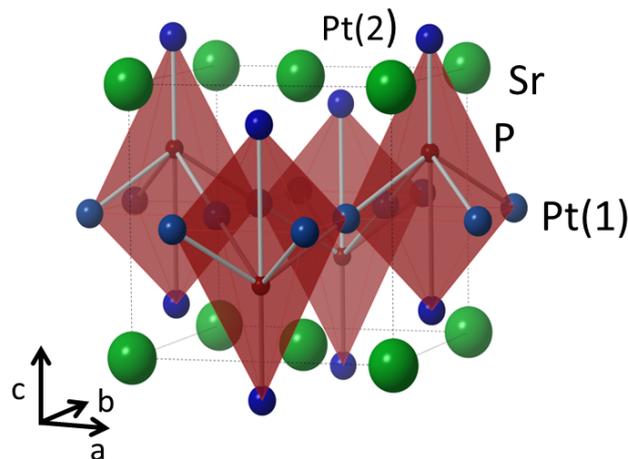


Abbildung 4.11: Tetragonale Einheitszelle von SrPt₃P (nach [136]).

den entlang unterschiedlicher Richtungen [149]. Diese Instabilitäten können weder auf Nesting, noch auf Elektron-Phonon-Kopplung allein zurückgeführt werden. Dieses Ergebnis konnte allerdings in späteren Rechnungen nicht reproduziert werden [150, 151]. Diese Rechnungen zeigen die Existenz niederenergetischer Phononen mit einer Energie $E \approx 5 \text{ meV}$. Die zugehörigen atomaren Auslenkungsmuster haben einen stark zweidimensionalen Charakter innerhalb der $a - b$ -Ebene mit Schwingungen der Pt(1)-Atome. Diese Phononenmode trägt beinahe die gesamte Elektron-Phonon-Kopplung [151]. Die berechnete Kopplungskonstante liegt bei $\lambda \approx 2$. Die Anomalie der spezifischen Wärme konnte im Rahmen der Migdal-Eliashberg-Theorie quantitativ gut beschrieben werden [151].

Die konventionelle Supraleitung und die starke Elektron-Phonon-Kopplung, sowie die starke Ähnlichkeit zu CePt_3Si motivierten uns, die Gitterdynamik dieses neuen Supraleiters mittels inelastischer Röntgenstreuung (IXS, *Inelastic X-ray Scattering*) im Detail zu untersuchen. Die Herstellung eines Einkristalls von SrPt_3P war für das geplante Experiment nicht möglich, da die supraleitende Phase von SrPt_3P nur durch extrem schnelles Abkühlen auf Raumtemperatur stabilisiert werden konnte². Dies deutet an, dass es sich bei dieser Phase um einen metastabilen Zustand handelt. Bislang wurden noch keine Messungen an einkristallinem SrPt_3P publiziert. Die nachfolgenden Messungen erfolgten daher an einem Pulver. Die bedeutet, dass in IXS-Experimenten die Phononenzustandsdichte untersucht werden kann. Auf Grund der Tatsache, dass lediglich ein Phononenzweig mit nahezu keiner Dispersion beinahe die gesamte Elektron-Phonon-Kopplung trägt, ist ein solches Experiment vielversprechend. Wesentliches Ziel der Messungen war eine Identifikation von Signaturen starker Elektron-Phonon-Kopplung. Diese sollte in einem temperaturabhängigen Versatz bestimmter Maxima in der Zustandsdichte resultieren. Signaturen starker Elektron-Phonon-Kopplung konnten beispielsweise in den Pulverspektren des konventionellen Supraleiters MgB_2 gefunden werden [152].

4.3.2 Analyse der DFT-Rechnungen

Die DFT-Rechnungen wurden von Rolf Heid am Institut für Festkörperphysik durchgeführt. Für die Rechnung wurde die Struktur im Rahmen der LDA optimiert. Der Gitterparameter a wird im Rahmen dieser Rechnung um etwa 1,5% unterschätzt. Der Gitterparameter c stimmt mit den experimentellen Daten überein [136]. Die internen Parameter der optimierten Struktur stimmen mit publizierten Daten überein. Spin-Bahn-Kopplung wurde in der Rechnung berücksichtigt. Zusätzlich wurde die Elektron-Phonon-Kopplung berechnet.

²Die hier untersuchte Pulverprobe wurde von Thomas Wolf am Institut für Festkörperphysik des Karlsruher Instituts für Technologie hergestellt.

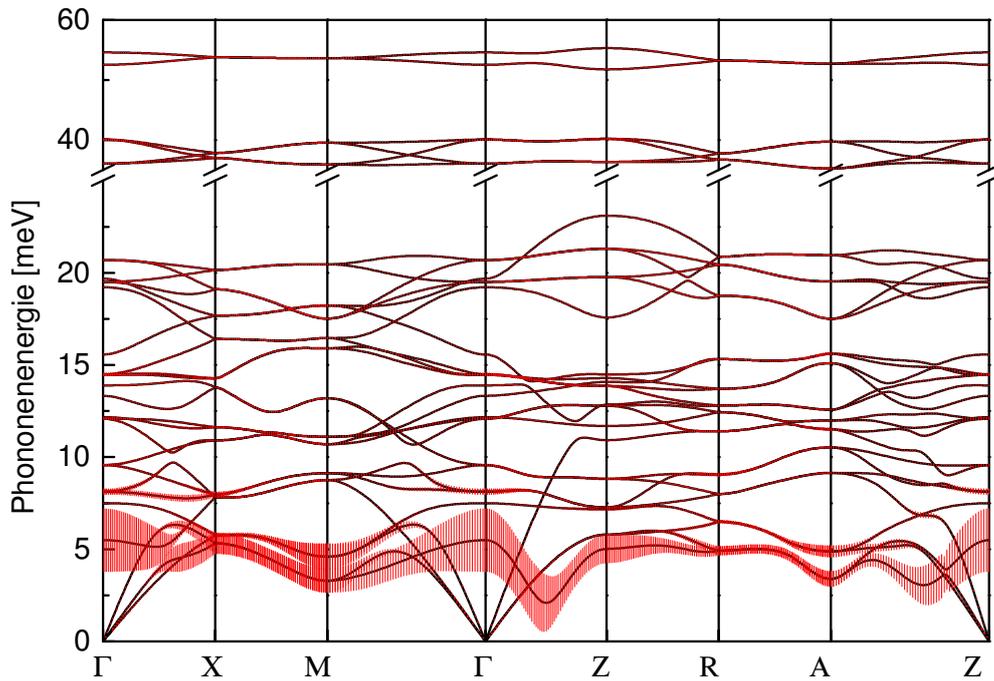


Abbildung 4.12: Phononendispersion und relative Linienbreite in SrPt₃P. Die Phononendispersion ist schwarz gezeichnet. Die relativen Linienbreiten γ/ω entsprechen den roten Balken. Für eine bessere Veranschaulichung wurden diese mit einem Faktor 20 multipliziert.

Abbildung 4.12 zeigt die berechnete Phononendispersion zusammen mit den relativen Linienbreiten γ/ω . Zur besseren Veranschaulichung wurden letztere mit einem Faktor 20 multipliziert. Es zeigt sich, dass es für die meisten Wellenvektoren eine ausgezeichnete Phononenmode bei $E = 5$ meV gibt, für die eine starke Linienverbreiterung vorhergesagt wird. Diese ist gekennzeichnet durch Schwingungen der Pt(1)-Atome in der $a - b$ -Ebene. Qualitativ stimmen diese Resultate mit den publizierten Ergebnissen weitestgehend überein [150, 151]. Auffälligster Unterschied ist die Anomalie entlang ΓZ , d.h. entlang der $[0\ 0\ 1]$ -Richtung.

Abbildung 4.13 (a) zeigt die Phononenzustandsdichte von SrPt₃P, sowie die partiellen Zustandsdichten für Schwingungen der Atome Pt(1) und Pt(2). Der niederenergetische Teil, welcher die starke Elektron-Phonon-Kopplung zeigt, wird durch Schwingungen der Pt(1)-Atome dominiert. Die Eliashberg-Funktion $\alpha^2 F(\omega)$ in Abbildung 4.13 (b) verdeutlicht, dass dieser Phononenzweig nahezu für die gesamte Elektron-Phonon-Kopplung verantwortlich ist. Die gesamte isotrope Kopplungskonstante λ hat in dieser Rechnung einen Wert von 2.

Ein interessantes Resultat dieser Rechnung ist die Auswirkung der Spin-Bahn-Kopplung auf die Elektron-Phonon-Kopplung. Dies ist im Widerspruch zu

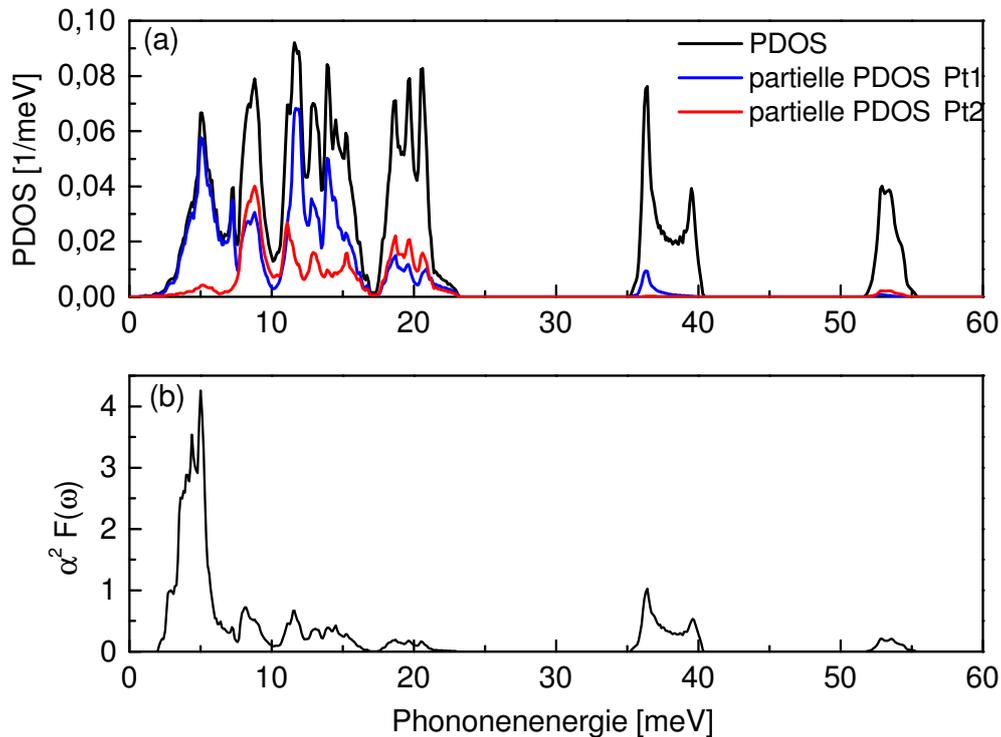


Abbildung 4.13: Phononenzustandsdichte und Eliashbergfunktion $\alpha^2 F(\omega)$ von SrPt_3Si . (a) Gesamte Phononenzustandsdichte (schwarze Kurve) von SrPt_3Si sowie die partiellen Zustandsdichten für Auslenkungen der Atome Pt(1) (blaue Kurve) und Pt(2) (rote Kurve). (b) Eliashbergfunktion $\alpha^2 F(\omega)$ von SrPt_3Si .

den publizierten Ergebnissen, die zeigen, dass Spin-Bahn-Kopplung nur einen vernachlässigbar kleinen Effekt hat [150, 151]. Die bisher präsentierten DFT-Resultate sind das Ergebnis einer Rechnung, in der die Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt wurde. Wird dieses nicht berücksichtigt, so ist die Kopplungskonstante um etwa 20% kleiner. Ursache dafür ist eine Frequenzverschiebung der niederenergetischen Phononen auf Werte um 6 meV , was den Großteil der reduzierten Elektron-Phonon-Kopplung erklärt ³.

4.3.3 Strukturfaktorrechnungen

Für eine detaillierte Untersuchung der Gitterdynamik an Pulverproben ist eine möglichst genaue Berechnung des inelastischen Pulverspektrums notwendig. Diese Rechnungen erfolgten auf Basis der oben genannten DFT-Resultate unter Verwendung eines Programmpakets von Rolf Heid. Dieses ist optimiert für die

³In die Kopplungskonstante λ geht die relative Linienbreite γ/ω ein, so dass eine Frequenzverschiebung die relative Linienbreite und somit auch die Kopplungskonstante beeinflusst.

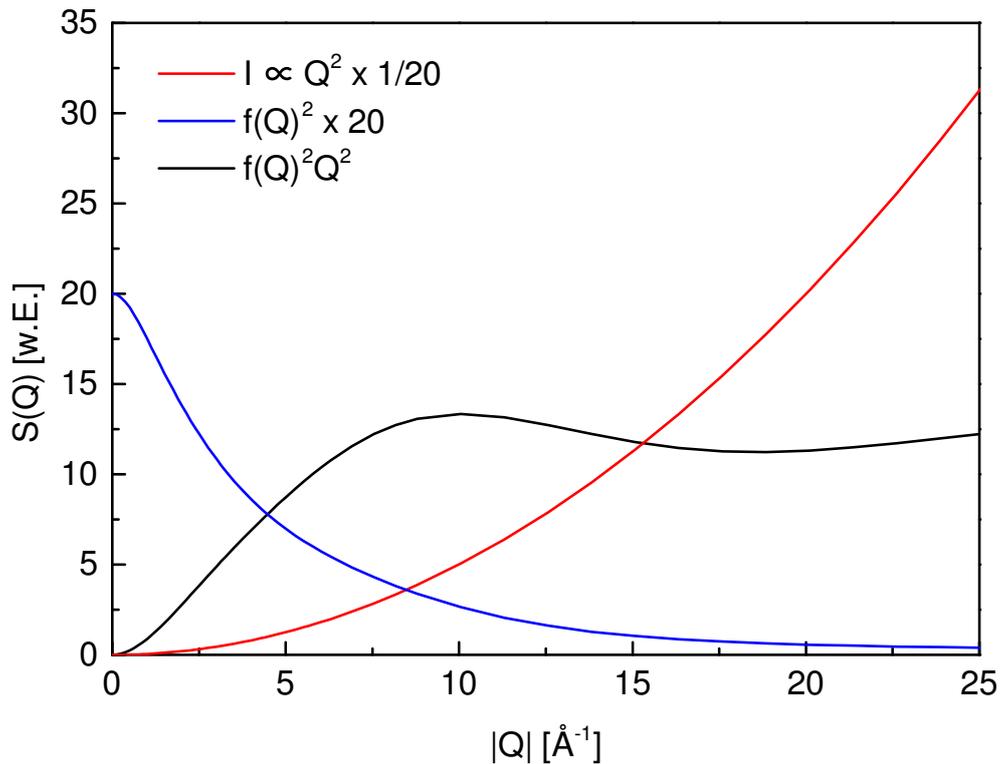


Abbildung 4.14: Verschiedene Einflüsse auf die Q -Abhängigkeit der Phononenintensität. Die Q -Abhängigkeit der Phononenintensität ist durch $f(Q)^2 \cdot Q^2$ gegeben. Die Q^2 -Abhängigkeit entspricht der roten Kurve, der Beitrag $f(Q)^2$ ist blau dargestellt. Zur besseren Veranschaulichung wurden beide Kurven entsprechend skaliert (siehe Legende).

inelastischen Neutronenstreuung an Einkristallen.

Für die Berechnung der dynamischen Strukturfaktoren werden zunächst die individuellen Streulängen b_j der Atome j für Neutronen durch die Elektronenzahl Z_j ersetzt (siehe Gl. 2.8). Dies garantiert Resultate, die zumindest für die Vorwärtsstreuung, d.h. Steuwinkel $2\theta = 0^\circ$ exakt sind. Für die Berechnung des Pulverspektrums müssen die Strukturfaktoren für einen Einkristall über alle Richtungen im reziproken Raum gemittelt werden.

Zunächst wurden daher die Strukturfaktoren für einen Einkristall von SrPt₃P berechnet. Dies erfolgte für insgesamt 853 Brillouinzone mit einem absoluten Streuvektor $Q \leq 12 \text{ \AA}^{-1}$ im ersten Oktanten des reziproken Raums und jeweils 8000 reduzierten Wellenvektoren. Dies entspricht einer Gesamtzahl von 6,8 Millionen Q -Punkten. Um die $1/E$ -Abhängigkeit der Phononenintensitäten zu berücksichtigen, wurden die Strukturfaktoren mit der jeweiligen Phononenenergie gewichtet. Um die Energieauflösung zu berücksichtigen, wird für den jeweiligen Strukturfaktor eine Gaußfunktion mit einer Breite von 1,5 meV (diese

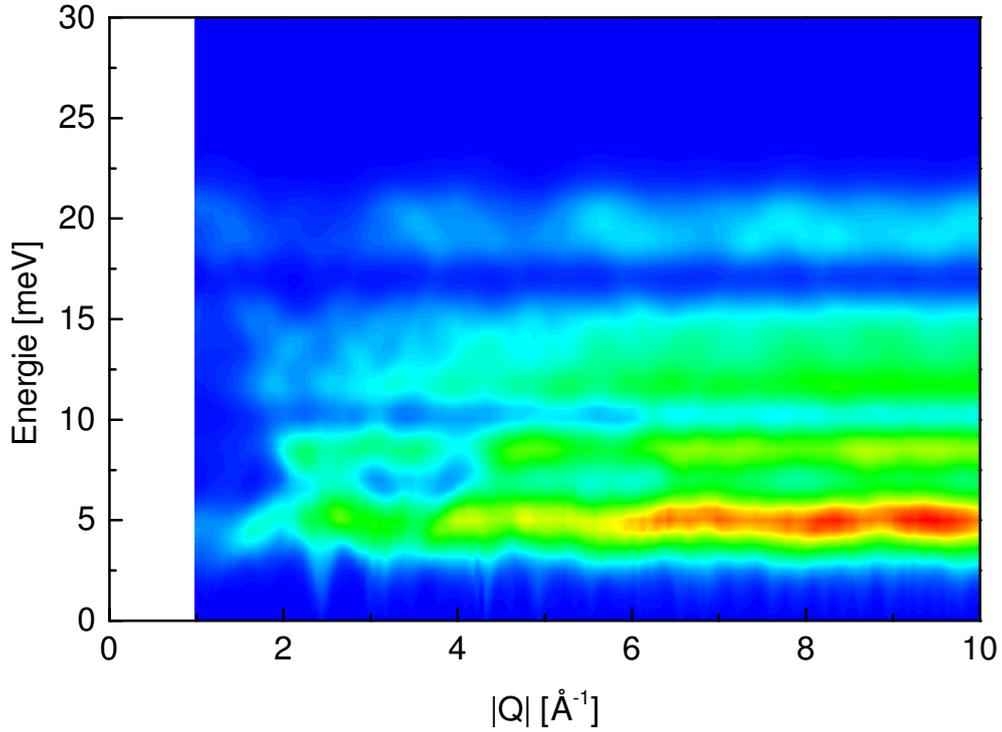


Abbildung 4.15: Berechnetes Pulverspektrum von SrPt_3P .

entspricht der experimentellen Auflösung) verwendet. Für die Pulvermittlung wurden die einzelnen Strukturformfaktoren innerhalb von Kugelschalen $Q + dQ$ aufsummiert. Auf Grund der quadratisch ansteigenden Anzahl von Q -Punkten ist die Q^2 -Abhängigkeit für das Pulverspektrum in dieser Summation implizit enthalten.

Wesentlicher Unterschied zwischen der Neutronen- und der Röntgenstreuung ist die Q -Abhängigkeit des atomaren Formfaktors $f(Q)$ für letztere. Um diese zu berücksichtigen, wurden die tabellierten Werte für die Q -Abhängigkeit von $f(Q)$ für Sr, Pt und P verwendet [153]. Diese wurden jeweils auf eins normiert, da $f_j(Q=0) = Z_j$ bereits in den Strukturformfaktorrechnungen berücksichtigt wurde. Die normierten Formfaktoren wurden entsprechend der chemischen Zusammensetzung von SrPt_3P gemittelt. Um einen kontinuierlichen Verlauf über den gesamten Q -Bereich zu erhalten, wurde ein analytischer Ausdruck der Form

$$f(\sin(\theta)/\lambda) = \sum_{j=1}^4 A_j e^{-B_j \frac{\sin(\theta)}{\lambda}} + C \quad (4.1)$$

mit

$$\frac{\sin(\theta)}{\lambda} = \frac{Q}{4\pi} \quad (4.2)$$

verwendet [153]. Die beiden unterschiedlichen Einflüsse auf die Q -Abhängigkeit der Phononenintensitäten in der inelastischen Röntgenstreuung sind in Abbildung 4.14 gezeigt. Allgemein führt die Q^2 -Abhängigkeit zu einem Anstieg der Intensitäten, welche durch den Term $f(Q)^2$ für große Q unterdrückt wird. Die resultierende Q -Abhängigkeit ist damit durch $f(Q)^2 \cdot Q^2$ gegeben.

Um die Q -Abhängigkeit in der Strukturfaktorrechnung zu berücksichtigen, wird das oben berechnete Pulverspektrum mit $f(Q)^2$ gewichtet. Abbildung 4.15 zeigt das Resultat dieser Rechnung als Falschfarbendarstellung. Das Pulverspektrum besteht im Energiebereich $E \leq 30$ meV im Wesentlichen aus vier Bändern. Von diesen liefert die Phononenmode bei $E \approx 5$ meV den dominanten Streubeitrag. Dies hat zwei Ursachen. Zum einen führt die $1/\omega$ -Abhängigkeit zu einer Reduktion der Phononenintensitäten bei höheren Energien. Zum anderen haben die Phononen bei dieser Energie im wesentlichen Platincharakter. Platin ist dabei auf Grund der großen Elektronenzahl der dominierende Streuer in SrPt₃P. Weiterhin existieren zwei Phononenbänder oberhalb von 30 meV (in Abb. 4.15 nicht gezeigt) mit einer deutlich geringeren Intensität. Diese sind experimentell nicht messbar.

4.3.4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Die Untersuchung der Gitterdynamik erfolgte am inelastischen Röntgenspektrometer ID28 an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble. Für die Monochromatisierung der einfallenden Strahlung wurde der (11 11 11)-Braggreflex des Siliziummonochromators verwendet. Damit lag die Einfallenergie bei $E_i = 21,747$ keV. Für die Messung stand ein Pulver mit einem Phasenanteil von SrPt₃P von 90% zur Verfügung. AC-Suszeptibilitätsmessungen zeigten einen Übergang zur Supraleitung bei $T_c = 8,5$ K. Die Probe wurde in einen Kryostaten mit geschlossenem Kühlkreislauf mit einer Basistemperatur von $T = 2,5$ K eingebaut.

Abbildung 4.16 zeigt exemplarisch die Rohdaten für $T = 300$ K und einen Streuvektor von $|Q| = 5,7 \text{ \AA}^{-1}$. Das gezeigte Spektrum besteht im Wesentlichen aus zwei Komponenten: Einer starken elastischen Komponente auf Grund inkohärenter Streuung (Ausläufer von Debye-Scherrer-Ringen wurden durch eine geeignete Wahl des Streuwinkels weitgehend vermieden), sowie dem inelastischen Phononenspektrum. Für eine Untersuchung des Phononenspektrums ist eine möglichst genaue Bestimmung des experimentellen Untergrunds in Form der elastischen Komponente wesentlich. Um dies zu erreichen wurde für die elastische Linie ein Linienprofil in Form einer Linearkombination aus Lorentz- und Gaußfunktion angepasst. Das Resultat einer solchen Anpassung ist als rote Linie in Abbildung 4.16 gezeigt. Die elastische Komponente wird für die nachfolgende Untersuchung des Phononenspektrums von den Rohdaten abgezogen.

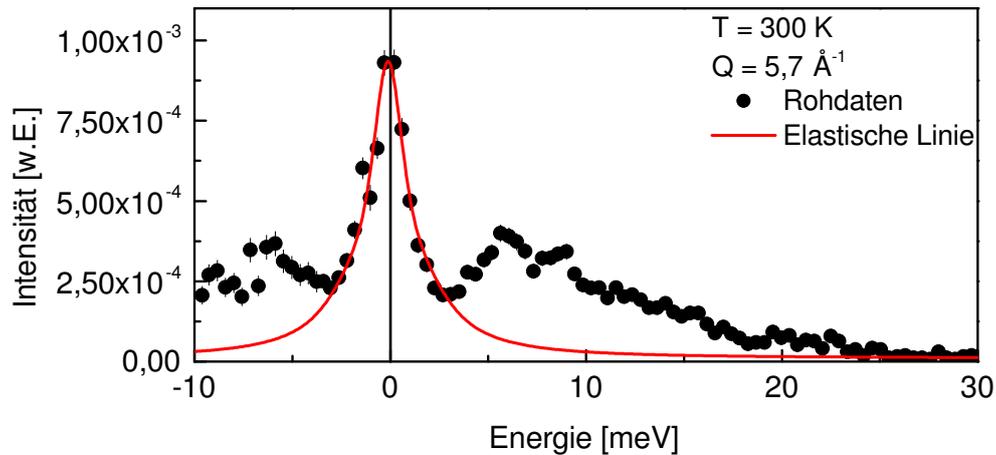


Abbildung 4.16: Gemessenes Spektrum von SrPt_3P bei $T = 300\text{ K}$ und $|Q| = 5,7\text{ \AA}^{-1}$. Die rote Linie entspricht einer Anpassung an die elastische Linie, die für die spätere Analyse des inelastischen Spektrums von den Rohdaten abgezogen wird.

Abbildung 4.17 zeigt die gemessenen Pulverspektren bei einem Streuvektor $|Q| = 5,7\text{ \AA}^{-1}$ für drei unterschiedliche Temperaturen. Die experimentellen Daten wurden jeweils für den Bose-Faktor (siehe Gl. 2.10) korrigiert. Auf Grund der elastischen Streuung, die die inelastische Streuung vor allem bei tiefen Temperaturen dominiert, können die experimentellen Daten für $E \leq 2\text{ meV}$ nicht zuverlässig analysiert werden. Die Intensität des Phononenspektrums nimmt auf Grund der Bose-Einstein-Statistik mit abnehmender Temperatur ab. Die elastische Streuung ist dagegen in Wesentlichen temperaturunabhängig. Daher ist eine Trennung der inelastischen von der elastischen Streuung bei kleinen Energietransfers nicht zuverlässig möglich. Aus diesem Grund ist dieser Energiebereich in Abbildung 4.17 rot schraffiert. Zum Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen der DFT ist in Abbildung 4.17 zusätzlich die berechnete Intensitätsverteilung als rote Linie dargestellt.

Ein Vergleich der experimentellen Spektren mit der berechneten Intensitätsverteilung liefert die beste Übereinstimmung für die Daten bei $T = 10\text{ K}$. Die experimentellen Daten werden für $E \geq 7\text{ meV}$ durch die Rechnung sehr gut beschrieben. Für das Phononenband bei $E = 5\text{ meV}$ wird allerdings eine starke Abweichung zwischen experimentellem und berechneten Spektrum (für alle Temperaturen) beobachtet. Diese Abweichung äußert sich in zwei Aspekten. Zum einen scheint die berechnete Energie dieses Bandes zu niedrig zu sein. Zum anderen ist dessen Amplitude in den Strukturfactorrechnungen zu groß. Letzteres kann möglicherweise auf die Vernachlässigung der intrinsischen Linienbreite, die ein Resultat der starken Elektron-Phonon-Kopplung für diese Mode ist, in den Rechnungen zurückgeführt werden. Die Berücksichtigung der intrinsischen Breite würde dazu führen, dass bei konstanter integrierter

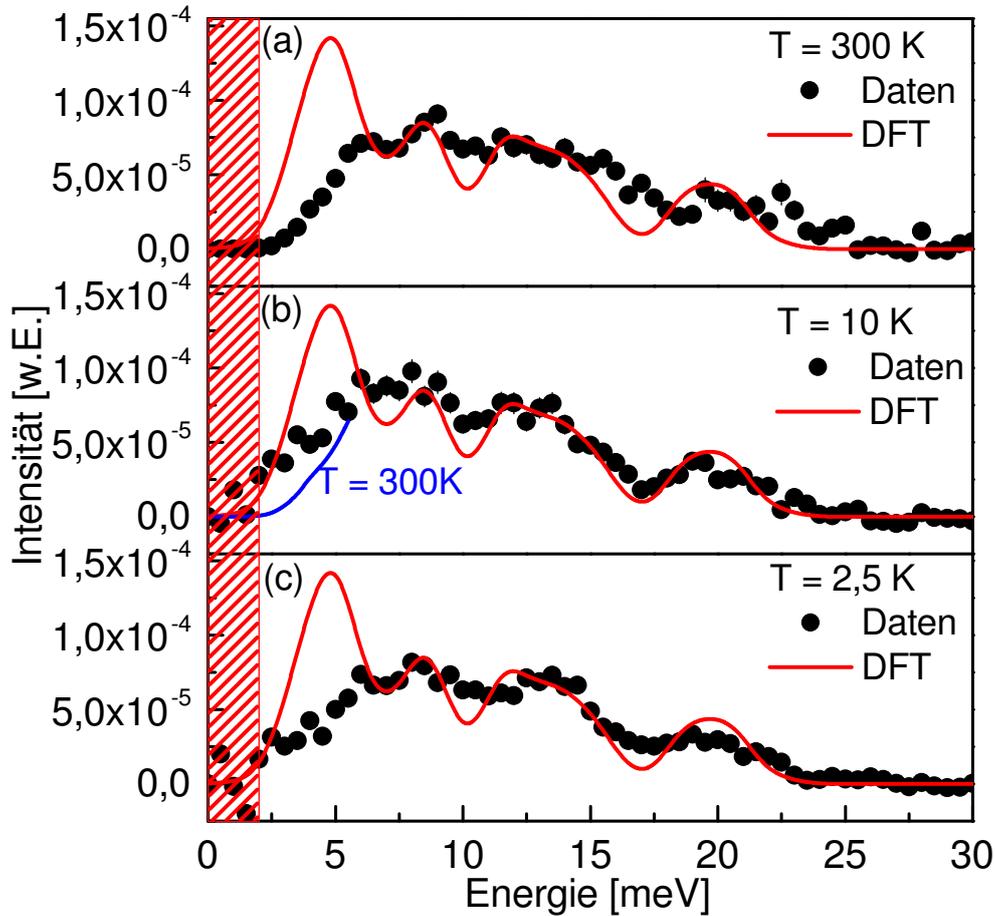


Abbildung 4.17: Vergleich des gemessenen inelastischen Pulverspektrums von SrPt₃P mit dem berechneten Intensitätsprofil für drei verschiedene Temperaturen. Die experimentellen Daten wurden jeweils um den Bose-Faktor korrigiert. Die berechnete Intensitätsverteilung basierend auf den DFT-Rechnungen ist jeweils als rote Linie dargestellt. Die rot schraffierte Fläche kennzeichnet den Energiebereich in dem eine Trennung von elastischer und inelastischer Streuung nicht zuverlässig möglich ist. (a) $T = 300\text{ K}$. (b) $T = 10\text{ K}$, d.h. kurz oberhalb von T_c . Die blaue Linie entspricht den Daten bei $T = 300\text{ K}$ für kleine Energietransfers. (c) Daten für $T = 2,5\text{ K}$, d.h. $T < T_c = 8,5\text{ K}$.

Intensität die Amplitude deutlich kleiner wird. Die Berücksichtigung der intrinsischen Linienbreite und deren Faltung mit der experimentellen Auflösung würde allerdings auf Grund der großen Zahl benötigter Q -Punkte einen enormen rechnerischen Aufwand bedeuten. Daher wurde an dieser Stelle darauf verzichtet.

Ein interessantes Resultat liefert der Vergleich der experimentellen Spektren für $T = 300\text{ K}$ und $T = 10\text{ K}$ (Abb. 4.17 (a) bzw. (b)). Dieser Vergleich zeigt, dass

das Phononenspektrum bei $T = 300\text{K}$ härter ist als bei $T = 10\text{K}$. Dies ist im Gegensatz zur allgemeinen Erwartung, dass das Phononenspektrum mit steigender Temperatur auf Grund der thermischen Ausdehnung weicher wird bzw. mit abnehmender Temperatur härter. Somit stellt das beobachtete Verhalten des Phononenspektrums ein anomales Verhalten dar. Allerdings liegen zum jetzigen Zeitpunkt keine experimentellen Daten zur thermischen Ausdehnung in SrPt₃P vor.

Ein weiterer Unterschied zwischen den Spektren bei $T = 300\text{K}$ und $T = 10\text{K}$ ist eine höhere Phononenintensität bei tiefen Temperaturen bei Energien $E \leq 5\text{meV}$. Dies wird durch einen Vergleich der Daten bei 10K mit dem niederenergetischen Teil des Spektrums bei 300K , angedeutet durch die blaue Linie in Abbildung 4.17 (b), verdeutlicht. Auch sind die scharfen Strukturen bei 300K im Spektrum bei $T = 10\text{K}$ weniger scharf ausgeprägt. Die DFT-Rechnungen haben gezeigt, dass die Mode bei $E = 5\text{meV}$ im Wesentlichen die gesamte Elektron-Phonon-Kopplung trägt und damit eine vergleichsweise große intrinsische Linienbreite. Die beobachtete Verschiebung spektralen Gewichts zu niedrigen Energien ist ein Hinweis auf starke Elektron-Phonon-Kopplung. Für Phononen, die stark an das elektronische System koppeln, wird häufig ein anomales Temperaturverhalten beobachtet. So wurde im konventionellen Supraleiter YNi₂B₂C ein anomales Temperaturverhalten für bestimmte Phononen beobachtet [154]. Für diese Moden wird eine Energiezunahme bei steigender Temperatur beobachtet. Dies gibt einen Hinweis darauf, dass das von uns beobachtete anomale Temperaturverhalten auf starke Elektron-Phonon-Kopplung zurückgeführt werden kann. Des Weiteren zeigen Phononen mit starker Elektron-Phonon-Kopplung eine Linienverbreiterung. Für SrPt₃P zeigt dabei die Mode bei $E \approx 5\text{meV}$ die stärkste Linienverbreiterung. Dies führt zusätzlich zu der beobachteten Zunahme spektralen Gewichts, gerade bei kleinen Energien. Unsere Ergebnisse lassen sich unter der Annahme starker Elektron-Phonon-Kopplung also gut erklären.

Auch in der supraleitenden Phase werden Veränderungen im gemessenen Phononenspektrum bei oben genannten Streuvektor $|Q| = 5,7\text{\AA}^{-1}$ beobachtet. Dies wird in Abbildung 4.18 anhand der Differenz der in Abbildung 4.17 gezeigten experimentellen Spektren für $T = 2,5\text{K}$ und $T = 10\text{K}$ verdeutlicht. Unterhalb von $E = 7\text{meV}$ wird im supraleitenden Zustand eine Abnahme des spektralen Gewichts beobachtet. Aus dem Verhältnis $2\Delta/k_B T_c \approx 5$ lässt sich der Wert der Energielücke zu $2\Delta = 3,6\text{meV}$ bestimmen. Man erwartete damit, dass eine wesentliche Auswirkung der Supraleitung auf das Phononenspektrum bei Energien $E \leq 2\Delta$ beobachtet werden sollte [155, 156]. Die hier beobachtete Abnahme spektralen Gewichts erstreckt sich über einen Energiebereich, der über den erwarteten Bereich hinausgeht. Anzumerken ist, dass das verloren gegangene spektrale Gewicht bei tiefen Phononenenergien nicht durch höheres spektrales Gewicht bei höheren Energien wieder hergestellt wird. Für eine genaue Bewertung der beobachteten Abnahme spektralen Gewichts sind daher weitere

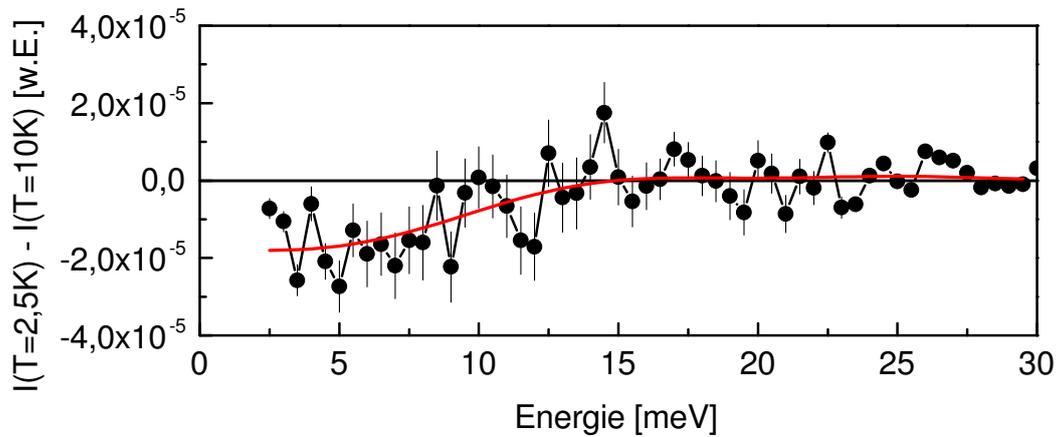


Abbildung 4.18: Differenz der Phononenspektren von SrPt₃P zwischen $T = 2,5\text{K}$, d.h. $T < T_c$, und $T = 10\text{K}$, d.h. $T > T_c$. Die rote Linie dient der optischen Führung

Untersuchungen notwendig.

4.3.5 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden die Ergebnisse einer Untersuchung der inelastischen Pulverspektren im konventionellen Supraleiter SrPt₃P präsentiert. Ein Vergleich der Phononenspektren bei verschiedenen Temperaturen liefert dabei zwei wesentliche Resultate. Zum einen wurde zwischen $T = 300\text{K}$ und $T = 10\text{K}$ eine Verschiebung der Phononenenergien beobachtet, die der Verschiebung auf Grund thermischer Volumenkontraktion entgegen läuft. Im supraleitenden Zustand wurde eine Reduktion spektralen Gewichts beobachtet. Diese erstreckt sich, verglichen mit der supraleitenden Energielücke, jedoch über einen deutlich größeren Energiebereich. Auch wird das fehlende spektrale Gewicht nicht bei höheren Energien wieder hergestellt. Weiterführende Untersuchungen, vorzugsweise an einkristallinen Proben, wären wünschenswert, da man aus diesen im Vergleich zu Pulvermessungen deutlich mehr Informationen erhielte. Nach derzeitigem Stand erscheint die Herstellung von einkristallinem SrPt₃P allerdings schwierig.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Systeme mit fehlender Inversionsymmetrie mittels elastischer und inelastischer Neutronenstreuung untersucht. Die Arbeit fokussiert sich dabei auf spin- und gitterdynamischen Eigenschaften der kubischen Übergangsmetallsilizide, sowie die Gitterdynamik in den beiden strukturell verwandten Supraleitern CePt_3Si und SrPt_3P , wobei letzterer mit inelastischer Röntgenstreuung untersucht wurde.

Unsere Messungen der Spinfluktuationen in FeSi mittels spinpolarisierter Neutronen wurden durch modellabhängige Vorhersagen eines angeregten magnetischen Zustands motiviert. Die Erwartung, Signaturen angeregter magnetischer Zustände bei tiefen Temperaturen zu identifizieren, konnte im Rahmen der vorliegenden Untersuchung nicht bestätigt werden. Die Abwesenheit dieser Spinanregungen stellt das Modell von FeSi als möglichen $3d$ -Kondo-Isolator in Frage.

Die Untersuchung der Gitterdynamik in FeSi zeigt ein komplexes Zusammenspiel von elektronischen, magnetischen und gitterdynamischen Freiheitsgraden. Das starke Weichwerden verschiedener Phononenmoden im Temperaturbereich $15\text{K} \leq T \leq 790\text{K}$ kann dabei auf die verschwindende Bandlücke in der elektronischen Struktur zurückgeführt werden. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass dieses Temperaturverhalten im Rahmen der DFT, und somit im Rahmen der quasiharmonischen Näherung verstanden werden kann. Es werden keine anharmonischen Effekte bzw. thermische Unordnung, die für das Schließen der Bandlücke verantwortlich gemacht wurden, für unsere Beschreibung benötigt. Daraus lässt sich indirekt folgern, dass elektronische Korrelationen für die ungewöhnlichen elektronischen Eigenschaften von FeSi verantwortlich sind. Ein wesentliches Resultat unserer Untersuchung ist der experimentelle Befund, dass die Energiebreite und die Intensität verschiedener Phononen die gleiche Temperaturabhängigkeit wie das paramagnetische Moment haben. Die Linienverbreiterung ausgewählter Phononenmoden kann im Rahmen der DFT durch eine starke Elektron-Phonon-Kopplung erklärt werden, wenn ein ferromagnetischer Grundzustand angenommen wird. Die DFT liefert dabei die korrekten Vorhersagen, welche Moden eine starke Linienverbreiterung zeigen, und welche nicht. Die Nähe von FeSi zu ferromagnetischer Ordnung, welche durch Dotierung erreicht werden kann, sowie die theoretische Vorhersage, FeSi liege in der Nähe eines ferromagnetischen kritischen Punkts, lassen unsere Interpretation

im Bilde eines itineranten Ferromagneten plausibel erscheinen. Dies legt die Schlussfolgerung nahe, dass FeSi ein Halbleiter ist, der sich in der Nähe eines ferromagnetischen kritischen Punktes befindet.

Unsere Ergebnisse zur Spindynamik in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ mit $x \leq 0,15$ zeigen über den gesamten von uns untersuchten Dotierungsbereich einen engen Temperaturbereich $T^* = T_c + 1 \text{ K}$, in dem die integrierte Intensität der magnetischen Fluktuationen erhalten ist. Dieser Bereich skaliert dabei weder mit der Dotierung, der Länge der helikalen Modulations oder der Übergangstemperatur T_c . Unsere Ergebnisse zeigen, dass dieser enge Temperaturbereich oberhalb von T_c ein genereller Vorläufereffekt in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ ist. In $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{Si}$ konnte eine solche Signatur nicht beobachtet werden. Bisherige experimentelle und theoretische Modelle können das von uns beobachtete Verhalten in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ nicht erklären. Der Interpretation von C. Pappas folgend, handelt es sich bei der Phase in diesem engen Temperaturbereich um Singaturen einer skyrmionartigen Spinflüssigkeit, die nicht publizierten Daten zur Folge auch unter Anwendung externen Drucks beobachtet werden kann [108, 109]. Ob im Rahmen dieser Interpretation eine erhaltene Intensität der magnetischen Fluktuationen erklärt werden kann, bedarf weiter führender theoretischer Arbeit.

Unsere Untersuchung der Gitterdynamik in CePt_3Si zeigt, dass die Phonondispersion, zumindest bis 30 meV, sehr gut durch die DFT beschrieben wird. Die Phononen, für die die Rechnung in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Phononenenergien ist, haben im wesentlichen Ce- und Pt-Charakter. In der DFT wurde dabei das Pseudopotential des Ce verwendet, d.h. das zusätzliche 4f-Elektron wurde berücksichtigt, und liefert über einen großen Energiebereich die korrekten Vorhersagen. Hinweise auf theoretisch vorhergesagte Kohn-Anomalien konnten dagegen nicht gefunden werden. Allerdings lassen sich für Phononen entlang anderer Richtungen Anomalien nicht ausschließen. Eine weiterführende Untersuchung, die diese Zweige einbezieht, ist daher notwendig, um die theoretischen Vorhersagen genauer zu testen.

Unsere experimentelle Untersuchung des Phononenspektrums an einem Pulver des konventionellen Supraleiters SrPt_3P zeigt zwei wesentliche Resultate. Das anomale Temperaturverhalten des Phononenspektrums zwischen $T = 300 \text{ K}$ und $T = 10 \text{ K}$ ist ein Hinweis auf starke Elektron-Phonon-Kopplung, wie sie von der DFT und Messungen der spezifischen Wärme vorhergesagt wurden. Zusätzlich wurde unterhalb der supraleitenden Übergangstemperatur eine Abnahme spektralen Gewichts bei niedrigen Phononenenergien beobachtet. Dies ist ein möglicher Hinweis darauf, dass das Öffnen der Energielücke unterhalb von T_c einen Effekt auf das Phononenspektrum hat. Um dies abschließend beurteilen zu können, sind allerdings weiterführende Messungen, bevorzugt an Einkristallen, notwendig.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Vergleich der paramagnetischen mit der nuklearen Streuung in FeSi	10
2.2	Schematische Darstellung des Dreiachsenspektrometers IN20 am ILL, Grenoble.	11
2.3	Schematische Darstellung des experimentellen Auflösungsellipsoids.	12
2.4	Transmission eines PG-Filters.	14
2.5	Schematischer Aufbau des IXS-Spektrometers ID28, ESRF	15
2.6	Funktionsprinzip eines Flugzeitspektrometers.	17
2.7	Schematischer Aufbau des NRSE-Spektrometers TRISP und Phononenfokussierung.	19
2.8	Typischer Ablauf einer Phononenmessung unter Verwendung der NRSE-Technik am Beispiel eines Phonons in FeSi.	22
2.9	Schematischer Aufbau eines SANS-Instruments.	23
3.1	Kubische $B20$ -Struktur der Übergangsmetallsilizide.	28
3.2	Phasendiagramm von $Mn_{1-x}Fe_xSi$ und $Fe_{1-y}Co_ySi$	28
3.3	Magnetische Suszeptibilität und spezifische Wärme von FeSi. . .	29
3.4	Erwartetes magnetisches Anregungsspektrum für Spinanregungen aus einem nichtmagnetischen Grundzustand in einen angeregten magnetischen Zustand. Aus [63].	32
3.5	Spinfluktuationsspektrum von FeSi bei $T = 300\text{ K}$	33
3.6	Spinfluktuationsspektrum in FeSi	34
3.7	Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments in FeSi . .	37
3.8	Rohdaten der Flugzeitspektroskopie an FeSi	38
3.9	Differenz der gemessenen Daten mit dem selben Wellenvektor bei $T = 300\text{ K}$ und $T = 15\text{ K}$	39
3.10	Elastische magnetische Streuung in FeSi.	41
3.11	Berechnete Phononendispersion von FeSi	43
3.12	Berechnete Phononenzustandsdichte	44
3.13	Temperaturabhängigkeit der Phononenenergie im Rahmen der DFT zweier unterschiedlicher Moden.	46
3.14	Berechnete elektronische Zustandsdichten für unterschiedliche Verschmierungsparameter.	47

3.15 Vergleich von magnetischer und nichtmagnetischer Rechnung für die Phononendispersion.	48
3.16 Auslenkungsmuster für verschiedene Phononenmoden gezeigt für eine Einheitszelle.	49
3.17 Phononenmessungen für zwei unterschiedliche Streuvektoren.	51
3.18 Experimentelle Phononendispersion in FeSi	52
3.19 Rohdaten für ausgewählte Phononenmoden bei verschiedenen Temperaturen.	54
3.20 Temperaturabhängigkeit ausgewählter Phononenmoden mit Energien bis 40 meV	55
3.21 Temperaturabhängigkeit ausgewählter Phononenmoden mit Energien $E \geq 40$ meV	56
3.22 Vergleich der experimentellen mit den aus dem Debye-Waller-Faktor berechneten Temperaturverläufe der Phononenintensitäten.	58
3.23 Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten.	61
3.24 Intrinsische Linienbreiten der Phononenmoden $R1$ und $R2$	62
3.25 Ergebnisse der Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie an FeSi.	63
3.26 Bestimmung der Polarisation für verschiedenen Spin-Echo-Zeiten in FeSi.	65
3.27 Vergleich der Phononenenergien ausgewählter Phononenmoden mit Literaturdaten.	67
3.28 Vergleich der intrinsischen Linienbreite mit dem temperaturinduzierten magnetischen Moment.	70
3.29 Vergleich der Phononenintensität ausgewählter Moden und der Polarisation der NRSE-Messungen mit dem temperaturabhängigen magnetischen Moment.	73
3.30 Spezifische Wärme von FeSi.	75
3.31 Spezifische Wärme und partielle magnetische Ordnung in MnSi.	79
3.32 Ergebnisse der elastischen Messungen an MnSi.	82
3.33 Ergebnisse der inelastischen Messungen an MnSi	84
3.34 Intrinsische Linienbreiten Γ_{int} in MnSi.	86
3.35 Ergebnisse der elastischen und inelastischen Messungen des Magnetismus in $\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Si}$	87
3.36 Amplitude der magnetischen Streuung als Funktion der Temperatur.	89
3.37 Analyse der Korrelationslänge ξ	90
3.38 SANS Intensität für $\text{Mn}_{0,87}\text{Fe}_{0,13}\text{Si}$	91
3.39 Analyse der SANS-Daten in $\text{Mn}_{0,87}\text{Fe}_{0,13}\text{Si}$	92
3.40 Elastische Scans in $\text{Mn}_{0,87}\text{Fe}_{0,13}\text{Si}$	93
3.41 Vergleich der SANS-Resultate mit Ergebnissen der Dreiachsenspektroskopie.	95
3.42 Magnetisierung als Funktion der Temperatur für $\text{Mn}_{0,87}\text{Fe}_{0,13}\text{Si}$	96

3.43	Intensitätsverteilung der magnetischen Streuung für $\text{Mn}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{Si}$.	97
3.44	Analyse der SANS-Daten in $\text{Mn}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{Si}$.	98
3.45	Integrierte magnetische Intensität für $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$; $x = 0$ und $x = 0,1$.	99
3.46	Integrierte Intensität der magnetischen Überstrukturreflexe.	100
3.47	$x - T$ -Phasendiagramm von $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$.	102
3.48	Dotierungs- und Temperaturabhängigkeit der Helixlänge.	103
3.49	Elastische Scans für unterschiedliche Eisendotierungen.	106
3.50	Temperaturabhängigkeit der Amplitude des magnetischen Überstrukturreflexes für $y = 0,3$.	107
3.51	Magnetische Streuung von $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Si}$.	108
3.52	Vergleich der Intensitätsprofile der magnetischen Streuung von $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Si}$.	109
4.1	Struktur und $p - T$ -Phasendiagramm von CePt_3Si .	113
4.2	Suszeptibilität und Kohn-Anomalien in CePt_3Si .	114
4.3	Berechnete Phononendispersion von CePt_3Si .	115
4.4	Vergleich unterschiedlicher Berechnungen der Phononendispersion von CePt_3Si .	116
4.5	Typische Phononenscans in CePt_3Si .	118
4.6	Experimentelle Phononendispersion von CePt_3Si .	119
4.7	Dispersion der transversal akustischen Phononen in CePt_3Si .	120
4.8	Intensitätsprofile von Dreiachsenmessungen an CePt_3Si .	121
4.9	NRSE ΔL -Scans in CePt_3Si .	123
4.10	NRSE-Resultate für CePt_3Si .	124
4.11	Tetragonale Einheitszelle von SrPt_3P .	125
4.12	Phononendispersion und relative Linienbreite von SrPt_3P .	127
4.13	Phononenzustandsdichte und Eliashbergfunktion von SrPt_3Si .	128
4.14	Verschiedene Einflüsse auf die Q -Abhängigkeit der Phononenintensität.	129
4.15	Berechnetes Pulverspektrum von SrPt_3P .	130
4.16	Gemessenes Spektrum von SrPt_3P bei $T = 300\text{K}$ und $ Q = 5,7\text{\AA}^{-1}$.	132
4.17	Vergleich des gemessenen inelastischen Pulverspektrums von SrPt_3P mit dem berechneten Intensitätsprofil für drei verschiedene Temperaturen.	133
4.18	Differenz der Phononenspektren von SrPt_3P zwischen $T = 2,5\text{K}$ und $T = 10\text{K}$.	135

Tabellenverzeichnis

2.1	Streubeiträge für unterschiedliche Orientierungen der Polarisation.	9
3.1	Magnetische Formfaktoren in FeSi	32
3.2	Berechnete Energien der Phononen am Γ -Punkt für unterschiedliche Näherungen.	45
3.3	Übersicht der Proben, an denen die Magnetisierung gemessen wurde.	95

Literaturverzeichnis

- [1] G. Aeppli, Z. Fisk, *Kondo Insulators*, *Comments on Condensed Matter Physics* **16**, 155 (1992).
- [2] G. L. Squires, *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*, 2nd ed. (Dover Publications, Inc., Mineola, New York, 1996).
- [3] G. Shirane, S.M. Shapiro, J.M. Tranquada, *Neutron Scattering with a Triple-Axis Spectrometer* (Cambridge University Press, Cambridge, 2002).
- [4] T. Brückel, G. Heger, D. Richter, R. Zorn, *Neutron scattering : Lectures of the JCNS laboratory course held at Forschungszentrum Juelich and the research reactor FRM2 of TU Muenchen, Juelich and Garching, 3 - 14 Sept. 2007, Schriftenreihe des Forschungszentrum Juelich : Reihe Materie und Material* 38 (Forschungszentrum Juelich, Jülich, 2007).
- [5] F. Mezei, C. Pappas, T. Gutberlet, *Neutron Spin Echo Spectroscopy : Basics, Trends and Applications, Lecture Notes in Physics 601* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003).
- [6] Dreiachsenspektrometer IN20, ILL, <http://www.ill.eu/>.
- [7] G. Ekspong, *Nobel lectures in Physics 1991 - 1995* (World Scientific, Singapur, 1997).
- [8] ID28, ESRF, www.esrf.eu.
- [9] B. Dorner, E. Burkel, J. Peisl, *An X-ray backscattering instrument with very high energy resolution*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **246**, 450 (1986).
- [10] B. Dorner, E. Burkel, Th. Illini, J. Peisl, *First measurement of a phonon dispersion curve by inelastic X-ray scattering*, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **69**, 179 (1987).
- [11] E. Burkel, J. Peisl, B. Dorner, *Observation of Inelastic X-Ray Scattering from Phonons*, *EPL (Europhysics Letters)* **3**, 957 (1987).

- [12] F. Sette, M. Krisch, in *Neutron and X-ray Spectroscopy*, Hrsg.: F. Hippert, E. Geissler, J. L. Hodeau, E. Lelièvre-Berna, J.-R. Regnard (Springer, Dordrecht, Niederlande, 2006), Kap.: Inelastic X-ray scattering from collective atom dynamics, 169 – 187.
- [13] E. Burkel, *Phonon spectroscopy by inelastic x-ray scattering*, Reports on Progress in Physics **63**, 171 (2000).
- [14] A. Q. R. Baron, *Phonons in Crystals using Inelastic X-Ray Scattering*, Journal of the Spectroscopical Society of Japan **58**, 205 (2009).
- [15] R. Eccleston, in *Neutron and X-ray Spectroscopy*, Hrsg.: F. Hippert, E. Geissler, J. L. Hodeau, E. Lelièvre-Berna, J.-R. Regnard (Springer, Dordrecht, Niederlande, 2006), Kap.: Time-of-flight inelastic scattering, 457 – 482.
- [16] D. L. Abernathy, M. B. Stone, M. J. Loguillo, M. S. Lucas, O. Delaire, X. Tang, J. Y. Y. Lin, B. Fultz, *Design and operation of the wide angular-range chopper spectrometer ARCS at the Spallation Neutron Source*, Review of Scientific Instruments **83**, 015114 (2012).
- [17] T. Keller, K. Habicht, H. Klann, M. Ohl, H. Schneider, B. Keimer, *The NRSE-TAS spectrometer at the FRM-2*, Applied Physics A **74**, s332 (2002).
- [18] K. Habicht, R. Golub, F. Mezei, B. Keimer, T. Keller, *Temperature-dependent phonon lifetimes in lead investigated with neutron-resonance spin-echo spectroscopy*, Physical Review B **69**, 104301 (2004).
- [19] T. Keller, P. Aynajian, S. Bayrakci, K. Buchner, K. Habicht, H. Klann, M. Ohl, B. Keimer, *Scientific Review: The Triple Axis Spin-Echo Spectrometer TRISP at the FRM II*, Neutron News **18**, 16 (2007).
- [20] T. Keller, R. Golub, R. Gähler, in *Scattering*, Hrsg.: Pike R., Sabatier P. (Academic Press, San Diego, 2002), Kap.: Neutron Spin Echo - A technique for high resolution neutron scattering, 1264–1286.
- [21] R. Golub, R. Gähler, *A neutron resonance spin echo spectrometer for quasi-elastic and inelastic scattering*, Physics Letters A **123**, 43 (1987).
- [22] F. Mezei, in *Neutron inelastic scattering* (IAEA, Wien, 1978.), S. 125 – 134.
- [23] K. Habicht, T. Keller, R. Golub, *The resolution function in neutron spin-echo spectroscopy with three-axis spectrometers*, Journal of Applied Crystallography **36**, 1307 (2003).

-
- [24] P. Aynajian, T. Keller, L. Boeri, S. M. Shapiro, K. Habicht, B. Keimer, *Energy Gaps and Kohn Anomalies in Elemental Superconductors*, *Science* **319**, 1509 (2008).
- [25] W. Schmatz, T. Springer, J. Schelten, K. Ibel, *Neutron small-angle scattering: experimental techniques and applications*, *Journal of Applied Crystallography* **7**, 96 (1974).
- [26] V. Gerold, G. Kostorz, *Small-angle scattering applications to materials science*, *Journal of Applied Crystallography* **11**, 376 (1978).
- [27] *Modern techniques for characterizing magnetic materials*, Hrsg.: Y. Zhu (Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 2005).
- [28] A. Michels, J. Weissmüller, *Magnetic-field-dependent small-angle neutron scattering on random anisotropy ferromagnets*, *Reports on Progress in Physics* **71**, 066501 (2008).
- [29] R. Heid, K.-P. Bohnen, *Linear response in a density-functional mixed-basis approach*, *Phys. Rev. B* **60**, R3709 (1999).
- [30] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, *Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory*, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001).
- [31] J. P. Perdew, S. Kurth, in *A Primer in Density Functional Theory*, Hrsg.: C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2003), Kap.: Density Functionals for Non-relativistic Coulomb Systems in the New Century, 1–55.
- [32] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, *Physical Review* **136**, B864 (1964).
- [33] W. Kohn, L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, *Physical Review* **140**, A1133 (1965).
- [34] A. D. Becke, *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*, *Physical Review* **38**, 3098 (1988).
- [35] John P. Perdew, Kieron Burke, Matthias Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, *Physical Review Letters* **77**, 3865 (1996).
- [36] Stefano Baroni, Paolo Giannozzi, Andrea Testa, *Elastic Constants of Crystals from Linear-Response Theory*, *Physical Review Letters* **59**, 2662 (1987).

- [37] Stefano Baroni, Paolo Giannozzi, Andrea Testa, *Green's-function approach to linear response in solids*, Physical Review Letters **58**, 1861 (1987).
- [38] R. Wartchow, S. Gerighausen, M. Binnewies, *Redetermination of the crystal structure of iron silicide, FeSi*, Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures **212**, 320 (1997).
- [39] B. Roessli, P. Boni, W. E. Fischer, Y. Endoh, *Chiral fluctuations in MnSi above the Curie temperature*, Physical Review Letters **88**, 237204 (2002).
- [40] N. Manyala, Y. Sidis, J. F. Ditusa, G. Aeppli, D. P. Young, Z. Fisk, *Large anomalous Hall effect in a silicon-based magnetic semiconductor*, Nature Materials **3**, 255 (2004).
- [41] C. Pfleiderer, G. J. McMullan, S. R. Julian, G. G. Lonzarich, *Magnetic quantum phase transition in MnSi under hydrostatic pressure*, Physical Review B **55**, 8330 (1997).
- [42] C. Pfleiderer, S. R. Julian, G. G. Lonzarich, *Non-Fermi-liquid nature of the normal state of itinerant-electron ferromagnets*, Nature **414**, 427 (2001).
- [43] C. Pfleiderer, D. Reznik, L. Pintschovius, H. von Löhneysen, M. Garst, A. Rosch, *Partial order in the non-Fermi-liquid phase of MnSi*, Nature **427**, 227 (2004).
- [44] S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz, C. Pfleiderer, A. Rosch, A. Neubauer, R. Georgii, P. Boni, *Skyrmion Lattice in a Chiral Magnet*, Science **323**, 915 (2009).
- [45] W. Münzer, A. Neubauer, T. Adams, S. Mühlbauer, C. Franz, F. Jonietz, R. Georgii, P. Boni, B. Pedersen, M. Schmidt, A. Rosch, C. Pfleiderer, *Skyrmion lattice in the doped semiconductor Fe_{1-x}CoxSi*, Physical Review B **81**, 041203 (2010).
- [46] Z. Fisk, J. L. Sarrao, S.L. Cooper, P. Nyhus, G.S. Boebinger, P.C. Canfield, *Kondo insulators*, Physica B: Condensed Matter **223 & 224**, 409 (1996).
- [47] Z. Schlesinger, Z. Fisk, H. T. Zhang, M. B. Maple, *Is FeSi a Kondo insulator?*, Physica B **237**, 460 (1997).
- [48] N. Manyala, J. F. DiTusa, G. Aeppli, A. P. Ramirez, *Doping a semiconductor to create an unconventional metal*, Nature **454**, 976 (2008).
- [49] V. Jaccarino, G. K. Wertheim, J. H. Wernick, L. R. Walker, Sigurd Aaraj, *Paramagnetic Excited State of FeSi*, Physical Review **160**, 476 (1967).

- [50] Y. Takahashi, T. Kanomata, R. Note, T. Nakagawa, *Specific heat measurement of the single-crystalline FeSi and its theoretical analysis*, Journal of the Physical Society of Japan **69**, 4018 (2000).
- [51] D. Menzel, P. Popovich, N. N. Kovaleva, J. Schoenes, K. Doll, A. V. Boris, *Electron-phonon interaction and spectral weight transfer in Fe_{1-x}Co_xSi*, Physical Review B **79**, 165111 (2009).
- [52] M. Fäth, J. Aarts, A. A. Menovsky, G. J. Nieuwenhuys, J. A. Mydosh, *Tunneling spectroscopy on the correlation effects in FeSi*, Physical Review B **58**, 15483 (1998).
- [53] M. Arita, K. Shimada, Y. Takeda, M. Nakatake, H. Namatame, M. Taniguchi, H. Negishi, T. Oguchi, T. Saitoh, A. Fujimori, T. Kanomata, *Angle-resolved photoemission study of the strongly correlated semiconductor FeSi*, Physical Review B **77**, 205117 (2008).
- [54] M. Klein, D. Zur, D. Menzel, J. Schoenes, K. Doll, J. Roder, F. Reinert, *Evidence for itineracy in the anticipated kondo insulator FeSi: A quantitative determination of the band renormalization*, Physical Review Letters **101**, 046406 (2008).
- [55] M. Klein, D. Menzel, K. Doll, M. Neef, D. Zur, I. Jursic, J. Schoenes, F. Reinert, *Photoemission spectroscopy across the semiconductor-to-metal transition in FeSi*, New Journal of Physics **11**, 023026 (2009).
- [56] B. C. Sales, O. Delaire, M. A. McGuire, A. F. May, *Thermoelectric properties of Co-, Ir-, and Os-doped FeSi alloys: Evidence for strong electron-phonon coupling*, Physical Review B **83**, 125209 (2011).
- [57] G. D. Mahan, J. O. Sofo, *The best thermoelectric*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **93**, 7436 (1996).
- [58] G.K. Wertheim, V. Jaccarino, J.H. Wernick, J.A. Seitchik, H.J. Williams, R.C. Sherwood, *Unusual electronic properties of FeSi*, Physics Letters **18**, 89 (1965).
- [59] D. Mandrus, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, M. F. Hundley, A. Migliori, Z. Fisk, *Thermal expansion study of Fe_{1-x}Co_xSi*, Physica B: Condensed Matter **199-200**, 471 (1994).
- [60] D. Mandrus, J. L. Sarrao, A. Migliori, J. D. Thompson, Z. Fisk, *Thermodynamics of Fesi*, Physical Review B **51**, 4763 (1995).
- [61] Y. Takahashi, T. Moriya, *Theory of nearly ferromagnetic semiconductors*, Journal of the Physical Society of Japan **46**, 1451 (1979).

- [62] G. Shirane, J. E. Fischer, Y. Endoh, K. Tajima, *Temperature-induced magnetism in FeSi*, Physical Review Letters **59**, 351 (1987).
- [63] K. Tajima, Y. Endoh, J. E. Fischer, G. Shirane, *Spin Fluctuations In the Temperature-induced Paramagnet Fesi*, Physical Review B **38**, 6954 (1988).
- [64] Z. Schlesinger, Z. Fisk, Hai-Tao Zhang, M. B. Maple, J. DiTusa, G. Aeppli, *Unconventional charge gap formation in FeSi*, Physical Review Letters **71**, 1748 (1993).
- [65] J. F. DiTusa, K. Friemelt, E. Bucher, G. Aeppli, A. P. Ramirez, *Metal-Insulator Transitions in the Kondo Insulator FeSi and Classic Semiconductors Are Similar*, Physical Review Letters **78**, 2831 (1997).
- [66] K. S. Nemkovski, J. M. Mignot, P. A. Alekseev, A. S. Ivanov, E. V. Nefeodova, A. V. Rybina, L. P. Regnault, F. Iga, T. Takabatake, *Polarized-neutron study of spin dynamics in the Kondo insulator YbB₁₂*, Physical Review Letters **99**, 137204 (2007).
- [67] J. M. Tomczak, K. Haule, G. Kotliar, *Signatures of electronic correlations in iron silicide*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **109**, 3243 (2012).
- [68] K. Haule, G. Kotliar, *Coherence-incoherence crossover in the normal state of iron oxypnictides and importance of Hund's rule coupling*, New Journal of Physics **11**, 025021 (2009).
- [69] Z. P. Yin, K. Haule, G. Kotliar, *Kinetic frustration and the nature of the magnetic and paramagnetic states in iron pnictides and iron chalcogenides*, Nature Materials **10**, 932 (2011).
- [70] I. A. Zaliznyak, A. T. Savici, V. O. Garlea, R. W. Hu, C. Petrovic, *Absence of localized-spin magnetism in the narrow-gap semiconductor FeSb₂*, Physical Review B **83**, 184414 (2011).
- [71] O. Delaire, K. Marty, M. B. Stone, P. R. C. Kent, M. S. Lucas, D. L. Abernathy, D. Mandrus, B. C. Sales, *Phonon softening and metallization of a narrow-gap semiconductor by thermal disorder*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **108**, 4725 (2011).
- [72] L. Voadlo, K. S. Knight, G. D. Price, I. G. Wood, *Thermal expansion and crystal structure of FeSi between 4 and 1173 K determined by time-of-flight neutron powder diffraction*, Physics and Chemistry of Minerals **29**, 132 (2002).

- [73] O. Delaire, II Al-Qasir, J. Ma, A. M. dos Santos, B. C. Sales, L. Mauger, M. B. Stone, D. L. Abernathy, Y. Xiao, M. Somayazulu, *Effects of temperature and pressure on phonons in $FeSi_{1-x}Al_x$* , Physical Review B **87**, 184304 (2013).
- [74] B. C. Sales, E. C. Jones, B. C. Chakoumakos, J. A. Fernandezbaca, H. E. Harmon, J. W. Sharp, E. H. Volckmann, *Magnetic, transport, and structural properties of $Fe_{1-x}Ir_xSi$* , Physical Review B **50**, 8207 (1994).
- [75] Y. N. Zhao, H. L. Han, Y. Yu, W. H. Xue, T. Gao, *First-principles studies of the electronic and dynamical properties of monosilicides MSi ($M = Fe, Ru, Os$)*, EPL (Europhysics Letters) **85**, 47005 (2009).
- [76] M. J. Cooper, R. Nathans, *The resolution function in neutron diffractometry. I. The resolution function of a neutron diffractometer and its application to phonon measurements*, Acta Crystallographica **23**, 357 (1967).
- [77] N. J. Chessier, J. D. Axe, *Derivation and experimental verification of the normalized resolution function for inelastic neutron scattering*, Acta Crystallographica Section A **29**, 160 (1973).
- [78] D. A. Tennant, D.F McMorrow, Rescal for Matlab: a computational package for calculating neutron TAS resolution functions.
- [79] J. L. Sarrao, D. Mandrus, A. Migliori, Z. Fisk, E. Bucher, *Elastic properties of $FeSi$* , Physica B: Condensed Matter **199-200**, 478 (1994).
- [80] A. E. Petrova, V. N. Krasnorussky, A. A. Shikov, W. M. Yuhasz, T. A. Lograsso, J. C. Lashley, S. M. Stishov, *Elastic, thermodynamic, and electronic properties of $MnSi$, $FeSi$, and $CoSi$* , Physical Review B **82**, 155124 (2010).
- [81] S. N. Evangelou, D. M. Edwards, *Temperature-induced local moments in $MnSi$ and $FeSi$* , Journal of Physics C-Solid State Physics **16**, 2121 (1983).
- [82] H. Hasegawa, *Single-Site Spin Fluctuation Theory of Itinerant-Electron Systems with Narrow Bands*, Journal of the Physical Society of Japan **49**, 178 (1980).
- [83] A. S. Ioselevich, H. Capellmann, *Collective screening of quantum spins by phonons*, Solid State Communications **95**, 111 (1995).
- [84] A. S. Ioselevich, H. Capellmann, *Strongly correlated spin-phonon systems: A scenario for heavy fermions*, Physical Review B **51**, 11446 (1995).
- [85] H. Wilhelm, M. Baenitz, M. Schmidt, C. Naylor, R. Lortz, U. K. Roessler, A. A. Leonov, A. N. Bogdanov, *Confinement of chiral magnetic modulations in the precursor region of $FeGe$* , Journal of Physics-Condensed Matter **24**, 294204 (2012).

- [86] L. Cevey, H. Wilhelm, M. Schmidt, R. Lortz, *Thermodynamic investigations in the precursor region of FeGe*, Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics **250**, 650 (2013).
- [87] V. I. Anisimov, R. Hlubina, M. A. Korotin, V. V. Mazurenko, T. M. Rice, A. O. Shorikov, M. Sigrist, *First-order transition between a small gap semiconductor and a ferromagnetic metal in the isoelectronic alloy FeSi $_{1-x}$ Ge $_x$* , Physical Review Letters **89**, 257203 (2002).
- [88] K. Y. Yang, Y. Yamashita, A. M. Lauchli, M. Sigrist, T. M. Rice, *Microscopic model for the semiconductor-to-ferromagnetic-metal transition in FeSi(1-x)Ge(x) Alloys*, Europhys **95**, 47007 (2011).
- [89] V. V. Mazurenko, A. O. Shorikov, A. V. Lukoyanov, K. Kharlov, E. Gorelov, A. I. Lichtenstein, V. I. Anisimov, *Metal-insulator transitions and magnetism in correlated band insulators: FeSi and Fe $_{1-x}$ CoxSi*, Physical Review B **81**, 125131 (2010).
- [90] V. I. Anisimov, S. Y. Ezhov, I. S. Elfimov, I. V. Solovyev, T. M. Rice, *Singlet semiconductor to ferromagnetic metal transition in FeSi*, Physical Review Letters **76**, 1735 (1996).
- [91] P. Bak, M. H. Jensen, *Theory of Helical Magnetic Structures and Phasetransitions in MnSi and FeGe*, Journal of Physics C: Solid State Physics **13**, 881 (1980).
- [92] S. V. Grigoriev, S. V. Maleyev, A. I. Okorokov, Y. O. Chetverikov, R. Georgii, P. Boni, D. Lamago, H. Eckerlebe, K. Pranzas, *Critical fluctuations in MnSi near T-C: A polarized neutron scattering study*, Physical Review B **72**, 134420 (2005).
- [93] S. V. Grigoriev, V. A. Dyadkin, D. Menzel, J. Schoenes, Y. O. Chetverikov, A. I. Okorokov, H. Eckerlebe, S. V. Maleyev, *Magnetic structure of Fe $_{1-x}$ CoxSi in a magnetic field studied via small-angle polarized neutron diffraction*, Physical Review B **76**, 224424 (2007).
- [94] I. Dzyaloshinsky, *A thermodynamic theory of weak ferromagnetism of anti-ferromagnetics*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **4**, 241 (1958).
- [95] T. Moriya, *Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism*, Physical Review **120**, 91 (1960).
- [96] C. D. Hu, *The Dzyaloshinskii-Moriya interaction in metals*, Journal of Physics-Condensed Matter **24**, 086001 (2012).

- [97] Y. Ishikawa, K. Tajima, D. Bloch, M. Roth, *Helical Spin Structure in manganese silicide MnSi*, Solid State Communications **19**, 525 (1976).
- [98] J. Beille, J. Voiron, F. Towfiq, M. Roth, Z. Y. Zhang, *Helimagnetic Structure of the Fe_xCo_{1-x} Alloys*, Journal of Physics F-Metal Physics **11**, 2153 (1981).
- [99] Y. Ishikawa, G. Shirane, J. A. Tarvin, M. Kohgi, *Magnetic excitations in the weak itinerant ferromagnet MnSi*, Physical Review B **16**, 4956 (1977).
- [100] D. Lamago, R. Georgii, C. Pfleiderer, P. Böni, *Magnetic-field induced instability surrounding the A-phase of MnSi: Bulk and SANS measurements*, Physica B: Condensed Matter **385 & 386**, 385 (2006).
- [101] A. Hamann, *Neutron scattering on strongly correlated electron systems: MnSi, CeCu_{5.5}Au_{0.5}, La_{2-x}Sr_xCuO₄ and HgBa₂CuO_{4+δ}*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2010.
- [102] A. Hamann, D. Lamago, T. Wolf, H. von Lohneysen, D. Reznik, *Magnetic Blue Phase in the Chiral Itinerant Magnet MnSi*, Physical Review Letters **107**, 037207 (2011).
- [103] N. Doiron-Leyraud, I. R. Walker, L. Taillefer, M. J. Steiner, S. R. Julian, G. G. Lonzarich, *Fermi-liquid breakdown in the paramagnetic phase of a pure metal*, Nature **425**, 595 (2003).
- [104] Y. Ishikawa, M. Arai, *Magnetic Phase Diagram of MnSi near Critical Temperature Studied by Neutron Small Angle Scattering*, Journal of the Physical Society of Japan **53**, 2726 (1984).
- [105] C. Pfleiderer, *Experimental studies of weakly magnetic transition metal compounds*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **226-230, Part 1**, 23 (2001), Proceedings of the International Conference on Magnetism (ICM 2000).
- [106] D. Lamago, R. Georgii, P. Böni, *Magnetic susceptibility and specific heat of the itinerant ferromagnet MnSi*, Physica B - Condensed Matter **359**, 1171 (2005), International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES 04), Karlsruhe, 26.-30. Juli, 2004.
- [107] U. K. Rößler, A. N. Bogdanov, C. Pfleiderer, *Spontaneous skyrmion ground states in magnetic metals*, Nature **442**, 797 (2006).
- [108] C. Pappas, E. Lelievre-Berna, P. Falus, P. M. Bentley, E. Moskvina, S. Grigoriev, P. Fouquet, B. Farago, *Chiral Paramagnetic Skyrmion-like Phase in MnSi*, Physical Review Letters **102**, 197202 (2009).

- [109] C. Pappas, E. Lelievre-Berna, P. Bentley, P. Falus, P. Fouquet, B. Farago, *Magnetic fluctuations and correlations in MnSi: Evidence for a chiral skyrmion spin liquid phase*, Physical Review B **83**, 224405 (2011).
- [110] S. A. Brazovskii, *Phase transition of an isotropic system to a nonuniform state*, Journal of Experimental and Theoretical Physics **41**, 85 (1975).
- [111] S. A. Brazovskii, I. E. Dzyaloshinskii, A. R. Muratov, *Theory of weak crystallization*, Journal of Experimental and Theoretical Physics **66**, 625 (1988).
- [112] M. Janoschek, M. Garst, A. Bauer, P. Krautscheid, R. Georgii, P. Boni, C. Pfleiderer, *Fluctuation-induced first-order phase transition in Dzyaloshinskii-Moriya helimagnets*, Physical Review B **87**, 134407 (2013).
- [113] J. Schmalian, M. Turlakov, *Quantum Phase Transitions of Magnetic Rotons*, Phys. Rev. Lett. **93**, 036405 (2004).
- [114] A. Bauer, A. Neubauer, C. Franz, W. Münzer, M. Garst, C. Pfleiderer, *Quantum phase transitions in single-crystal $Mn_{1-x}Fe_xSi$ and $Mn_{1-x}Co_xSi$: Crystal growth, magnetization, ac susceptibility, and specific heat*, Physical Review B **82**, 064404 (2010).
- [115] S. V. Grigoriev, V. A. Dyadkin, E. V. Moskvin, D. Lamago, Th. Wolf, H. Eckerlebe, S. V. Maleyev, *Helical spin structure of $Mn_{1-y}Fe_ySi$ under a magnetic field: Small angle neutron diffraction study*, Physical Review B **79**, 144417 (2009).
- [116] S. V. Grigoriev, E. V. Moskvin, V. A. Dyadkin, D. Lamago, T. Wolf, H. Eckerlebe, S. V. Maleyev, *Chiral criticality in the doped helimagnets $Mn_{1-y}Fe_ySi$* , Physical Review B **83**, 224411 (2011).
- [117] C. Meingast, Q. Zhang, T. Wolf, F. Hardy, K. Grube, W. Knafo, P. Adelman, P. Schweiss, H. v. Löhneysen, in *NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics: Properties and Applications of Thermoelectric Materials*, Hrsg.: V. Zlatic, A. C. Hewson (Springer, Dordrecht, NL, 2009).
- [118] S. V. Grigoriev, D. Chernyshov, V. A. Dyadkin, V. Dmitriev, S. V. Maleyev, E. V. Moskvin, D. Menzel, J. Schoenes, H. Eckerlebe, *Crystal Handedness and Spin Helix Chirality in $Fe_{1-x}Co_xSi$* , Physical Review Letters **102**, 037204 (2009).
- [119] U. Keiderling, A. Wiedenmann, *New SANS instrument at the BER II reactor in Berlin, Germany*, Physica B: Condensed Matter **213 & 214**, 895 (1995).
- [120] U. Keiderling, *The new 'BerSANS-PC' software for reduction and treatment of small angle neutron scattering data*, Applied Physics A **74**, 1455 (2002).

- [121] J. Beille, J. Voiron, M. Roth, *Long period helimagnetism in the cubic B20 $Fe_xCo_{1-x}Si$ and $Co_xMn_{1-x}Si$ alloys*, Solid State Communications **47**, 399 (1983).
- [122] K. Ishimoto, Y. Yamaguchi, J. Suzuki, M. Arai, M. Furusaka, Y. Endoh, *Small-angle neutron diffraction from the helical magnet $Fe_{0.8}Co_{0.2}Si$* , Physica B: Condensed Matter **213 & 214**, 381 (1995).
- [123] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono, *Iron-based layered superconductor $LaO_{1-x}F_xFeAs$ ($x=0.05-0.12$) with $T_c=26$ K*, Journal of the American Chemical Society **130**, 3296 (2008).
- [124] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, H. Schäfer, *Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism: $CeCu_2Si_2$* , Physical Review Letters **43**, 1892 (1979).
- [125] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity*, Physical Review **108**, 1175 (1957).
- [126] E. Bauer, G. Hilscher, H. Michor, C. Paul, E. W. Scheidt, A. Griбанov, Y. Seropegin, H. Noel, M. Sigrist, P. Rogl, *Heavy fermion superconductivity and magnetic order in noncentrosymmetric $CePt_3Si$* , Physical Review Letters **92**, 027003 (2004).
- [127] E. Bauer, I. Bonalde, M. Sigrist, *Superconductivity and normal state properties of non-centrosymmetric CeP_3Si : a status report*, Low Temperature Physics **31**, 748 (2005).
- [128] N. Kimura, K. Ito, K. Saitoh, Y. Umeda, H. Aoki, T. Terashima, *Pressure-Induced Superconductivity in Noncentrosymmetric Heavy-Fermion $CeRhSi_3$* , Phys. Rev. Lett. **95**, 247004 (2005).
- [129] I. Sugitani, Y. Okuda, H. Shishido, T. Yamada, A. Thamhavel, E. Yamamoto, T. D. Matsuda, Y. Haga, T. Takeuchi, R. Settai, Y. Onuki, *Pressure-induced heavy-fermion superconductivity in antiferromagnet $CeIrSi_3$ without inversion symmetry*, Journal of the Physical Society of Japan **75**, 043703 (2006).
- [130] R. Settai, Y. Okuda, I. Sugitani, Y. Onuki, T. D. Matsuda, Y. Haga, H. Harima, *Non-centro symmetric heavy fermion superconductivity in $CeCoGe_3$* , International Journal of Modern Physics B **21**, 3238 (2007), 6th International Conference on New Theories, Discoveries and Applications of Superconductors and Related Materials, Sydney, Australien, 9.-11. Jan., 2007.

- [131] F. Honda, I. Bonalde, S. Yoshiuchi, Y. Hirose, T. Nakamura, K. Shimizu, R. Settai, Y. Onuki, *Pressure-induced superconductivity in non-centrosymmetric compound CeIrGe₃*, *Physica C-Superconductivity and Its Applications* **470**, S543 (2010), 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity, Tokyo, Japan, 7.-12. Sep. , 2009.
- [132] T. Akazawa, H. Hidaka, H. Kotegawa, T. C. Kobayashi, T. Fujiwara, E. Yamamoto, Y. Haga, R. Settai, Y. Onuki, *Pressure-induced superconductivity in UIr*, *Journal of the Physical Society of Japan* **73**, 3129 (2004).
- [133] P. A. Frigeri, D. F. Agterberg, M. Sigrist, *Spin susceptibility in superconductors without inversion symmetry*, *New Journal of P* **6**, 115 (2004).
- [134] T. Takimoto, P. Thalmeier, *Triplet Cooper Pair Formation by Anomalous Spin Fluctuations in Non-centrosymmetric Superconductors*, *Journal of the Physical Society of Japan* **78**, 103703 (2009).
- [135] *Non-Centrosymmetric Superconductors*, Hrsg.: E. Bauer, M. Sigrist (Springer, Heidelberg, Dordrecht, London, New York, 2012).
- [136] T. Takayama, K. Kuwano, D. Hirai, Y. Katsura, A. Yamamoto, H. Takagi, *Strong Coupling Superconductivity at 8.4 K in an Antiperovskite Phosphide SrPt₃P*, *Physical Review Letters* **108**, 237001 (2012).
- [137] N. Metoki, K. Kaneko, T. D. Matsuda, A. Galatanu, T. Takeuchi, S. Hashimoto, T. Ueda, R. Settai, Y. Onuki, N. Bernhoeft, *Magnetic structure and the crystal field excitation in heavy-fermion antiferromagnetic superconductor CePt₃Si*, *Journal of Physics-Condensed Matter* **16**, L207 (2004).
- [138] N. Tateiwa, Y. Haga, T. D. Matsuda, S. Ikeda, T. Yasuda, T. Takeuchi, R. Settai, Y. Onuki, *Novel pressure phase diagram of heavy fermion superconductor CePt₃Si investigated by ac calorimetry*, *Journal of the Physical Society of Japan* **74**, 1903 (2005).
- [139] T. Takeuchi, T. Yasuda, M. Tsujino, H. Shishido, R. Settai, H. Harima, Y. Onuki, *Specific heat and de Haas-van Alphen experiments on the heavy-fermion superconductor CePt₃Si*, *Journal of the Physical Society of Japan* **76**, 014702 (2007).
- [140] G. Motoyama, K. Maeda, Y. Oda, *Specific heat study of magnetic and superconducting transitions in CePt₃Si*, *Journal of the Physical Society of Japan* **77**, 044710 (2008).
- [141] H. Mukuda, S. Nishide, A. Harada, K. Iwasaki, M. Yogi, M. Yashima, Y.o Kitaoka, M.o Tsujino, R. Takeuchi, T.and Settai, Y. Onuki, E. Bauer, K. M.

- Itoh, E. E. Haller, *Multiband Superconductivity in Heavy Fermion Compound CePt₃Si without Inversion Symmetry: An NMR Study on a High-Quality Single Crystal*, Journal of the Physical Society of Japan **78**, 014705 (2009).
- [142] I. Bonalde, R. L. Ribeiro, W. Braemer-Escamilla, C. Rojas, E. Bauer, A. Prokofiev, Y. Haga, T. Yasuda, Y. Onuki, *Unusual behaviours and impurity effects in the noncentrosymmetric superconductor CePt₃Si*, New Journal of Physics **11**, 055054 (2009).
- [143] R. Ritz, S. Muhlbauer, C. Pfleiderer, T. Keller, J. White, M. Laver, E. M. Forgan, R. Cubitt, C. Dewhurst, P. G. Niklowitz, A. Prokofiev, E. Bauer, in *International Conference on Magnetism*, Vol. 200 of *Journal of Physics Conference Series*, Hrsg.: G. Goll, H. V. Lohneysen, A. Loidl, T. Pruschke, M. Richter, L. Schultz, C. Surgers, J. Wosnitza (Iop Publishing Ltd., Bristol, 2010).
- [144] A. Amato, E. Bauer, C. Baines, *Coexistence of magnetism and superconductivity in the heavy-fermion superconductor CePt₃Si*, Physical Review B **71**, 092501 (2005).
- [145] K. V. Samokhin, E. S. Zijlstra, S. K. Bose, *CePt₃Si: An unconventional superconductor without inversion center*, Physical Review B **69**, 094514 (2004).
- [146] Ludwig Klam, *Unconventional properties of non-centrosymmetric superconductors*, Dissertation, Universität Stuttgart, 2010.
- [147] D. S. Inosov, P. Bourges, A. Ivanov, A. Prokofiev, E. Bauer, B. Keimer, *Dispersion and damping of zone-boundary magnons in the noncentrosymmetric superconductor CePt(3)Si*, Journal of Physics-Condensed Matter **23**, 455704 (2011).
- [148] M. T. Rekveldt, T. Keller, R. Golub, *Larmor precession, a technique for high-sensitivity neutron diffraction*, Europhysics Letters **54**, 342 (2001).
- [149] H. Chen, X. F. Xu, C. Cao, J. H. Dai, *First-principles calculations of the electronic and phonon properties of APt(3)P (A = Ca, Sr, and La): Evidence for a charge-density-wave instability and a soft phonon*, Physical Review B **86**, 125116 (2012).
- [150] C. J. Kang, K. H. Ahn, K. W. Lee, B. I. Min, *Electron and Phonon Band-Structure Calculations for the Antipolar SrPt₃P Antiperovskite Superconductor: Evidence of Low-Energy Two-Dimensional Phonons*, Journal of the Physical Society of Japan **82**, 053703 (2013).

-
- [151] A. Subedi, L. Ortenzi, L. Boeri, *Electron-phonon superconductivity in $APt(3)P$ ($A = Sr, Ca, La$) compounds: From weak to strong coupling*, Physical Review B **87**, 144504 (2013).
- [152] R. Osborn, E. A. Goremychkin, A. I. Kolesnikov, D. G. Hinks, *Phonon Density of States in MgB_2* , Physical Review Letters **87**, 017005 (2001).
- [153] P. J. Brown, A. G. Fox, E. N. Maslen, M. A. O'Keefe, B. T. M. Willis, in *International Tables for Crystallography, Vol. C*, Hrsg.: E. Prince (John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2006), Kap.: 6.1 Intensity of diffracted intensities, 554 – 595.
- [154] H. Kawano, H. Yoshizawa, H. Takeya, K. Kadowaki, *Anomalous phonon properties in the intermetallic superconductor $YNi_2^{11}B_2C$* , Physica B: Condensed Matter **241 - 243**, 874 (1997).
- [155] G. Axe, J. D. and Shirane, *Influence of the Superconducting Energy Gap on Phonon Linewidths in Nb_3Sn* , Physical Review Letters **30**, 214 (1973).
- [156] S. M. Shapiro, G. Shirane, J. D. Axe, *Measurements of the electron-phonon interaction in Nb by inelastic neutron scattering*, Physical Review B **12**, 4899 (1975).