

Der Berezinskii-Kosterlitz-Thouless-Übergang von $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ untersucht mit magnetischer Resonanz

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
von der Fakultät für Physik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

**Dipl.-Phys. Dirk Waibel
aus Ludwigsburg**

Tag der mündlichen Prüfung : 24. Oktober 2014

Referent : Prof. Dr. B. Pilawa

Korreferent : Prof. Dr. W. Wulfhekel

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Der Berezinskii-Kosterlitz-Thouless Phasenübergang	3
1.1 Phasenübergang und Ordnungsparameter	3
1.2 Das zweidimensionale XY Modell	4
1.3 NMR und ESR Messungen in der paramagnetischen Phase . .	8
2 Die Proben	11
2.1 Kristallstruktur und deren Herstellung	11
2.2 Die untersuchten Proben	14
2.3 Messungen in der Literatur	14
2.3.1 Spezifische Wärme und magnetische Suszeptibilität . .	14
2.3.2 Das Phasendiagramm von $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$	15
2.3.3 ESR Messungen an $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$	16
2.3.4 NMR Messungen an $\text{BaNi}_2\text{P}_2\text{O}_8$	17
3 Magnetisierungsmessungen	19
3.1 Magnetisierungsmessungen an $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$	20
3.2 Magnetisierungsmessungen an den dotierten Proben	23
4 Magnetische Resonanz Messungen an $\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$	27
4.1 ESR Messungen	27
4.2 Magnetfeldabhängige NMR Messungen	32
4.3 Messungen der transversalen Relaxationszeit T_2	42
4.3.1 Bestimmung der Linienbreite	47
4.4 Messung der longitudinalen Relaxationszeit T_1	52
4.4.1 Bestimmung der Néel-Temperatur T_N	52
4.4.2 Linienverschiebung und Bestimmung der Hyperfeinkopp- lungskonstante	56
4.4.3 Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit T_1 . . .	60
4.5 Der BKT Übergang	64

INHALTSVERZEICHNIS

Zusammenfassung	79
A Experimenteller Aufbau und Messprinzip	83
A.1 Elektronenspinresonanzmessungen	83
A.2 Kernspinresonanzmessungen	84
A.3 Probenköpfe	87
A.4 Magnetisierungsmessungen	88
A.5 Messprinzip	88
A.5.1 Spins im Magnetfeld	88
A.5.2 Blochgleichungen	90
A.5.3 Pulsfolgen	90
A.5.4 Bestimmung von T_1 und T_2 in $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$	91
B Theoretische Grundlagen	95
B.1 Relaxationsverhalten mit beliebigen Kernspins	95
B.1.1 Relaxationsverhalten von Spin-1/2 Systemen	97
B.1.2 Relaxationsverhalten von Spin-7/2 Systemen	97
B.1.3 Longitudinale Relaxation beim BKT Übergang	99
B.2 Quadrupolwechselwirkung	101
B.3 Jaccarino-Clogston-Plot	103
B.3.1 Korrelation der Resonanzfrequenzverschiebung mit der paramagnetischen Suszeptibilität	103
B.4 Anpassung des ESR Signals der Ni^{2+} Spins	104
Literaturverzeichnis	105
Danksagung	111

Einleitung

Viele magnetische Systeme nehmen aufgrund ihrer einfachen Struktur als Modellsysteme einen wichtigen Platz in der Festkörperphysik ein. Insbesondere im Bereich der Phasenübergänge ermöglichen magnetische Substanzen häufig den direkten Vergleich von experimentellen Ergebnissen und den theoretischen Modellvorstellungen. So konnten die exakten Lösungen des eindimensionalen Heisenbergmodells und des zweidimensionalen Ising-Modells durch Messungen direkt bestätigt werden [dJ74]. Auch im Bereich der Skalengesetze mit ihren kritischen Exponenten [Fis67, dJ74] oder den Ergebnissen der Renormierungsgruppentheorie [Wil74, Fis74] ist der direkte Vergleich mit magnetischen Substanzen wichtig. Ein weiterer wichtiger Aspekt sind nicht-lineare Anregungen, sogenannte Solitonen, die in ferro- und antiferromagnetischen Strukturen untersucht werden können [Dav73, Mik91]. In diesen Bereich fallen auch zweidimensionale Systeme, deren wirbelartige Anregungen erstmals von Berezinskii [Ber71] und davon unabhängig durch Kosterlitz und Thouless [Kos73] theoretisch untersucht worden sind. Als generisches Modell wurde auch in dieser Arbeit zunächst das zweidimensionale XY-Modell betrachtet, bei dem die magnetischen Momente frei drehbar sind, jedoch nur x - und y -Komponenten besitzen.

Obgleich Mermin und Wagner streng beweisen konnten, dass sowohl das Heisenberg- als auch das XY-Modell in zwei Dimensionen keinen Phasenübergang in eine geordnete magnetische Phase besitzen [Mer66], fanden Berezinskii, Kosterlitz und Thouless, dass es eine Temperatur T_{BKT} gibt, bei der gebundene Wirbel „auftauern“ und frei beweglich werden. Dieser topologische Phasenübergang, bei dem sich keine langreichweitige magnetische Ordnung aufbaut, wird Berezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT) Übergang genannt. Die Überprüfung der Vorhersagen von Berezinskii, Kosterlitz und Thouless anhand von magnetischen Substanzen erweist sich jedoch als schwierig, da es lediglich quasi-zweidimensionale magnetische Substanzen gibt und die magnetischen Ebenen stets, wenn auch nur schwach, gekoppelt sind, so dass es bei allen magnetischen Substanzen einen Übergang in eine Phase mit lang-

reichweitiger Ordnung gibt [Reg90, dJ74]. Inwieweit die Merkmale des BKT-Übergangs trotz des dreidimensionalen Phasenübergangs erhalten geblieben sind, ist bei vielen Substanzen strittig und soll in dieser Arbeit für die Substanz $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ genauer untersucht werden.

Als Untersuchungsmethode werden Messungen der Elektronenspinresonanz (ESR) und der Kernspinresonanz (NMR) eingesetzt. Beide Methoden erlauben die Beobachtung der statischen und dynamischen Eigenschaften der Spinsysteme. Da die Korrelation der magnetischen Momente entscheidend die Dynamik beeinflusst, geben sowohl ESR als auch NMR Messungen bereits in der paramagnetischen Phase Einblicke in die Natur des Phasenübergangs bei tiefen Temperaturen. Während Messungen der ESR direkt die magnetischen Momente beobachtet, wirken Kerne wie Spione im Hintergrund und beobachten indirekt das Spinsystem. Beide Methoden ergänzen sich und werden in dieser Arbeit verwendet.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: Nach der Beschreibung des BKT-Übergangs werden die strukturellen und magnetischen Eigenschaften von $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ diskutiert und der Stand der Forschung skizziert. Danach werden die Magnetisierungs- und die magnetischen Resonanzmessungen gezeigt und ausgewertet. Die Arbeit schliesst mit einer Diskussion über ein zugrundeliegendes BKT Verhalten in $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$.

Kapitel 1

Der Berezinskii-Kosterlitz-Thouless Phasenübergang

1.1 Phasenübergang und Ordnungsparameter

Phasenübergang bezeichnet die Umwandlung von einer Phase in eine andere Phase als Funktion eines äußeren Parameters, z.B. der Temperatur, des Drucks, des Magnetfeldes etc.

Die quantitative Beschreibung des Phasenübergangs erfolgt mit Hilfe des Ordnungsparameters ϕ . Er kann frei gewählt werden, wobei die einzige Randbedingung ist, dass er in der ungeordneten Phase Null ist und in der geordneten Phase von Null verschieden ist. ϕ besitzt eine Dimension d , die unabhängig von der betrachteten Dimension D des Systems ist. Im Fall des Ferromagneten ist der Ordnungsparameter durch die spontane Magnetisierung $\phi = \vec{M}$ gegeben. Bei einem Antiferromagneten wird das Kristallgitter in zwei Untergitter aufgeteilt, wobei als Ordnungsparameter die Untergittermagnetisierung gewählt wird, da die makroskopische Magnetisierung \vec{M} sowohl in der paramagnetischen als auch in der antiferromagnetischen Phase verschwindet.

Nahe am Phasenübergang für $T < T_P$ zeigt ϕ gewöhnlich ein algebraisches Verhalten, das sich durch

$$\phi \sim (T - T_P)^{-\beta} \quad (1.1)$$

mit dem kritischen Exponent β beschreiben lässt.

Messungen bestätigen die Ergebnisse der Skalentheorie [Fis67], wobei die kritischen Exponenten bei unterschiedlichen physikalischen Systemen, die aber

gleiche Dimensionen d und D besitzen, die gleichen Exponenten haben und damit Universalitätsklassen bilden.

1.2 Das zweidimensionale XY Modell

Magnetische Systeme, bei denen die magnetischen Momente auf dem Kristallgitter lokalisiert sind, lassen sich häufig mit dem Heisenbergschen Austausch Hamiltonoperator \mathcal{H} beschreiben, der die Austauschwechselwirkung zwischen den Spins \vec{S}_i und \vec{S}_j beinhaltet:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} (J_{ij}^x S_i^x S_j^x + J_{ij}^y S_i^y S_j^y + J_{ij}^z S_i^z S_j^z), \quad (1.2)$$

wobei $J_{ij}^x, J_{ij}^y, J_{ij}^z$ die Austauschwechselwirkungskonstanten in den angegebenen Richtungen sind. Durch die folgenden Bedingungen für die verschiedenen Spinkomponenten (S^x, S^y, S^z) lassen sich die drei bekannten magnetischen Modellsysteme durch

$$\begin{array}{ll} \text{Ising } (d = 1) & S^z \neq 0, S^x = S^y = 0 \\ \text{XY } (d = 2) & S^x \neq S^y \neq 0, S^z = 0 \\ \text{Heisenberg } (d = 3) & S^x \neq S^y \neq S^z \neq 0 \end{array}$$

charakterisieren. Das Ising Modell ist unter diesen drei Modellen das Einfachste, wobei der Spin S eine eindimensionale Größe ist, der die beiden Werte $-1/2$ und $+1/2$ annehmen kann. Ising konnte 1925 zeigen [Isi25], dass das Ising Modell auf einer eindimensionalen ($D = 1$) Kette angewandt, keinen Phasenübergang bei $T > 0$ zu einer magnetischen langreichweitigen Ordnung besitzt. Dieses ist darauf zurückzuführen, dass die Entropiezunahme bei endlicher Temperatur größer als die Umklappenergie eines Spins ist, so dass sich die freie Energie ($F = E - TS$) bei einem Umklappprozess erniedrigen kann. Das zweidimensionale ($D = 2$) Ising Modell zeigt einen Phasenübergang zur magnetisch langreichweitiger Ordnung, wie durch Onsager [Ons44] gezeigt wurde. Mermin und Wagner konnten 1966 allgemein beweisen [Mer66], dass für die eindimensionalen ($D = 1$ und $d = \{2,3\}$) und zweidimensionalen ($D = 2$ und $d = \{2,3\}$) Modelle bei endlicher Temperatur keine magnetische langreichweitige Ordnung existiert, wohingegen alle dreidimensionalen Modelle Phasenübergänge mit dieser Ordnung bei endlicher Temperatur besitzen.

Obwohl nach obiger Darstellung für das 2DXY Modell kein Phasenübergang zur langreichweitigen Ordnung zu erwarten ist, zeigen numerische Hochtemperaturreihenentwicklungen [Sta66, Sta68], dass bei endlicher Temperatur die Suszeptibilität divergiert. Aus diesem Grund muss auch das 2DXY Modell einen Phasenübergang besitzen, allerdings keinen konventionellen Phasenübergang mit langreichweitiger Ordnung für eine unendlich ausgedehnte Substanz.

Die Natur dieses Phasenübergangs konnte von Berezinskii [Ber71], Kosterlitz und Thouless [Kos73] allgemein für zweidimensionale Systeme mit kontinuierlicher Symmetrie durch die Einführung eines topologischen Phasenübergangs, die von Vortexanregungen getragen werden, aufgeklärt werden. Der Phasenübergang eines 2DXY Modells bei der Temperatur T_{BKT} wird als BKT Phasenübergang bezeichnet. Ein Vortex bezeichnet eine kollektive Anregung eines Spinensembles, die durch eine gemeinsame Spinzirkulation um ein Zentrum in Erscheinung tritt. Eine Veranschaulichung eines Vortex für den Fall der ferromagnetischen Wechselwirkung ist in Abbildung 1.1 zu sehen. Je nach

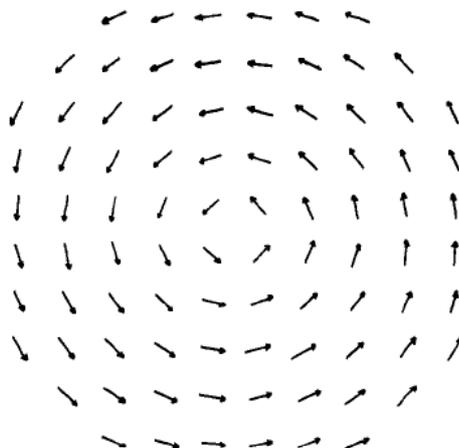


Abbildung 1.1: Darstellung eines Vortex, der von den magnetischen Momenten des Kristallgitters erzeugt wird [Kos73].

Zirkulation wird zwischen Vortex und Antivortex unterschieden. Unterhalb von T_{BKT} sind die Vortizes zu Paaren bestehend aus einem Vortex und einem Antivortex gebunden. Die Wirbel werden oberhalb von T_{BKT} angeregt, d.h., sie trennen sich und fangen an, sich zu bewegen.

Da bei der Vortexanregung der Erwartungswert aller Spins auf dem Kristallgitter verschwindet, $\langle \sum_i S_i \rangle = 0$, besitzen Vortizes, wie zu erwarten, keine magnetische langreichweitige Ordnung. Das gilt jedoch nicht für die Korre-

lationslänge ξ_{BKT} , die unterhalb der BKT Übergangstemperatur unendlich und oberhalb von T_{BKT} in dem Vortex endlich ist, aber weit weg vom Zentrum des Vortex gegen Null strebt [Reg90].

Der BKT Übergang ist kein Phänomen, das nur in zweidimensionalen magnetischen Systemen existiert, sondern lässt sich auch auf andere zweidimensionale Systeme anwenden [Jos13].

Allgemein betrachtet ist in diesen zweidimensionalen Systemen, die BKT Verhalten zeigen, der Ordnungsparameter der Helizitätsmodul [Reg90]. Nelson und Kosterlitz zeigten [Nel77], dass es beim Aufbrechen der Wirbel zu einem Sprung des Ordnungsparameters, den 'universal jump', kommt, wobei der Ordnungsparameter am Phasenübergang plötzlich auf Null springt. Der BKT Übergang wurde zum Beispiel an zweidimensionalen supraleitenden Filmen [Hal79, Heb80] oder auch zweidimensionalen superfluiden Filme [Amb79] gemessen, wobei hier der 'universal jump' des Ordnungsparameters (die superfluide Dichte ρ_s) beobachtet werden konnte [Bis78, Jos13]. Für magnetische Systeme gelang es allerdings noch nicht, diesen Sprung zu messen.

In der Realität kommen reine zweidimensionale magnetische XY Systeme nicht vor, weil immer kleine Störungen wie die schwache Wechselwirkung zwischen den magnetischen Ebenen und die schwache Anisotropie in der magnetischen Ebene existieren. Durch die Einzelionenanisotropie können sich die magnetischen Momente in der XY Ebene ausrichten, um dadurch ein 2DXY System erzeugen zu können.

Die schwache Austauschwechselwirkung zwischen den Ebenen ist bei typischen 2DXY Systemen im Bereich von $|J'/J| \sim 10^{-3} - 10^{-4}$, wobei J die Austauschwechselwirkungskonstante in der Ebene und J' die Austauschwechselwirkungskonstante zwischen den magnetischen Ebenen bezeichnet. Falls diese, wenn auch nur sehr schwache, Austauschwechselwirkung vorhanden ist, kommt es in zweidimensionalen Systemen immer zu einer dreidimensionalen (3D) langreichweitigen Ordnung bei der Temperatur T_C ¹. Die 3D Ordnungstemperatur T_C ist dabei in unmittelbarer Nähe zu T_{BKT} , wobei $T_N, T_C \geq T_{\text{BKT}}$ gilt [Bra93]. Aufgrund der schwachen Interebenenwechselwirkung werden diese Systeme auch als Quasi-2DXY Systeme bezeichnet.

Da der BKT Übergang nur in 2DXY Systemen auftreten kann, stellt sich die Frage, ob es möglich ist, diesen zweidimensionalen Effekt auch in einem Quasi-2DXY System zu beobachten, das zwangsläufig bei einer Temperatur $T = T_N > T_{\text{BKT}}$ magnetische Ordnung erfährt.

¹ T_N beschreibt in dieser Arbeit beim Betrachten des BKT Übergangs die Temperatur, in der die paramagnetische Phase in die Phase mit (kurzreichweitiger) antiferromagnetischer Ordnung übergeht und T_C soll die Temperatur darstellen, bei der es zu einer dreidimensionalen Ordnung kommt.

Im Bereich unterhalb des Phasenübergangs zeigen Messungen der Neutronenbeugung [Tar08, Hir73, dJ74, Reg90], dass sich die (Unter-)Gittermagnetisierungen für viele zweidimensionale magnetische Systeme durch

$$m \sim (T_N - T)^\beta \quad (1.3)$$

ausdrücken lassen, wobei man stets einen Exponenten β von $\simeq 0,23$ für einen kleinen Temperaturbereich zwischen $T_{\text{BKT}} < T < T_N$ erhält. Durch Monte-Carlo Simulationen, die an magnetischen 2DXY Systemen mit 100 auf 100 Gitterpunkten durchgeführt wurden, zeigte sich ebenfalls ein Ansteigen von m , der den gleichen Exponenten von $\beta \simeq 0,23$ [Bra93] besaß. Außerdem wurden durch Berechnungen mit Hilfe der numerische Renormalisierungsgruppentheorie für endlich ausgedehnte 2DXY Systeme gezeigt, dass der Exponent von $\beta \simeq 0,23$ eine universelle Signatur des 2DXY Verhaltens für endliche Proben darstellt [Bra93], das durch die Messungen sehr genau bestätigt wurde.

Der Temperaturbereich, in der das Potenzgesetz des zweidimensionalen Verhaltens gültig ist, ist durch die Systemgröße und der relativen Stärke der interplanaren Kopplung, der Einzelionen- und die intraplanaren Anisotropie vorgegeben [Bra93] und befindet sich zwischen $T_{\text{BKT}} < T < T_N$.

Aus diesen Ergebnissen kann gefolgert werden, dass die 2DXY Systeme unterhalb von T_N kleine magnetische Domänen bilden, die zweidimensionalen Charakter besitzen. Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur kommt es zur Vergrößerung der zweidimensionalen magnetischen Bereiche bis sich durch die schwache Austauschwechselwirkung mit den benachbarten Ebenen dreidimensionale Ordnung bei T_C ausbildet. Aufgrund dieser Erkenntnisse, bei der zweidimensionale magnetische Korrelationen unterhalb von T_N gefunden wurden, kann erwartet werden, dass das Schmelzen des Vortextgitters oberhalb von T_N in der paramagnetischen Phase beobachtet werden kann.

Um das BKT Verhalten untersuchen zu können, müssen physikalische Größen betrachtet werden, die vom BKT Prozess beeinflusst werden und die experimentell zugänglich sind. Dafür eignet sich die Korrelationslänge ξ , die ein Maß für die Reichweite der räumlichen Korrelation darstellt. Die Korrelationslänge ξ ist über die Korrelationsfunktion G definiert, wobei die Korrelationsfunktion zweier Spins an den Orten i und j durch

$$G_{ij} = \langle S_i S_j \rangle \sim \exp(-r/\xi(T)), \quad (1.4)$$

gegeben ist. Kritisches Verhalten wird für gewöhnlich um T_N durch ein Potenzgesetz z.B. für die Korrelationslänge mit

$$\xi_{\text{kritisch}}(T) = \xi_0 \cdot (T/T_N - 1)^{-\nu} \quad (1.5)$$

beschrieben. Anders verhält es sich im 2DXY Modell, deren magnetische Korrelationslänge keinem Potenzgesetz entspricht. Für $T > T_{\text{BKT}}$ wird ein exponentielles Verhalten

$$\xi_{\text{BKT}}(T) = \xi_0 \cdot \exp(b(T/T_{\text{BKT}} - 1)^{-1/2}) \quad (1.6)$$

erwartet [Kos74], wobei $\xi_{\text{BKT}}(T \rightarrow \infty) = \xi_0 \sim 1 \text{ \AA}$ [Reg90] und $b \simeq \pi/2$ [Kos74] ist. In der BKT Theorie ist $\xi_{\text{BKT}}(T)$ ein Maß für den temperaturabhängigen halben mittleren Abstand der freibeweglichen Vortizes. Die Vortextdichte n_V ist deshalb mit der Korrelationslänge durch [Amb80]

$$n_V = (2\xi_{\text{BKT}}(T))^{-2} = (2\xi_0)^{-2} \exp(-2b(T/T_{\text{BKT}} - 1)^{-1/2}) \quad (1.7)$$

verbunden und zeigt ebenfalls exponentielles Verhalten für $T > T_{\text{BKT}}$. Für $T < T_{\text{BKT}}$ hingegen ist die Korrelationslänge ξ_{BKT} unendlich.

1.3 NMR und ESR Messungen in der paramagnetischen Phase

Werden die lokalen Spinfluktuationen durch die Korrelation der Spins beeinflusst, dann kann aus den Relaxationsraten T_1^{-1} und T_2^{-1} der Kerne bzw. der Linienbreite der ESR ΔB auf die Korrelationslänge $\xi(T)$ geschlossen werden [Bor92]. Dieser Fall tritt gewöhnlich in der Nähe eines magnetischen Phasenübergangs ein. Borsa et al. [Bor92] zeigen, dass für zweidimensionale Antiferromagnete die temperaturabhängige longitudinale Relaxationsrate proportional zu dem Quadrat der Korrelationslänge ist:

$$T_1^{-1} \propto \xi^2(T). \quad (1.8)$$

Ebenfalls konnte Jens Becker 1996 in seiner Dissertation [Bec96] zeigen, dass die temperaturabhängige ESR Linienbreite ΔB für ein 2DXY System proportional zur dritten Potenz der Korrelationslänge ist:

$$\Delta B \propto \xi^3(T). \quad (1.9)$$

Damit wird das Verhalten von T_1^{-1} und ΔB durch die entsprechende Korrelationslänge des zugrundeliegenden Phasenübergangs bestimmt. Im Fall, dass die Anregung von Vortexpaaren beobachtet werden kann, sollte

$$\xi(T) = \xi_{\text{BKT}}(T) \quad (1.10)$$

gelten, während üblicherweise beim Übergang vom Paramagnet zur magnetisch langreichweitigen Ordnung ein Potenzgesetz

$$\xi(T) \propto (T/T_N - 1)^{-\nu} \quad (1.11)$$

erwartet wird. Mittels der NMR und ESR wird im Folgenden gezeigt, dass die exponentielle Korrelationslänge beobachtet wird. Wird jedoch die Bildung der Vortizes durch ein starkes Magnetfeld in der Ebene unterdrückt, dann zeigt die Korrelationslänge ein Potenzgesetzverhalten.

Kapitel 2

Die Proben

In der vorliegenden Arbeit wird die Probe $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ untersucht, die in die isomorphe Verbindungsklasse $\text{BaM}_2\text{X}_2\text{O}_8$ mit $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ und $\text{X} = \text{As}, \text{P}, \text{V}$ eingegliedert ist. Die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse werden durch die Übergangsmetallionen M^{2+} hervorgerufen, die sich in Ebenen mit einer Honigwabenstruktur anordnen. Es wurden außerdem Untersuchungen an den Proben $\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ durchgeführt, bei denen die magnetischen Ni^{2+} Ionen teilweise durch unmagnetische Mg^{2+} Ionen ersetzt werden. Dabei wurde untersucht, ob, durch die gezielte Störung der magnetischen Ordnung in der Ebene, die magnetische Korrelationslänge der Ni^{2+} Ionen modellunabhängig bestimmt werden kann.

2.1 Kristallstruktur und deren Herstellung

Die isomorphe Verbindungsklasse $\text{BaM}_2\text{X}_2\text{O}_8$ besitzt eine rhomboedrische Struktur mit der Raumgruppe $R\bar{3}$. Die Gitterkonstante a nimmt Werte von $4,81 \text{ \AA}$ ($\text{BaNi}_2\text{P}_2\text{O}_8$) bis $5,03 \text{ \AA}$ ($\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$) an und die Gitterkonstante c Werte von $22,35 \text{ \AA}$ ($\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$) bis $23,10 \text{ \AA}$ ($\text{BaCo}_2\text{P}_2\text{O}_8$). Die M^{2+} Ionen ordnen sich in einer hexagonalen Struktur an, wobei der M^{2+} - M^{2+} Abstand d_1 durch $d_1 = a/\sqrt{3}$ gegeben ist. Die magnetischen M^{2+} Ionen bilden Ebenen aus, die in z -Richtung gestapelt werden, wobei der Abstand zwischen den M^{2+} Ebenen $d_2 = c/3$ beträgt. Die Anordnung der Ni^{2+} Ionen im Kristallgitter ist in Abbildung 2.1 (links oben) gezeigt.

Der zweidimensionale Charakter der Probe ist durch den starken Superaustausch der Ni^{2+} Ionen in den Ebenen und der sehr geringen Austauschwechselwirkung zwischen den Ebenen verursacht. In Abbildung 2.1 sind die Austauschpfade der nächstbenachbarten, zweitnächstbenachbarten und drittnächstbenachbarten Ni^{2+} Ionen dargestellt, die die magnetische Wechselwirkung

dominieren und den planaren Charakter der Probe erklären. Für $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ erhält man als Abstand der Ni^{2+} Ionen in der Ebene $d_1 = 2,90 \text{ \AA}$ und der Abstand zwischen den Ebenen $d_2 = 7,45 \text{ \AA}$, was einem Verhältnis von $d_2/d_1 = 2,57$ entspricht.

Jedes Ni^{2+} Ion ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben, die einen NiO_6 Oktaeder ausbilden, wobei die Ränder der Oktaeder so zusammenliegen, dass die Honigwabenstruktur entsteht. Diese Nickelebenen sind durch unmagnetische $\text{V}^{5+}\text{O}_4^{2-}$ - Ba^{2+} - $\text{V}^{5+}\text{O}_4^{2-}$ Ebenen voneinander getrennt, wobei die vier O^{2-} -Ionen tetraedrisch um das V^{5+} -Ion platziert sind. Die magnetischen Momente der Ni^{2+} ($S = 1$) Ionen richten sich durch Superaustausch in und zwischen den Ebenen unterhalb von $T_N \approx 50 \text{ K}$ [Rog02] antiferromagnetisch aus. $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ kann durch folgenden Hamiltonian [Kna07a]:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_{i,j'} J'_{ij'} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{j'} + \sum_i D_{XY} (S_i^z)^2 \\ & - \sum_i D_{\text{IP}} (S_i^a)^2 - \sum_i \mu_B \vec{B}_0 \cdot \vec{S}_i. \end{aligned} \quad (2.1)$$

beschrieben werden. Die ersten beiden Terme von Gleichung 2.1 beschreiben die Austauschwechselwirkung in bzw. zwischen den Ebenen. Die starke planare Anisotropie des Systems, durch die die Spins bevorzugt in der XY-Ebene liegen, wird durch die Ligandenfeldwechselwirkung der Ni^{2+} Ionen mit den koordinierten Sauerstoffatomen hervorgerufen und mit Hilfe des dritten Terms in Gleichung 2.1 beschrieben. Die XY Anisotropiekonstante D_{XY} nimmt einen Wert von etwa $D_{XY} \simeq 1 \text{ meV}$ an [Kna07a]. Der vierte Term berücksichtigt eine kleine Anisotropie innerhalb der Ebene, die dazu führt, dass die magnetischen Momente sich in der antiferromagnetischen Phase parallel zu den drei hexagonalen a Achsen ausrichten. Der letzte Term beschreibt die Zeemanwechselwirkung der magnetischen Momente mit dem äußeren Magnetfeld \vec{B}_0 .

Für die NMR Messungen wurden die V^{5+} Ionen verwendet. Der ^{51}V Kern ist durch die Dipol- und die transferierte Hyperfeinwechselwirkung mit den Ni^{2+} Ionen verbunden. Die ^{51}V Kerne befinden sich auf der hexagonalen Symmetrieachse ober- und unterhalb der NiO_6 Ebenen (vgl. Abbildung 2.1). Aufgrund der tetraedrischen Anordnung der Sauerstoffatome um das Vanadiumion wird nur ein kleiner elektrischer Feldgradient (EFG) am Ort des ^{51}V Kerns erwartet.

Die Einkristalle der undotierten ($\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$) Probe und der Mg^{2+} dotierten ($\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$) Proben wurden von Thomas Wolf¹ hergestellt. Sie

¹Institut für Festkörperphysik, Campus Nord, KIT

wurden aus einem Fluß, bestehend aus BaCO_3 , NiO , MgO und V_2O_5 , in Al_2O_3 (Saphir) Schmelztiiegeln gewachsen.

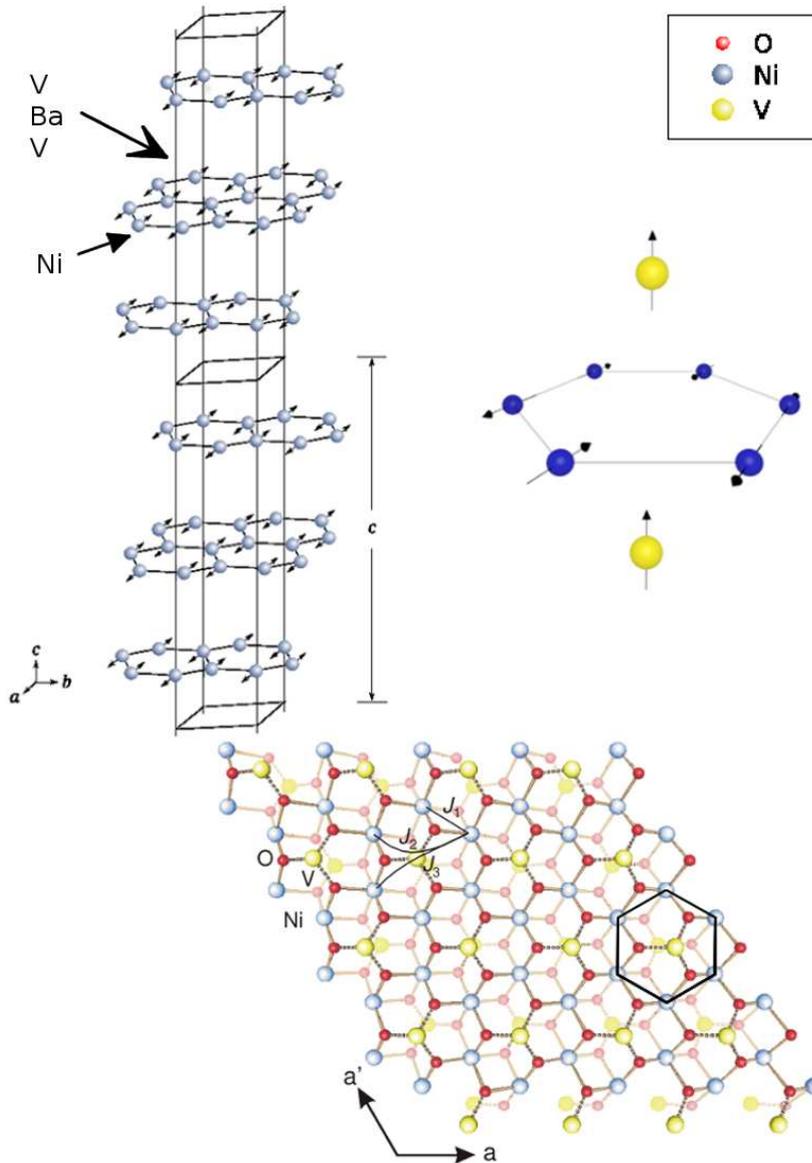


Abbildung 2.1: Links oben ist die Anordnung der Ni^{2+} Ionen im Kristallgitter dargestellt [Rog02]. Unten ist die Anordnung der Ni^{2+} -, O^{2-} - und V^{5+} -Ionen einer Ebene sowie die Austauschpfade der Ni^{2+} -Ionen zu ihren Nickelnachbarn gezeigt. Ein einzelnes Nickelhexagon ist optisch durch eine schwarze Umrandung hervorgehoben. Der Blickwinkel ist etwas gegen die c -Achse geneigt, um die V^{5+} -Ionen ober- und unterhalb der NiO_6 -Ebene sichtbar zu machen. Rechts oben: Veranschaulichung eines Nickelhexagons mit zwei Vanadiumionen.

Mg-Dotierung (x)	$\langle r \rangle$ (nm)
0	-
0,01	1,66
0,03	0,96
0,12	0,48
0,30	0,30
0,40	0,26

Tabelle 2.1: Untersuchte Proben mit ihrer jeweiligen Magnesiumdotierung und ihrem mittleren Abstand $\langle r \rangle$ der Fehlstellen.

2.2 Die untersuchten Proben

Zur Verfügung standen Proben mit 1% ($x = 0,01$) Mg, 3% ($x = 0,03$) Mg, 12% ($x = 0,12$) Mg, 30% ($x = 0,30$) und 40% ($x = 0,40$) Mg Dotierung. Wird innerhalb eines Nickelhexagons ein Nickelion gegen ein Magnesiumion ersetzt, können sich nicht mehr alle magnetischen Momente gegenseitig zum Gesamtspin Null ausgleichen und ein unkompensierter Defektspin wird erzeugt. Bei Annahme einer statischen Verteilung der Fehlstellen, lässt sich ihr mittlerer Abstand durch $\langle r \rangle = 0,166 \text{ nm}/\sqrt{x}$ berechnen [Bec13] (siehe Tabelle 2.1).

2.3 Messungen in der Literatur

2.3.1 Spezifische Wärme und magnetische Suszeptibilität

Die magnetische Suszeptibilität zeigt um 100 K ein ausgeprägtes Maximum, dass durch die zweidimensionale Nahordnung der Ni^{2+} Ionen verursacht wird [Rog02, Nat05]. Da fast die gesamte Entropie in diesem Temperaturbereich abfällt [Rog02, Kna07a], befindet sich der Großteil der magnetischen Wechselwirkungsenergie in der niederdimensionalen, kurzreichweitigen Ordnung. Deshalb wurde sowohl in der magnetischen Suszeptibilität als auch in der spezifischen Wärme keine Anomalie an der Ordnungstemperatur gefunden, die durch eine langreichweitige dreidimensionale Ordnung verursacht wird [Rog02, Kna07a, Nat05].

Diese Ergebnisse der spezifischen Wärmemessungen zusammen mit den Suszeptibilitätsmessungen konnten zeigen, dass $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ ein quasi-zweidimensionaler XY Antiferromagnet mit einer sehr kleinen Interebenenwechselwirkung ist. Weiterhin wurde aus der Suszeptibilitätsmessung an der Pulverprobe eine mittlere effektive Austauschwechselwirkungskonstanten von $J/k_B = -48$ K und einen g-Faktor $g = 2,3$ [Rog02] erhalten.

2.3.2 Das Phasendiagramm von $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$

Aus Messungen der spezifischen Wärme, der thermischen Ausdehnung und der Magnetostriktion wurde das Phasendiagramm für $B_0 \perp c$ [Kna07a] und $B_0 \parallel c$ [Kna07b] erhalten (siehe Abbildung 2.2).

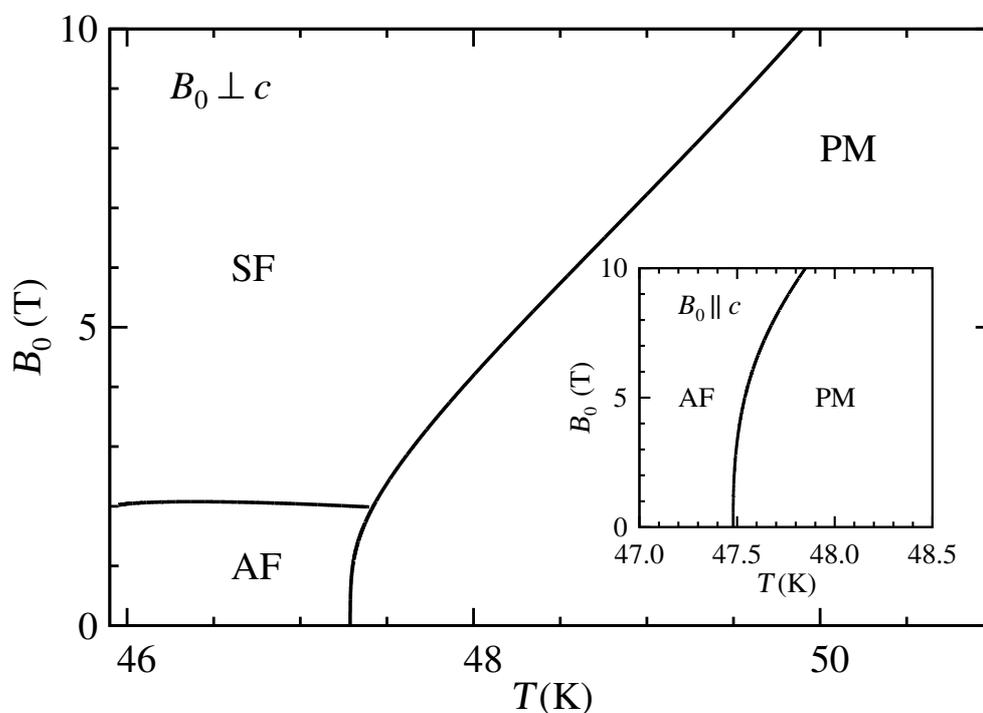


Abbildung 2.2: Phasendiagramm von $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ für $B_0 \perp c$ und im Bildeinsatz für $B_0 \parallel c$. Die Daten für die Phasenübergangstemperatur wurden aus [Kna07a, Kna07b] entnommen.

Für $B_0 \parallel c$ ist die Néel-Temperatur T_N nur gering vom äußeren Magnetfeld abhängig (siehe Bildeinsatz von Abbildung 2.2). Bei 0 T ist $T_N = 47,4$ K und erfährt einen Anstieg um etwa 1% auf $T_N = 47,8$ K bei 10 T [Kna07b]. Die leichte Erhöhung von T_N , wenn das Magnetfeld parallel zu c-Achse liegt, ist auf eine magnetfeldinduzierte Verstärkung der planaren Anisotropie D_{XY}

(siehe Gleichung 2.1) zurückzuführen, welche die out-of-plane Fluktuationen der Spins reduziert und den XY Charakter des Systems verstärkt.

Für $B_0 \perp c$ mit Magnetfelder, die kleiner als 2 T sind, bleibt die Ordnungstemperatur beinahe konstant: $T_N(B) = (47,4 \pm 0,1)$ K und steigt für Magnetfelder größer als 2 T linear an. Dieses magnetfeldabhängige Verhalten der Ordnungstemperatur ist allgemeingültig für quasi-2DXY Systeme [Pir08, Kna08]. Innerhalb der geordneten Phase sind die Ni^{2+} Spins unterhalb von 2 T entlang der drei äquivalenten Richtungen des Nickelhexagons ausrichten, die durch die in-plane Anisotropie D_{IP} aus Gleichung 2.1 beschrieben wird. Da die in-plane Anisotropie schwach ist, bei $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ wurde D_{IP} zu etwa $4 \cdot 10^{-3}$ meV abgeschätzt [Kna07a], können sich die Nickelspins unterhalb von 2 T relativ leicht in der XY Ebene neu orientieren. Oberhalb von 2 T befinden sich die Nickelspins in einer Spin-Flop Phase, wobei die magnetische Anisotropie durch eine effektive feldinduzierte Ising in-plane Anisotropie $D_{\text{IP}}^{\text{eff}}(\vec{B})$ beschrieben wird [Kna07a]. Der lineare Anstieg der Übergangstemperatur bei Vergrößerung des Magnetfeldes ist auf die Reduktion der Spinfluktuationen entlang der Richtung des Magnetfeldes \vec{B} zurückzuführen. Die durch die Spin-Flop Phase verursachte Magnetostriktion komprimiert den Kristall entlang der c -Achse und ebenso in der Ebene entlang der Spinrichtung und dehnt ihn senkrecht zur Spinrichtung aus [Kna07a].

2.3.3 ESR Messungen an $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$

ESR Messungen an undotiertem $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ wurden von Heinrich et al. bei X-Band-(9.4 GHz) und Q-Band-Frequenzen (34 GHz) durchgeführt [Hei03]. Dabei wurde das temperaturabhängige Verhalten der ESR Linienbreite von Raumtemperatur bis in die Nähe des Phasenübergangs T_N untersucht. Von etwa 120 K bis zur Raumtemperatur (≈ 300 K) zeigte sich ein linearer Anstieg der Linienbreite, die auf die direkten Phononenrelaxationsprozesse zurückzuführen sind [Abr70] (für $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: [Cas71]). Die ebenfalls vorhandene temperaturunabhängige Linienbreite ΔB_0 wird durch die Kristallfeldwechselwirkung mit den Ni^{2+} Ionen verursacht.

Unterhalb von 120 K durchläuft die Linienbreite ein Minimum und beginnt stark für weiter sinkende Temperaturen zu verbreitern. Da das verwendete ESR Spektrometer nur Linienbreiten bis maximal 0,8 T zuverlässig messen konnte, war es nicht möglich unterhalb ≈ 64 K den Verlauf der ESR Linienbreite zu bestimmen.

Das erhaltene, divergente Verhalten der Linienbreite wurde mit Hilfe dreier Modelle (BKT Verhalten, kritisches Potenzgesetzverhalten, zweidimensionaler Heisenberg Antiferromagnet) beschrieben, die alle drei in der Lage waren,

dass temperaturabhängige Verhalten zu erklären. Durch die ESR Untersuchungen war es deshalb nicht möglich, das Verhalten der Ni^{2+} Ionen einen der drei Modellen eindeutig zu zuordnen, da es nicht möglich war, sehr nahe am Phasenübergang zu messen.

2.3.4 NMR Messungen an $\text{BaNi}_2\text{P}_2\text{O}_8$

Da die NMR Messungen an $\text{BaNi}_2\text{P}_2\text{O}_8$ teilweise ähnliches Verhalten wie an $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ zeigen, sollen die bekannten Ergebnisse in diesem Abschnitt kurz beschrieben werden. Die temperatur- und magnetfeldabhängige longitudinale Relaxationsrate T_1^{-1} von ^{31}P wurde von Gaveau et al. im Rahmen eines möglichen BKT Übergangs gemessen und ausgewertet [Gav91b, Gav91a]. $\text{BaNi}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ist isomorph zu $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$, wobei die Vanadiumatome durch Phosphoratome ersetzt sind und einen Phasenübergang bei $T_N = 23,6\text{K}$ anstatt bei $T_N = 47,4\text{K}$ besitzen. Die temperaturabhängige longitudinale Relaxationsrate T_1^{-1} von ^{31}P zeigt für Temperaturen oberhalb 30 K einen linearen Anstieg, der den Spinwellenanregungen zugeschrieben wird. Unterhalb von 30 K durchläuft T_1^{-1} ein Minimum, um bei noch tieferen Temperatur in der Nähe des Phasenübergangs $T_+ \rightarrow T_N$ zu divergieren. Unterhalb des Phasenübergangs kommt es zu einem sehr schnellen Abfallen der Relaxationsrate. T_1^{-1} zeigt für $B_0 \parallel c$ kein magnetfeldabhängiges Verhalten, da das Magnetfeld für gemäßigte Magnetfelder ($B \ll J$) den planaren Charakter der Spinausrichtung unterstützt und somit das BKT Verhalten nicht stört. Ist das Magnetfeld in der Ebene angelegt, kommt es mit anwachsendem Magnetfeld zu einem divergenten Verhalten von T_1^{-1} , das bei höherer Temperatur beginnt. Dieses Verhalten wird mit einer Abnahme der Vortexgeschwindigkeit mit zunehmenden Magnetfeld erklärt [Gav91b]. Der schnelle Anstieg der longitudinalen Relaxationsrate wurde im Rahmen des BKT Übergangs durch Gleichung B.23

$$T_1^{-1} \simeq \mathcal{A}^{xy} / \Gamma_{q=0} \quad (2.2)$$

untersucht. Die T_1^{-1} Messdaten für $B_0 \parallel c$ und $B_0 \perp c$ bei 1 T lassen sich gut mit dieser Gleichung beschreiben. Es wurden für beide Orientierungen ein b -Parameter (siehe Gleichung 1.6) mit $b = 0,95$ und eine BKT Temperatur von $T_{\text{BKT}}/T_N = 0,95$ gefunden. Der geometrische Koeffizient \mathcal{A}^{xy} der proportional zum Quadrat der Hyperfeinkopplungskonstanten ist, wurde zu $\mathcal{A}^{xy} = 8,17 \cdot 10^{11} \text{s}^{-2}$ für $B_0 \parallel c$ und $\mathcal{A}^{xy} = 4,54 \cdot 10^{11} \text{s}^{-2}$ für $B_0 \perp c$ bestimmt. Die durch die NMR Untersuchungen an $\text{BaNi}_2\text{P}_2\text{O}_8$ erhaltenen Relaxationsdaten von T_1^{-1} sind mit dem BKT Verhalten vereinbar.

Jedoch wurden in [Gav91b, Gav91a] die T_1^{-1} Daten nicht bezüglich des kritischen Verhaltens in der Nähe der magnetisch langreichweitigen Ordnung

ausgewertet, so dass es nicht möglich ist, das Potenzgesetzverhalten als Ursache des divergenten Anstiegs von T_1^{-1} am Phasenübergang auszuschließen. Ebenso zeigen die Messungen der Korrelationslängen für $\text{BaNi}_2\text{P}_2\text{O}_8$ [Reg84] and $\text{BaNi}_2\text{As}_2\text{O}_8$ [Reg90], die mit Hilfe der inelastischen Neutronenstreuung gewonnen wurden, kein eindeutiges Verhalten, so dass auch hier weder der BKT Phasenübergang noch das kritische Verhalten in der Nähe der magnetischen langreichweitigen Ordnung ausgeschlossen werden konnte.

Kapitel 3

Magnetisierungsmessungen

Die Magnetisierungsmessungen wurden von Dr. Gerda Fischer mit Hilfe eines MPMS SQUID Magnetometer durchgeführt (vgl. Anhang A.4). Zweck der Magnetisierungsmessungen von $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ war, die paramagnetische Suszeptibilität bei 5 T zu bestimmen, um damit die paramagnetische Verschiebung der ^{51}V Resonanz hinsichtlich der auftretenden Hyperfeinwechselwirkung am ^{51}V Kern auswerten zu können (siehe Kapitel 4.4.2).

Die Suszeptibilität der Probe $\chi = \partial M / \partial B$ setzt sich aus einem paramagnetischen und einem diamagnetischen Beitrag zusammen:

$$\chi = \chi_{\text{P}} + \chi_{\text{Dia}}. \quad (3.1)$$

Die diamagnetische Suszeptibilität der Probe wird bestimmt, indem die Suszeptibilität jedes einzelnen Atoms $\chi_{\text{dia},n}$ und deren Bindungen λ_m aufsummiert werden [Bai08]:

$$\chi_{\text{Dia}} = \sum_n \chi_{\text{dia},n} + \sum_m \lambda_m. \quad (3.2)$$

Die Beiträge der Bindungen (λ_m) sind für die undotierte ($\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$) und dotierte Probe ($\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$) nicht bekannt. Allerdings sind die Beiträge häufig sehr viel kleiner als die diamagnetische Suszeptibilität des Atoms

Ion	Ba^{2+}	Ni^{2+}	Mg^{2+}	V^{5+}	O^{2-}
$\chi_{\text{dia}} (1 \cdot 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	-26,5	-12,0	-5,0	-4,0	-12,0

Tabelle 3.1: Diamagnetische Suszeptibilität der einzelnen Ionen, wie sie in $\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ vorkommen. Die einzelnen Werte sind den Tabellen aus [Bai08] entnommen worden.

$\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$	$\chi_{\text{Dia}} \text{ (} 1 \cdot 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}\text{)}$
$x = 0$	-154,5
$x = 0,01$	-154,4
$x = 0,03$	-154,1
$x = 0,12$	-152,8
$x = 0,30$	-150,3
$x = 0,40$	-148,9

Tabelle 3.2: Die gesamte diamagnetische Suszeptibilität χ_{Dia} von $\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$, die sich aus der Summe der einzelnen diamagnetischen Beiträge der Ionen zusammensetzen, wurde mit Hilfe der Werte aus Tabelle 3.1 berechnet.

($\chi_{\text{dia},n}$) (siehe dazu auch die entsprechenden Tabellen in [Bai08]).

$\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ ist aus Ba^{2+} -, Ni^{2+} -, Mg^{2+} -, V^{5+} - und O^{2-} -Ionen aufgebaut, deren jeweiliger diamagnetischer Beitrag ist in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Summe der diamagnetischen Suszeptibilitäten χ_{Dia} der einzelnen Ionen für die unterschiedlichen Dotierungen wurden berechnet und sind in Tabelle 3.2 angegeben.

3.1 Magnetisierungsmessungen an $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$

Die paramagnetische Suszeptibilität χ_{P} der Probe wird nach Gleichung 3.1 durch die Subtraktion des diamagnetischen Beitrages

$$\chi_{\text{P}} = \chi - \chi_{\text{Dia}} \quad (3.3)$$

erhalten. Der Verlauf von $\chi_{\text{P,mol}}$ (Abbildung 3.1) entspricht der Messung von [Rog02], bei der ein breites Maximum für beide Orientierungen ($B_0 \perp c$ und $B_0 \parallel c$) bei ungefähr 125 K gefunden wurde, das der niederdimensionalen, kurzreichweitigen Ordnung zugeschrieben wird [Rog02, Nat05]. χ_{P} zeigt bei der dreidimensionalen Ordnungstemperatur T_{N} keine Anomalie, die auf einen Phasenübergang hindeuten. Von Raumtemperatur bis etwa 80 K verhält sich $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ weitgehend isotrop, darunter ist die Suszeptibilität für $B_0 \perp c$ kleiner als für $B_0 \parallel c$, was ein sehr allgemeines Verhalten für 2DXY Systeme ist [Reg90, Rog02]. Oberhalb der Übergangstemperatur T_{N} zeigt die Suszeptibilität ein Minimum bei ungefähr 50 K, wobei dieses Minimum von der Orientierung des angelegten Magnetfeldes abhängt. Für $B_0 \perp c$ wird das

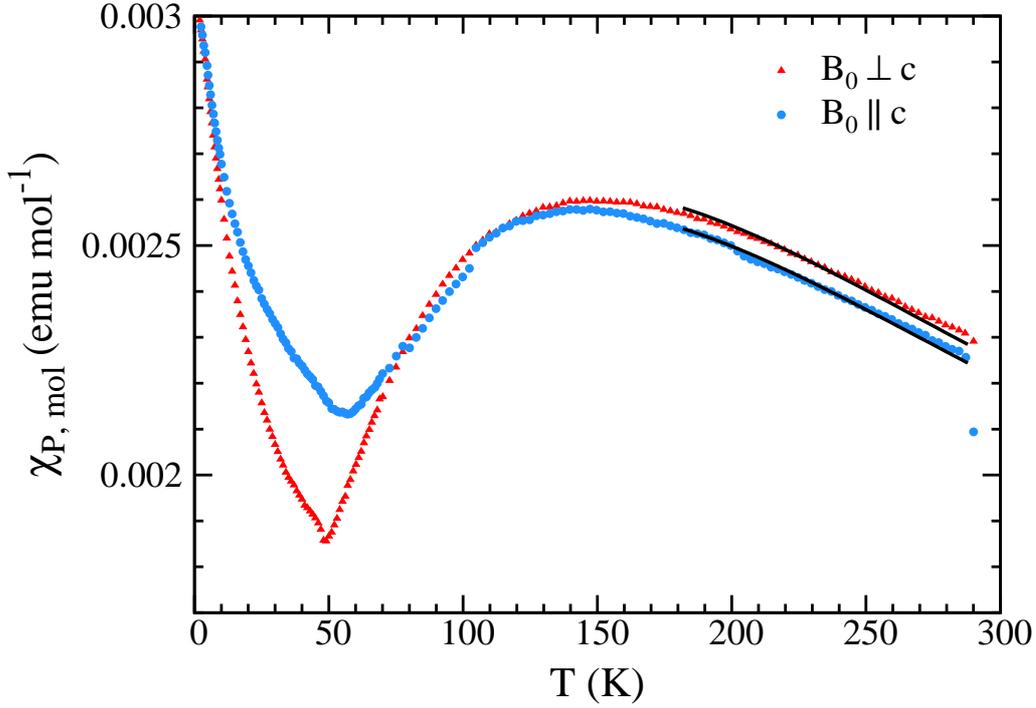


Abbildung 3.1: Paramagnetische Suszeptibilität von $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$, die bei 5 T gemessen wurde. Außerdem sind zwei Anpassungen mit der Hochtemperaturreihenentwicklung nach Gleichung 3.4 dargestellt.

Minimum ($\chi_{P,\text{mol}} = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) bei 49,0 K gefunden. Für $B_0 \parallel c$ ist das Minimum ($\chi_{P,\text{mol}} = 2,13 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) bei 57,0 K. Der Anstieg bei tiefen Temperaturen wird von nicht kompensierten Nickelspins an Korngrenzen und Versetzungen verursacht und ebenfalls in [Rog02, Nat05] gefunden.

Die Menge der unkompensierten Spins in $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ lässt sich abschätzen, da in 2DXY Antiferromagneten für $B_0 \perp c$ zu erwarten ist, dass die Suszeptibilität für kleine Temperaturen gegen Null strebt: $\chi_{P,\perp}(T \rightarrow 0) \rightarrow 0$ [Reg90]. Damit ergibt sich für den mittleren Erwartungswert des Spins

$$\langle S \rangle = \frac{\chi_{P,\perp}(T \approx 0 \text{ K}) \cdot B}{g\mu_B N_A} = \frac{3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot 5 \cdot 10^4 \text{ G}}{2 \cdot 9,274 \cdot 10^{-21} \text{ Gcm}^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \approx 0,01,$$

was einer Größenordnung von 1% freier Nickelspins entspricht.

In magnetischen Systemen findet magnetische Ordnung in einem Temperaturbereich statt, der durch die Größe der Austauschwechselwirkung bestimmt

wird. Als Hochtemperaturgrenzfall bezeichnet man in diesen Systemen den Temperaturbereich, in dem die Temperatur viel größer als die Austauschwechselwirkungskonstante ist: $T \gg J/k_B$. Das Verhalten der paramagnetischen Suszeptibilität kann im Hochtemperaturgrenzfall durch eine sogenannte Hochtemperaturreihenentwicklung beschrieben werden, die theoretisch von Rushbrooke und Wood [Rus58] hergeleitet wurde. Für einen zweidimensionalen Antiferromagneten, bei dem sich die Ni^{2+} Ionen auf eine Honigwabenstruktur anordnen, lässt sich χ_P durch [Rog02]

$$\chi_P = (N_A g^2 \mu_B^2 / 3k_B T) [S(S+1)] (1 + Ax + Bx^2 + Cx^3 + Dx^4 + Ex^5 + Fx^6)^{-1} \quad (3.4)$$

beschreiben, wobei g der g-Faktor der Ni^{2+} -Ionen, N_A die Avogadro-Konstante, k_B die Boltzmann-Konstante, μ_B das Bohrsche Magneton bezeichnet. A, B, C, D, E, F sind Konstanten, die für den zweidimensionalen Antiferromagneten folgende Werte annehmen [Rog02]:

$$A = 4, B = 7,333, C = 7,111, D = -5,703, E = -22,281, F = 51,737.$$

Die gemittelte effektive Austauschwechselwirkungskonstante J wird mittels $|J| = xk_B T$ erhalten. Die Anpassung von χ_P nach Gleichung 3.4 für die beiden Orientierungen $B_0 \perp c$ und $B_0 \parallel c$ in dem Temperaturbereich von 180 K bis 280 K ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Durch diese Anpassung erhält man für $B_0 \perp c$ eine Austauschwechselwirkungskonstante von $J/k_B = -(47,95 \pm 0,3)$ K und ein g-Faktor von $g = 2,23 \pm 0,01$ für die Ni^{2+} Ionen. Für $B_0 \parallel c$ ergeben die Werte: $J/k_B = -(47,93 \pm 0,3)$ K und $g = 2,21 \pm 0,01$. Sowohl die Austauschwechselwirkungskonstante J als auch der g-Faktor g der Ni^{2+} Ionen verhalten sich also weitgehend isotrop. Verglichen mit $\text{BaNi}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ($J/k_B = -8$ K) und $\text{BaNi}_2\text{As}_2\text{O}_8$ ($J/k_B = -(6-7)$ K) ist J von $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ um fast eine Größenordnung größer und damit auch die antiferromagnetischen Wechselwirkungen der entsprechenden magnetischen Ionen. Es ist damit zu erwarten, dass $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ einen ausgeprägteren planaren Charakter als die beiden isomorphen Verbindungen $\text{BaNi}_2\text{P}_2\text{O}_8$ und $\text{BaNi}_2\text{As}_2\text{O}_8$ besitzt.

Mit Hilfe der Austauschwechselwirkungskonstante J lässt sich das Austauschfeld H_E berechnet werden. Bei Berücksichtigung von lediglich Wechselwirkungen mit nächsten Nachbarn und mit den beiden Untergittermagnetisierungen \vec{M}_\uparrow und \vec{M}_\downarrow erhält man für die Austauschwechselwirkungsenergie E_E [Bec96]

$$E_E = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = -2Jz \frac{\vec{M}_\uparrow}{Ng\mu_B} \cdot \frac{\vec{M}_\downarrow}{Ng\mu_B}, \quad (3.5)$$

wobei z die Anzahl der nächsten Nachbarn ist. Die Austauschenergie kann außerdem durch ein Austauschfeld H_E mit $E_E = -\frac{H_E}{M}\vec{M}_\uparrow \cdot \vec{M}_\downarrow$ beschrieben werden [Bec96]. Daraus ergibt sich H_E mit $S = 1$, $|J|/k_B \simeq 48$ K, $z = 3$ und $g \simeq 2,22$ zu

$$\begin{aligned} H_E &= \frac{2zJS}{g\mu_B} \\ &\simeq 192 \text{ T.} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Andererseits kann die planare XY Anisotropieenergie E_A durch

$$\begin{aligned} E_A &= D_{XY} \sum_i (S_i^z)^2 \\ &= \frac{D_{XY}N}{M^2} \left[\left(\vec{M}_\uparrow^z \right)^2 + \left(\vec{M}_\downarrow^z \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (3.7)$$

beschrieben werden [Bec96]. Wiederum ist es möglich, die planare XY Anisotropieenergie durch ein Anisotropiefeld H_A mit $E_A = \frac{H_A}{2M} \left[\left(\vec{M}_\uparrow^z \right)^2 + \left(\vec{M}_\downarrow^z \right)^2 \right]$ darzustellen [Bec96]. Das Anisotropiefeld mit $D_{XY} \simeq 1$ meV ($D_{XY}/k_B \simeq 12$ K) [Kna07a] wird dann durch

$$\begin{aligned} H_A &= \frac{D_{XY}S}{g\mu_B} \\ &\simeq 8 \text{ T} \end{aligned} \quad (3.8)$$

gegeben. Die Austauschwechselwirkung mit dem Austauschfeld H_E ist damit die dominierende Wechselwirkung in $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$.

3.2 Magnetisierungsmessungen an den dotierten Proben

Durch Einbringen der unmagnetischen Magnesiumionen wird die antiferromagnetischen Orientierungen der Ni^{2+} Ionen zerstört und unkompenzierte Defektspins in der hexagonalen Struktur der Ebene erzeugt. Es ist daher zu erwarten, dass bei tiefen Temperaturen die Defektspins in der Suszeptibilität durch ein ausgeprägtes Signal in Erscheinung treten werden. In Abbildung 3.2 ist die Suszeptibilität für die Mg^{2+} Dotierungen ($x = 0, 0,03$ und $0,12$) dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine kleine Magnesiumdotierung mit $x = 0,03$ keinen signifikanten Einfluß auf die paramagnetische Suszeptibilität für $B_0 \parallel c$ und $B_0 \perp c$ besitzt. Weiterhin ist bei etwa

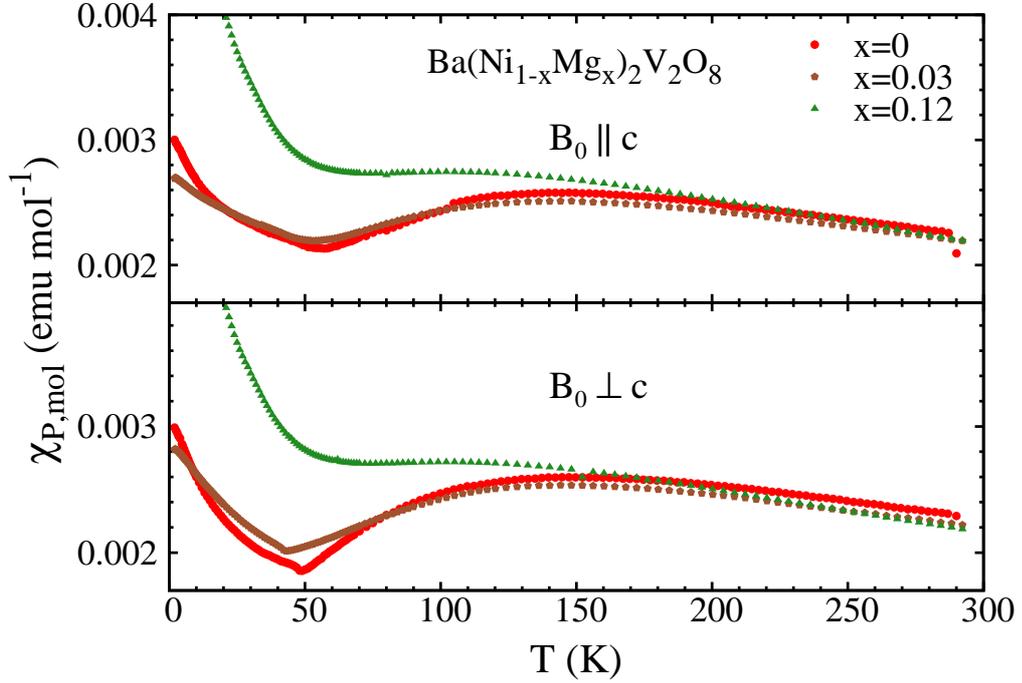


Abbildung 3.2: Paramagnetische Suszeptibilität von $\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ mit $x = 0, 0,03, 0,12$ für $B_0 \parallel c$ und $B_0 \perp c$, das bei 5 T gemessen wurde.

125 K das bereits bekannte Maximum erkennbar. Bei $x = 0,03$ befindet sich für $B_0 \parallel c$ das Minimum ($\chi_{\text{P,mol}} = 2,19 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$) bei 53,1 K und für $B_0 \perp c$ ist das Minimum ($\chi_{\text{P,mol}} = 2,01 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$) bei 43,0 K. Der Einfluß der Defektspins auf die paramagnetische Suszeptibilität ist bei einer Magnesiumdotierung von 12% klar ersichtlich. Das breite Maximum der Suszeptibilität der undotierten Probe ist weitgehend verdeckt. Durch eine differentielle Auftragung der Suszeptibilität $\partial\chi_{\text{P,mol}}/\partial T$ war es möglich das Maximum von $\chi_{\text{P,mol}}$ für $B_0 \parallel c$ bei $\simeq (103 \pm 2)$ K und für $B_0 \perp c$ bei $\simeq (104 \pm 2)$ K festzulegen. Bei tiefen Temperaturen bis etwa 50 K kommt es bei beiden Orientierungen zu einem starken Abfallen der paramagnetischen Suszeptibilität, die durch die erzeugten Defektspins verursacht werden.

In Abbildung 3.3 ist das Verhalten der Suszeptibilität mit den Magnesiumdotierungen ($x = 0, 0,12, 0,30$ und $0,40$) für $B_0 \parallel c$ und $B_0 \perp c$ gezeigt. Die niederdimensionale Ordnung ist allerdings nur für die undotierte Probe und ansatzweise für die 12% Mg^{2+} dotierte Probe dargestellt. Für die Proben mit den größten Dotierungen ($x = 0,30, 0,40$) ist sie, falls vorhanden, verdeckt. Auch durch eine differentielle Auftragung der Suszeptibilität ($\partial\chi_{\text{P,mol}}/\partial T$) konnte kein Hinweis auf ein mögliches Maximum gefunden werden. Das Verschwinden des Maximums bei $x = 0,30$ und $0,40$ ist auf die große Anzahl der

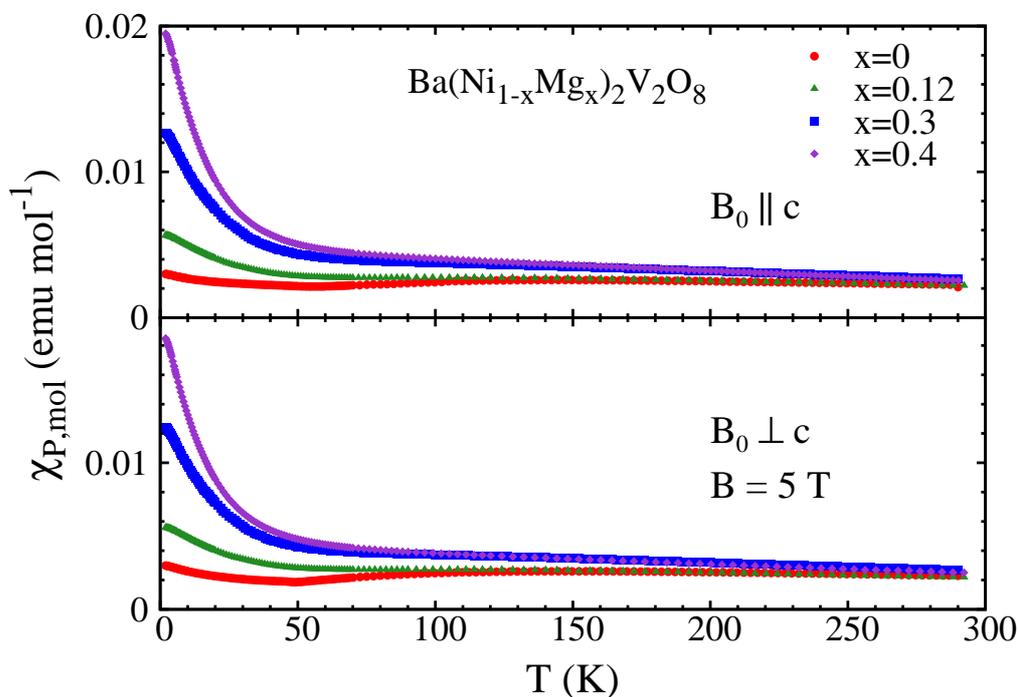


Abbildung 3.3: Paramagnetische Suszeptibilität von $\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ mit $x = 0, 0,12, 0,30, 0,40$ für $B_0 \parallel c$ und $B_0 \perp c$.

erzeugten Defektspins in der hexagonalen Struktur innerhalb der Ebene zurückzuführen, deren curieartiges Verhalten den gesamten Temperaturbereich der paramagnetischen Suszeptibilität dominiert. Dadurch kann die mögliche antiferromagnetische Ordnung der Nickelspins in der paramagnetischen Suszeptibilität zumindest ab $x \geq 0,30$ nicht mehr beobachtet werden. Die paramagnetische Suszeptibilität verhält sich für die Dotierung mit $x = 0,30$ und $0,40$ weitgehend isotrop.

Kapitel 4

Magnetische Resonanz

Messungen an

$\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$

In diesem Kapitel werden die NMR und ESR Messungen an den Proben $\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ beschrieben. Es werden die magnetfeldabhängigen Messungen am Apollo-Spektrometer gezeigt, bei denen das Magnetfeld schrittweise verändert wurde, um dann bei jedem eingestellten Magnetfeld das entsprechende NMR Signal aufzunehmen. Ebenso werden temperaturabhängige NMR und ESR Aufnahmen gemessen und ausgewertet.

Die verschiedenen verwendeten NMR und ESR Spektrometer und die jeweiligen Messverfahren werden im Anhang A vorgestellt.

Die verwendete Pulssequenz mit den Zeitparametern t und τ ist in Abbildung A.3 auf Seite 92 gezeigt, wobei die beiden Pulslängen der rf-Pulse gleichlang ($1,5\ \mu\text{s}$) gewählt sind, um immer den gleichen Spektralbereich anzuregen.

4.1 ESR Messungen

Die Beschreibung des verwendeten Bruker X-Band ESR Spektrometers befindet sich im Anhang A.1. Die Orientierung des Magnetfelds war bei den Messungen sowohl in der Nickelebene ($B_0 \perp c$) als auch senkrecht zur Nickelebene ($B_0 \parallel c$) angelegt, wobei die Orientierung der Probe im Probenhalter geändert werden konnte, so dass dafür kein Aufwärmen der Probe erforderlich war.

Für die Messungen wurde die Temperatur beginnend bei Raumtemperatur abgesenkt und für jede eingestellte Temperatur die ESR der beiden Ori-

entierungen gemessen. Auf diese Weise wurde bis in die Nähe der Phasenübergangstemperatur T_N schrittweise abgekühlt. Da die ESR Signale breite Resonanzlinien zeigten, wurde das Magnetfeld im gesamten - zur Verfügung stehenden - Magnetfeldbereich von 5 mT bis 995 mT verfahren und dabei, aufgrund der Verwendung des Lock-in Verstärkers, die Ableitung der absorbierten Mikrowellenleistung (dP_{abs}/dB_0) ermittelt. Außerdem wurden alle ESR Messungen bei 0,2 mW Mikrowellenleistung durchgeführt.

Die ESR der Ni^{2+} Spins zeigen für $B_0 \perp c$ und $B_0 \parallel c$ eine lorentzförmige Linie mit einem kleinen ($\alpha \ll 1$) Dispersionsanteil, das mit Gleichung B.41 im Anhang B.4 angepasst wurde (vgl. Abbildung 4.1 für das Ni^{2+} ESR Signal von $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$).

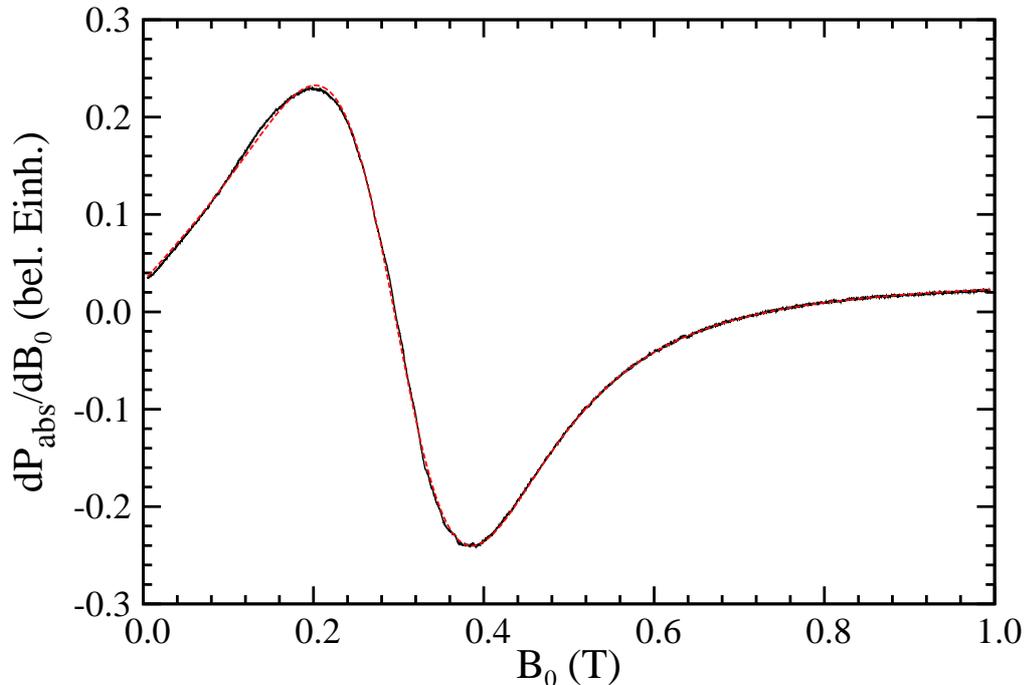


Abbildung 4.1: Magnetfeldabhängiges ESR Messsignal (dP_{abs}/dB_0) der Ni^{2+} Ionen für $B_0 \perp c$ bei 295 K und $\nu = 9,45$ GHz, das mit Gleichung B.41 angepasst wurde (rote gestrichelte Linie).

Bei Raumtemperatur ($\simeq 295$ K) ergaben sich aus den Anpassungen des Ni^{2+} ESR Signals Linienbreiten von 161,8 mT ($B_0 \perp c$) und 210,7 mT ($B_0 \parallel c$).

Aus der Linienposition B_{res} erhält man mit Hilfe der ESR Resonanzbedingung den g -Faktor der Ni^{2+} Ionen von $\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ für $x = 0,0,12$

und 0,40: $g = h\nu/\mu_B B_{\text{res}}$. Der temperaturabhängige g -Faktor ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Der g -Faktor verhält sich über einen großen Temperatur-

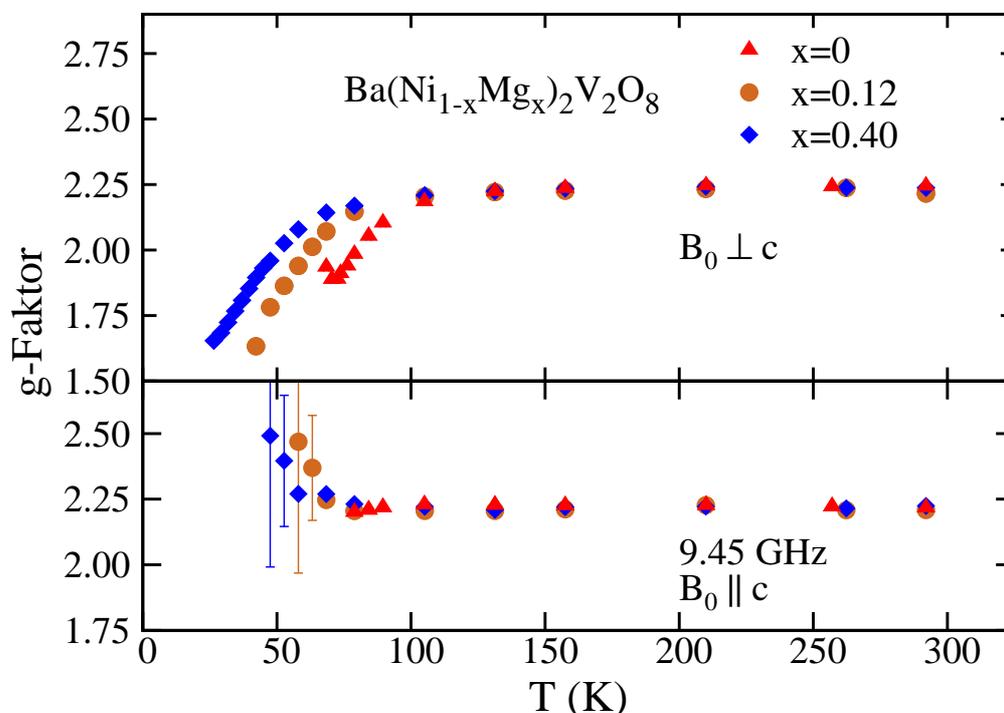


Abbildung 4.2: Temperaturabhängiger g -Faktor der Nickelionen in $\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ mit $x = 0,0,12,0,40$ für $B_0 \perp c$ und $B_0 \parallel c$. Die Messfrequenz lag bei 9,45 GHz.

bereich beinahe konstant. Bei Raumtemperatur wird der g -Faktor für $x = 0$ zu $g_{\perp} = 2,244$ ($B_0 \perp c$) und $g_{\parallel} = 2,222$ ($B_0 \parallel c$) ermittelt, was in guter Übereinstimmung zu den Messungen in [Rog02, Nat05] ist. Bei Absenkung der Temperatur beginnt der g -Faktor für $B_0 \perp c$ je nach Dotierkonzentration ab einer Temperatur von etwa 70 K bis 100 K stark abzufallen, wobei dieses für $x = 0$ bei Einsetzen der niederdimensionalen kurzreichweitigen Ordnung (≈ 100 K) geschieht und sich für höhere Dotierungen zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. Für $B_0 \parallel c$ bleibt der g -Faktor in der undotierten Probe bis zum niedrigsten Messpunkt beinahe konstant. In den beiden dotierten Proben wird bei der Bestimmung des g -Faktors an den zwei kältesten Messpunkten ein sehr großer Fehler erhalten, so dass dadurch kein eindeutiger Verlauf erkennbar wird.

In Abbildung 4.3 ist der Verlauf der temperaturabhängigen Intensität des Ni^{2+} ESR Signals von $\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ mit den Dotierkonzentrationen

$x = 0, 0,12$ und $0,40$ gezeigt. Um die ESR Intensität quantitativ auswerten zu

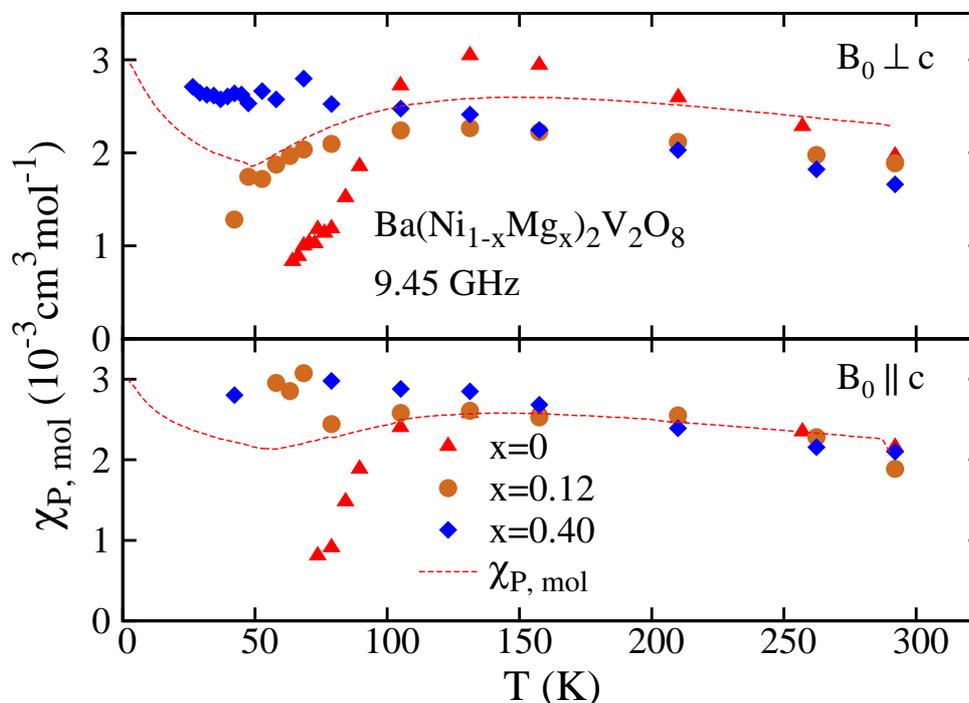


Abbildung 4.3: Verlauf der temperaturabhängigen Intensität des Ni^{2+} ESR Signals von $\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ für $x = 0, 0,12, 0,40$ für $B_0 \perp c$ und $B_0 \parallel c$ bei $9,45$ GHz. Die paramagnetische Suszeptibilität aus Kapitel 3 wurde genutzt, um die ESR Intensität darauf zu skalieren.

können, wurde sie auf die paramagnetische Suszeptibilität (vgl. Kapitel 3) der undotierten Probe für $B_0 \perp c$ und $B_0 \parallel c$ skaliert. Die ESR Intensität der undotierten Probe kann den groben Verlauf der paramagnetischen Suszeptibilität von 300 K bis etwa 100 K für $B_0 \perp c$ und $B_0 \parallel c$ gut wiedergeben. Unter 100 K bricht die ESR Intensität für beide Orientierungen stark ein und entspricht hier nicht mehr dem Verlauf der paramagnetischen Suszeptibilität. Die ESR Intensität der beiden dotierten Proben ($x = 0, 0,12, 0,40$) für $B_0 \perp c$ und $B_0 \parallel c$ zeigen ein weitgehend konstantes Verhalten über den gesamten gemessenen Temperaturbereich.

Die temperaturabhängige Ni^{2+} ESR Linienbreite von $\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ mit den Dotierungen $x = 0, 0,12, 0,40$ ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Die Auswertung der Linienbreite ΔB erfolgte mit Hilfe einer Anpassung durch Gleichung B.41. Eine Divergenz der ESR Linienbreite in der Nähe des Phasenübergangs der undotierten Probe ist bei allen untersuchten Magnesium-

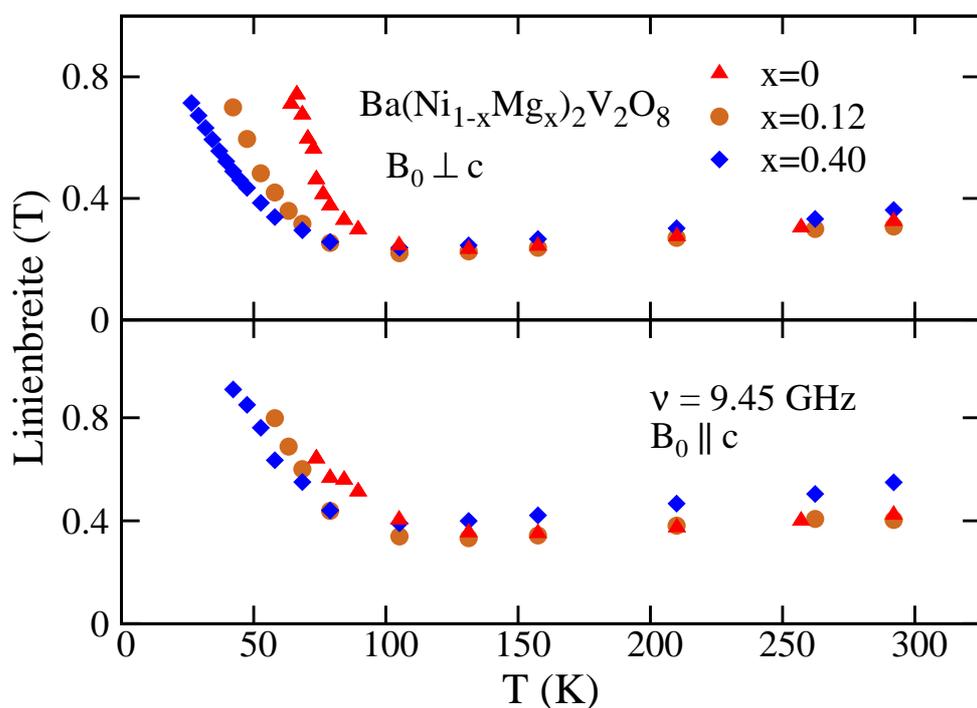


Abbildung 4.4: Temperaturabhängige Ni^{2+} ESR Linienbreite von $\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ für $x = 0, 0,12, 0,40$ für $B_0 \perp c$ und $B_0 \parallel c$, die mit 9,45 GHz gemessen wurde.

dotierungen zu beobachten, wobei sich der Beginn der divergierenden Linienbreite zu niedrigeren Temperaturen mit zunehmender Magnesiumdotierung verschiebt. Die Linienbreite durchläuft um 100 K für alle gemessenen Orientierungen und Dotierungen ein Minimum. In der undotierten Probe wird das Minimum (0.175 mT) für $B_0 \parallel c$ und das Minimum (0.115 mT) für $B_0 \perp c$ jeweils bei etwa 125 K erreicht. Außerhalb des divergenten Verhaltens ab etwa 130 K steigt die Temperatur linear bis zur Raumtemperatur an und wurde bereits in Kapitel 2.3.3, ebenso wie ein weiterer konstanter temperaturunabhängiger Beitrag, diskutiert.

Die ESR Signale von $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ zeigen, dass sie wie im Fall der ^{51}V Resonanz (Kapitel 4.4.3) stark von den Streufeldern der kurzreichweitigen Ordnung der Ni^{2+} Spins beeinflusst wird. Unterhalb von 100 K gehen in den ESR Messungen ein großer Teil der Ni^{2+} Spins aufgrund der niederdimensionalen Ordnung verloren, was den Abfall der temperaturabhängigen Ni^{2+} Intensität erklärt (Abbildung 4.3). Durch diese Nahordnung verbreitert sich das Spektrum (Abbildung 4.4), wodurch sich für $B_0 \perp c$ ebenfalls der Schwerpunkt

der Resonanz verschiebt (Abbildung 4.2), so dass es unterhalb von 100 K nicht mehr möglich ist, dem g -Faktor der geringen Anzahl an verbliebenden, ungeordneten Ni^{2+} Spins einen vernünftigen Wert zuzuordnen.

Für $x = 0,12$ wird der Phasenübergang zur magnetisch langreichweitigen Ordnung bei $T_N \approx 23$ K erwartet [Rog02]. Demzufolge sind die temperaturabhängigen Änderungen des g -Faktors, der Linienbreite und der ESR Intensität ebenfalls durch die Streufelder der niederdimensionalen Ordnung hervorgerufen, auch wenn der Einfluss der kurzreichweitigen Korrelationen auf die ESR Intensität in den Messungen für $B_0 \parallel c$ nicht sehr ausgeprägt war.

Für $x = 0,40$ entspricht der Verlauf der ESR Intensität weitgehend dem der paramagnetischen Suszeptibilität (Abbildung 3.3). Da keine Spins in den ESR Messungen verloren gingen, kommt es in $x = 0,40$ zu keinen zweidimensionalen Korrelationen der Ni^{2+} Spins (vgl. [Rog02]). Das Verhalten des g -Faktors und der Linienbreite wird durch die Entmagnetisierung der Ni^{2+} Spins und deren Streufelder getragen.

4.2 Magnetfeldabhängige NMR Messungen

Die Beschreibung der verwendeten NMR Spektrometer und der Messtechnik befindet sich im Anhang A. Die magnetfeldabhängigen NMR Messungen wurden für $t = 500$ ms und $\tau = 40$ μs (vgl. Abbildung A.3) durchgeführt.

Um in Erfahrung zu bringen, an welchen Magnetfeldstärken die Probe NMR Signale zeigt, wurde das Magnetfeld für $B_0 \perp c$ in einem großen Magnetfeldbereich von 4 T bis 9,15 T mit einer eingestellten Messfrequenz von 78,9 MHz gemessen, wobei die ^{51}V Kernresonanz nach Tabelle A.1 bei 7,051 T erwartet wird.

Diese Übersichtsmessung (Abbildung 4.5) zeigt um 7 T zwei ausgeprägte Signale¹, die den ^{51}V Kerne zugeordnet werden können, da bei den Messungen Silberspulen verwendet wurden.

Da sich auf dem gesamten untersuchten Magnetfeldbereich lediglich Resonanzsignale um 7 T zeigten, wurden dieser Feldbereich genauer betrachtet. In Abbildung 4.6 sind die magnetfeldabhängigen NMR Signale für die undotierte Probe für $B_0 \parallel c$ und $B_0 \perp c$ gezeigt.

Das Resonanzspektrum für $B_0 \parallel c$, dass sich von etwa 6,96 T bis 7,08 T erstreckt, lässt sich durch zwei inhomogene Gaußkurven anpassen, deren Kurvenmittelpunkt sich bei 7,00 T und 7,04 T befindet. Die Linienbreite ω (FWHM²) und die Amplituden A der beiden Gaußkurven haben beinahe die

¹ Ba^{2+} NMR Signale konnten nicht gefunden werden, da das Signal verglichen mit ^{51}V um einen Faktor 10^{-3} reduziert ist (vgl. Tabelle A.1).

²Full width at half maximum.

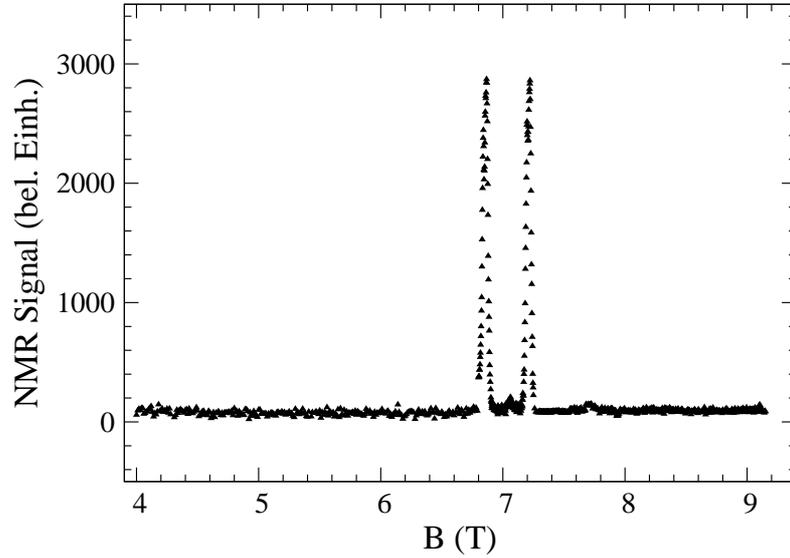


Abbildung 4.5: Magnetfeldabhängige Übersichtsmessung von $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ für $B_0 \perp c$ von 4 T bis 9,15 T. Die Messfrequenz wurde auf $\nu = 78,9$ MHz eingestellt und die Proben temperatur betrug 2 K.

gleichen Werte (vgl. Tabelle 4.1).

Im Gegensatz zu $B_0 \parallel c$ fällt auf, dass für $B_0 \perp c$ das Resonanzsignal aus zwei gleich starken aber deutlich voneinander getrennten ^{51}V Resonanzspektren bestehen, deren Mittelpunkte sich bei 6,86 T und 7,21 T befinden. Weiterhin ist zu erkennen, dass jedes Resonanzspektrum eine zusätzliche kleinere Aufspaltung besitzt, wobei die Amplitude bei den beiden Resonanzspektren am kleineren Magnetfeld geringfügig ausfällt. Die Resonanzspektren bei 6,86 T und 7,21 T lassen sich ebenfalls jeweils durch zwei Gaußkurven anpassen (siehe Abbildung 4.6). Die Ergebnisse aus den Fits ($\Delta B, \omega, A$) sind in

x	ΔB (T)	ω_1 (T)	ω_2 (T)	A_1 (b.E.)	A_2 (b.E.)
0	0,043	0,077	0,069	45	44
0,01	0,060	0,110	0,110	79	83
0,03	0,083	0,144	0,176	110	144

Tabelle 4.1: Anpassung mit zwei Gaußkurven an $\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ mit $x = 0,0,01,0,03$ für $B_0 \parallel c$. ΔB beschreibt den Abstand der zwei Gaußkurven, ω die jeweilige Linienbreite (FWHM) und A die zugehörige Amplitude.

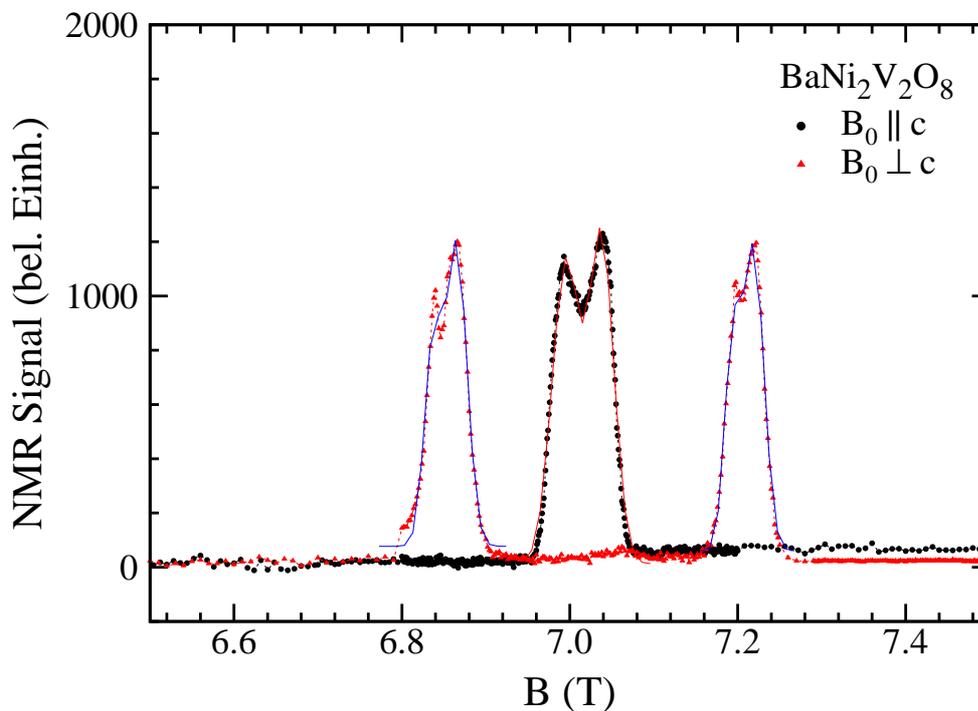


Abbildung 4.6: Magnetfeldabhängige ^{51}V NMR Resonanzkurve bei Änderung der Orientierung des von außen angelegten Magnetfeldes ($B_0 \parallel c$ und $B_0 \perp c$). Die Messungen wurden bei 78,9 MHz und 2 K durchgeführt. Anpassungen der gefundenen Resonanzspektren mit Hilfe von Gaußkurven sind ebenfalls dargestellt.

Tabelle 4.2 zusammengefasst. Es ist auffällig, dass der Abstand der Resonanzkurven (ΔB) für $B_0 \perp c$ etwa 60% geringer als für $B_0 \parallel c$ ausfällt und dass die Amplitude innerhalb eines Resonanzspektrums nicht mehr das gleiche Verhältnis sondern ein Verhältnis von etwa 2:1 besitzt.

Um die Ursache der Signalaufspaltung klären zu können, müssen die Hyperfeinfelder, die durch die umgebenen Ni^{2+} Spins am ^{51}V Kern erzeugt werden, genauer untersucht werden.

Für die Bestimmung der Hyperfeinwechselwirkung soll zunächst die Hyperfeinwechselwirkung des Vanadiumkerns mit den sechs nächsten Nickelspins betrachtet werden. Durch die antiferromagnetische Anordnung der Ni^{2+} Spins in eine Honigwabenstruktur (Abbildung 2.1), kann die y -Achse so gewählt werden, dass die Nickelspins innerhalb einer Ebene parallel bzw. antiparallel zur y -Richtung ausgerichtet sind. Falls dieses der Fall ist, können

	ΔB (T)	ω_1 (T)	ω_2 (T)	A_1 (b.E.)	A_2 (b.E.)
Resonanzspektrum bei 6,86 T	0,028	0,022	0,028	20	39
Resonanzspektrum bei 7,21 T	0,025	0,024	0,028	17	34

Tabelle 4.2: Anpassung der Resonanzspektren der undotierten Probe mit jeweils zwei Gaußkurven für $B_0 \perp c$. ΔB bezeichnet den Abstand der Mittelpunkte der beiden Gaußkurven, ω die jeweilige Linienbreite (FWHM) und A deren zugehörige Amplitude.

die Orientierungen der Nickelspins unterhalb von T_N in einem Nickelhexagon durch

$$\langle S^y \rangle_{i \cdot 60^\circ} = (-1)^i \langle S^y \rangle \quad (4.1)$$

mit $i = 0 \dots 5$ beschrieben werden.

Da die Nickelspins zwischen benachbarten Ebenen antiferromagnetisch ausgerichtet sind (Abbildung 2.1), ergibt sich für die hexagonale Anordnung der Nickelspins in der benachbarten Ebene:

$$\langle S^y \rangle_{i \cdot 60^\circ} = -\langle S^y \rangle_{i \cdot 60^\circ} = (-1)^{i+1} \langle S^y \rangle. \quad (4.2)$$

Der Hamiltonoperator dieser Hyperfeinwechselwirkung wird durch

$$\mathcal{H}_{\text{Hyperfein}} = \hbar \, ^{51}\gamma \left(\sum_{i=0}^5 A_{yz}(i \cdot 60^\circ) \langle S^y \rangle_{i \cdot 60^\circ} I^z + 6A_{zz} \langle S^z \rangle I^z \right) \quad (4.3)$$

beschrieben, wobei $^{51}\gamma/2\pi = 11,2 \text{ MHz/T}$ das gyromagnetische Verhältnis des ^{51}V Kerns und A_{yz} und A_{zz} die Hyperfeinkopplungskonstanten bezeichnen. Da die Hyperfeinkopplungskonstante A_{yz} im Nickelhexagon eine Funktion des Polarwinkel $\varphi = i \cdot 60^\circ$ ist, kann sie durch Drehung in der XY-Ebene

$$A_{yz}(i \cdot 60^\circ) = A_{yz} \cos \varphi - A_{xz} \sin \varphi \quad (4.4)$$

ineinander umgewandelt werden. Diese Drehoperation wird in den Hyperfeinhamiltonoperator (Gleichung 4.3) eingesetzt, wodurch sich $\mathcal{H}_{\text{Hyperfein}}$ zu

$$\mathcal{H}_{\text{Hyperfein}} = \hbar \, ^{51}\gamma (c_1 A_{yz} + c_2 A_{xz}) \langle S^y \rangle I^z + \hbar \, ^{51}\gamma \cdot 6A_{zz} \langle S^z \rangle I^z \quad (4.5)$$

umformt. Im Falle eines unverzerrten Nickelhexagons, bei dem sich die ^{51}V Kerne auf der hexagonalen Symmetrieachse ober- und unterhalb eines Nickelhexagons befinden, verschwinden die Konstanten c_1 und c_2 und damit kompensieren sich die Hyperfeinfelder der magnetischen Momente der Ni^{2+} Ionen am Vanadiumkern. Und ebenso wie die Hyperfeinfelder der direkt benachbarten Nickelionen kompensieren sich aufgrund der hexagonalen und antiparallelen Anordnung der Nickelionen alle Hyperfeinfelder der umgebenen Nickelspins am betrachteten Vanadiumion.

Beim Übergang in den reziproken Raum ist damit die Hyperfeinkopplungskonstante am Ort des Vanadiumions im Falle einer perfekten hexagonalen Gitterstruktur für die antiferromagnetische Ordnung der Ni^{2+} Ionen, also für den reziproken Gitterpunkt $q = q_0$, unterdrückt: $A_{q=q_0} = 0$. Antiferromagnetische Fluktuationen sind demnach durch den Vanadiumkern nicht messbar (vgl. Gleichung B.18 für die T_1 -Rate des ^{51}V Kerns). Lediglich eine Verschiebung des Resonanzsignals, der durch den übriggebliebenen Hamiltonterm

$$\hbar \, ^{51}\gamma \sum_i A_{zz}(i) \langle S^z \rangle I^z \quad (4.6)$$

verursacht wird, ist zu erwarten, wobei i über alle Ni^{2+} Ionen läuft, die mit dem ^{51}V Kern gekoppelt sind. Da diese Verschiebung nur von der Nickelspinkomponente, die sich in z -Richtung ausrichtet, also für $q = 0$ verursacht wird, gilt für die Hyperfeinkopplungskonstante $A_{q=0} \neq 0$. ^{51}V ist damit sensitiv für langwellige Spinfluktuationen und ist dadurch geeignet das BKT Verhalten zu untersuchen, dass aufgrund der zugrundeliegenden hydrodynamischen Theorie bei kleinen q -Werten zu erwarten ist [Reg90].

In einem perfekten hexagonalen Gitter, bei der die Ni^{2+} Ionen auf der hexagonalen Symmetrieachse liegen, wird es also nach dieser Betrachtung zu keiner Aufspaltung des ^{51}V NMR Signals kommen. Da das ^{51}V NMR Resonanzsignal jedoch unterhalb von T_N aufspaltet (Abbildung 4.6), befinden sich die Ni^{2+} Spins und die ^{51}V Kerne in einem verzerrten Gitter, bei dem unkompenzierte Hyperfeinfelder am Vanadiumkern erzeugt werden.

Eine Möglichkeit die Kristallgitterpositionen zu ändern, wird durch Magnetostraktion erreicht, die die Nickelebenen verzerren. Aufgrund der antiferromagnetischen Orientierung der Nickelspins zwischen den Ebenen, besitzen Nickelhexagons zwischen benachbarten Ebenen jeweils antiparallele Néel Vektoren $\vec{n} \propto \sum_{i=0}^5 (-1)^i \vec{S}_i$ zueinander. Dadurch und durch die endlichen Hyperfeinfelder am ^{51}V kommt es zu einer Aufspaltung des Resonanzsignals in zwei Resonanzlinien, wobei die Aufspaltung von der Größe der Magnetostraktion abhängt. Da sich die Nickelspins für $B_0 \perp c$ ab 2 T in der Spin-Flop Phase befinden und deshalb eine starke Verzerrung des Kristallgitters aufgrund von Magnetostraktion gefunden wurde [Kna07a], wird eine starke

Aufspaltung des ^{51}V Signals im Vergleich zu $B_0 \parallel c$ erwartet. Diese Aufspaltung für $B_0 \perp c$ wird in Abbildung 4.6 durch die beiden stark getrennten Resonanzspektren bei 6,86 T und 7,21 T gefunden.

Da jede Resonanzkurve für $B_0 \perp c$ eine zusätzliche kleinere Aufspaltung besitzt, muss mindestens ein weiterer Aufspaltungsmechanismus vorhanden sein. Durch die Magnetostriktion ist es weiterhin möglich, dass die beiden Vanadiumplätze ober- und unterhalb der Nickelebene unterschiedlich werden und damit ebenfalls eine Aufspaltung des NMR Signals verursachen, wobei für die Amplitude der beiden Resonanzkurven etwa die gleiche Größe erwartet wird. Eine weitere Aufspaltung kann durch die unterschiedliche Stapelung der Ni^{2+} Ebenen hervorgerufen werden, bei der immer zwei Nickelebenen kongruent übereinander liegen und die dritte Nickelebene seitlich versetzt ist, wie es in Abbildung 2.1 dargestellt ist. Falls bei dieser Stapelung die Positionen der Bariumionen unbeeinflusst sind, würde dieses eine zusätzliche Verzerrung im Kristallgitter verursachen und zu einer Aufspaltung des ^{51}V NMR Signals mit einem Amplitudenverhältnis von etwa 2:1 führen.

Anhand Tabelle 4.2 ist ersichtlich, dass für $B_0 \perp c$ bei beiden Resonanzspektren das NMR Signal im Verhältnis von 2:1 aufspaltet, was ein Indiz für die Annahme der unterschiedlich gestapelten Nickelebenen ist.

Für $B_0 \parallel c$ können die unterschiedlichen Aufspaltungsarten nicht aufgelöst werden. Die beiden getrennten Resonanzkurven sind in etwa doppelt so breit (0,043 T) wie die einzelnen Resonanzkurven in $B_0 \perp c$ ($\simeq 0,026$ T). Es ist deshalb davon auszugehen, dass die Aufspaltung eine Überlagerung der beiden Mechanismen ist, wobei jedes das Vanadiumsignal mit etwa der gleichen Größenordnung verschiebt, so dass lediglich nur eine einzige Aufspaltung gefunden werden kann.

In Abbildung 4.7 werden die magnetfeldabhängigen Resonanzsignale der undotierten $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ Probe und den Proben mit 1% und 3% Mg^{2+} Dotierungen bei 78,9 MHz von 6,8 T bis 7,3 T gezeigt. Im Vergleich zur undotierten Probe verbreitert sich das Resonanzsignal der dotierten Proben mit zunehmender Magnesiumdotierung und ist bei 3% Dotierung von etwa 6,90 T bis 7,12 T ausgedehnt. Ebenso wie für $x = 0$ lassen sich auch die 1% und 3% dotierten Proben durch jeweils zwei inhomogen verbreiterte Gaußkurven anpassen, wobei die zwei Gaußkurven innerhalb einer Dotierung beinahe die gleiche Amplitude und Linienbreite ω besitzen (vgl. Tabelle 4.1). Außerdem ist der Tabelle 4.1 zu entnehmen, dass sich der Abstand der beiden Resonanzkurven und ebenso deren Linienbreite mit zunehmender Mg^{2+} Dotierung vergrößert. Durch die Substitution der Ni^{2+} Ionen mit unmagnetischen Mg^{2+} Ionen werden am Ort des ^{51}V Kern zusätzliche unkompenzierte Hyperfeinfelder induziert, die die Aufspaltung und Linienbreite des NMR Signals

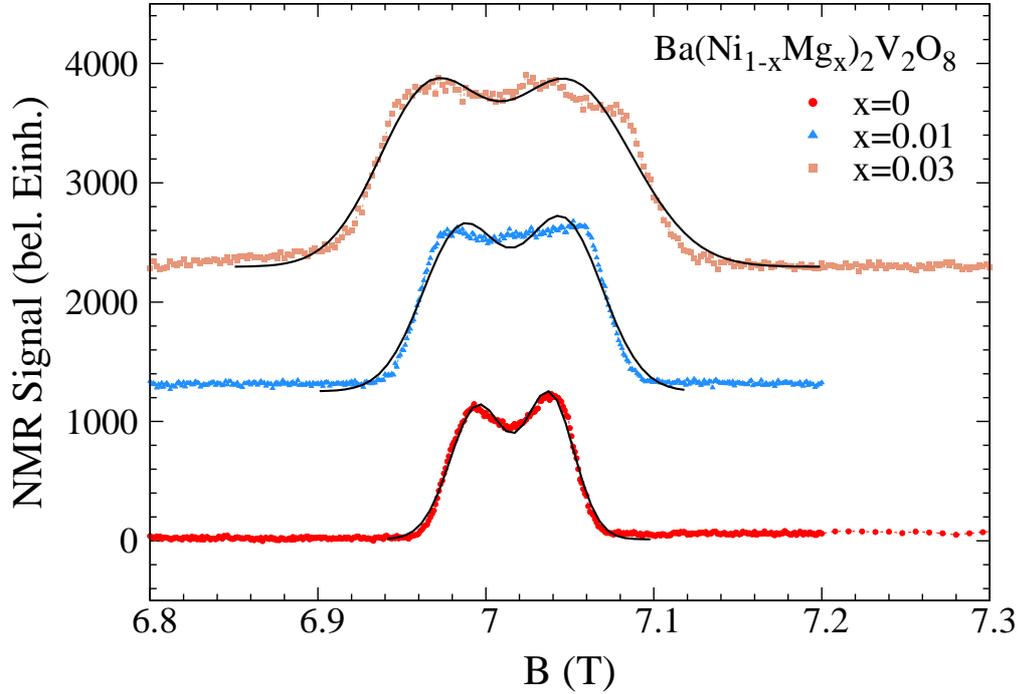


Abbildung 4.7: NMR Messungen an $\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ für $x = 0, 0,01, 0,03$ für $B_0 \parallel c$. Die NMR Signale wurden bei 78,9 MHz und 2 K aufgenommen. Die Messungen der unterschiedlichen Dotierungen wurden für eine übersichtlichere Darstellung vertikal verschoben. Anpassungen der NMR Signale mit zwei Gaußkurven sind ebenfalls dargestellt.

vergrößern. Ebenso kann durch die Substitution das Kristallgitter verzerrt werden, wodurch es zu weiteren Hyperfeinfeldbeiträgen am ^{51}V Kern kommt.

Abbildung 4.8 zeigt die magnetfeldabhängigen NMR Signale der dotierten Proben mit $x = 0,03, 0,12, 0,30, 0,40$ für $B_0 \parallel c$. Das Resonanzsignal bei etwa 7 T verbreitert sich, wenn auch nur gering, ausgehend von der niedrigsten Dotierung bis zur 40% Magnesiumdotierung. Das Resonanzsignal der 40% Magnesiumdotierung besitzt eine Linienbreite³ von $\Delta B = 0.435$ T, wobei die Linienmitte bei 6,995 T liegt. Da $\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ bis $x \lesssim 0,20$ langreichweitige Ordnung besitzt [Rog02] (vgl. auch die ESR Messungen in Kapitel 4.1), ist die Verbreiterung der 12% Mg^{2+} Dotierung durch die Streufelder der ungepaarten Nickelspins verursacht und die Aufspaltung des Resonanzspektrums unterdrückt. Im Gegensatz dazu wird die Verbreiterung der

³FWHM = Full width at half maximum.

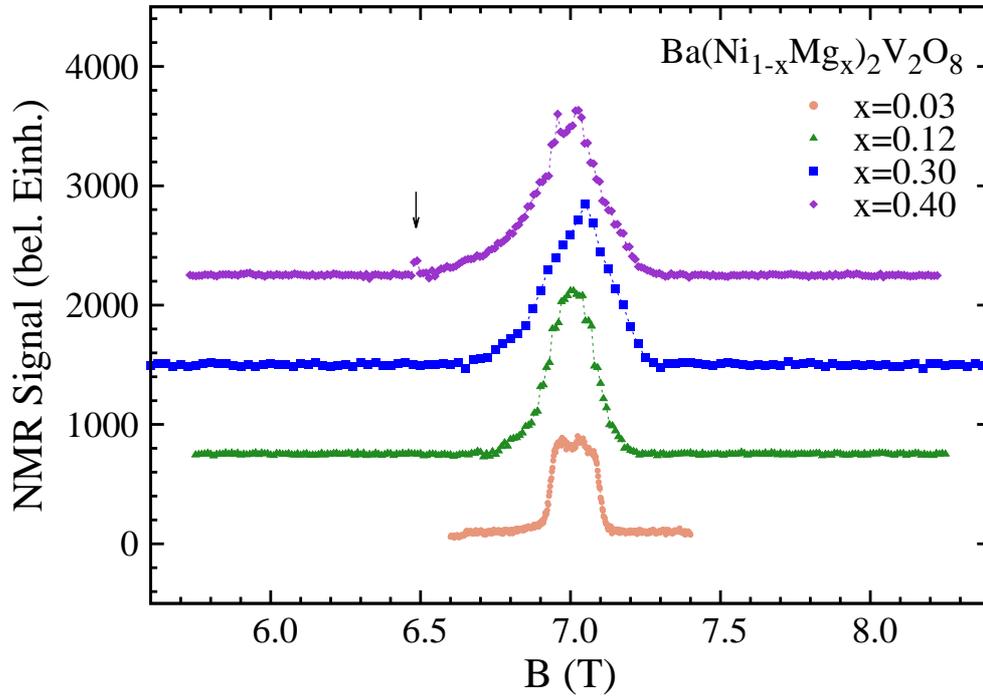


Abbildung 4.8: Magnetfeldabhängige NMR Messung an $\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ für $B_0 \parallel c$ bei 78,9 MHz und 2 K für $x = 0,03, 0,12, 0,30, 0,40$. Die unterschiedlichen Dotierungen wurden vertikal verschoben. Der schwarze Pfeil markiert die ^{65}Cu Resonanz, die durch die verwendete Kupferspule erzeugt wird.

Resonanzkurve für $x = 0,30$ und $x = 0,40$ aufgrund der Streufelder, die durch die starke Zunahme der paramagnetischen Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen entstehen (siehe Abbildung 3.3), bewirkt.

In Abbildung 4.9 sind die magnetfeldabhängigen NMR Messungen für die Dotierungen $x = 0, 0,12, 0,30, 0,40$ gezeigt, bei der das Magnetfeld in der Ebene liegt ($B_0 \perp c$). Die 12% Dotierung besitzt NMR Signale, die sich über einen großen Magnetfeldbereich von ungefähr 1 T erstrecken. Auffällig ist, dass sie an den gleichen Magnetfeldpositionen Resonanzen zeigt, wie die undotierte Probe, was darauf zurückzuführen ist, dass die 12% Dotierung ebenfalls Domänen, die die Spin-Flop Phase besitzen, ausbildet. Die Verbreiterung im Vergleich zu $x = 0$ ist wie für $B_0 \parallel c$ durch die Zunahme der magnetischen Streufelder am ^{51}V Kern verursacht. Da außerdem NMR Signale um 7 T vorhanden sind, die durch kompensierte Hyperfeinfelder erzeugt werden, wird die 12% Dotierung durch ein Multidomänensystem aufgebaut.

Die NMR Signale der 30% und 40% Dotierung konzentrieren sich um 7 T,

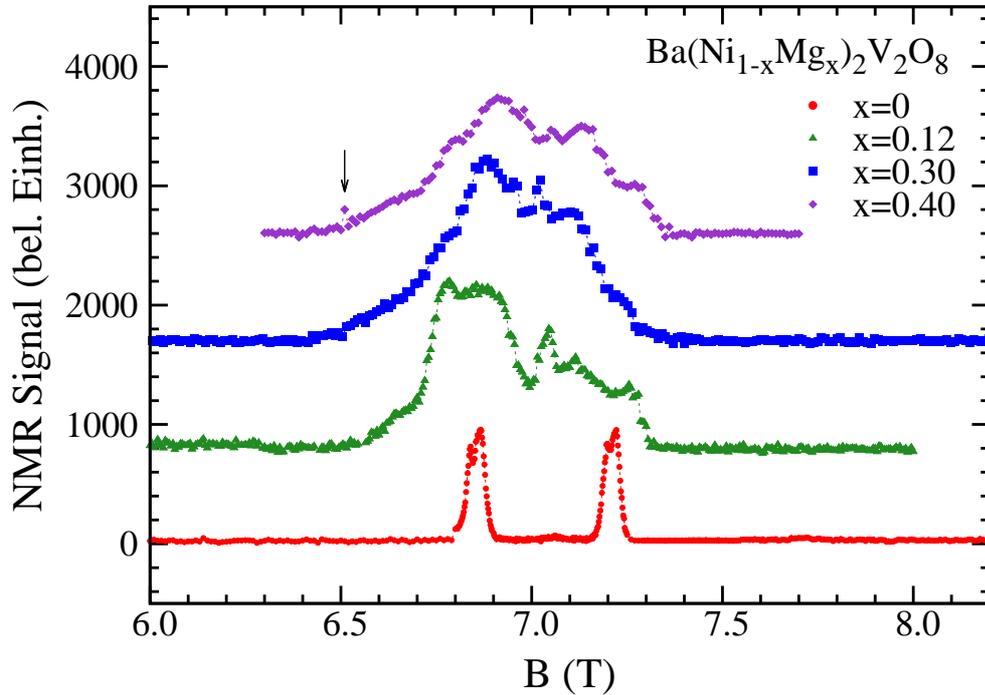


Abbildung 4.9: Magnetfeldabhängige Messungen von $\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ ($x = 0, 0,12, 0,30, 0,40$) für $B_0 \perp c$ bei 78,9 MHz und 2 K. Die Proben wurden für die Messungen im Magnetfeld abgekühlt (fc). Die Messung der undotierten Probe entspricht der Abbildung 4.5. Der Pfeil kennzeichnet das ^{65}Cu Kupfersignal, das durch die Verwendung einer Kuperspule verursacht wird. Die einzelnen Messungen wurden für eine übersichtlichere Darstellung vertikal verschoben.

da für sie keine magnetisch langreichweitige Ordnung erwartet wird [Rog02]. Die Verbreiterung der Resonanzkurven werden wie im Fall $B_0 \parallel c$ durch die Streufelder der sich ausrichtenden magnetischen Momente der ungepaarten Nickelspins hervorgerufen. Die Resonanzkurven für die 30% und 40% Dotierung besitzt für die gleiche Dotierungskonzentration etwa die doppelte Linienbreite wie $B_0 \parallel c$, was auf eine orientierungsabhängige Vergrößerung der Hyperfeinkopplungskonstanten am ^{51}V Kern zurückzuführen sein könnte.

Der Einfluß der Verzerrung auf das magnetfeldabhängige ^{51}V NMR Signal zeigt sich in der undotierten Probe für $B_0 \perp c$, wenn die Probe im Magnetfeld (fc⁴) oder ohne Magnetfeld (zfc⁵) abgekühlt wird. In Abbildung 4.10 sind die magnetfeldabhängigen ^{51}V NMR Messungen von $\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ für

⁴Field-cooled.

⁵Zero-field-cooled.

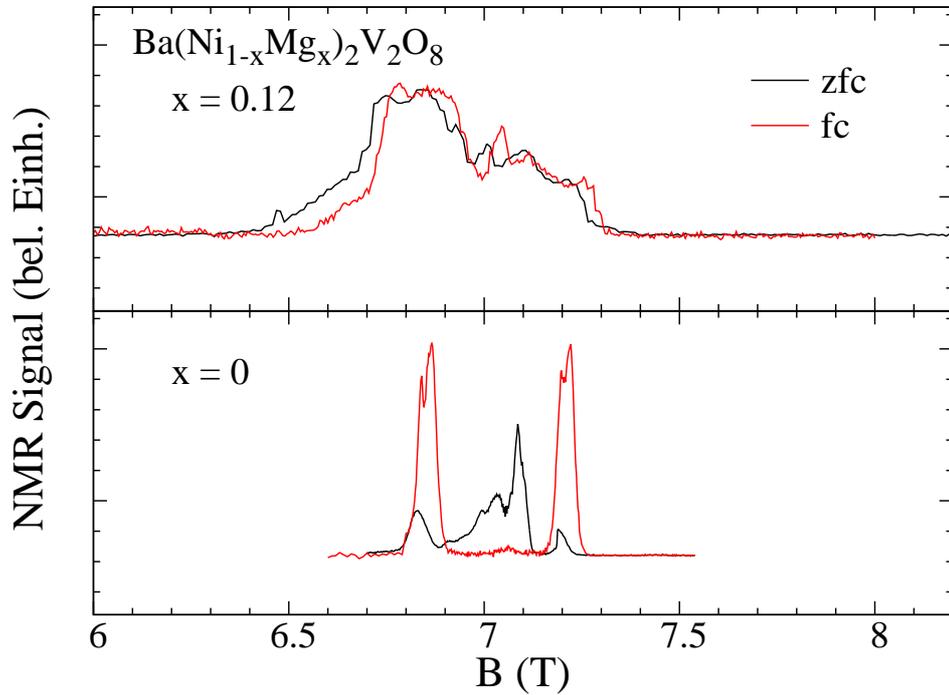


Abbildung 4.10: ^{51}V NMR Signal für $x = 0, 0,12$ für $B_0 \perp c$, wenn die Proben im 7 T (fc) oder ohne (zfc) Magnetfeld abgekühlt wurden. Es wurde bei 2 K und 78,9 MHz gemessen.

$x = 0, 0,12$ für fc und zfc gezeigt. Falls die undotierte Probe bei einem angelegten Magnetfeld von 7 T abgekühlt wird, bildet sich eine einzelne Domäne aus, die die zwei getrennten Resonanzspektren erzeugt. Wird andererseits $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ ohne Magnetfeld (zfc) abgekühlt, erhält man ebenfalls die zwei getrennten und durch die fc Messung bereits bekannte ^{51}V Signale als auch durch kompensierte Hyperfeinfelder zusätzliche starke ^{51}V Signale um das Zentrum bei 7 T. Durch das ausgeprägte ^{51}V NMR Signal im Zentrum trifft diese Art der Wechselwirkung auf eine große Anzahl von Vanadiumionen zu. Damit wird der Kristall für zfc durch ein Multidomänensystem beschrieben, bei dem die Magnetostriktion und damit die Verzerrung des Kristallgitters unterdrückt ist.

Fc bei 7 T und zfc NMR Messungen wurden ebenso für die 12% Magnesiumdotierung bei 2 K vorgenommen (Abbildung 4.10 oben). Es ist deutlich zu erkennen, dass kein signifikanter Unterschied zwischen diesen beiden Abkühlmethoden existiert. Für fc als auch für zfc wird ein relativ breites Signal (etwa 1 T) gefunden, das um das Zentrum von 7 T zentriert ist. Dieses Ergebnis lässt sich damit erklären, dass die Dotierung das Kristallgitter bereits

so stark verzerrt, dass das Kristall nicht mehr in der Lage ist, eine einzelne Domäne im fc Fall auszubilden, so dass beide Messungen (fc und zfc) beinahe gleiche Signale liefern.

4.3 Messungen der transversalen Relaxationszeit T_2

Die transversalen Relaxationszeiten wurden bei 7 T für $B_0 \parallel c$ und $B_0 \perp c$ gemessen, wobei für die Messungen in der Pulssequenz (Abbildung A.3) der Zeitabstand t auf 200 ms festgehalten und die Zeit τ in zeitlich festgelegten Abständen variiert wurde. Oberhalb der Ordnungstemperatur wurden die transversalen Relaxationszeitmessungen um etwa 79,1 MHz für beide Orientierungen durchgeführt.

In Abbildung 4.11 sind die leistungsabhängigen Relaxationszeitmessungen für $B_0 \perp c$ bei $(49,2 \pm 0,1)$ K und für $B_0 \parallel c$ bei 294 K gezeigt. Da in den Messungen die Quadrupolaufspaltung, die durch Quadrupolwechselwirkung des ^{51}V Kerns ($I = 7/2$) mit dem elektrischen Feldgradienten am Kernort V_{zz} des Vanadiumions entsteht, sowohl in der paramagnetischen (Abbildungen 4.15 bis 4.16) als auch in der geordneten Phase (Abbildung 4.6) nicht aufgelöst werden kann, ist das Spin-Echo Signal moduliert (vgl. Kapitel B.2, Gleichung B.37). Die Modulation wird erzeugt, weil jedes Zeemanniveau aufgrund der Quadrupolwechselwirkung eine leicht unterschiedliche Präzessionsfrequenz besitzt. Diese interferieren und verursachen dadurch Oszillationen. Aufgrund der starken Leistungsabhängigkeit der ^{51}V NMR Signale und weil das Spin-Echo Signal sehr schnell relaxierte und deshalb die Spin-Spin Relaxationszeit T_2 kleiner als die Oszillationsperiode war, war eine Auswertung des oszillatorischen Verhaltens für $T > T_N$ nicht möglich.

Da die ^{51}V NMR Signale der undotierten Probe unterhalb der Ordnungstemperatur T_N Linienbreiten von etwa 0,1 T besitzen, wurde die transversale Relaxationszeit über einen weiten Frequenzbereich ($\simeq 1$ MHz) vermessen. Falls das Magnetfeld in der hexagonalen Ebene ($B_0 \perp c$) liegt, wurden die Messungen in den Frequenzbereichen um 77,3 MHz und 80,9 MHz durchgeführt. Ist die Orientierung des Magnetfeldes senkrecht zur Ebene ($B_0 \parallel c$) ausgerichtet, wurde die transversale Relaxationszeit um 79,0 MHz gemessen.

In Abbildung 4.12 ist das leistungs- und temperaturabhängige ^{51}V Spin-Echo Signal der Relaxationszeitmessung aufgetragen, bei der das Magnetfeld in der hexagonalen Ebene lag. In dieser Abbildung wurden Messungen bei etwa 13,5 K und 28,8 K und Pulseingangsleistungen von etwa 20 W und 49 W

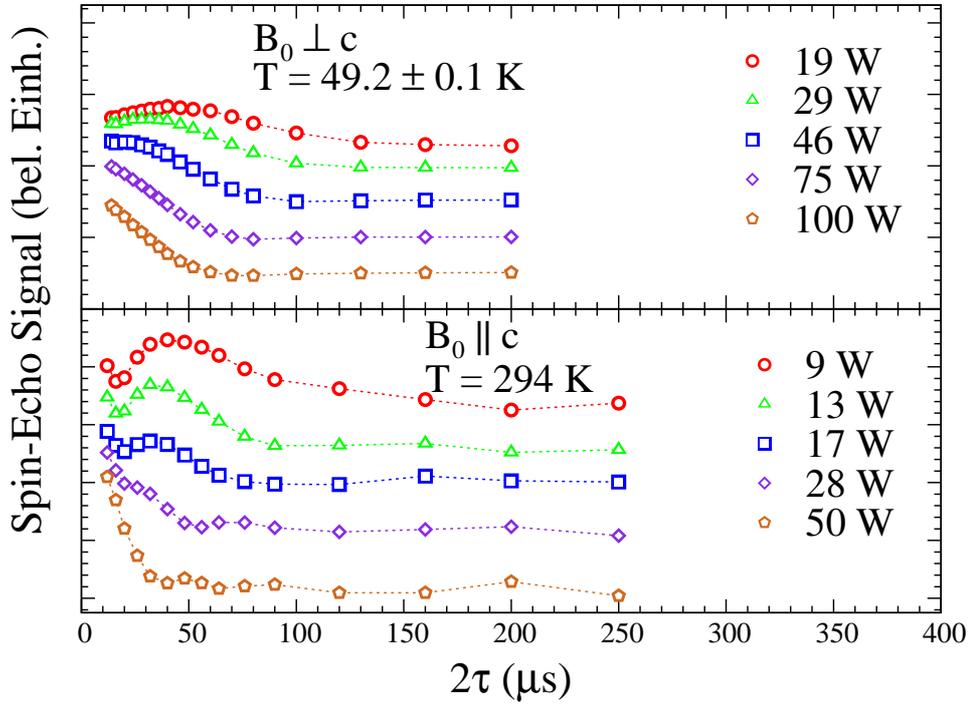


Abbildung 4.11: Messung des Spin-Echo Signals der ^{51}V Kerne bei 7 T bei $T = (49,2 \pm 0,1)$ K für $B_0 \perp c$ und bei $T = 294$ K für $B_0 \parallel c$, bei der die Leistung des Hochfrequenzpulses verändert wurde. Das Spin-Echo Signal zeigt die transversale Relaxationszeitmessung, bei der die Zeit zwischen den zwei Pulsen des Spin-Echos τ variiert wurde (vgl. Abbildung A.3). Die Messfrequenz lag bei 79,058 MHz für $B_0 \parallel c$ und 79,140 MHz für $B_0 \perp c$. Die einzelnen Messungen wurden vertikal verschoben.

durchgeführt, wobei die Messfrequenz 77,27 MHz betrug. Im Vergleich zur Abbildung 4.11 ist deutlich zu erkennen, dass unterhalb von T_N das Relaxationsverhalten keine Temperatur- und Leistungsabhängigkeit besitzt. Alle drei Messungen in Abbildung 4.12 zeigen, dass der zu erwartende exponentielle Abfall des Spin-Echo Signals, hervorgerufen durch die Spin-Spin Relaxation, überlagert ist durch ein oszillatorisches Verhalten. Soweit es die exponentielle Dämpfung des NMR Signals zulässt, ist eine Wiederholung des Spin-Echo Signals etwa alle $400 \mu\text{s}$ festzustellen, was einer Oszillationsfrequenz von etwa 2,5 kHz entspricht.

Abbildung 4.13 zeigt das transversale Relaxationsverhalten des ^{51}V Spin-Echo Signals bei $\simeq 13$ K und den Messfrequenzen 78,5 MHz und 79,2 MHz, wenn das Magnetfeld parallel zur c -Achse des Kristalls steht. Die Frequenz

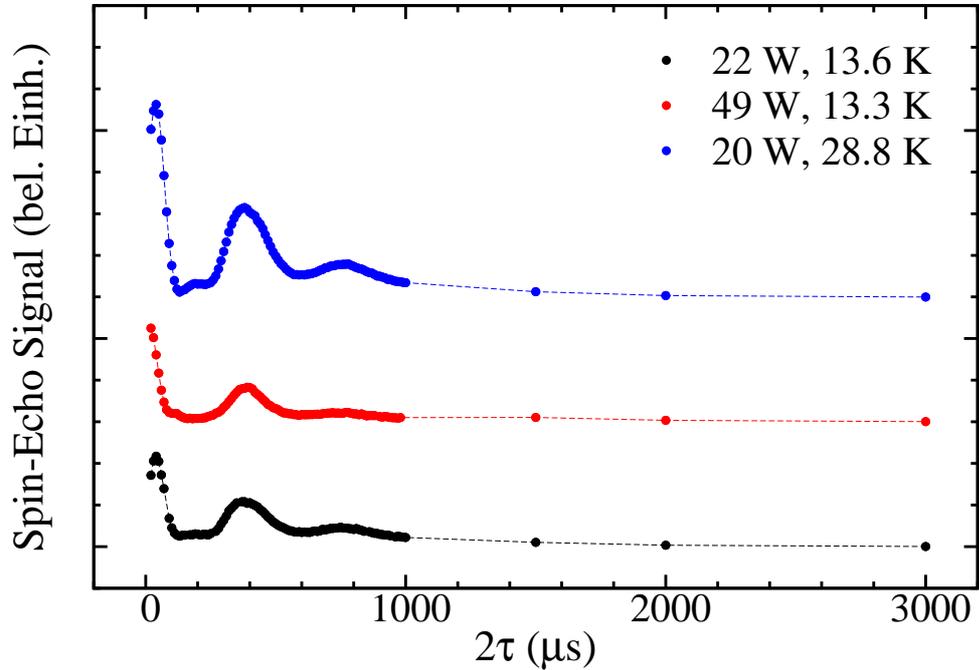


Abbildung 4.12: Messung der transversalen Relaxationszeit der ^{51}V Ionen bei 7 T für $B_0 \perp c$ in Abhängigkeit der Eingangsleistung des Hochfrequenzpulses (20 W, 22 W, 49 W) und der Temperatur ($\simeq 13,5$ K, 28,8 K). Die Messfrequenz war bei allen Messungen auf 77,27 MHz eingestellt. Der Zeitabstand der beiden Pulse der Spin-Echo Sequenz vergrößerte sich von $\tau = 10\mu\text{s}$ bis $500\mu\text{s}$ pro Messpunkt jeweils um $5\mu\text{s}$. Außerdem befinden sich noch drei Messpunkte bei $750\mu\text{s}$, $1000\mu\text{s}$ und $1500\mu\text{s}$. Die einzelnen Messungen wurden vertikal verschoben.

von 79,2 MHz entspricht in etwa dem Minimum, der Doppelpeakstruktur, die aus der magnetfeldabhängigen NMR Messung für $B_0 \parallel c$ erhalten wurde (Abbildung 4.7), wobei zu berücksichtigen ist, dass der Supraleitungsmagnet des MSL300 Spektrometers nicht genau auf 7 T eingestellt ist, sondern im Anhang A.2 auf $(7,051 \pm 0,002)$ T bestimmt wurde. Die Messung des Spin-Spin Relaxationsverhaltens bei 78,5 MHz wurde am Maximum der Doppelpeakstruktur durchgeführt, das beim höheren Magnetfeld erscheint. Die Eingangsleistung der Radiofrequenzpulse wurde nicht verändert und betrug bei beiden Messungen 15 W. Das Relaxationsverhalten des ^{51}V Spin-Echo Signals zeigt bei beiden Messfrequenzen ein exponentielles Abklingen, das durch eine Modulation des Signals überlagert ist. Das Spin-Echo Signal oszilliert mit einer Zeitkonstanten von etwa $200\mu\text{s}$, was einer Schwebungsfrequenz von 5 kHz entspricht.

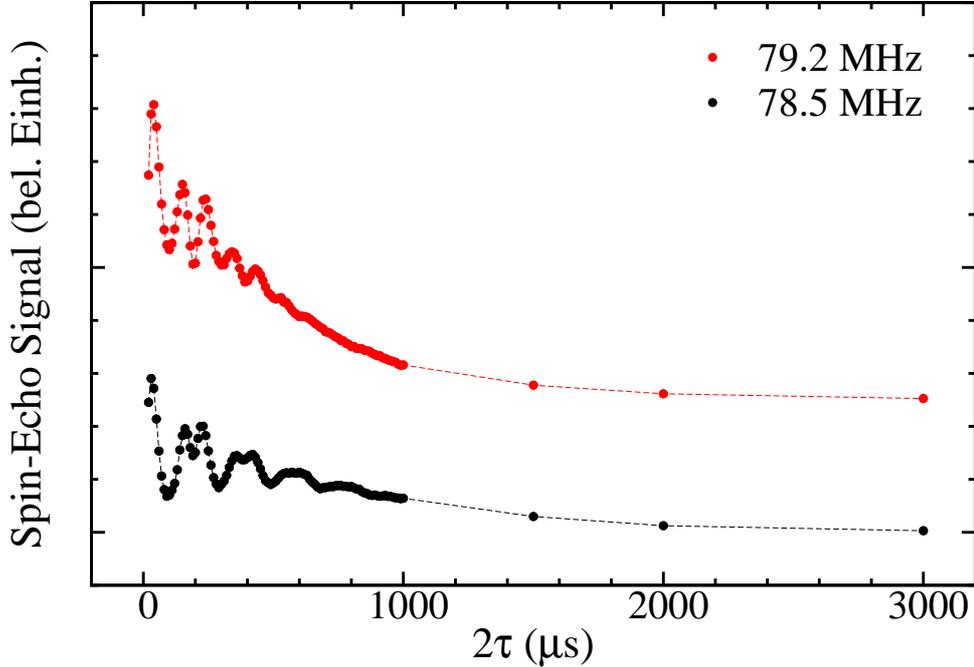


Abbildung 4.13: Frequenzabhängige transversale Relaxationszeitmessung der ^{51}V Ionen bei 7 T für $B_0 \parallel c$ bei 78,5 MHz und 79,2 MHz bei einer festgehaltenen Temperatur von ≈ 13 K und einer Eingangsradiofrequenzleistung von 15 W. Der Zeitabstand der beiden Pulse der Spin-Echo Sequenz vergrößerte sich von $\tau = 10 \mu\text{s}$ bis $500 \mu\text{s}$ pro Messpunkt jeweils um $5 \mu\text{s}$. Über $500 \mu\text{s}$ gab es zusätzlich noch drei Messpunkte bei $750 \mu\text{s}$, $1000 \mu\text{s}$ und $1500 \mu\text{s}$. Die Messungen wurden vertikal verschoben.

Da bei der Messung der Spin-Spin Relaxation für $T < T_N$ für die beiden Orientierungen ($B_0 \parallel c$ und $B_0 \perp c$) mehrere Periodendurchläufe gemessen werden können, ist die Spin-Spin Relaxationszeit (T_2) ein Vielfaches größer als T_2 oberhalb der Ordnungstemperatur, bei der dies nicht möglich war⁶.

Da das V^{5+} -Ion quasi-tetraedrisch von vier Sauerstoffionen umgeben ist und der Ort des Vanadiumions durch eine dreizählige Symmetrieachse beschrieben werden kann, ist davon auszugehen, dass der elektrische Feldgradient V_{zz} am Vanadiumkern axial und sehr klein ist, was sich in den Abbildungen 4.12 bis 4.13 für $B_0 \perp c$ und $B_0 \parallel c$ an den langen Periodendauern zeigt (vgl. Gleichung B.38).

⁶Bei Annahme, dass sich der Feldgradient beim Phasenübergang nicht erheblich ändert.

Eine quantitative Analyse der Spin-Echo Signale und damit der Periodendauern wird mit Hilfe der Gleichung B.37

$$A(\tau) = C \cdot \exp(-\tau/T_2) \cdot \left[1 + \sum_{i=1}^6 A_i \cos(2ia\tau + \delta_i) \right] \quad (\text{B.37})$$

durchgeführt. Die Anpassung des ^{51}V Spin-Echo Signals mit Hilfe dieser Gleichung ist für $B_0 \perp c$ bei 77,27 MHz und 13,3 K und für $B_0 \parallel c$ bei 79,2 MHz und 13,0 K und 13,0 K in Abbildung 4.14 dargestellt. Für $B_0 \perp c$ funktioniert die An-

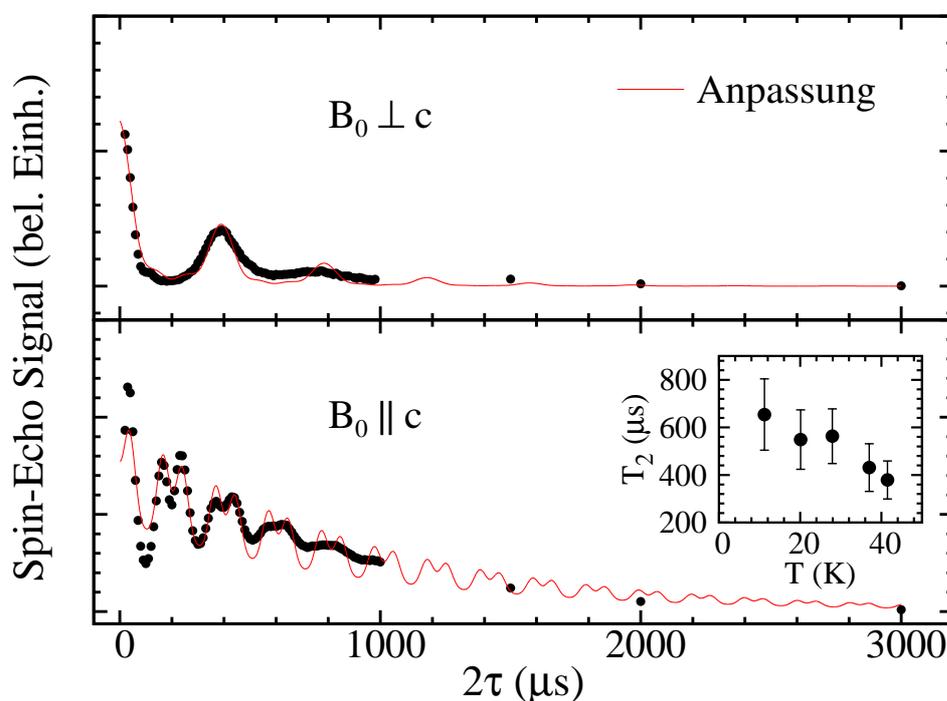


Abbildung 4.14: Anpassung der Spin-Echo Modulation mit Gleichung B.37 für $B_0 \perp c$ bei 77,27 MHz, 13,3 K und für $B_0 \parallel c$ bei 79,2 MHz, 13,0 K. Im Bild-einsatz ist die dabei erhaltene transversale Relaxationszeit gegen die Temperatur aufgetragen.

passung sowohl für die Bestimmung der Quadrupolfrequenz ($a/2\pi$) als auch der Intensität sehr gut. Durch Anpassung des Spin-Echo Signals für $B_0 \parallel c$ konnte zuverlässig die Quadrupolfrequenz bestimmt werden, allerdings treten kleinere Ungenauigkeiten in der Intensitätsanpassung auf, die sich im Fehler der Spin-Spin Relaxationszeit widerspiegelt, jedoch nicht die Bestimmung der Quadrupolfrequenz beeinflusste.

Die Anpassung der experimentellen Spin-Echo Messungen bei 13 K und 29 K

liefert für die Quadrupolfrequenz: $a_{\parallel}/2\pi = (2,47 \pm 0,07)$ kHz für $B_0 \parallel c$ und $a_{\perp}/2\pi = (1,19 \pm 0,05)$ kHz für $B_0 \perp c$. Das Verhältnis der beiden Quadrupolfrequenzen ist $a_{\parallel}/a_{\perp} = 2,08 \pm 0,14$, das durch die axiale Symmetrie des elektrischen Feldgradienten bestimmt wird, deren Winkelabhängigkeit $V_{zz} \propto 3 \cos^2 \theta - 1$ beträgt. Mit Hilfe der Quadrupolfrequenz ($a/2\pi$) ist es möglich, den elektrischen Feldgradient $|V_{zz}|$ am Vanadiumion durch (Gleichung B.39)

$$|V_{zz}| = \frac{ah4I(2I - 1)}{6\pi eQ} \quad (\text{B.38})$$

zu berechnen. Mit dem Fitergebnis $a_{\parallel}/2\pi = (2,47 \pm 0,07)$ ergibt sich $|V_{zz}|$ demnach zu

$$|V_{zz}| = (5,6 \pm 0,1) \cdot 10^{19} \frac{\text{V}}{\text{m}^2}, \quad (4.7)$$

wobei das Quadrupolmoment des ^{51}V Kerns $Q = -5,15 \cdot 10^{-30} \text{ m}^2$ (vgl. Tabelle A.1) verwendet wurde. Im Bildeinsatz von Abbildung 4.14 ist das temperaturabhängige Verhalten der Spin-Spin Relaxationszeit T_2 gezeigt. Das ^{51}V Spin-Echo relaxiert mit $T_2 = (654 \pm 150) \mu\text{s}$ bei 13 K und $T_2 = (379 \pm 80) \mu\text{s}$ bei 41,5 K schnell in die thermische Gleichgewichtslage. Es ist zu erkennen, dass die Spin-Spin Relaxationszeit mit abnehmender Temperatur ansteigt, was einem sinnvollen Verhalten entspricht. In der Nähe des Phasenübergangs ist die T_2 -Zeit vergleichbar mit der Periodendauer der Oszillation, weswegen es in der paramagnetischen Phase nicht möglich war, die Spin-Spin Relaxationszeiten und die Quadrupolfrequenzen bestimmen zu können.

4.3.1 Bestimmung der Linienbreite

Der Hamiltonoperator des ^{51}V Kerns setzt sich zusammen aus der Zeeman- und der Quadrupolwechselwirkung ($\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_Q$). Falls die Zeemanwechselwirkung viel stärker als die Quadrupolwechselwirkung ist ($\mathcal{H}_Z \gg \mathcal{H}_Q$), dann lässt sich der Hamiltonoperator in erster Ordnung, bei der die Nebendiagonalelemente vernachlässigt werden (vgl. Gleichung B.32), durch⁷

$$\mathcal{H} = \hbar^{51}\gamma B_0 I^z + \hbar a \left((I^z)^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right) \quad (4.8)$$

darstellen, wobei $a/2\pi$ die Quadrupolfrequenz ist, die in Kapitel 4.3 bestimmt und durch Gleichung B.38 definiert wurde. Da $^{51}\gamma B_0 \gg a$ ist, ist die Annahme

⁷Die ebenfalls anwesende Hyperfeinwechselwirkung (Gleichung 4.18) ist wie die Zeemanwechselwirkung proportional zu I^z und verursacht dadurch keine Linienverbreiterung.

großer Magnetfelder erfüllt. Die Energieniveaus dieses Systems sind bis zur erster Ordnung Störungstheorie durch Gleichungen B.34 bis B.35

$$E_m = \hbar^{51}\gamma B_0 m + \hbar a m^2 + \text{const} \quad (4.9)$$

gegeben. Demnach besitzen zwei benachbarte Energieniveaus $E_m - E_{m-1}$ eine Energieaufspaltung von

$$E_m - E_{m-1} = \hbar^{51}\gamma B_0 + \hbar a(2m - 1). \quad (4.10)$$

Daraus ergibt sich, dass um die zentrale Übergangsfrequenz $((E_{1/2} - E_{-1/2})/\hbar)$ jeweils drei Satellitenlinien bei höherer und niedrigerer Frequenz im Abstand von $n \cdot 2a$, $n = \{-3, -2, -1, 1, 2, 3\}$ befinden (siehe in Abbildung 4.15 oben rechts), wobei die beiden äußersten Übergangsfrequenzen einen Frequenzabstand von insgesamt $12a$ besitzen. Die Intensitäten der einzelnen Resonanzlinien ist proportional zum Quadrat der Übergangsmatrix $|\langle m-1 | I^- | m \rangle|^2$ und errechnet sich zu

$$|\langle m-1 | I^- | m \rangle|^2 = \hbar^2 (I(I+1) - m(m-1)). \quad (4.11)$$

Damit ergeben sich die Übergangsintensitätenverhältnisse der ^{51}V Zeemanniveaus, die einen Kernspin $I = 7/2$ besitzen, zu (Abbildung 4.15):

$$7 : 12 : 15 : 16 : 15 : 12 : 7. \quad (4.12)$$

Im weiteren Verlauf der Arbeit werden die frequenzabhängigen NMR Spektren immer durch die Fouriertransformation des halben ^{51}V Spin-Echo Signals erhalten. Obwohl die Quadrupolaufspaltung nicht aufgelöst werden kann, ist die Quadrupolwechselwirkung wichtig, um die Linienbreite der ^{51}V Resonanzkurve quantitativ untersuchen zu können. Für die Anpassung der Spektren wurden sieben Lorentzlinien verwendet, deren Intensitäten mit dem oben berechneten Intensitätsverhältnis (Gleichung 4.12) übereinstimmt und deren Linienpositionen einen Frequenzabstand von jeweils $2a_{\parallel,\perp}/2\pi = a_{\parallel,\perp}/\pi$ (Kapitel 4.3) besitzen. Da nach Gleichung 4.10 der Zentralübergang unabhängig von a ist er in erster Ordnung keiner Verbreiterung unterworfen, die durch die inhomogene Umgebung der Quadrupolmomente verursacht wird. Die Satellitenlinien sind jedoch dieser inhomogenen Verbreiterung unterworfen, die bei der Anpassung berücksichtigt wurde, indem die Linienbreite mit einem konstanten Verbreiterungsfaktor F multipliziert wird, wobei alle Satellitenlinien durch Gleichung 4.10 den gleichen F -Wert besitzen. Aus den Anpassungen wurde ein Verbreiterungsfaktor $F = 2,0$ erhalten, der für alle

Resonanzspektren gültig war.

In Abbildung 4.15 ist das NMR Spektrum bei 293,8 K und 7 T gezeigt, bei der das Magnetfeld senkrecht zur hexagonalen Ebene stand und die Messfrequenz 79,062 MHz betrug. Mit Hilfe der Anpassung konnte die Linienbreite

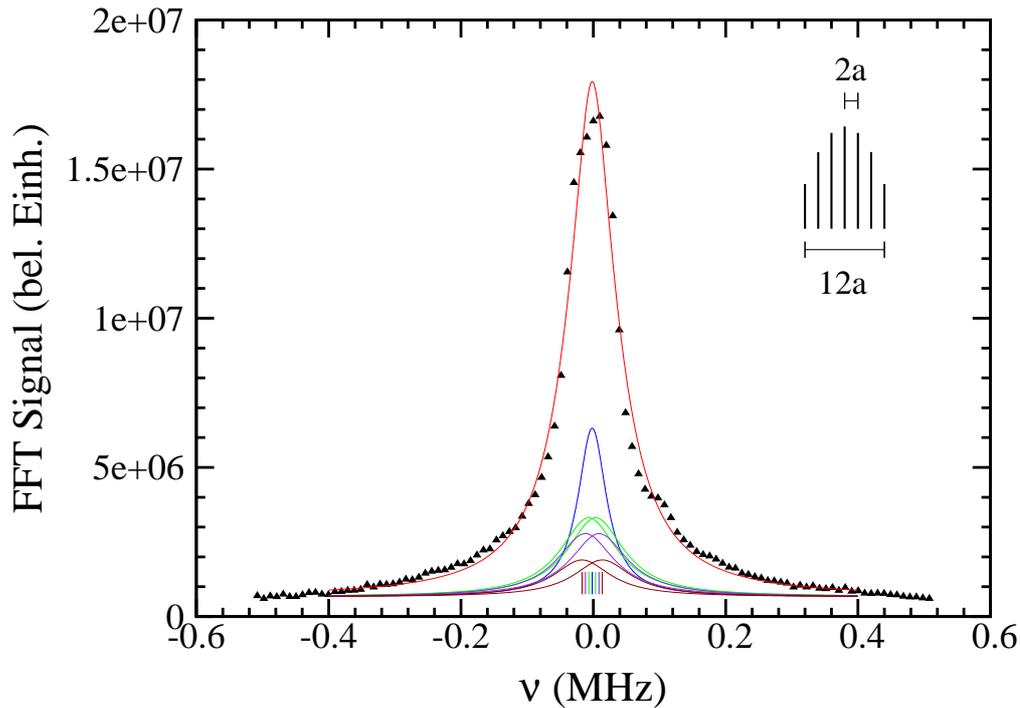


Abbildung 4.15: ^{51}V NMR Spektrum bei 293,8 K für $B_0 \parallel c$, wobei die Messfrequenz 79,062 MHz und das Magnetfeld 7 T betrug. Das Spektrum wurde mit sieben Lorentzkurven angepasst, die durch die Quadrupolaufspaltung hervorgerufen werden. Die Superposition dieser sieben Lorentzlinien wird durch die rote Linie und die einzelnen Lorentzlinien sowie deren jeweilige Frequenzpositionen werden unterhalb des Signals dargestellt. Rechts oben sind die Positionen der einzelnen Resonanzlinien und deren relative Intensitäten gezeigt.

(FWHM) des Zentralübergangs auf 52 kHz bei 293,8 K bestimmt werden. Die einzelnen Lorentzlinien sowie deren Positionen mit einem Frequenzabstand $a_{\perp}/\pi = 4,94$ kHz sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Die Superposition der sieben Lorentzlinien, die der beste Fit an das ^{51}V FFT Signal ist, ist ebenso gezeigt.

In Abbildung 4.16 wird das ^{51}V Spektrum gezeigt, bei der das Magnetfeld innerhalb der hexagonalen Ebene lag und bei 79,16 MHz und 294 K gemessen wurde. Wie für $B_0 \parallel c$ konnte die Quadrupolaufspaltung der Resonanzlinie

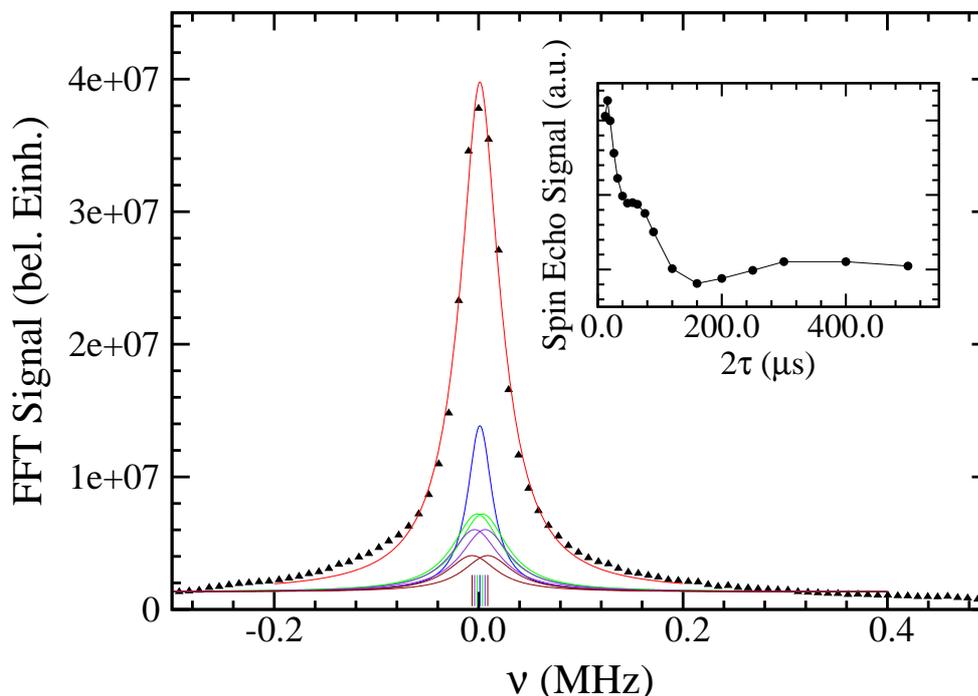


Abbildung 4.16: NMR Spektrum bei 294 K und 7 T für $B_0 \perp c$. Das Spin-Echo Signal wurde bei 79,16 MHz aufgenommen. Die rote Kurve zeigt die Anpassung des erhaltenen Spektrums, das durch sieben Lorentzkurven angepasst wurde. Die einzelnen Lorentzkurven und ebenso deren Linienpositionen sind unterhalb des Signals dargestellt. Bildeinsatz: Transversales Relaxationsverhalten des ^{51}V Kerns für $B_0 \perp c$ bei 294 K, 7 T und 79,17 MHz.

nicht aufgelöst werden. Um die Linienbreite quantitativ untersuchen zu können, wurden alle sieben Lorentzkurven berücksichtigt, wobei der Frequenzabstand $a_{\perp}/\pi = 2,38$ kHz betrug. Aus der Anpassung konnte die Linienbreite des Zentralübergangs auf 29 kHz bei Raumtemperatur bestimmt werden.

Abbildung 4.17 stellt das frequenzabhängige NMR Signal bei 1,6 T für $B_0 \parallel c$ bei 293 K und 18,015 MHz und für $B_0 \perp c$ bei 292 K und 18,067 MHz dar. Wie bei 7 T ist es auch bei 1,6 T nicht möglich, die Quadrupolaufspaltung aufzulösen. Durch Vergleich der 1,6 T Messungen mit den 7 T Messungen fällt auf, dass das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei 1,6 T, bedingt durch den Boltzmann-Faktor $\sim \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)$, viel schlechter ist. Die sieben Lorentzkurven, die für die Anpassung verwendet wurden, waren in der Lage die Spektren gut zu beschreiben. Allerdings sind die Linienbreiten, aufgrund des schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses, mit größeren Fehlern als bei 7 T behaf-

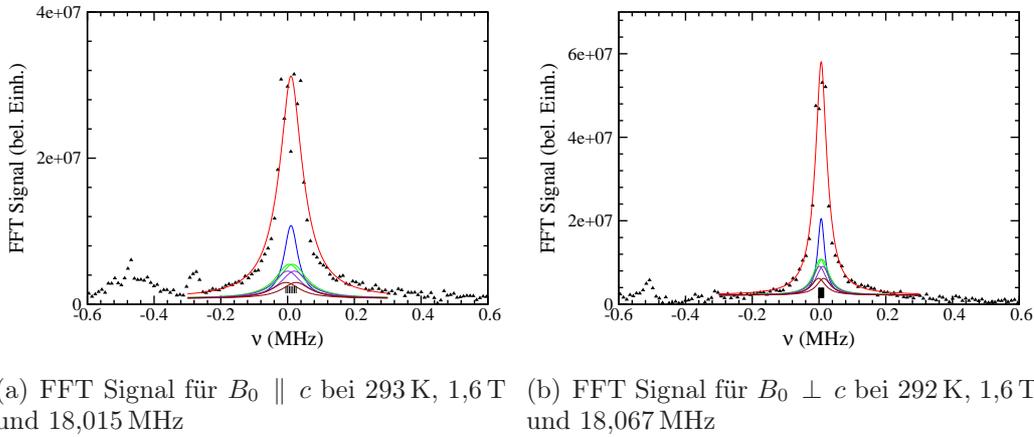


Abbildung 4.17: Verlauf des frequenzabhängigen Spin-Echo Signals. Die rote Kurve zeigt die Anpassung mit Hilfe von sieben Lorentzkurven an diesen Verlauf. Die einzelnen Lorentzkurven und deren Linienpositionen sind unterhalb des Signals dargestellt.

tet. Da selbst der Fehler der Linienbreite bei 7 T in der Nähe des Phasenübergangs sehr groß wurde (Abbildung 4.18), war eine zuverlässige Bestimmung der Linienbreite bei 1,6 T, zumindest in der Nähe des Phasenübergangs, nicht mehr gegeben. Allerdings konnte bei Raumtemperatur die Linienbreite des Zentralübergangs für $B_0 \parallel c$ zu 51 kHz und für $B_0 \perp c$ zu 25 kHz bestimmt werden und entsprechen nahezu den Werten, die für 7 T erhalten wurden.

Der Verlauf der temperaturabhängigen Linienbreite in der paramagnetischen Phase ist für $B_0 \parallel c$ und $B_0 \perp c$ in Abbildung 4.18 gezeigt. Die Linien-

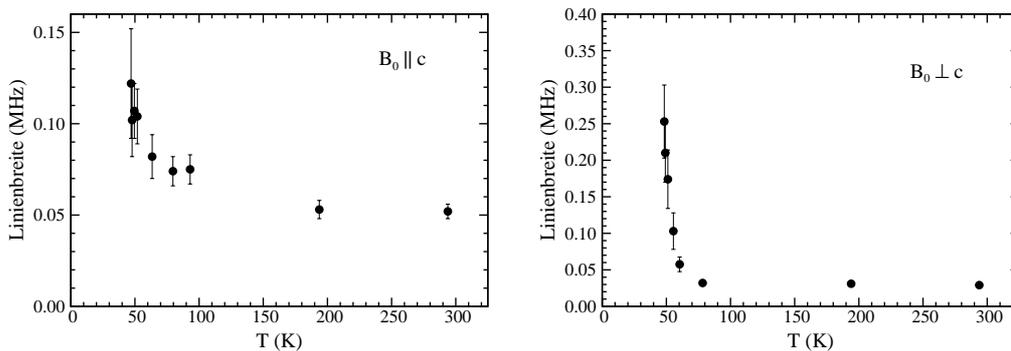


Abbildung 4.18: Verlauf der temperaturabhängigen Linienbreite in der paramagnetischen Phase bei 7 T für $B_0 \parallel c$ und $B_0 \perp c$.

breiten wurden aus den Messungen, die im 7T-Magneten erhalten wurden, bestimmt. Sie bleibt über einen weiten Temperaturbereich von etwa 80 K bis 300 K beinahe konstant und beginnt in der Nähe des Phasenübergangs zu divergieren. Da bei homogen verbreiterten lorentzförmigen Resonanzlinien die Hälfte der Linienbreite (HWHM⁸) der Inversen transversalen Relaxationszeit T_2

$$\frac{\Delta\omega}{2} = \frac{1}{T_2} \quad (4.13)$$

entspricht, kann auf diesem Wege T_2 bestimmt und außerdem überprüft werden, ob der Zentralübergang einer inhomogenen Verbreiterung unterworfen ist. Die Linienbreite für $B_0 \parallel c$ bei 7 T und 293,8 K wurde zu $\Delta\omega = 52$ kHz bestimmt, damit ergibt sich die transversale Relaxationszeit T_2 zu

$$\begin{aligned} T_2 &= \frac{2}{\Delta\omega} = \frac{2}{5.2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}} \\ &= 38 \mu\text{s}. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Vergleicht man die Relaxationszeitmessungen für $B_0 \parallel c$ bei 294 K in Abbildung 4.11, erkennt man, dass die transversale Relaxationszeit ($T_2 = 38 \mu\text{s}$), die mit Hilfe der Linienbreite ermittelt wurde, einen vernünftigen Wert darstellt, um das Abklingen des ⁵¹V Spin-Echo Signals zu beschreiben. Die Linienbreite für $B_0 \perp c$ bei 7 T und Raumtemperatur konnte zu 29 kHz bestimmt werden, was einer transversalen Relaxationszeit von $T_2 = 69 \mu\text{s}$ entspricht. Durch Betrachten des transversalen Relaxationsverhaltes des ⁵¹V Kerns für $B_0 \perp c$ bei 294 K und 7 T (Bildeinsatz von Abbildung 4.16) ist eine transversale Relaxationszeit von etwa 69 μs geeignet, um den gezeigten Verlauf zu beschreiben. Demnach lässt sich für die Resonanzlinien des Zentralübergangs folgern, dass sie lediglich homogen verbreitert sind.

4.4 Messung der longitudinalen Relaxationszeit T_1

4.4.1 Bestimmung der Néel-Temperatur T_N

Für die im späteren Verlauf der Arbeit erfolgende Analyse des BKT Verhaltens ist es notwendig, die Temperatur des Phasenübergangs (T_N) möglichst genau zu bestimmen. Um dieses zu erreichen, werden im Folgenden die NMR

⁸Half width at half maximum.

Spektren um T_N diskutiert.

In Abbildung 4.19 ist das ^{51}V NMR Spektrum für $B_0 \parallel c$ für unterschiedlich eingestellte Temperaturen, die sich alle in der Nähe des Phasenübergangs befinden, gezeigt. Die Linienform und die Amplitude der Linie bleibt bis 47,0 K

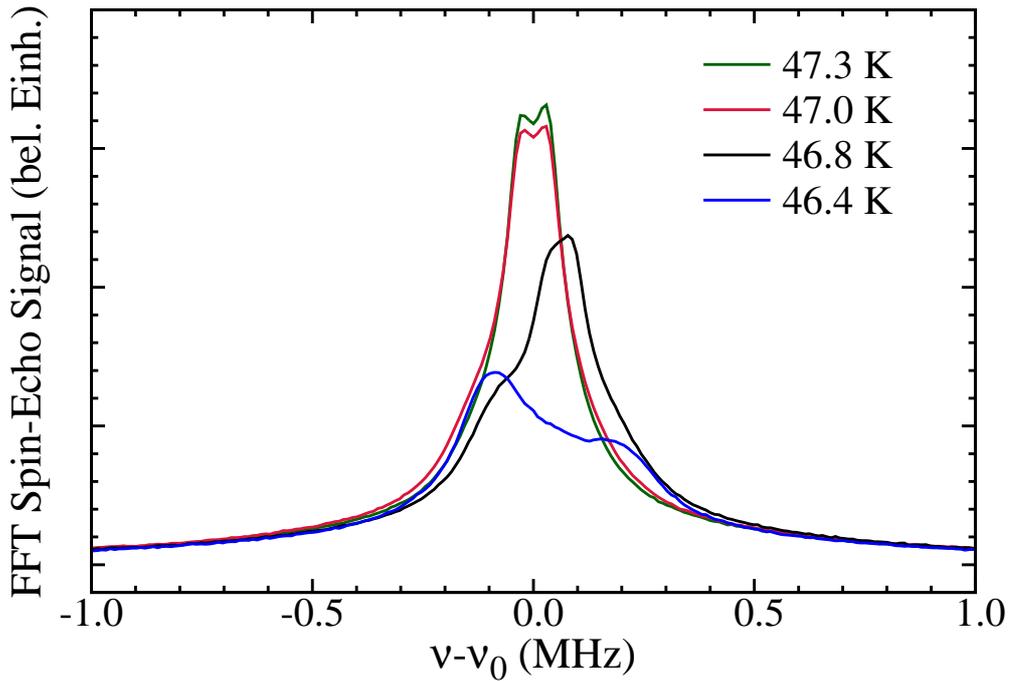


Abbildung 4.19: Temperaturabhängige Änderung des ^{51}V NMR Spektrums für $B_0 \parallel c$ in der Nähe des Phasenübergangs. Der kleine Signaleinbruch oberhalb von T_N im Zentrum des Spektrums ist ein Artefakt der Fouriertransformation.

weitgehend konstant. Unterhalb von 47,0 K kommt es zu einer Aufspaltung des Signals in zwei etwa 0,15 MHz bis 0,30 MHz entfernte Resonanzen. Dieses Aufspalten des Signals in die Doppelpeakstruktur wird als Einsetzen des Phasenübergangs von der paramagnetischen Phase in die antiferromagnetischen Phase interpretiert (siehe auch Abbildung 4.21). Aufgrund dieser Aufspaltung und weil T_N nahezu magnetfeldunabhängig ist (Bildeinsatz von Abbildung 2.2), wird die Temperatur des Phasenübergangs für $B_0 \parallel c$ bei 1,6 T und 7 T auf

$$T_N = (46,9 \pm 0,1) \text{ K} \quad (4.15)$$

festgelgt.

Für $B_0 \perp c$ zeigte sich, dass unterhalb der Spin-Flop Phase⁹ die Übergangstemperatur am Phasenübergang unabhängig vom Magnetfeld ist (Abbildung 2.2). Aus diesem Grund wird die Übergangstemperatur für $B_0 \perp c$ bei 1,6 T wie im parallelen Fall zu

$$T_N = (46,9 \pm 0,1) \text{ K} \quad (4.16)$$

bestimmt.

Für $B_0 \perp c$ bei 7 T spaltet das ^{51}V Resonanzsignal unterhalb der Phasenübergangstemperatur ebenfalls auf (Abbildung 4.9). Die sich ergebene Aufspaltung ist jedoch viel größer als die Aufspaltung für $B_0 \parallel c$ bei 7 T (Abbildung 4.21), da in der Spin-Flop Phase die Magnetostriktion und damit die Gitterverzerrung stärker ist (vgl. Kapitel 4.2). Die Verschiebung der Resonanzposition beim Übergang von der paramagnetischen Phase in die Spin-Flop Phase ist so groß, dass die Resonanzlinie in der Spin-Flop Phase nicht mehr im Anregungsspektrum der Hochfrequenzpulse liegt und damit nicht gemessen werden kann, ohne die Messfrequenz zu ändern. Es wird also erwartet, dass beim Phasenübergang das Spin-Echo Signal verschwindet, was als Kriterium für die Bestimmung des Phasenübergangs für $B_0 \perp c$ oberhalb von 2 T verwendet wird. In Abbildung 4.20 ist die Änderung des ^{51}V NMR Spektrums für $B_0 \perp c$ bei 7 T für unterschiedliche Temperaturen, die sich in der Nähe des Phasenübergangs befinden, gezeigt. Die Linienform und deren Amplitude bleiben bis 48,6 K nahezu konstant. Bei etwa 48,3 K bis 48,36 K ist die Amplitude der Resonanzlinie deutlich reduziert und verringert sich weiter bis auf 48,2 K. Unterhalb von 48,2 K ist die Resonanzlinie verschwunden. Aus diesem Grund ist die Temperatur des Phasenübergangs an der Stelle, an der das Resonanzsignal verschwindet, definiert und für $B_0 \perp c$ und 7 T auf

$$T_N = (48,1 \pm 0,1) \text{ K} \quad (4.17)$$

festgelegt.

Es soll hier angemerkt sein, dass ebenfalls in [Kna07b] die Phasenübergangstemperatur T_N für $B_0 \parallel c$ und in [Kna07a] T_N für $B_0 \perp c$ mit Hilfe thermischer Ausdehnungsmessungen, der Magnetostriktion und Messungen der spezifischen Wärme bestimmt wurde (vgl. Kapitel 2.3.2). Für Magnetfelder, die senkrecht zur hexagonalen Nickelebene standen, wurde T_N zu $(47,5 \pm 0,1) \text{ K}$ bei 1,6 T und $(47,6 \pm 0,1) \text{ K}$ bei 7 T ermittelt. Lag das Magnetfeld innerhalb der hexagonalen Nickelebene war $T_N = (47,4 \pm 0,1) \text{ K}$ für $B \lesssim 2 \text{ T}$ und $T_N = (48,9 \pm 0,1) \text{ K}$ bei 7 T.

⁹Für $B_0 \lesssim 2 \text{ T}$

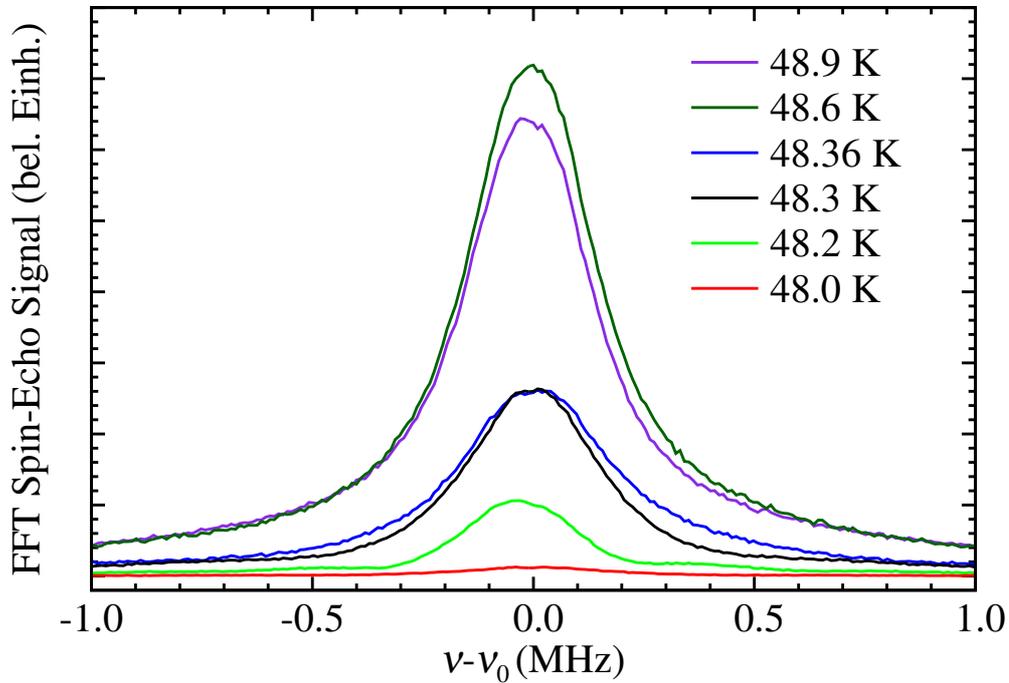


Abbildung 4.20: Änderung des ^{51}V NMR Spekttrums für $B_0 \perp c$ in der Nähe des Phasenübergangs. Da die Messungen an zwei verschiedenen Messtagen aufgenommen wurde und sich damit die Anpassung des Probenstabschwingkreises änderte, wurde das Signalspektrum von 48,36 K und 48,3 K aufeinander skaliert.

Die Phasenübergangstemperaturen, die von [Kna07b, Kna07a] ermittelt wurden, liegen damit etwa 0,5 – 0,6 K oberhalb der Phasenübergangstemperatur, die durch die NMR Messungen erhalten wurden. Um Fehler bei der Temperaturbestimmung an den NMR Messungen auszuschließen, wurde der für die 7 T Messungen verwendete Cernox Temperatursensor durch einen zweiten kalibrierten Cernox Temperatursensor für die 1,6 T Messungen ausgetauscht. Dadurch hätte ein eventuell fehlerhaft kalibrierter Temperatursensor ausgeschlossen werden können. Dennoch ergab sich in den Messungen keine Änderung der Phasenübergangstemperatur, so dass der Temperaturunterschied nicht durch die verwendeten Sensoren verursacht sein kann.

Die Proben wurden etwa eine bis zwei Stunde(n) vor der eigentlichen Messung auf der eingestellten Temperatur gehalten, damit die Probe gut durchthermalisieren konnte. Mit Hilfe des Oxford Temperaturkontrollers ITC wurde die Temperatur vor und während der Messung an der Probe stabil gehalten. Für die Dauer eines Messdurchganges, welches gewöhnlich etwa 30 bis

60 Minuten dauerte, variierte die Temperatur am Cernoxsensor weniger als $\pm 0,03\text{ K}$.

Ein wesentlicher Unterschied zu den Messungen der thermischen Ausdehnung und der Magnetostraktion war, dass in den NMR Messungen jeder aufeinanderfolgende Messpunkt mit sinkender Temperaturen gemessen wurde, während die Messungen der thermischen Ausdehnung bei ansteigender Temperatur durchgeführt wurde. Außerdem wird für die Bestimmung der Phasenübergangstemperatur in den thermischen Ausdehnungsmessungen und der Magnetostraktion die makroskopische Änderung der Probenform als Kriterium genutzt, während in den NMR Messungen die Ausrichtung der magnetischen Momente, die durch den Phasenübergang verursacht werden, direkt beobachtet werden und damit im letzteren Fall eine genauere Bestimmung von T_N möglich erscheint. Andererseits lässt die Bestimmung von T_N durch die spezifische Wärme einen relativ großen Fehlerbereich zu, so dass dieser nicht im Widerspruch zu den hier gefundenen Ordnungstemperaturen steht.

4.4.2 Linienverschiebung und Bestimmung der Hyperfeinkopplungskonstante

In Abbildung 4.21 ist die temperaturabhängige NMR Resonanzlinienposition des ^{51}V Ions von etwa 4 K bis Raumtemperatur für $B_0 \parallel c$ und $B_0 \perp c$ bei 7 T gezeigt. In den beiden Abbildungen 4.21(a),(b) bleibt die Resonanz-

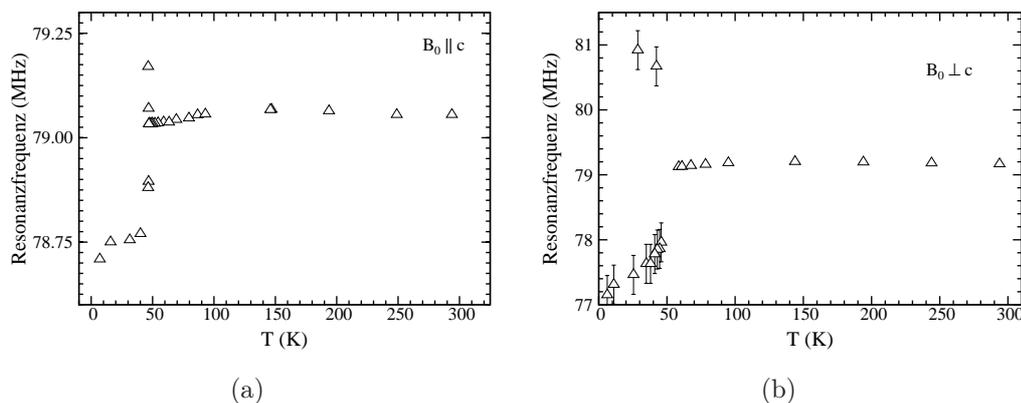


Abbildung 4.21: Temperaturabhängige Verschiebung der ^{51}V NMR Resonanzlinie von 4 K bis Raumtemperatur für (a) $B_0 \parallel c$ und (b) $B_0 \perp c$, die bei 7 T gemessen wurde.

linienposition für $B_0 \parallel c$ und $B_0 \perp c$ im paramagnetischen Temperaturbereich weitgehend konstant. Unterhalb der Ordnungstemperatur spaltet die

Resonanzlinie in zwei Linien auf, wobei sich die Linie für $B_0 \parallel c$ um etwa $\pm 0,2$ MHz bis $\pm 0,3$ MHz¹⁰ und für $B_0 \perp c$ um etwa $\pm 1,5$ MHz bis $\pm 2,0$ MHz verschiebt. Da das in der Ebene liegende Magnetfeld durch die Spin-Flop Phase eine größere Verzerrung des Gitters bewirkt, ist die Linienaufspaltung für $B_0 \perp c$ um etwa eine Größenordnung stärker als für $B_0 \parallel c$.

In Kapitel B.3 wurde gezeigt, dass die paramagnetische Verschiebung der Resonanzfrequenz linear mit der paramagnetischen Suszeptibilität durch

$$K(T) = \frac{\nu(T) - \nu_0}{\nu_0} = \alpha \cdot \chi_P(T) + \beta \quad (\text{B.40})$$

zusammenhängt.

Diese lineare Beziehung zeigt sich in der Abbildung 4.22(a) (für $B_0 \perp c$) und Abbildung 4.23(a) (für $B_0 \parallel c$), bei der jeweils die temperaturabhängige Verschiebung der paramagnetischen ^{51}V NMR Resonanzlinie $\nu(T)$ und der temperaturabhängige Verlauf der molaren paramagnetischen Suszeptibilität $\chi_{P, \text{mol}}(T)$ in einem Graphen dargestellt ist. Sowohl $\nu(T)$ als auch $\chi_{P, \text{mol}}(T)$

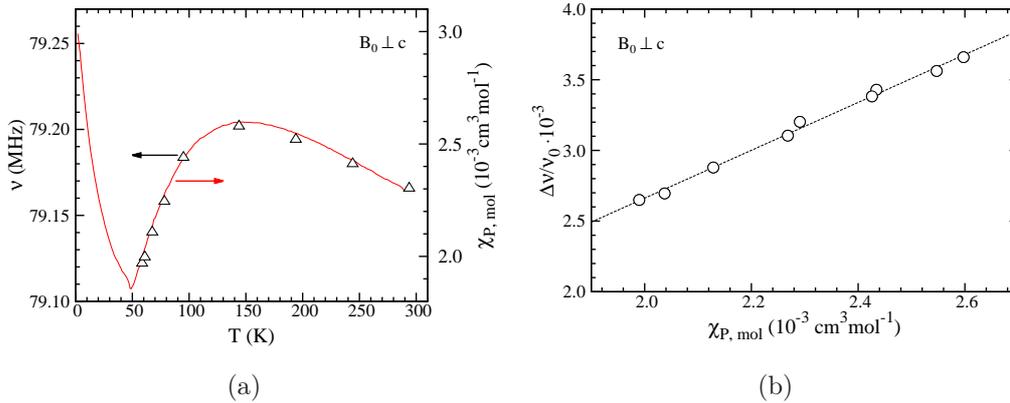


Abbildung 4.22: (a) Temperaturabhängige Verschiebung der paramagnetischen Resonanzlinie ν des ^{51}V Kerns und Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität für $B_0 \perp c$. (b) Die paramagnetische Verschiebung ($\Delta\nu/\nu_0$) wurde gegen die paramagnetische Suszeptibilität mit der Temperatur als impliziten Parameter für $B_0 \perp c$ aufgetragen und mit einem linearen Fit angepasst.

besitzen darin gleiches temperaturabhängiges Verhalten.

In Abbildung 4.22(b) (für $B_0 \perp c$) und Abbildung 4.23(b) (für $B_0 \parallel c$) sind jeweils die paramagnetische Verschiebung der Resonanzfrequenz ($\Delta\nu/\nu_0$) gegen die molare paramagnetische Suszeptibilität $\chi_{P, \text{mol}}(T)$ mit der Temperatur

¹⁰Die Endfrequenz der Linienverschiebung zu größeren Frequenzen wurde für $B_0 \parallel c$ nicht gemessen.

als impliziten Parameter dargestellt, um die Linearität der Frequenzverschiebung $\Delta\nu/\nu_0$ mit $\chi_{\text{P,mol}}(T)$ zu verdeutlichen und um die Parameter α und β aus Gleichung B.40 bestimmen zu können. Für beide Orientierungen zeigt

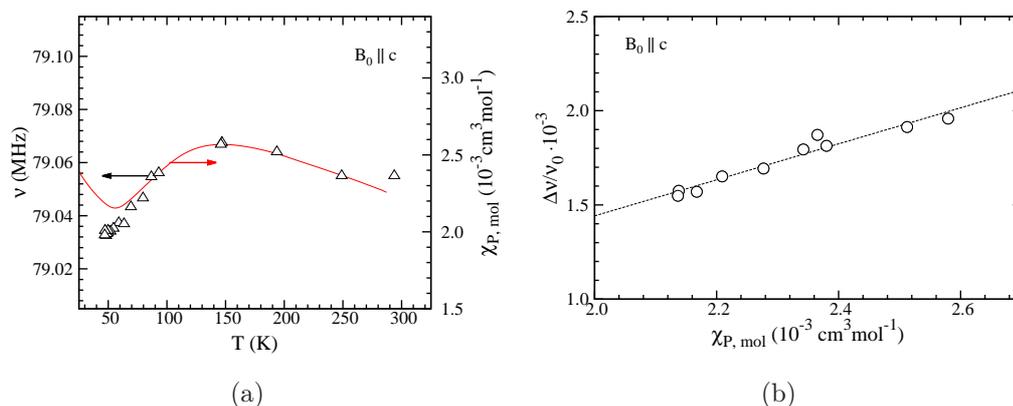


Abbildung 4.23: (a) Verlauf der paramagnetischen temperaturabhängigen ^{51}V Resonanzlinie und temperaturabhängiger Verlauf der paramagnetischen Suszeptibilität für $B_0 \parallel c$. (b) Auftragung der paramagnetische Verschiebung ($\Delta\nu/\nu_0$) über der paramagnetischen Suszeptibilität mit der Temperatur als impliziten Parameter mit linearer Anpassung. Das Magnetfeld stand senkrecht zur hexagonalen Ebene ($B_0 \parallel c$).

die Auftragung ein linear ansteigendes Verhalten. Die Steigungen α sind $\alpha_{\perp} = (1,69 \pm 0,04) \text{ mol/cm}^3$ ($B_0 \perp c$) und $\alpha_{\parallel} = (0,96 \pm 0,08) \text{ mol/cm}^3$ ($B_0 \parallel c$). Für die temperaturunabhängige, chemische Verschiebung β erhält man durch die Anpassung die Werte $\beta_{\perp} = -(724 \pm 103) \text{ ppm}$ und $\beta_{\parallel} = -(469 \pm 184) \text{ ppm}$.

Da man sich in dieser Untersuchung in der paramagnetischen Phase befindet, besitzen die Nickelelektronenspins und die Vanadiumkernspins nur parallel zum Magnetfeld in z -Richtung nicht verschwindende Werte. In der paramagnetischen Phase setzt sich der Hamiltonoperator \mathcal{H} des ^{51}V Kerns aus der Zeemanwechselwirkung und der Hyperfeinwechselwirkung zusammen¹¹, wobei die Hyperfeinwechselwirkung aus der Wechselwirkung des ^{51}V Kerns mit den Nickelelektronenspins der hexagonalen Ebene besteht:

$$\mathcal{H} = \hbar \ ^{51}\gamma B_0 I^z + \hbar \ ^{51}\gamma \sum_i A_{zz}(i) \langle S^z \rangle I^z. \quad (4.18)$$

¹¹Bei Nichtberücksichtigung der nur sehr schwachen Quadrupolwechselwirkung (Kapitel 4.3)

Der Index i läuft über alle Nickelionen, die mit dem Vanadiumkern gekoppelt sind. Zwischen der Summe der Hyperfeinkopplungskonstanten ($\sum_i A_{zz}(i)$) und dem Proportionalitätsfaktor α besteht folgender Zusammenhang

$$\sum_i A_{zz}(i) = N_A g \mu_B \alpha. \quad (4.19)$$

Damit können aus der Gleichung 4.19 die effektiven Hyperfeinkopplungskonstanten zu $A_{zz}^\perp = \sum_i A_{zz}^\perp(i) = (2,11 \pm 0,05) \text{ T}$ für $B_0 \perp c$ und $A_{zz}^\parallel = \sum_i A_{zz}^\parallel(i) = (1,19 \pm 0,10) \text{ T}$ für $B_0 \parallel c$ bestimmt werden. A_{zz} setzt sich zusammen aus dem Beitrag der dipolaren Hyperfeinkopplung A_{zz}^{dipolar} und dem Beitrag der transferierten Hyperfeinwechselwirkung A_{zz}^{trans} :

$$A_{zz} = A_{zz}^{\text{dipolar}} + A_{zz}^{\text{trans}}. \quad (4.20)$$

Die effektive dipolare Hyperfeinkopplungskonstante A_{zz}^{dipolar} wird durch Summation der dipolaren Hyperfeinkopplungskonstanten jedes einzelnen Nickelions mit dem Vanadiumkern berechnet:

$$A_{zz}^{\text{dipolar}} = \sum_i A_{zz}^{\text{dipolar}}(i), \quad (4.21)$$

wobei die dipolare Hyperfeinkopplungskonstante allgemein durch $A_{ij}^{\text{dipolar}}(i) = \frac{\mu_0 g \mu_B}{4\pi r^3} (\delta_{ij} - 3 \frac{r_i r_j}{r^2})$ gegeben ist. Mit Hilfe der g -Faktoren $g_\perp = 2,244$ ($B_0 \perp c$) und $g_\parallel = 2,222$ ($B_0 \parallel c$), die in Kapitel 4.1 durch die Elektronenspinresonanzmessungen erhalten werden konnten, und den Gitterparametern aus [Rog02] werden die dipolaren Beiträge zu $A_{zz}^{\text{dipolar},\perp} = 0,072 \text{ T}$ ($B_0 \perp c$) und $A_{zz}^{\text{dipolar},\parallel} = -0,142 \text{ T}$ ($B_0 \parallel c$) bestimmt. Die transferierten Hyperfeinkopplungskonstanten ($A_{zz}^{\text{trans}} = A_{zz} - A_{zz}^{\text{dipolar}}$) für $B_0 \perp c$ und $B_0 \parallel c$ sind damit: $A_{zz}^{\text{trans},\perp} = 2,04 \text{ T}$ und $A_{zz}^{\text{trans},\parallel} = 1,33 \text{ T}$. Daraus ergibt sich, dass die Hyperfeinwechselwirkung am ^{51}V Kern von den transferierten Beiträgen dominiert wird.

Durch die statische Suszeptibilität in der paramagnetischen Phase ($\chi_{\text{P,mol}} = g \mu_B N_A \langle S^z \rangle / B_0$) kann der Erwartungswert der z -Komponente des Nickelspins $\langle S^z \rangle$ ermittelt werden. Der Abbildung 3.1 entnimmt man, dass $\chi_{\text{P,mol}}$ in der paramagnetischen Phase etwa einen Wert von $\approx 2,3 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ besitzt. Damit lässt sich $\langle S^z \rangle$ zu

$$\begin{aligned} \langle S^z \rangle &\approx \frac{\chi_{\text{P,mol}} \cdot B_0}{g \mu_B N_A} = \frac{2,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot 7 \cdot 10^4 \text{ G}}{2,23 \cdot 9,274 \cdot 10^{-21} \text{ G} \cdot \text{cm}^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \\ &\approx 0,013 \end{aligned} \quad (4.22)$$

bestimmen, was bedeutet, dass sich im Mittel lediglich nur 1,3% des Nickelspins durch den Einfluss des äußeren Magnetfeldes zur z -Achse ausrichtet. Durch Vergleichen der zwei Terme in Gleichung 4.18 entnimmt man, dass der Term $h_{\text{P,eff}} = \sum_i A_{zz}(i) \langle S^z \rangle$ einem Magnetfeld entspricht, der durch die Hyperfeinfelder der Nickelspins am ^{51}V Ort erzeugt wird und für die Verschiebung der ^{51}V Resonanzlinie verantwortlich ist. Aus $\sum_i A_{zz}^\perp(i) = 2,11 \text{ T}$ für $B_0 \perp c$ und $\sum_i A_{zz}^\parallel(i) = 1,19 \text{ T}$ für $B_0 \parallel c$ erhält man daraus die effektiven Hyperfeinfelder $h_{\text{P,eff}}^\perp = (0,027 \pm 0,001) \text{ T}$ und $h_{\text{P,eff}}^\parallel = (0,015 \pm 0,001) \text{ T}$ am ^{51}V Ion.

$\sum_i A_{zz}^\perp(i)$ und $\sum_i A_{zz}^\parallel(i)$ können auf ein Koordinatensystem bezogen werden, bei dem c die hexagonale Symmetrieachse und a, b zwei orthogonale Richtungen in der NiO_6 Ebene angeben. Es gelten dann die Beziehungen:

$$\mathcal{H} = \hbar \ ^{51}\gamma \sum_{n,m=a,b,c} \sum_i A_{nm}(i) \langle s^n \rangle I^m \quad (4.23)$$

$$\sum_i A_{zz}^\parallel(i) = \sum_i A_{cc}(i) \quad (4.24)$$

$$\sum_i A_{zz}^\perp(i) = \sum_i \frac{1}{2} (A_{aa}(i) + A_{bb}(i)). \quad (4.25)$$

4.4.3 Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit T_1

Die longitudinale Relaxationszeit wurde am MSL300 Spektrometer bei 1,6 T und 7 T für $B_0 \parallel c$ und $B_0 \perp c$ gemessen. Für diese Messungen wurde der Zeitparameter t (vgl. Abbildung A.3) zwischen dem Sättigungskamm und der Spin-Echo Sequenz variiert, wobei der Zeitabstand zwischen den zwei Pulsen der Spin-Echo Sequenz auf $\tau = 22 \mu\text{s}$ für 1,6 T und $\tau = 10 \mu\text{s}$ für 7 T festgehalten wurde.

Nach Kapitel B.1.2 wird für ein Spin-7/2 System ein monoexponentielles Anwachsen der longitudinalen Magnetisierung durch $\frac{M(\infty)-M(t)}{M(\infty)} \sim \exp(-t/T_1)$ (Gleichung B.15) erwartet, falls das Spektrum der Resonanzlinie durch den Sättigungskamm vollständig angeregt werden kann. Da die Hochfrequenzpulse stets ein breiteres Anregungsspektrum ($\approx \frac{1}{1,5 \mu\text{s}}$) besaß als das Spektrum der Resonanzlinie $\Delta\omega: \frac{1}{1,5 \mu\text{s}} > \Delta\omega$, konnte oberhalb von T_N die Resonanzlinie vollständig angeregt werden. Unterhalb von T_N waren die Linienbreiten aufgrund der antiferromagnetischen Ordnung zu groß ($\approx 1 \text{ MHz}$), um sie noch komplett anzuregen (siehe die Abbildung 4.6 für $B_0 \parallel c$ und für $B_0 \perp c$). Dennoch zeigte auch das longitudinale Relaxationsverhalten für $T < T_N$ monoexponentielles Wachstum. Da für $T < T_N$ nicht das vollständige Spektrum

angregt werden konnte, entspricht T_1 nicht mehr der longitudinalen Relaxationszeit, weil das Wiederansteigen der Magnetisierung in diesem Fall ebenfalls durch die Spindiffusion verursacht wird.

In Abbildung 4.24 ist der zeitabhängige Verlauf des longitudinalen ^{51}V Spin-Echo Signals bei 146 K und 7 T für $B_0 \parallel c$ dargestellt. Das erwartete mo-

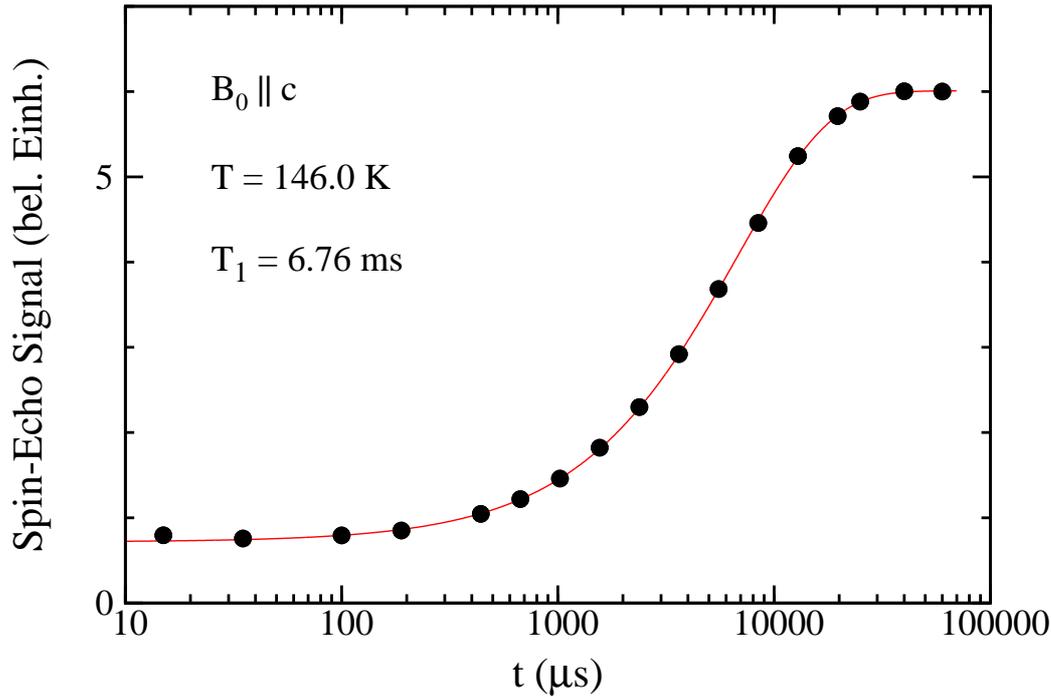


Abbildung 4.24: Messung des longitudinalen Relaxationsverhaltens der ^{51}V Kerne für $B_0 \parallel c$ bei 7 T und 146,0 K. Die Messung fand bei 79,068 MHz statt und wurde mit einem monoexponentiellen Fit (rote Kurve) angepasst.

noexponentielle Verhalten der Relaxation konnte durch die darin gezeigte Anpassung mit Gleichung B.15 bestätigt werden, wodurch eine T_1 -Zeit der ^{51}V Kerne mit 6,76 ms erhalten wurde.

Abbildung 4.25 zeigt die longitudinale Relaxationsrate T_1^{-1} der ^{51}V Kerne bei 7 T für $B_0 \perp c$ und $B_0 \parallel c$. Die Messungen wurden so ausgeführt, dass bei Raumtemperatur gestartet und die Temperatur in kleinen Schritten bis zur tiefsten Temperatur (ca. 6 K) abgesenkt wurde. Für jede festgehaltene Temperatur wurde daraufhin die Relaxationsrate T_1^{-1} gemessen. T_1^{-1} fällt beginnend bei Raumtemperatur bis etwa 100 K linear für beide Orientierungen ab. Unterhalb von 100 K steigt T_1^{-1} bei Annäherung an den Phasenübergang bei T_N um mehr als zwei Größenordnung an.

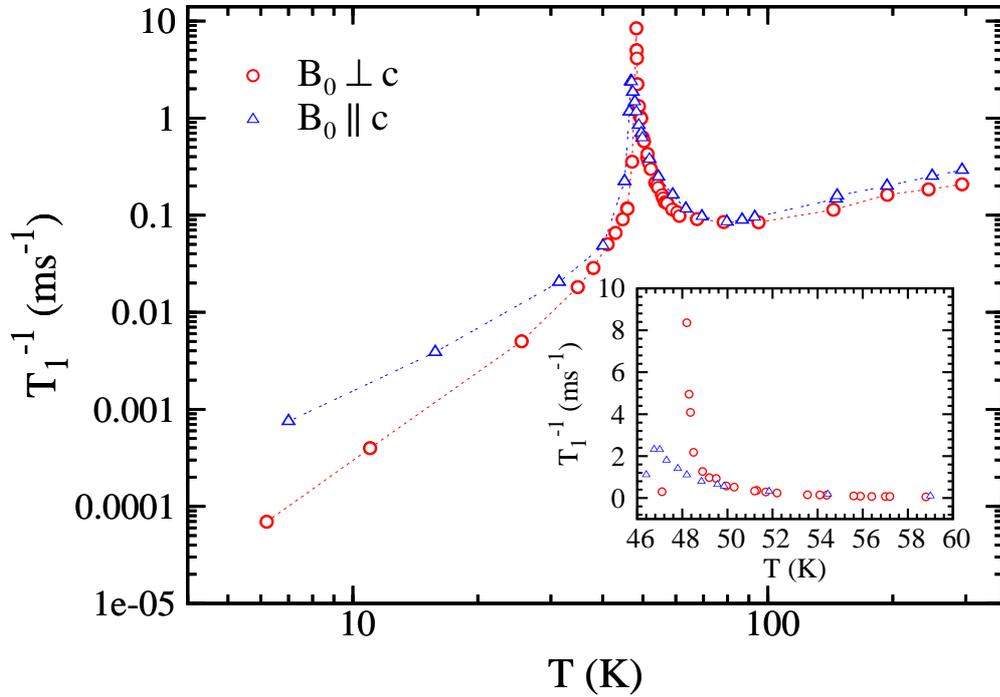


Abbildung 4.25: Temperaturabhängiges Verhalten der longitudinalen ^{51}V Relaxationsrate bei 7 T für die Orientierungen $B_0 \perp c$ und $B_0 \parallel c$. Im Bildeinsatz ist die longitudinale Relaxationsrate im paramagnetischen Temperaturbereich gezeigt, bei der die linearen Phononenbeiträge entfernt wurden.

Für $B_0 \parallel c$ wird das Maximum von T_1^{-1} ($2,4 \text{ ms}^{-1}$) bei $(47,0 \pm 0,1) \text{ K}$ gefunden und für $B_0 \perp c$ liegt das Maximum von T_1^{-1} ($8,4 \text{ ms}^{-1}$) bei $(48,2 \pm 0,1) \text{ K}$. Unterhalb T_N fällt T_1^{-1} bis 6 K um etwa fünf Größenordnungen ab. Im Bildeinsatz der Abbildung 4.25 ist T_1^{-1} in der paramagnetischen Phase dargestellt, wobei der lineare Beitrag bei hohen Temperaturen, der wie in der ESR auf direkten Phononenabsorptions- und Emissionsprozessen zurückzuführen ist [Abr61], abgezogen wurde. Darin ist deutlich zu erkennen, dass der Phasenübergang für $B_0 \perp c$ bei 7 T bei höheren Temperaturen stattfindet als für die Magnetfeldorientierung parallel zur c -Achse.

Die longitudinale Relaxationsrate T_1^{-1} der ^{51}V Kerne für $B_0 \parallel c$ und $B_0 \perp c$ sind in Abbildung 4.26 in der Nähe des Phasenübergangs bei 1,6 T und 7 T gezeigt. Für $B_0 \parallel c$ liegt das Maximum von T_1^{-1} ($2,3 \text{ ms}^{-1}$) bei $(47,2 \pm 0,1) \text{ K}$ und 1,6 T, wobei sich die Relaxationsraten am Phasenübergang bei 1,6 T und 7 T quasi nicht unterscheiden: $T_1^{-1}(7 \text{ T}) / T_1^{-1}(1,6 \text{ T}) \approx 1$. Für $B_0 \parallel c$ besitzt T_1^{-1} nahezu kein magnetfeldabhängiges Verhalten in der paramagnetischen

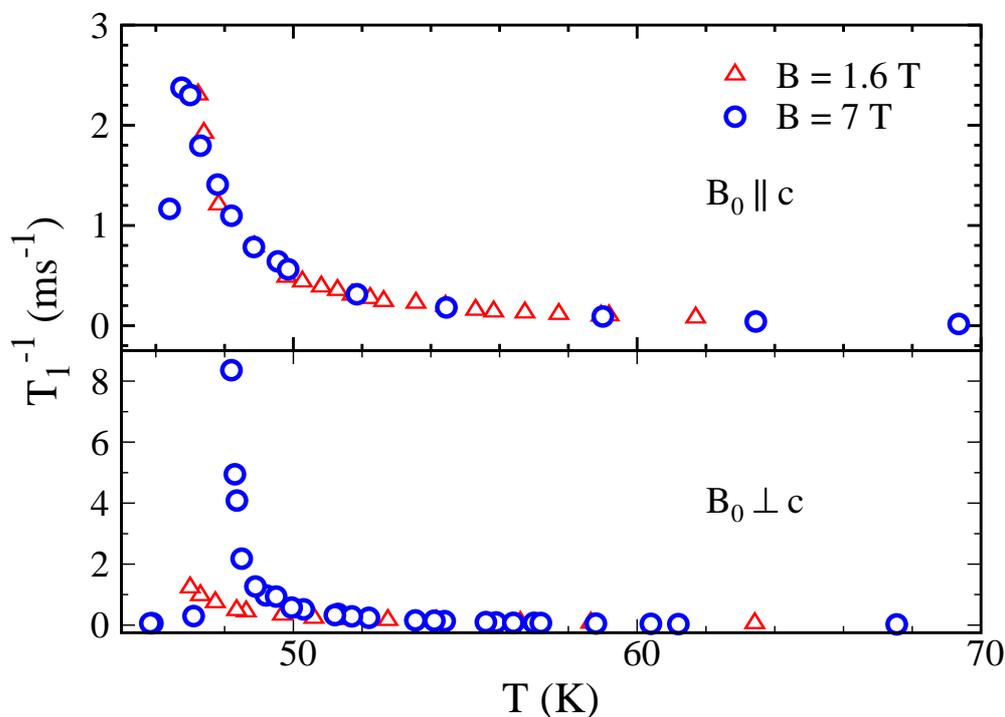


Abbildung 4.26: Temperaturabhängige longitudinale ^{51}V Relaxationsrate bei 1,6 T und 7 T für die zwei Orientierungen $B_0 \perp c$ und $B_0 \parallel c$. Die linearen Phononenbeiträge wurden abgezogen.

Phase, was in Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm in Abbildung 2.2 ist.

Für $B_0 \perp c$ ist das Maximum von T_1^{-1} ($1,2 \text{ ms}^{-1}$) bei $(47,0 \pm 0,1) \text{ K}$ und 1,6 T, wobei sich der Beginn der Divergenz von T_1^{-1} mit zunehmenden Magnetfeld zu höheren Temperaturen verschiebt. Ab 2 T befinden sich die Nickelspins beim Phasenübergang von der paramagnetischen in der Spin-Flop Phase (vgl. Abbildung 2.2), bei der die antiferromagnetischen Fluktuationen durch das angelegte Magnetfeld reduziert sind und damit die T_1 -Rate am Phasenübergang durch diese Verkleinerung der Fluktuationsfrequenzen¹² anwachsen lässt: $T_1^{-1}(7 \text{ T})/T_1^{-1}(1,6 \text{ T}) \simeq 7$. Ebenfalls ist die T_1 -Rate für $B_0 \parallel c$ größer als für $B_0 \perp c$, wenn der Übergang von der paramagnetischen zu antiferromagnetischen Phase betrachtet wird:

$$\frac{T_{1,\perp}^{-1}(1,6 \text{ T})}{T_{1,\parallel}^{-1}} \simeq 0,5. \quad (4.26)$$

¹²Critical slowing down.

Abbildung 4.27 zeigt die temperaturabhängige longitudinale Relaxationsrate von ^{51}V in der paramagnetischen Phase in doppellogarithmischer Auftragung bei 1,6 T ($B_0 \parallel c$ und $B_0 \perp c$) und 7 T ($B_0 \parallel c$) (a) und für $B_0 \perp c$ bei 1,6 T und 7 T (b). In Abbildung 4.27(a) wird gezeigt, dass das Relaxations-

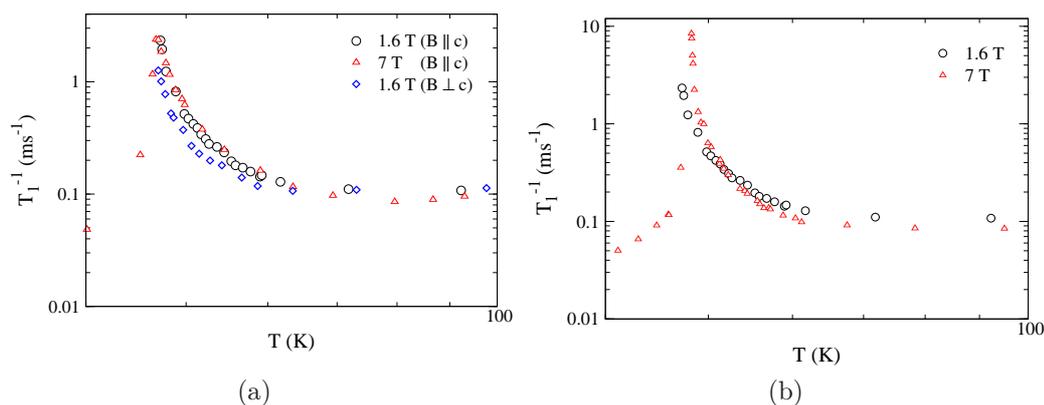


Abbildung 4.27: Longitudinale ^{51}V Relaxationsrate T_1^{-1} in Abhängigkeit der Temperatur in doppellogarithmischer Auftragung. (a) T_1^{-1} bei 1,6 T ($B_0 \parallel c$ und $B_0 \perp c$) und 7 T ($B_0 \parallel c$). (b) T_1^{-1} bei 1,6 T und 7 T ($B_0 \perp c$).

verhalten für $B_0 \parallel c$ für die beiden Magnetfeldstärken identisch ist und den gleichen Verlauf der T_1 -Rate wie für $B_0 \perp c$ bei 1,6 T besitzt.

Abbildung 4.27(b) vergleicht die Relaxationsrate für Magnetfelder in der hexagonalen Ebene bei 1,6 T und 7 T. Wie aus dieser Abbildung hervorgeht, unterscheidet sich das Relaxationsverhalten in der Nähe der Phasenübergangstemperatur dadurch, dass die Relaxationsrate bei 7 T bei Beginn der Divergenz kleiner als bei 1,6 T ist, jedoch bei Annäherung an den Phasenübergang die Relaxationsrate von 1,6 T kreuzt, um danach schneller anzusteigen. Sie besitzen also eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit, die im nächsten Abschnitt genauer untersucht werden soll.

4.5 Der BKT Übergang

In diesem Kapitel soll das temperaturabhängige Verhalten der T_1 -Rate und der ESR Linienbreite von $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ untersucht werden. Die Auswertungen der Messungen zeigen sowohl in der longitudinale Relaxationsrate des ^{51}V Kerns (Abbildung 4.25) als auch in die ESR Linienbreite der Ni^{2+} Ionen (Abbildung 4.4) divergentes Verhalten in der Nähe der Phasenübergangstemperatur T_N . Die Ursache dieses schnell ansteigenden Verhaltens ist das

critical slowing down der Fluktuationsfrequenzen, das nach Kapitel 1.3 von der Korrelationslänge am Phasenübergang beeinflusst wird, wobei einerseits der Phasenübergang von der paramagnetischen Phase zur dreidimensionalen, antiferromagnetischen Phase bzw. zur Spin-Flop Phase mit dem Potenzgesetzverhalten in Frage kommt. Andererseits ist in einem zweidimensionalen XY Spinsystem auch eine vorhandene Vortexspindynamik mit der BKT Korrelationslänge in der Lage, die Vanadiumkerne und die Nickelelektronenspins so zu beeinflussen, dass es zu einem divergenten Verhalten kommt.

Da die longitudinale Relaxationsrate in der Nähe eines Phasenübergangs proportional zum Quadrat der Korrelationslänge (vgl. Kapitel 1.3) und die ESR Linienbreite proportional zur dritten Potenz der Korrelationslänge ist, können T_1^{-1} und ΔB bezüglich eines BKT Phasenübergangs bzw. eines kritischen Potenzgesetzverhaltens durch

$$T_1^{-1} = A_{\text{NMR}} \exp\left(2b/\sqrt{T/T_{\text{BKT}} - 1}\right) + m_{\text{NMR}} \cdot T, \quad (4.27)$$

$$T_1^{-1} = c_{\text{NMR}}(T/T_{\text{N}} - 1)^{-2\nu} + m_{\text{NMR}} \cdot T \quad (4.28)$$

und

$$\Delta B = A_{\text{ESR}} \exp\left(3b/\sqrt{T/T_{\text{BKT}} - 1}\right) + m_{\text{ESR}} \cdot T + \Delta B_0, \quad (4.29)$$

$$\Delta B = c_{\text{ESR}}(T/T_{\text{N}} - 1)^{-3\nu} + m_{\text{ESR}} \cdot T + \Delta B_0, \quad (4.30)$$

beschrieben werden, wobei das lineare temperaturabhängige Verhalten bei hohen Temperaturen aufgrund von direkten Phononenrelaxationsprozessen und der temperaturunabhängige Beitrag für die ESR Linienbreite berücksichtigt wurde (vgl. Kapitel 2.3.3).

Durch die Proportionalität von T_1^{-1} mit der Korrelationslänge im Quadrat wird für einen Phasenübergang, der kritisches Potenzgesetzverhalten zeigt, bei einer doppellogarithmischen Auftragung von T_1^{-1} über der reduzierten Temperatur ($t = T/T_{\text{N}} - 1$) ein linearer Anstieg erwartet. In der gleichen doppellogarithmischen Auftragung zeigt die Korrelationslänge des BKT Verhaltens genügend weit vom Phasenübergang entfernt ebenfalls lineares Verhalten, flacht aber sehr nahe am Phasenübergang aufgrund der Exponentialfunktion mit $T_{\text{BKT}} < T_{\text{N}}$ ab.

In Abbildung 4.28 ist die temperaturabhängige T_1 -Rate bei 1,6 T und 7 T für $B_0 \parallel c$ sowie die ESR Linienbreite über der reduzierten Temperatur t aufgetragen. Für hohe Temperaturen ($\approx 100 - 300$) K zeigt die T_1 -Rate den linearen Relaxationsverlauf aufgrund der Phononenwechselwirkung. Bei

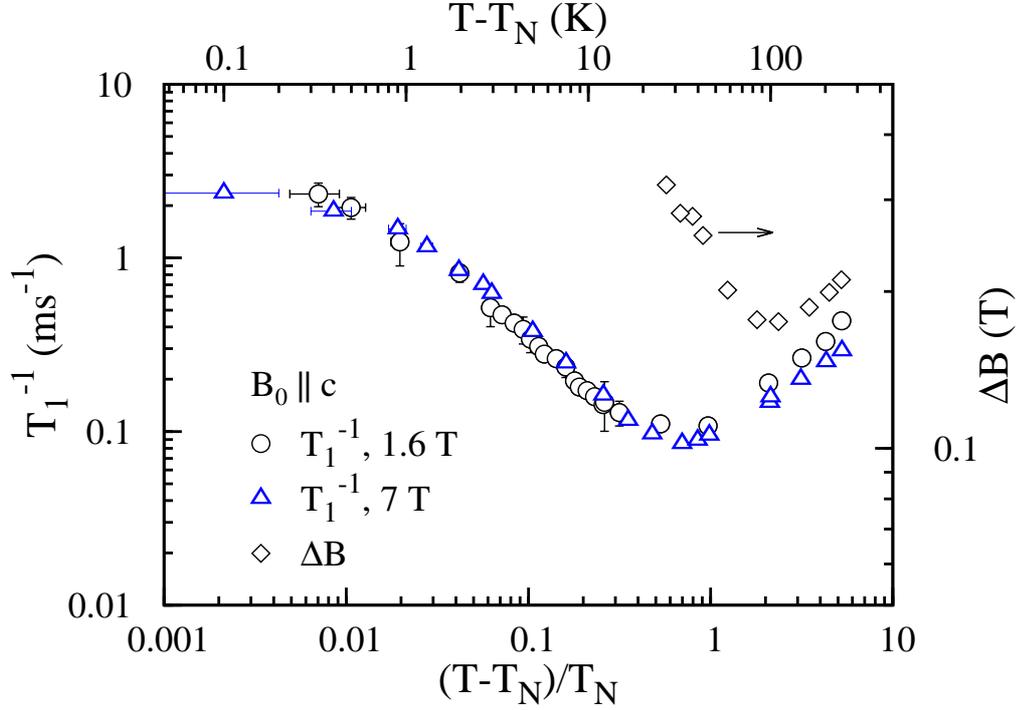


Abbildung 4.28: Darstellung der temperaturabhängigen longitudinalen ^{51}V Relaxationsrate bei 1,6 T und 7 T und der Ni^{2+} ESR Linienbreite über der reduzierten Temperatur für $B_0 \parallel c$.

weiter sinkender Temperatur kommt es in der doppellogarithmischen Auftragung zu einem linearen Anstieg von T_1^{-1} bis etwa $t \simeq 0,03$ und für noch tiefere Temperaturen flacht die divergente longitudinale Relaxation ab. Das Abflachen des Anstiegs von T_1^{-1} ist allerdings nur in einem schmalen Temperaturbereich sehr nahe am Phasenübergang erkennbar: $\Delta T = T - T_N \lesssim 1,5 \text{ K}$. Somit zeigt die T_1 -Rate genau das Verhalten, dass man durch die BKT Korrelationslänge erwarten würde.

Die ESR Linienbreite ΔB für $B_0 \parallel c$ in Abbildung 4.28 besitzt ebenfalls für hohe Temperaturen den linearen Verlauf. Darunter kommt es zu einer linearen Zunahme der Linienbreite, bei der der zur Verfügung stehende messbare Magnetfeldbereich von ΔB schnell überschritten wird. Aufgrund dieser stark divergierenden Linienbreite ist es nicht möglich den Verlauf der ESR Linienbreite unterhalb von $\Delta T \simeq (19 - 24) \text{ K}$ ($t \simeq 0,4 - 0,5$) zu beobachten.

In Abbildung 4.29 ist die longitudinale Relaxationsrate bei 1,6 T und 7 T und die ESR Linienbreite über der reduzierten Temperatur für $B_0 \perp c$ dargestellt. T_1^{-1} und ΔB zeigen das charakteristische lineare Verhalten bei hohen Temperaturen. Bei Erniedrigung der Temperatur steigt die T_1 -Rate sowohl

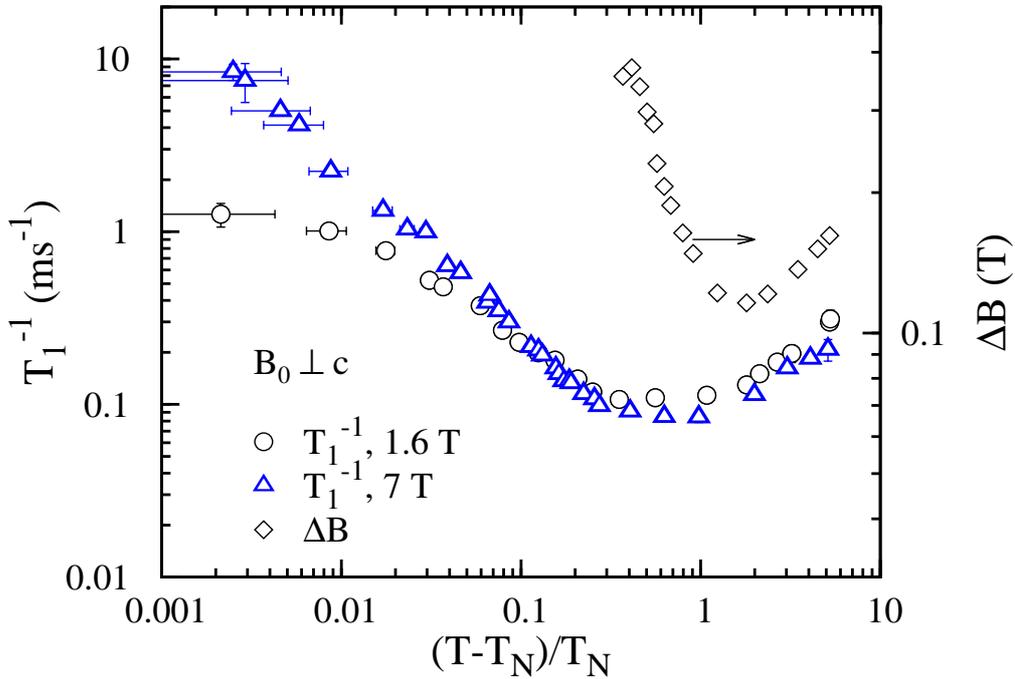


Abbildung 4.29: Vergleich der temperaturabhängigen ^{51}V T_1 -Rate bei 1,6 T und 7 T und die Ni^{2+} ESR Linienbreite für $B_0 \perp c$.

bei 1,6 T als auch bei 7 T linear an. Ab etwa $t \simeq 0,03$ flacht bei 1,6 T die longitudinale Relaxationsrate ab. Die T_1^{-1} Messung bei 7 T ist von diesem Abflachen der Relaxationsrate nicht betroffen und steigt unverändert weiter linear an. Bei 1,6 T entspricht die Temperaturabhängigkeit von T_1^{-1} die der BKT Korrelationslänge, wohingegen die T_1 -Rate bei 7 T durch die temperaturabhängige Korrelationslänge des kritischen Potenzgesetzverhalten gegeben ist. Die ESR Linienbreite besitzt für $B_0 \perp c$ das gleiche charakteristische Verhalten wie für $B_0 \parallel c$. Ebenfalls ist es für $B_0 \perp c$ nicht möglich, die Divergenz der ESR Linienbreite unterhalb von $t \lesssim 0,4$ ($T - T_N \lesssim 19 \text{ K}$) zu beobachten.

Die dargestellten Fehlerbalken der T_1^{-1} -Punkten werden durch die Unsicherheit bei der Bestimmung der Néel-Temperatur T_N ($\pm 0,1 \text{ K}$) verursacht (siehe Kapitel 4.4.1). Anhand dieser Fehlerbalken ist ersichtlich, dass die Unterscheidung zwischen einem linearen ansteigenden und einem abflachenden Relaxationsverhalten durch eine sehr genaue Bestimmung von T_N überhaupt erst möglich wird.

Um dieses zu verdeutlichen, sind in Abbildung 4.30 die T_1 -Raten für $B_0 \parallel c$ und $B_0 \perp c$ (1,6 T) mit dem Potenzgesetzverhalten angefitet worden, wobei in

Abbildung 4.30(a) und (b) die Ordnungstemperatur $T_N = 46,9\text{ K}$ betrug und in Abbildung 4.30(c) und (d) T_N künstlich auf $45,9\text{ K}$ bzw. $46,0\text{ K}$ erniedrigt wurde. Das Potenzgesetzverhalten kann den Verlauf der longitudinalen Rela-

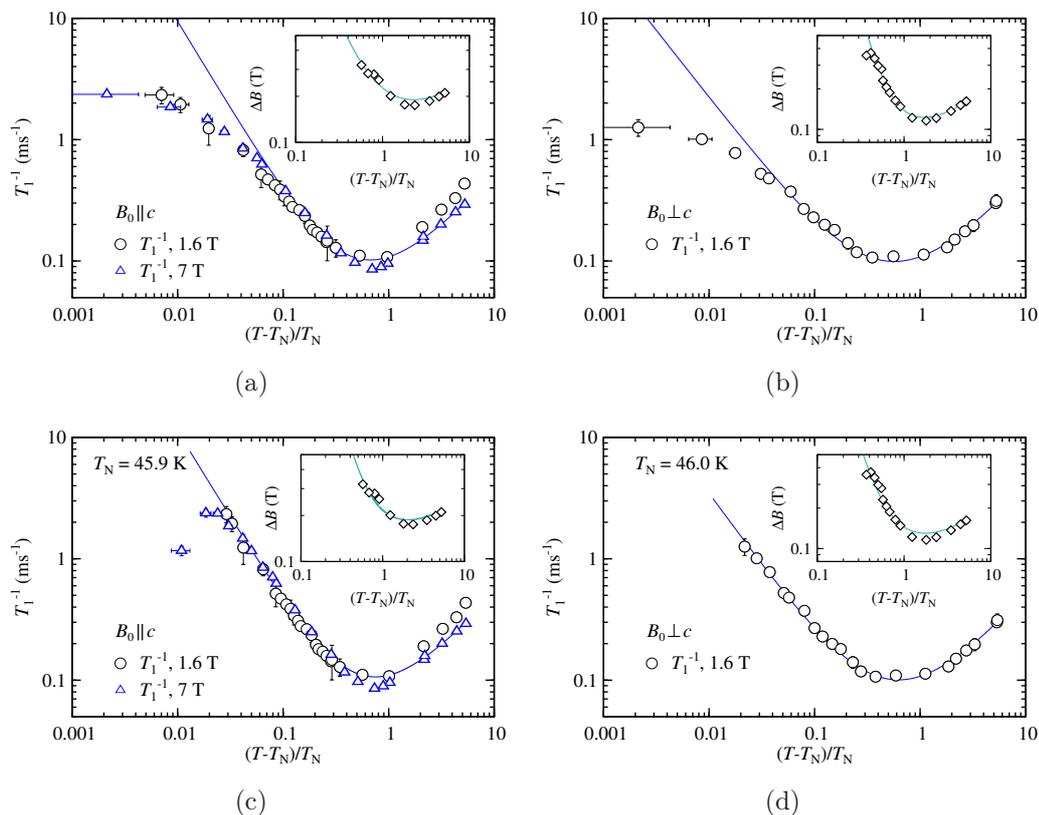


Abbildung 4.30: Anpassungen (durchgezogene Linien) der temperaturabhängigen longitudinalen Relaxationsrate bei $1,6\text{ T}$, 7 T für $B_0 \parallel c$ und $1,6\text{ T}$ für $B_0 \perp c$ mit dem kritischen Potenzgesetzverhalten (Gleichung 4.28). Für (c),(d) wurde T_N künstlich erniedrigt und die ESR Linienbreite mit einem BKT Fit angefitet. Für (a),(b) blieb T_N unverändert und die ESR Linienbreite wurde mit dem Potenzgesetzverhalten angepasst.

xationsrate sehr gut bis etwa $\simeq 0,1$ beschreiben, allerdings zeigt sich, dass in den Abbildungen 4.30(a) und 4.30(b) bei tieferen Temperaturen der Anstieg der T_1 -Rate verlangsamt ist, weswegen das Potenzgesetzverhalten die T_1 -Raten nicht sinnvoll wiedergeben kann. Durch künstliche Erniedrigung der Néel-Temperatur T_N um etwa 1 K ist es möglich die einzelnen Punkte der T_1 -Rate in das Potenzgesetzverhalten zu zwingen. Da allerdings die T_N Bestimmung eine solche Temperaturabsenkung nicht zulässt und da außerdem in Abbildung 4.30(c) bei $t \simeq 0,01 - 0,02$ zwei Punkte der T_1 -Rate auftreten,

	m_{NMR} (s^{-1}/K)	m_{ESR} (mT/K)	ΔB_0 (mT)
$B_0 \parallel c$	$1,35 \pm 0,02$ (1,6 T)	$0,283 \pm 0,020$	$128,1 \pm 0,9$
	$1,02 \pm 0,01$ (7 T)		
$B_0 \perp c$	$1,02 \pm 0,01$ (1,6 T)	$0,283 \pm 0,020$	$78,1 \pm 0,6$
	$0,79 \pm 0,02$ (7 T)		

Tabelle 4.3: Erhaltene Fitparameter der linearen Phononenbeiträge, die aus den Anpassungen an die NMR und ESR Daten mit den Gleichungen 4.27, 4.28 und 4.29 bei hohen Temperaturen erhalten wurde.

die nicht mehr der paramagnetischen Phase zugeordnet werden können, kann der Phasenübergang zur magnetisch langreichweitigen Ordnung für $B_0 \parallel c$ und $B_0 \perp c$ (1,6 T) ausgeschlossen werden. Weiterhin erkennt man durch Anpassungen der ESR Linienbreite (vgl. die Bildeinsätze der Abbildungen 4.30), dass die BKT Korrelationslänge und Korrelationslänge des kritischen Potenzgesetzverhalten bis etwa $t \lesssim 0,4$ beinahe gleiches Verhalten besitzen.

Die longitudinale Relaxationsrate für $B_0 \parallel c$ und für $B_0 \perp c$ (bei 1,6 T) wurde mit dem BKT Fit aus Gleichung 4.27 angefitet. Die erhaltenen Werte aus der linearen Anpassungen der T_1 -Rate und der ESR Linienbreite (Gleichung 4.29) bei hohen Temperaturen ($(\approx 100 - 300)$ K) sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Die Anpassung des BKT Verhaltens an T_1^{-1} zeigt, dass für den exponentiellen Skalierungsfaktor b zwischen 1,0 bis 2,0 sehr viele lokale Minima auftreten, in denen die Fitroutine konvergiert. Zur Ermittlung der besten BKT Anpassung an die jeweiligen T_1 -Raten wurde eine Fitprozedur geschrieben, die darauf basiert, dass für T_{BKT} und A_{NMR} vernünftige Startwerte gewählt wurden und der exponentielle Skalierungsfaktor b bei 1,0 beginnt und für jede weitere Anpassung um 0,1 erhöht wurde: $b = 1,0 + i \cdot 0,1$. Hierbei bezeichnet i die i -te Anpassung, die die Startwerte $T_{\text{BKT}} \approx 42$ K, $A_{\text{NMR}} \approx 0,4 \text{ s}^{-1}$, $b = 1,0 + i \cdot 0,1$ besitzt, wobei i von 0 bis 10 in ganzen Zahlen für jede Anpassung schrittweise um 1 erhöht wird. Während der Anpassung war es dem Fitprogramm erlaubt, die drei Parameter unabhängig zu ändern. Da es für dieses System sehr viele lokale Minima gibt, konvergieren die Fits schnell. Die beste Anpassung wird dann durch den Fit erhalten, der das geringste quadratische Mittel besitzt, wobei das quadratische Mittel die Abweichung des Fits von der gemessenen T_1 -Rate angibt. Aus dem besten Fit wurden die Parameter $(T_{\text{BKT}}, b, A_{\text{NMR}})$ ermittelt, die in Tabelle 4.4 angegeben sind.

		b	T_{BKT} (K)	A_{NMR} (s^{-1})
$B_0 \parallel c$	1,6 T	$1,73 \pm 0,07$	$41,0 \pm 0,4$	$0,47 \pm 0,16$
	7 T	$1,71 \pm 0,07$	$40,0 \pm 0,5$	
Vortexgeschwindigkeit	7 T	$1,72 \pm 0,04$	$39,6 \pm 0,3$	-
$B_0 \perp c$	1,6 T (1)	$1,39 \pm 0,05$	$41,1 \pm 0,5$	$0,70 \pm 0,08$
$B_0 \perp c$	1,6 T (2)	$1,72 \pm 0,09$	$40,0 \pm 0,6$	$0,32 \pm 0,06$

Tabelle 4.4: Erhaltene BKT Fitparameter aus den unabhängigen Anpassungen an die NMR Daten. Für $B_0 \perp c$ bei 1,6 T wurden zwei Fitergebnisse erhalten: (1) kennzeichnet die Fitergebnisse, die erhalten wurden, bei dem der Startwert von b nicht eingeschränkt wurde und (2) bei dem der Startwert von b aufgrund von weiteren Erkenntnissen eingeschränkt wurde (siehe Text für weitere Einzelheiten). Die Anpassung der T_1 -Rate für $B_0 \parallel c$ bei 7 T, die mit «Vortexgeschwindigkeit» bezeichnet wurde, ist der BKT Fit durch Verwendung der Gleichung 4.40.

Der beste BKT Fit für $B_0 \perp c$ bei 1,6 T liefert einen b -Parameter, der mit 1,39 kleiner als die b -Parameter für $B_0 \parallel c$ ausfällt. Allerdings zeigt die Auswertung der ESR Linienbreite, dass sie nur dann vernünftig angepasst werden kann (siehe Abbildungen 4.32 bis 4.33), wenn der b -Parameter für beide Orientierungen gleich groß ist und ein Wert um $b \approx 1,7 \pm 0,1$ annimmt. Aus diesem Grund wurde für die Orientierung $B_0 \perp c$ der Startwert des b -Parameters bei den Anpassungen nur noch um $b = 1,6 + i \cdot 0,1$ für $i = 0 \dots 4$ verändert, damit der Fit in der Nähe von $b \simeq 1,7$ konvergiert. Die daraus erhaltenen BKT Fitparameter sind in Tabelle 4.4 für $B_0 \perp c$ (1,6 T) unter Punkt (2) zusammengefasst.

Da sich die quadratischen Mittel der zwei Anpassungen für $B_0 \perp c$ nur um lediglich etwa 10% unterscheiden, kann auch die zweite Anpassung die longitudinale Relaxationsrate vernünftig beschreiben. In Abbildung 4.31 werden die angefertigten BKT Fits mit der zugehörigen T_1 -Rate gezeigt, wobei alle Anpassungen in der Lage sind, das gesamte temperaturabhängige longitudinale Relaxationsverhalten darzustellen.

Die T_1 -Rate für $B_0 \parallel c$ und $B_0 \perp c$ (1,6 T) kann innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen mit nur einem b -Parameter und einer BKT Phasenübergangstemperatur T_{BKT} beschrieben werden (Tabelle 4.4). Lediglich der geometri-

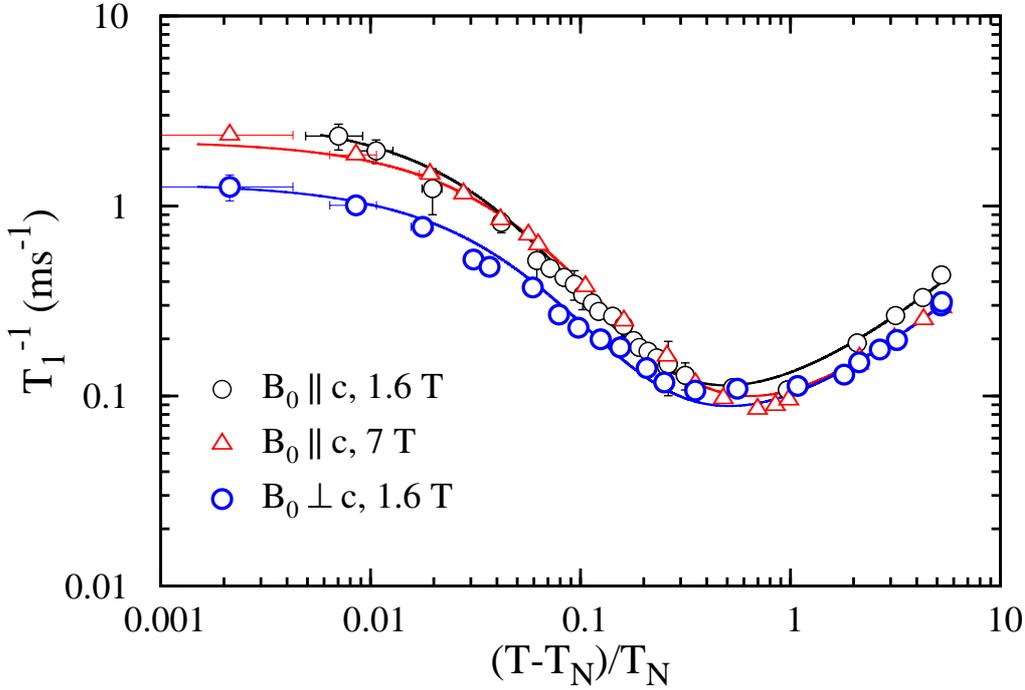


Abbildung 4.31: Die temperaturabhängigen longitudinalen Relaxationsraten wurden unabhängig voneinander mit Hilfe des BKT Verhaltens für $B_0 \parallel c$ bei 1,6 T und 7 T und für $B_0 \perp c$ bei 1,6 T angepasst. Die Fits sind durch die farbigen durchgezogenen Linien dargestellt und die verwendeten BKT Parameter in Tabelle 4.4 angegeben.

sche Koeffizient A_{NMR} nimmt für die beiden Orientierungen unterschiedliche Werte an, wobei das Verhältnis der beiden Koeffizienten

$$\frac{A_{\text{NMR}}^{\parallel}}{A_{\text{NMR}}^{\perp}} = 1,47 \pm 0,51 \quad (4.31)$$

ist. Der Gleichung B.20 entnimmt man, dass die geometrischen Koeffizienten A_{NMR} von dem Betragsquadrat der Hyperfeinkopplungskonstanten $|A_{+,-,q}|^2$ und $|A_{+,+,q}|^2$ abhängen. Falls die Spinfuktuationen hauptsächlich von kleinen q -Werten verursacht werden, wie das im BKT Verhalten aufgrund der zugrunde liegenden hydrodynamischen Theorie erwarten wird, können A_{NMR} auf die effektiven Hyperfeinkopplungskonstanten aus Kapitel 4.4.2 zurückgeführt werden, da sie in der paramagnetischen Phase, also für $q = 0$, erhalten wurden. Gleichung B.20 reduziert sich damit auf

$$T_1^{-1} \simeq 4 \cdot ({}^{51}\gamma)^2 \cdot \frac{1}{N} (|A_{+,-,q=0}|^2 + |A_{+,+,q=0}|^2) \frac{\langle S_{q=0}^+ \cdot S_{q=0}^- \rangle}{\Gamma_{q=0}}. \quad (4.32)$$

	b	T_{BKT} (K)	A_{NMR} (s^{-1})	A_{ESR} (mT)
$B_0 \parallel c$	1,65	40,2	0,67	0,28
$B_0 \perp c$			0,44	0,86

Tabelle 4.5: BKT Fitparameter, die aus der gemeinsamen Anpassung der NMR und ESR Daten für $B_0 \parallel c$ und $B_0 \perp c$ ($\lesssim 2$ T) erhalten wurden.

Für Magnetfelder parallel zur hexagonalen Symmetrieachse ($B_0 \parallel c$) werden für die Hyperfeinwechselwirkungskonstanten aufgrund von Symmetriebetrachtungen die Beziehungen¹³

$$\begin{aligned}
 |A_{+,+,q=0}|^2 &= 0 \\
 |A_{+,-,q=0}|^2 &= \left| \frac{1}{4} \sum_i (A_{aa}(i) + A_{bb}(i)) \right|^2 = 1,11 \text{ T}^2
 \end{aligned} \tag{4.33}$$

erhalten. Falls das Magnetfeld innerhalb der Nickelebene liegt ($B_0 \perp c$), besitzen die Hyperfeinwechselwirkungskonstanten die Beziehungen¹⁴

$$\begin{aligned}
 A_{+,\pm,q=0} &= \frac{1}{4} \left[\sum_i A_{cc}(i) \mp \frac{1}{2} (A_{aa}(i) + A_{bb}(i)) \right] \\
 \rightarrow (|A_{+,-,q=0}|^2 + |A_{+,+,q=0}|^2) &= 0,73 \text{ T}^2.
 \end{aligned} \tag{4.34}$$

Das Verhältnis der geometrischen Koeffizienten bei $q = 0$ ist damit

$$\frac{A_{\text{NMR}}^{\parallel}}{A_{\text{NMR}}^{\perp}} = 1,52. \tag{4.35}$$

Dieses Verhältnis entspricht sehr gut dem Verhältnis, dass durch die unabhängige Anpassung des BKT Verhaltens erhalten wurde (vgl. Gleichung 4.31), wobei die Übereinstimmung die theoretische Vorhersage bestätigt, dass das BKT Verhalten bei kleinen q stattfindet.

Mit festem $A_{\text{NMR}}^{\parallel}/A_{\text{NMR}}^{\perp} = 1,52$ können die T_1 -Raten ($B_0 \parallel c$ und $B_0 \perp c$ (1,6 T)) und die ESR Linienbreiten gemeinsam angepasst werden, so dass lediglich ein sehr kleiner vernachlässigbarer Fehler für die BKT Fitparameter existiert.

¹³Bernd Pilawa, private Mitteilung.

¹⁴Bernd Pilawa, private Mitteilung.

Durch die gemeinsame Anpassung ergibt sich, dass alle longitudinalen Relaxationsraten (für $B_0 \parallel c$ und $B_0 \perp c$ (1,6 T)) sowie die ESR Linienbreite mit den gleichen BKT Parametern (b, T_{BKT}) beschrieben werden können (siehe Tabelle 4.5).

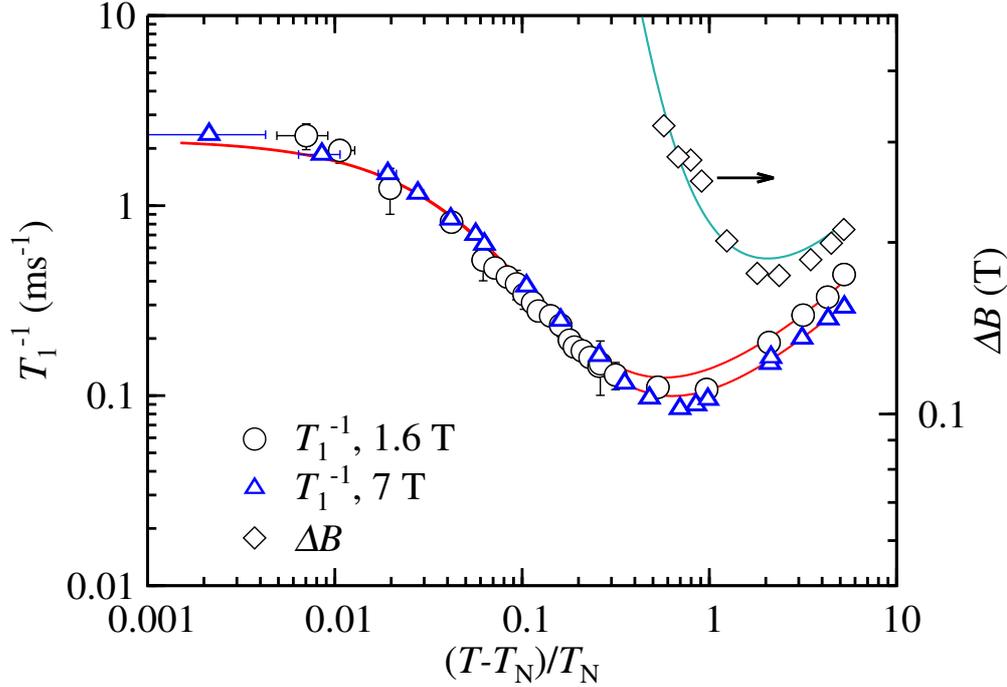


Abbildung 4.32: BKT Anpassungen (durchgezogene Linien) an die temperaturabhängigen T_1 -Raten bei 1,6 T und 7 T und an die ESR Linienbreite für $B_0 \parallel c$, wobei für alle Messwerte (T_1^{-1} und ΔB) die gleichen BKT Parameter aus Tabelle 4.5 verwendet wurden.

In den Abbildungen 4.32 und 4.33 sind die BKT Anpassungen für $B_0 \parallel c$ bzw. für $B_0 \perp c$ dargestellt.

Der exponentielle Skalierungsparameter b wird durch die Anpassungen auf 1,65 festgelegt, der sehr nahe am theoretisch zu erwartenden Wert von $b \simeq \pi/2$ [Kos74] liegt und in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten ist, die für den 2DXY Antiferromagneten $\text{BaNi}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ($b = 1,6$) [Reg90, Reg83] durch inelastische Neutronenbeugung ermittelt wurden.

Die BKT Phasenübergangstemperatur T_{BKT} wurde durch die BKT Fits zu 40,2 K bestimmt. Wie bei einem quasi-2DXY System mit kleiner aber endlicher Austauschwechselwirkung zwischen den magnetischen Nickebenen (J') zu erwarten ist (Kapitel 1.2), ist T_{BKT} geringer als T_C , wobei T_C die dreidi-

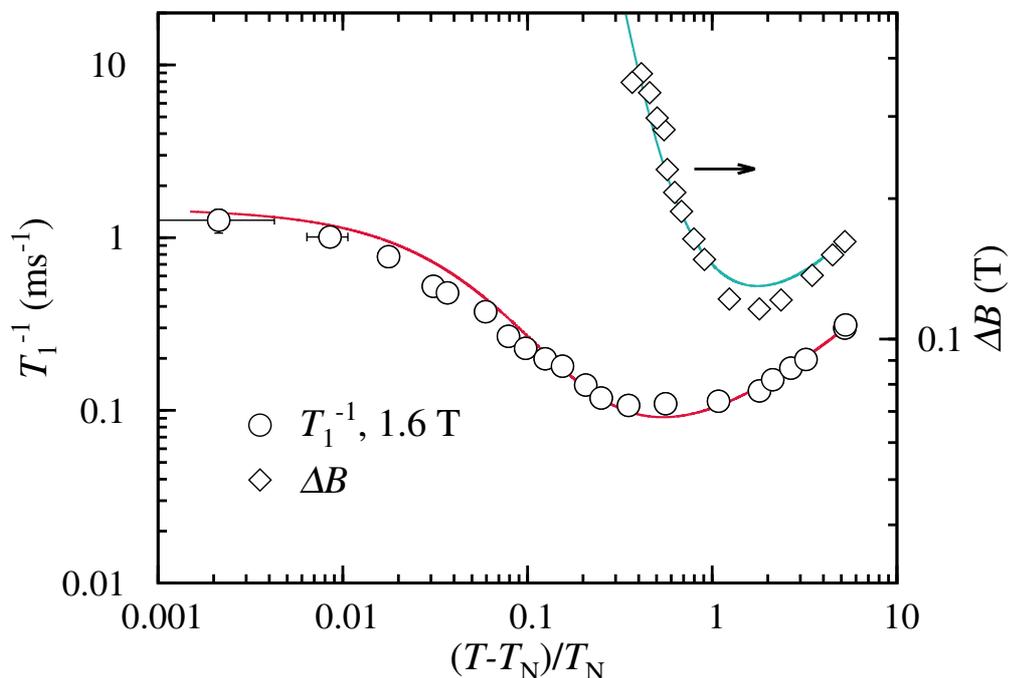


Abbildung 4.33: BKT Anpassungen (durchgezogene Linien) an die temperaturabhängige T_1 -Rate bei 1,6 T und an die ESR Linienbreite ΔB für $B_0 \perp c$. Für alle Messwerte (T_1^{-1} und ΔB) wurden die gleichen BKT Parameter (Tabelle 4.5) verwendet.

mensionale Ordnungstemperatur darstellt. Der Unterschied von T_C zu T_{BKT} kann durch [Reg83]

$$T_C \simeq T_{\text{BKT}} + b^2 |J| S^2 (\ln(J'/J))^{-2} \quad (4.36)$$

beschrieben werden. Für $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ ist Gleichung 4.36 lediglich eine Abschätzung, da für J die mittlere effektive Austauschwechselwirkungskonstante innerhalb der Ebene (Kapitel 3.1) verwendet wird, anstatt die drei zu erwartenden Austauschwechselwirkungskonstanten innerhalb der Ebene zu berücksichtigen, die allerdings in $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ noch nicht ermittelt wurden. In [Bra93, Tar08] und Kapitel 1.2 wird gezeigt, dass bei quasi-2DXY Systemen in einem kleinen Temperaturbereich unterhalb der Néel-Temperatur T_N ($T_{\text{BKT}} < T < T_N$) die Untergittermagnetisierung kurzreichweitige, zweidimensionale Ordnung besitzt, wobei der Temperaturbereich auf $1 \cdot 10^{-2} \lesssim (T_N - T)/T_N \lesssim 1 \cdot 10^{-1}$ eingeschränkt ist. Deshalb ist für $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ erst bei etwa $T_C \approx T_N - 1 \cdot 10^{-1} T_N \approx 42,2 \text{ K}$ dreidimensionale Ordnung der Nickel-

ionen zu erwarten. Das Verhältnis der Austauschwechselwirkungskonstanten ergibt sich dann daraus und aus Gleichung 4.36 zu

$$\left| \frac{J'}{J} \right| \approx 1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}, \quad (4.37)$$

was den starken zweidimensionalen Charakter von $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ widerspielt.

Der Vorfaktor A_{NMR} in Gleichung 4.27 beinhaltet das effektive fluktuierende Hyperfeinfeld h_{eff} [Bor92], das die Nickelspins am Vanadiumkern erzeugen und durch

$$A_{\text{NMR}} = {}^{51}\gamma^2 \cdot \frac{h_{\text{eff}}^2}{\omega_e}, \quad (4.38)$$

dargestellt wird, wobei ω_e die Austauschfrequenz

$$\omega_e \approx \frac{8}{3} \sqrt{J^2 \cdot z \cdot S(S+1)} / \hbar = 4,1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \quad (4.39)$$

beschreibt [Mor56]. z bezeichnet die Anzahl der nächsten Nachbarn und ist $z = 3$ für ein hexagonales Gitter. Aus den Vorfaktoren ($A_{\text{NMR}}^{\parallel} = 0,67 \text{ s}^{-1}$, $A_{\text{NMR}}^{\perp} = 0,44 \text{ s}^{-1}$), die aus der BKT Anpassung erhalten wurden, lassen sich die fluktuierenden Hyperfeinfeldstärken am ${}^{51}\text{V}$ Ion zu $h_{\text{eff}}^{\parallel} = 0,076 \text{ T}$ und $h_{\text{eff}}^{\perp} = 0,061 \text{ T}$ bestimmen, wobei h_{eff} die Summe aller Hyperfeinfelder der Nickelspins am ${}^{51}\text{V}$ Kern ($h_{\text{eff}} = \sum_i h_i$) ist. Daraus ergibt sich, dass die fluktuierende Hyperfeinfeldstärke die gleiche Größenordnung wie die statische Hyperfeinfeldstärke der paramagnetischen Resonanzfrequenzverschiebung (Kapitel 4.4.2) besitzt.

Es existieren zwei verschiedene Ansätze, die für die Auswertung der longitudinalen Relaxationsrate für den BKT Phasenübergang verwendet werden können. In der bisher behandelten Methode wurde der Exponent der Spinkorrelationslänge, mit dem die T_1 -Rate beschrieben wird, mit Hilfe der dynamischen Skalentheorie ermittelt [Bor92]. Ein weiterer Ansatz [Gav91b, Gav91a] ist, die speziellen Ergebnisse zur Vortexgeschwindigkeit von Huber [Hub82] auszunutzen, um T_1^{-1} zu beschreiben. Bei dieser Art der Behandlung (Anhang B.1.3) enthält die T_1 -Rate einen zusätzlichen logarithmischen Beitrag

$$T_{1,\text{Gaveau}}^{-1} = C_1 \cdot (\ln(C_2 \cdot \xi_{\text{BKT}}^2))^{1/2} \cdot \xi_{\text{BKT}}^2 + m_{\text{NMR}} \cdot T, \quad (4.40)$$

dessen Auswirkungen auf die Fitergebnisse hier betrachtet werden sollen. In Tabelle 4.4 sind die erhaltenen Parameter mit einer Anpassung durch Gleichung 4.40 bei 7 T für $B_0 \parallel c$ gezeigt. Durch Vergleich der Parameterwerte

der beiden Ansätze bei 7 T (Tabelle 4.4) erkennt man, dass sie sich im Rahmen der Fehlergrenzen nicht unterscheiden. Demzufolge ist der logarithmische Beitrag $(\ln(C_2 \cdot \xi_{\text{BKT}}^2))^{1/2}$ für die Bestimmung der BKT Parameter unbedeutend. Dieses Ergebnis ist verständlich, da der Beitrag des Logarithmus nicht mit der Exponentialfunktion der BKT Korrelationslänge konkurrieren kann.

Abbildung 4.34 zeigt die Anpassung der temperaturabhängigen longitudinalen T_1 -Rate für $B_0 \perp c$ bei 7 T, die mit dem kritischen Potenzgesetzverhalten (Gleichung 4.28) durchgeführt wurde. Da bei dieser Magnetfeldorientierung

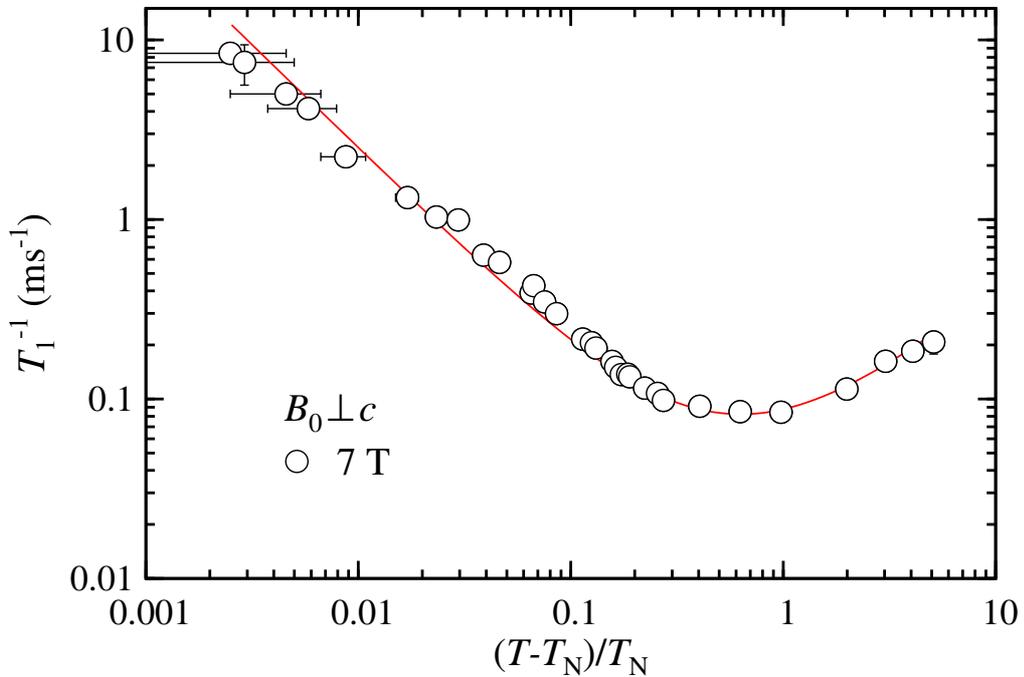


Abbildung 4.34: Anpassung der temperaturabhängigen longitudinalen ^{51}V T_1 -Rate für $B_0 \perp c$ bei 7 T mit dem kritischen Potenzgesetzverhalten (Gleichung 4.28), die durch die durchgezogene rote Linie veranschaulicht wird.

und -stärke der Übergang zur Spin-Flop Phase untersucht wird (Abbildung 2.2) und da die BKT Theorie nur auf XY Systeme anwendbar ist (Kapitel 1), ist für $B_0 \perp c$ bei 7 T nicht davon auszugehen, dass die longitudinale Relaxationsrate BKT Verhalten zeigt.

Dieses lässt sich an der T_1 -Rate beobachten, die sehr nahe am Phasenübergang in der doppellogarithmischen Auftragung ein lineares Verhalten und kein Abflachen besitzt.

T_N (K)	48,0	48,1	48,2
ν	$0,61 \pm 0,01$	$0,57 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0,01$
c_{NMR}	$(11,4 \pm 1,1) \text{ ms}^{-1}$	$(12,3 \pm 1,1) \text{ ms}^{-1}$	$(13,1 \pm 1,1) \text{ ms}^{-1}$

Tabelle 4.6: Kritischer Exponent ν und Vorfaktor c_{NMR} in Abhängigkeit der Néel-Temperatur T_N , die aus der Anpassung des Potenzgesetzverhalten nach Gleichung 4.28 erhalten wurden. Die Néel-Temperatur T_N für $B_0 \perp c$ bei 7 T wurde in Kapitel 4.4.1 auf $T_N = 48,1 \pm 0,1$ festgelegt.

Allerdings kann mit Hilfe des Potenzgesetzverhaltens die T_1 -Rate beim Phasenübergang vom Paramagnet zur langreichweitigen dreidimensionalen Ordnung beschrieben werden, das in sehr guter Übereinstimmung das Verhalten der T_1 -Rate am Phasenübergang widerspiegelt. Da die T_1 -Rate innerhalb der Fehlergrenzen der Phasenübergangstemperatur ($48,0 \text{ K} \leq T_N \leq 48,2 \text{ K}$) kein Anzeichen für ein Abweichen von diesem Potenzgesetzverhalten zeigt, ist ein BKT Verhalten hier gänzlich auszuschließen. In Tabelle 4.6 sind die kritischen Exponenten ν und die Vorfaktoren c_{NMR} in Abhängigkeit der Néel-Temperatur T_N angegeben, wie sie aus der Anpassung durch Gleichung 4.28 erhalten wurden. Der kritische Exponent kann damit bei Annäherung an die magnetische langreichweitige dreidimensionale Ordnung zu $\nu = 0,56 \pm 0,05$ bestimmt werden. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem kritischen Exponenten des zweidimensionalen Antiferromagneten $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ überein, der auf $\nu = 0,6 \pm 0,1$ festgelegt wurde [Bor92] und dadurch das kritische Potenzgesetzverhalten der T_1 -Rate beim Phasenübergang zur dreidimensionalen Ordnung bestätigt. Ebenso wie der kritische Exponent p_{NMR} bleibt auch der Vorfaktor c_{NMR} während der Fits, bei dem T_N um $(48,1 \pm 0,1) \text{ K}$ variiert wurde, beinahe unverändert mit $(12,3 \pm 1,0) \text{ ms}^{-1}$.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde $\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ hinsichtlich seiner quasi-zweidimensionalen, antiferromagnetischen Eigenschaften mit planarer Anisotropie durch Magnetisierungsmessungen, ESR und NMR charakterisiert.

Die Magnetisierungsmessungen bestätigen die niederdimensionale Struktur der Probe. Außerdem konnte die mittlere effektive Austauschwechselwirkungskonstante ($J/k_B = (47,94 \pm 0,04) \text{ K}$) durch eine Hochtemperaturreihenentwicklung ermittelt werden.

Die ESR untersucht direkt die magnetischen Momente der Ni^{2+} Ionen und bietet daher eine geeignete Methode, um die Nickelspins in der Nähe des Phasenübergangs zu analysieren. Das ESR Resonanzsignal setzt sich aus zwei lorentzförmigen Resonanzlinien bei positiven und negativen Magnetfeld zusammen. Der g -Faktor zeigt über einen großen Temperaturbereich ein weitgehend konstantes Verhalten ($g_{\parallel} = 2,222$ und $g_{\perp} = 2,244$ bei Raumtemperatur). Die Linienbreite der Ni^{2+} Resonanzlinie divergiert in der Nähe des Phasenübergangs, wobei sich der Beginn der Divergenz mit zunehmender Magnesiumdotierung zu kleineren Temperaturen verschiebt, dass für $x = 0,12$ durch die Erniedrigung der Phasenübergangstemperatur und für $x = 0,40$ durch die Entmagnetisierung hervorgerufen wird. Zudem war es aufgrund der Divergenz der ESR Linienbreite nicht möglich, die Linienbreite unterhalb von $T - T_N \lesssim 15 \text{ K}$ zu untersuchen.

Magnetfeldabhängige ^{51}V NMR Messungen wurden bei 2 K für Magnetfelder in der Nickelhexagonebene ($B_0 \perp c$) und senkrecht dazu ($B_0 \parallel c$) durchgeführt. Die Messungen bestätigen die XY Symmetrie der magnetischen Momente und die Verzerrung der hexagonalen Ebene. Das ^{51}V NMR Signal der undotierten Probe und deren Aufspaltungen lassen sich durch die Stärke der Gitterverzerrung und damit einhergehend mit der Stärke der unkompenzierten Nickelhyperfinefelder am ^{51}V Kern erklären. Durch diese Messungen konnte bestätigt werden, dass die Probe für $B_0 \perp c$ in der Spin-Flop Phase

einer starken Gitterverzerrung unterliegt, während sie für $B_0 \parallel c$ relativ zu $B_0 \perp c$ gering ausfällt. Ein zusätzlicher Verbreiterungseffekt des ^{51}V Resonanzsignals wird durch die Substitution der Ni^{2+} Ionen durch Mg^{2+} Ionen erzeugt, was durch die Zunahme der Streufelder am ^{51}V Kern verursacht wird.

Transversale Relaxationszeitmessungen des ^{51}V Kerns wurde sowohl oberhalb auch unterhalb von T_N durchgeführt. Das monoexponentielle Abklingen des Spin-Echo Signals ist einer Modulation unterworfen, die durch die Quadrupolwechselwirkung des ^{51}V Kerns ($I = 7/2$) mit dem, aufgrund der quasi-tetraedrischen Umgebung des ^{51}V Ions, nur sehr kleinen elektrischen Feldgradienten verursacht wird. Dieses oszillatorische Verhalten konnte unterhalb von T_N ausgewertet werden, wodurch es gelang die Stärke der Quadrupolwechselwirkung und den elektrischen Feldgradienten V_{zz} am Kernort zu bestimmen. Ebenso wurde die temperaturabhängige transversale Relaxationszeit ermittelt, bei der das Spinsystem schnell ($\approx 500 \mu\text{s}$) in das thermische Gleichgewicht relaxiert.

Zur Ermittlung der Linienbreite wurde das ^{51}V Spin-Echo Spektrum aufgrund der nicht auflösbaren Quadrupolaufspaltung mit Hilfe von sieben Lorentzlinien angepasst. Durch diese Anpassung konnte die Linienbreite beginnend von Raumtemperatur bis zum Phasenübergang ermittelt werden. Anhand der Analyse der lorentzförmigen Linien wurde festgestellt, dass die Resonanzlinie des Zentralübergangs homogen verbreitert ist. Dadurch gelang es, die T_2 -Zeit bei Raumtemperatur abzuschätzen.

Für die Bestimmung der Hyperfeinkopplungskonstanten wurde ein Pendant zum Jaccarino-Clogston Plot angefertigt, bei dem die paramagnetische Verschiebung der Resonanzfrequenz gegen die paramagnetische Suszeptibilität mit der Temperatur als impliziten Parameter aufgetragen wurde. Durch eine lineare Anpassung an die Messdaten konnten die effektiven Hyperfeinkopplungskonstanten der Ni^{2+} Spins mit dem ^{51}V Kern zu

$$\begin{aligned} A_{zz}^{\perp} &= 2,11 \text{ T für } B_0 \perp c \\ A_{zz}^{\parallel} &= 1,19 \text{ T für } B_0 \parallel c \end{aligned}$$

bestimmt werden.

Die Phasenübergangstemperatur T_N von $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ wurde sehr präzise mit Hilfe des ^{51}V Spin-Echo Spektrums bestimmt, wobei ausgenutzt wurde, dass

das ^{51}V Signal am Phasenübergang durch Gitterverzerrung aufspaltet. Dadurch gelang es, die Phasenübergangstemperatur zu

$$T_N = (46,9 \pm 0,1) \text{ K}$$

für $B_0 \parallel c$ und $B_0 \perp c$ bei 1.6 T und

$$T_N = (48,1 \pm 0,1) \text{ K}$$

für $B_0 \perp c$ bei 7 T zu bestimmen.

Eine genaue T_N -Bestimmung erwies sich für die Analyse der longitudinalen Relaxation in der Nähe des Phasenübergangs im Rahmen eines BKT Verhaltens oder kritischen Potenzgesetzverhaltens zur magnetisch langreichweitigen Ordnung als essenziell.

Das longitudinale ^{51}V Relaxationsverhalten konnte im gesamten zur Verfügung stehenden Temperaturbereich gemessen werden und zeigte bei allen Temperaturen und für die zwei Magnetfeldorientierungen ($B_0 \parallel c$, $B_0 \perp c$) einen monoexponentiellen Verlauf. In der Nähe des Übergangs von der ungeordneten, paramagnetischen Phase zur geordneten, antiferromagnetischen Phase stieg die T_1 -Rate aufgrund der Vergrößerung der räumlichen Spinkorrelationen stark an.

Da die temperaturabhängige Korrelationslänge den Verlauf der longitudinalen Relaxationsrate der ^{51}V Ionen und der ESR Linienbreite der Ni^{2+} Elektronenspins bestimmt, konnte die Spindynamik dahingehend untersucht werden, ob es möglich war, zwischen einem BKT Verhalten und einem kritischen Potenzgesetzverhalten zu unterscheiden. Anhand der Auftragung von T_1^{-1} über der reduzierten Temperatur und den daran angefertigten Anpassungen wurde gezeigt, dass der temperaturabhängige Verlauf der ^{51}V T_1 -Rate für $B_0 \parallel c$ und $B_0 \perp c$ ($< 2 \text{ T}$) die BKT Korrelationslänge widerspiegelt. Es zeigte sich weiterhin, dass sowohl T_1^{-1} als auch ΔB mit den gleichen BKT Parametern zu beschreiben sind und somit der Verlauf aller T_1 -Raten und ΔB durch die gleiche temperaturabhängige Korrelationslänge verursacht wird:

	b	T_{BKT} (K)	A_{NMR} (s^{-1})	A_{ESR} (mT)
$B_0 \parallel c$	1,65	40,2	0,67	0,28
$B_0 \perp c$			0,44	0,86

Durch Anlegen starker Magnetfelder ($\gtrsim 2 \text{ T}$) in der Nickelebene gelang es die XY Symmetrie und damit das BKT Verhalten zu stören. Es zeigte sich, dass, wie erwartet, der Übergang in die Spin-Flop Phase durch ein Potenzgesetzverhalten der Korrelationslänge beschrieben wird.

Anhang A

Experimenteller Aufbau und Messprinzip

Im Nachfolgenden sollen die Messapparaturen beschrieben werden, die für die Messungen in den Kapiteln 3 und 4 verwendet wurden. Außerdem werden die Grundzüge der ESR und NMR sowie die für die Messungen verwendeten Parameter kurz vorgestellt.

A.1 Elektronenspinresonanzmessungen

Die ESR Messungen wurden mit einem kommerziellen Bruker X-Band ESR Spektrometer mit der Bezeichnung ESP300E durchgeführt. Zur Erzeugung der Mikrowellen wurde die Mikrowellenbrücke ER041 XK der Firma Bruker verwendet, die über einen Frequenzbereich von 9 GHz bis 10 GHz eine maximale konstante Ausgangsleistung von 200 mW besitzt. Diese Mikrowellen werden mit Hilfe eines Zirkulators zum Rechteckresonator der Firma Bruker mit der Bezeichnung 4102ST/9321 geleitet. Der Rechteckresonator wird bei kritischer Kopplung betrieben, das heißt, dass bei der Resonanzfrequenz des Resonators im Idealfall keine Mikrowellen reflektiert werden¹. Die Güte des Rechteckresonators konnte auf etwa $Q \approx 4000$ festgelegt werden [Wai09]. Die vom Rechteckresonator reflektierten Mikrowellen gelangen zur Empfängerdiode, um die ESR Signale zu messen, wobei sie mit einem kleinen Anteil der Mikrowellenleistung vorgespannt wird, damit sie an ihrem Arbeitspunkt ist, an dem der Detektorstrom proportional zur reflektierten Leistung der Mikrowellen ist. Die ESR wird mit Lock-in Technik gemessen, dabei wird das äußere Feld mit Hilfe von zusätzlichen Spulen mit einer Frequenz von 100 kHz und einer Modulationsamplitude von 2,5 mT moduliert. Da damit

¹Außer die Resonanzbedingung der Probe $h\nu = g\mu_B B_0$ ist erfüllt.

auch das ESR Signal moduliert wird, erhält man als Messergebnis die erste Ableitung des ESR Signals. Das äußere Magnetfeld wird von einem Elektromagneten erzeugt, der Magnetfelder von 0 T bis 1 T kontinuierlich verändern kann. Da der Resonator während der Messung immer auf seiner Resonanzfrequenz betrieben werden sollte, besitzt das ESR Spektrometer zusätzlich eine automatische Frequenznachführung (AFC). Die Temperatur an den Proben konnten mit Hilfe eines Glasdurchflussskryostaten von 4 K bis 300 K variiert werden. Für die ESR Messungen werden die Proben mit Vakuumfett an Quarzstäbchen, die eine Einkerbung für die Probe besitzen, befestigt und in ein Quarzglas eingebracht.

A.2 Kernspinresonanzmessungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde an zwei verschiedenen NMR Spektrometern gearbeitet. Für die magnetfeldabhängigen Messungen wurde das Tecmag NMR Apollo Spektrometer in Kombination mit einem Cryogenic LTD 20 T Magneten betrieben. Für die temperaturabhängigen Messungen stand das Bruker MSL300 Spektrometer wahlweise mit einem Varian Elektromagneten für Magnetfelder bis 2 T oder ein supraleitender Magnet mit 7 T zur Verfügung.

Das Apollo Spektrometer besitzt einen Breitbandsender, der in einem Frequenzbereich von 5 bis 450 MHz arbeitet. Die Ausgangsspannung besitzt in 5 MHz Schritten regelmäßige Spannungseinbrüche, die alle $(n \cdot 10 + 2,5)$ MHz und $(n \cdot 10 + 7,5)$ MHz auftreten [Mon06]. Das Apollo Spektrometer ist für die Ansteuerung des Synthesizers, der Pulserzeugung, sowie der Detektion und Darstellung der Signale verantwortlich. Mit dem Apollo Spektrometer können softwaregesteuerte Radiofrequenzabschwächer, die Messfrequenzen, die Empfindlichkeit des Empfängers als auch die Messwiederholungen eingestellt werden. Da die maximale Radiofrequenzleistung des Apollo Spektrometers sehr klein (≈ 10 mW) ist, müssen die Pulse mit einem BLAX300 Breitbandverstärker der Firma Bruker verstärkt werden. Der BLAX300 arbeitet von 6 bis 365 MHz mit einer maximalen Ausgangsleistung von 300 W. Damit diese starken Hochfrequenzpulse den empfindlichen Empfänger des Spektrometers nicht beschädigen, wurde ein 180° Hybridkoppler verwendet, so dass idealerweise kein Hochfrequenzpuls vom BLAX300 zum Empfänger gelangt. Das Messsignal der Probe wird mit einem Vorverstärker (LN-2L) von DOTY SCIENTIFIC, der bis 500 MHz arbeitet, mit maximal 31 dB verstärkt [Bel98].

Als weiterer Schutz diente eine aktive Weiche², deren Frequenzbereich von DC bis 2,5 GHz reicht, direkt vor dem Empfänger des Spektrometers.

Da für die NMR Messungen die Homogenität des Magnetfeldes eine sehr wichtige Eigenschaft darstellt und der supraleitende 20 T Magnet ursprünglich nicht für NMR Messungen vorgesehen war, wurde die longitudinale Änderung des Magnetfeldes bezüglich des Zentralfeldes vermessen. Für die Vermessung wurde das Magnetfeld, bei der die ⁵¹V NMR Resonanz einer flachen (<1 mm) BaNi₂V₂O₈ Probe beobachtet wird, verwendet, die in 2 mm Schritten in Richtung der Symmetrieachse des Magnetfeldes verschoben wurde. Anhand der Änderung des Magnetfelds der ⁵¹V Resonanz konnte die Magnetfeldinhomogenität in longitudinaler Richtung vermessen werden. Die Magnetfeldinhomogenität bei 7 T ist in Abbildung A.1 um das Zentralfeld in Richtung der Symmetrieachse dargestellt. Im Bereich der Probengrößen ($\Delta z \pm 10$ mm) variiert das Magnetfeld im Zentralfeld bei 7 T um ungefähr 0,2%, was einer Magnetfeldinhomogenität von etwa 14 mT entspricht. Die Magnetfeldänderung um das Zentrum kann mit einer quadratischen Funktion ($-0,0325 - 0,00164x^2$) beschrieben werden, die ebenfalls in Abbildung A.1 gezeigt ist.

Durch diese Messung war es möglich, die Probe in das Zentralfeld des Magneten zu positionieren, wobei sicher gestellt sein musste, dass sich die Probe 40 mm unterhalb des Probenstabs befindet. Die Magnetfeldinhomogenität in radialer Richtung konnte aufgrund der ausgedehnten flachen Probe auf diese Weise nicht bestimmt werden. Allerdings ist in [Sch05] die radiale Feldabweichung bei 1 cm Abstand vom Zentralfeld bei 7 T auf ungefähr 2,5 bis 6 mT (< 0,1 %) bestimmt worden.

Im 20 T System wurden die Proben mit einem statischen Kryostaten gekühlt. Im Probenraum wird das einkondensierte ⁴He mit Hilfe des 1 K Topfes und der Sorbpumpe, zur Reduktion des Dampfdruckes, auf 2 K während den Messungen gehalten.

Für die temperaturabhängigen NMR Messungen wurde das MSL300 Spektrometer verwendet. Die Messungen wurden an einem Supraleitungsmagneten mit einer Magnetfeldstärke von 7 T betrieben. Da bei 7 T die Protonenresonanz bei 300 MHz stattfindet, war diese Frequenz namensgebend für das verwendete Spektrometer. Außerdem wurden temperaturabhängige NMR Messungen in einem Varian Elektromagneten mit kontinuierlich veränderlichem

²American Microwave Corporation, Pin Diode Switch, Model No: SWN-218-2DR-STD, Option No: DC205, HPR5W.

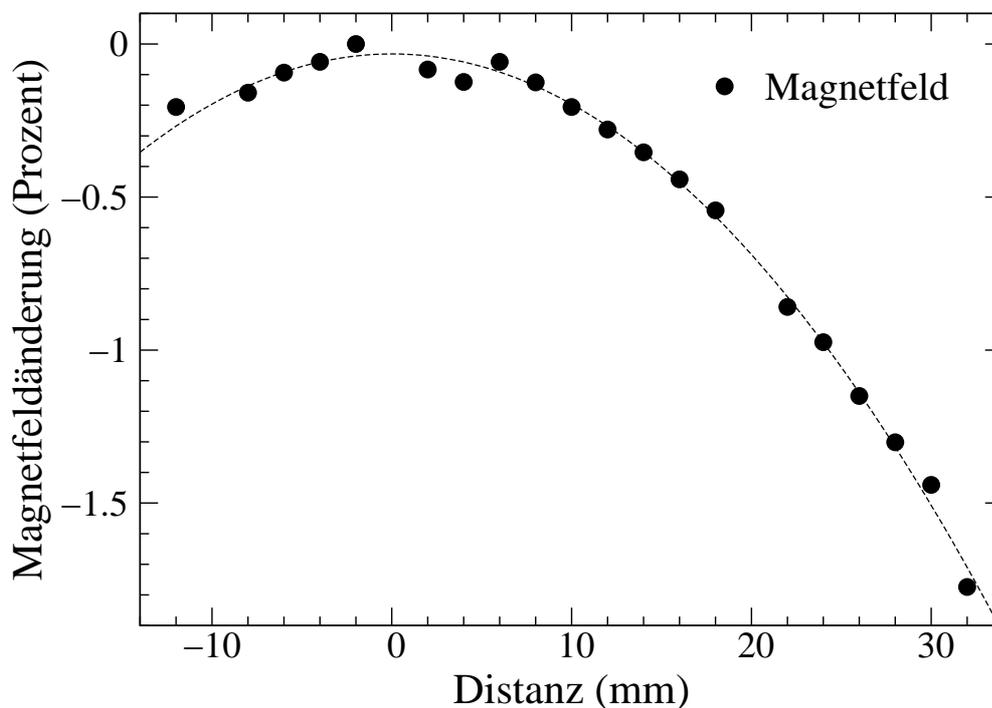


Abbildung A.1: Gemessene Änderung des 20 T Magnetfeldes in longitudinaler Richtung um das Zentralfeld mit Anpassung einer quadratischen Funktion. Das Magnetfeld war auf 7 T eingestellt.

Magnetfeld von 0 bis 2 T durchgeführt. Das MSL300 Spektrometer besitzt zwei Synthesizer PTS250, die die benötigten Pulsfrequenzen erzeugen und, falls notwendig, mischen. Die Pulse werden von dem nachgeschalteten Hochspannungssender auf eine maximale Pulsleistung von 1 kW verstärkt. Der Hochspannungssender besteht dabei aus einem Breitbandsender, der Pulsfrequenzen von 3,5 bis 125 MHz erzeugen kann und einem Protonensender mit 300 MHz. Mit Hilfe eines Aspect 3000 Computers war es möglich das Spektrometer anzusteuern und alle wichtigen Messparameter zu ändern. Sowohl im Varian Elektromagneten als auch im 7 T Supraleitungsmagneten konnten die Proben mit einem ^4He Durchflusskryostaten von 4 K bis Raumtemperatur temperiert werden.

Die genaue Magnetfeldstärke des 7 T Magneten konnte anhand des ^{63}Cu Signals einer Kupferspule bei Raumtemperatur bestimmt werden, wobei das ^{63}Cu Signal bei $\nu_{^{63}\text{Cu}} = 79,75$ MHz gefunden wurde. Für die Auswertung ist zu berücksichtigen, dass reines Kupfer einer Knight Shift³ ausgesetzt ist,

³ $K = (\nu_{\text{Metall}} - \nu_{\text{Diamagnet}}) / \nu_{\text{Diamagnet}}$

die kleine Änderungen des Magnetfeldes am Kupferkern verglichen mit dem Magnetfeld, das an einer diamagnetischen Kupferprobe anliegt, verursacht. Warren et al. [War70] konnte diese Verschiebung ermitteln, indem er die Resonanzfrequenz von ^{63}Cu mit der Resonanzfrequenz der diamagnetischen Referenz (CuCl), verglichen hat. Die Knight Shift K für ^{63}Cu konnte damit bei 300 K zu

$$K(^{63}\text{Cu}) = (\nu_{^{63}\text{Cu}} - \nu_{\text{CuCl}})/\nu_{\text{CuCl}} = (0,234 \pm 0,002) \cdot 10^{-2}$$

ermittelt werden. Weitere Werte dieser Knight Shift sind in [Sli96] ($K(^{63}\text{Cu}) = 0,23 \cdot 10^{-2}$) und in [EH72] ($K(^{63}\text{Cu}) = (0,2375 \pm 0,012) \cdot 10^{-2}$ mit CuBr als diamagnetische Referenz) genannt. Da bekannt ist [Bru98], dass die Resonanzfrequenz eines freien ^{63}Cu Kerns bei 79,515 MHz und 7,0463 T gefunden wurde, kann das Magnetfeld des 7 T Supraleitungsmagneten zu

$$B_{7\text{T}} = \nu_{^{63}\text{Cu}} \cdot 1,00234^{-1} / 79,515 \text{ MHz} \cdot 7,0463 \text{ T} = (7,051 \pm 0,002) \text{ T}$$

bestimmt werden.

A.3 Probenköpfe

Für die Fixierung der Probe im Zentralfeld wurde eine Spule benutzt, die zudem auch als Erreger- und Detektionsspule dient. Die Spule ist mit einem Zylinderkondensator mit veränderlicher Kapazität parallel geschaltet. Aus dem daraus gebildeten elektrischen Schwingkreis mit variabler Resonanzfrequenz können magnetische Wechselfelder an die Probe angelegt werden, wodurch die magnetischen Momenten in der Probe manipuliert werden können. Ein weiterer in Reihe geschalteter Zylinderkondensator veränderlicher Kapazität wird verwendet, um eine 50Ω Impedanzanpassung des Schwingkreises zum 50Ω Koaxialkabel zu gewährleisten [Fuk81]. Ein Ersatzschaltkreis für diesen Schwingkreis mit Impedanzanpassung wird in Abbildung A.2 gezeigt. Um eine Frequenz- und Impedanzanpassung für den Probenkopf zu gewährleisten, der im Kryostaten eingebaut ist, sind die verwendeten Kondensatoren von außen mit Hilfe von Fiberglasstäben verstellbar. Neben der Spule befindet sich eine Antenne, die die erzeugten Pulse detektiert und an ein Oszilloskop⁴ weiterleitet, um die Pulse darzustellen. Der Probenkopf für das 20 T System ist von Dr. Lars Schnelzer während seiner Diplomarbeit entwickelt und dort sehr ausführlich erklärt worden [Sch05]. Die 50Ω Impedanzanpassung des Schwingkreises bei einer festgelegten Resonanzfrequenz

⁴TEKTRONIX TDS 540 Four Channel Digitizing Oscilloscope, 500 MHz

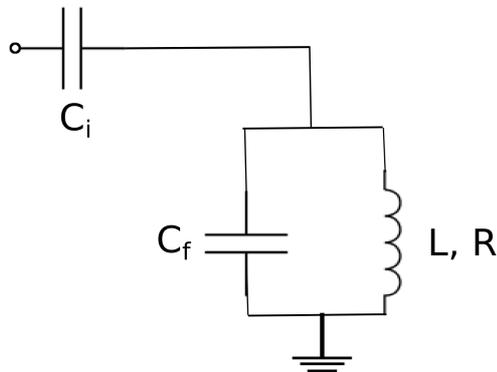


Abbildung A.2: Ersatzschaltkreis des verwendeten Schwingkreis mit Kapazität C_f und Induktivität L und der in Reihe geschalteten Kapazität C_i .

erfolgte durch einen Spektrumanalysator⁵, der in einem Frequenzbereich von 10 Hz bis 500 MHz arbeitet. Im MSL300 System wurde einbaugleicher Probenkopf sowohl für den Elektromagneten als auch den Supraleitungsmagneten eingesetzt.

A.4 Magnetisierungsmessungen

Die Magnetisierungsmessungen wurden mit einem SQUID Magnetometer MPMS⁶ von Quantum Design von Dr. Gerda Fischer durchgeführt. In diesem Magnetometer war es möglich äußere Magnetfelder bis 5,5 T anzulegen und in einem Temperaturbereich von 1,9 K bis 400 K zu messen. Die genauen Spezifikationen der Apparatur sind in [Qua] beschrieben.

A.5 Messprinzip

Die folgenden Unterkapiteln sollen das Messprinzip der NMR und ESR einführen. Ausführliche Beschreibungen, die sich diesem Thema widmen, befinden sich in [Sli96, Abr61, Fuk81, Far71].

A.5.1 Spins im Magnetfeld

Dieses Kapitel soll mit einer klassischen Betrachtung der Spins im Magnetfeld beginnen. Isolierte Elektronenspins und Kernspins besitzen ein Drehimpuls \vec{I} ,

⁵HEWLETT PACKARD 4195A, Network/Spectrum Analyzer

⁶Magnetic Properties Measurement System

mit dem ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ verknüpft ist. Die Proportionalität zwischen dem Drehimpuls und dem magnetischen Moment

$$\vec{\mu} = \hbar\gamma\vec{I} \quad (\text{A.1})$$

ist durch das gyromagnetische Verhältnis γ gegeben. Falls der Spin einem Magnetfeld \vec{B} ausgesetzt ist, wirkt auf den Drehimpuls \vec{I} ein Drehmoment, das mit

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma\vec{\mu} \times \vec{B} \quad (\text{A.2})$$

beschrieben werden kann. Gleichung A.2 zeigt, dass die zeitliche Änderung des magnetischen Moments $\vec{\mu}$ sowohl senkrecht zur Richtung von $\vec{\mu}$ selbst als auch senkrecht zum Magnetfeld \vec{B} erfolgt. Der Winkel zwischen $\vec{\mu}$ und \vec{B} bleibt damit konstant. In einem statischen (zeitunabhängigen) Magnetfeld \vec{B}_0 bewegt sich $\vec{\mu}$ in einer kegelförmigen Präzessionsbewegung mit der Larmorfrequenz

$$\vec{\omega}_0 = -\gamma\vec{B}_0 \quad (\text{A.3})$$

um das Magnetfeld.

Quantenmechanisch betrachtet, ist die zeitliche Änderung des Erwartungswerts des magnetischen Moments durch

$$\frac{d\langle\vec{\mu}\rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar}\gamma\langle[\mathcal{H},\vec{\mu}]\rangle \quad (\text{A.4})$$

mit dem Kommutator $[\mathcal{H},\vec{\mu}] = \mathcal{H}\vec{\mu} - \vec{\mu}\mathcal{H}$ und dem Hamiltonoperator $\mathcal{H} = -\vec{\mu}\vec{B}$ gegeben. Unter Zuhilfenahme der quantenmechanischen Vertauschungsrelationen für Drehimpulse ergibt sich die zeitliche Änderung des Erwartungswertes des magnetischen Momentes zu

$$\frac{d\langle\vec{\mu}\rangle}{dt} = \gamma\langle\vec{\mu}\rangle \times \vec{B}. \quad (\text{A.5})$$

Gleichung A.5 besagt, dass die zeitliche Änderung des Erwartungswertes von $\vec{\mu}$ das gleiche Verhalten wie die klassische Bewegungsgleichung für $\vec{\mu}$ besitzt (Gleichung A.2). Gleichung A.5 ist ebenso gültig für die Gesamtmagnetisierung \vec{M} , die durch die Summe aller magnetischen Momente $\vec{\mu}$ beschrieben werden kann, solange die Spins untereinander nicht wechselwirken:

$$\frac{d\langle\vec{M}\rangle}{dt} = \gamma\langle\vec{M}\rangle \times \vec{B}. \quad (\text{A.6})$$

Damit beschreibt Gleichung A.6 die Summe der zeitlichen Änderungen der Einzelmagnetisierungen.

A.5.2 Blochgleichungen

Reale physikalische Systeme besitzen sehr viele Spins, die sich allerdings nicht wechselwirkungsfrei bewegen können, sondern sich gegenseitig beeinflussen. Aufgrund dieser Wechselwirkungen kann Gleichung A.6 nicht für die Berechnung der zeitlichen Änderung der Magnetisierung herangezogen werden. 1946 schlug Felix Bloch die Blochgleichungen vor, die sich auf phänomenologische Argumente stützt. Mit ihnen lassen sich die zeitliche Änderung der Magnetisierung beschreiben, indem Relaxationseffekte berücksichtigt werden:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma\vec{M} \times \vec{B} - \frac{M_x\vec{e}_x + M_y\vec{e}_y}{T_2} - \frac{(M_z - M_0)\vec{e}_z}{T_1}. \quad (\text{A.7})$$

Der erste Term in Gleichung A.7 beinhaltet die bekannte Präzessionsbewegung der Magnetisierung um das äußere Magnetfeld. Der zweite Term beschreibt Prozesse, die die Transversalkomponenten der Magnetisierung in ihr thermisches Gleichgewicht relaxieren lässt. Die charakteristische Zeit für diese Relaxation wird mit der transversalen Relaxationszeit T_2 beschrieben. Da die magnetischen Momente senkrecht zum Magnetfeld relaxieren, sind diese Relaxationsprozesse für das Spinsystem energieerhaltend. Der dritte Term beschreibt die longitudinale Relaxation der Magnetisierung in Richtung des Magnetfeldes. Die charakteristische Zeitdauer für diese Relaxation wird die longitudinale Relaxationszeit T_1 genannt. Da sich die Magnetisierung in Magnetfeldrichtung ändert, sind die Prozesse für das Spinsystem nicht energieerhaltend.

A.5.3 Pulsfolgen

Um die Relaxationszeiten T_1 und T_2 messen zu können, ist es erforderlich, das System aus seinem thermischen Gleichgewicht zu bringen. Dieses wird bewerkstelligt, indem man senkrecht zum äußeren Magnetfeld \vec{B}_0 kurze Hochfrequenzpulse mit der Amplitude \vec{B}_1 auf die Probe anlegt. Das senkrechte Wechselfeld $\vec{B}_1(t)$ kann durch

$$\vec{B}_1(t) = B_1 \cos(\omega t) \vec{e}_x, \quad (\text{A.8})$$

beschrieben werden, wenn es entlang der x -Achse oszilliert. Die Ausführung einer Sequenz von Hochfrequenzpulsen wird eine Pulsfolge genannt. Mit ihr ist man in der Lage, die Relaxationszeiten T_1 und T_2 zu bestimmen. Die Pulsdauer t_P soll dabei so kurz gewählt sein ($t_P \ll T_1, T_2$), dass die Relaxation nach Gleichung A.7 während der Ausführung eines Pulses zu vernachlässigen ist. Um die Auswirkungen der Pulse auf die Magnetisierung studieren zu können, begibt man sich in ein Koordinatensystem (x', y', z') , das mit der

Larmorfrequenz rotiert. In diesem rotierenden Koordinatensystem lässt sich das effektive Magnetfeld an der Probe zu [Far71]

$$\vec{B}_{\text{eff}} = (B_0 + \omega/\gamma)\vec{e}_{z'} + B_1\vec{e}_{x'} \quad (\text{A.9})$$

beschreiben. Mit Gleichung A.7 ohne Berücksichtigung der Relaxationsprozesse, Gleichung A.3 sowie $\omega_1 = \gamma B_1$ erhält man die Änderung der Magnetisierung \vec{M} während des Pulses:

$$\frac{d\vec{M}'}{dt} = \vec{M}' \times [(\omega - \omega_0)\vec{e}_{z'} + \omega_1\vec{e}_{x'}]. \quad (\text{A.10})$$

Falls also die Resonanzbedingung erfüllt $\omega = \omega_0$ ist, präzediert die Magnetisierung um das zur x Richtung liegende Wechselfeld B_1 . Aufgrund dieser Drehbewegung ist es durch Änderung der Pulsdauer t_P und der Stärke des Wechselfeldes B_1 möglich, die Magnetisierung in beliebigen Winkeln weg von der Gleichgewichtsrichtung zu drehen:

$$\varphi = \omega_1 t_P. \quad (\text{A.11})$$

Durch geeignete Kombination der Drehwinkel dieser Pulse gelingt es daraus, die Relaxationszeiten T_1 und T_2 zu bestimmen.

A.5.4 Bestimmung von T_1 und T_2 in $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$

Für die Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit T_1 ist es nötig einen definierten Ausgangszustand der Magnetisierung herzustellen. Ausgehend von diesem Ausgangszustand kann die Relaxation der Magnetisierung in die thermodynamische Gleichgewichtslage beobachtet werden, indem nach variablen Zeiten t die relaxierte Magnetisierung mit Hilfe der Spin-Echo Sequenz ausgelesen wird. In der Inversion-Recovery-Pulsfolge wird der Ausgangszustand mit Hilfe eines Invertierungspulses (π -Puls), der die Magnetisierung um 180° dreht, hergestellt. Bei Vorhandensein breiter Resonanzlinien wie im Fall von $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ oder nicht ausreichender Leistung der Hochfrequenzpulse tritt oft der Fall ein, dass der Ausgangszustand durch Inversion nicht zuverlässig eingestellt werden kann. Um in diesem Fall einen definierten Ausgangszustand herzustellen, kann ein Sättigungskamm (siehe auch [Fuk81]) angewendet werden, der aus einem Pulskeim von vielen (10 bis 20) rf-Pulsen besteht. Eine Darstellung dieser Pulssequenz mit einer zusätzlichen Auftragung der Magnetisierung in z -Richtung zu ausgewählten Zeitpunkten ist in Abbildung A.3 gezeigt. Die magnetischen Momente werden durch den Pulskeim zu einer Gleichbesetzung aller Zeemanniveaus angeregt, so dass die Magnetisierung verschwindet und damit ein definierter Ausgangszustand eingestellt wird.

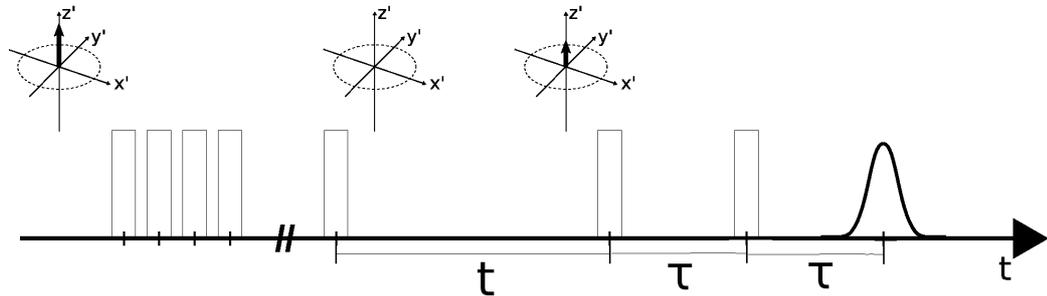


Abbildung A.3: Pulsfolge des Sättigungskamms mit anschließender Spin-Echo Sequenz, um die zur z -Achse relaxierte Magnetisierung zu messen. Zu ausgewählten Zeitpunkten ist die Magnetisierung in z -Richtung dargestellt.

Danach wird nach einer variablen Wartezeit t die Spin-Echo Sequenz angewendet, um die relaxierte Magnetisierung auszulesen. Bei einer Sättigungskampfpulsfolge ist es nicht notwendig eine Zeitdauer von $\approx 5 \cdot T_1$ abzuwarten, um vom thermischen Gleichgewicht beginnend die Messung zu starten. Dadurch ist es möglich mit einer kurzen Wiederholzeit zu arbeiten, solange der erhöhte Wärmeeintrag durch die Vielzahl an Pulsen zu keiner erkennbaren Erhöhung der Proben temperatur führt.

Da die longitudinale Relaxationszeit in $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ bei tiefen Temperaturen einige Sekunden betrug und für ein gutes Signal-zu-Rauschverhältnis etwa 100 bis 1000 Wiederholungen erforderlich waren, wurde in der T_2 -Zeitmessung durch ein Sättigungskamm vor der eigentlichen Spin-Echo Pulsfolge ein definierter Ausgangszustand geschaffen, noch bevor sich das thermische Gleichgewicht einstellen konnte. Von dieser Ausgangslage relaxierten die magnetischen Momente eine festgelegte Zeit ($t = 0,2\text{ s}$), um dann die T_2 -Zeitmessung beginnen zu können. Eine Darstellung der verwendeten Pulsfolge für die T_2 -Zeitmessung, bei der der Zeitabstand τ variiert wurde, ist in Abbildung A.3 gezeigt. Die Pulse des Sättigungskamms waren etwa $20\ \mu\text{s}$ voneinander getrennt und umfassten 18 bis 20 Pulse.

Um eine Auswertung der erhaltenen NMR Daten von $\text{Ba}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ vornehmen zu können, ist es wichtig zu wissen, welche Kerne bei den Messungen detektiert werden können. Bei anfänglichen Messungen der Proben wurden Kupferspulen verwendet. Da Kupfer (^{63}Cu und ^{65}Cu) zwei Resonanzlinien besitzen, die sich in der Nähe der ^{51}V NMR Resonanzfrequenz befinden (siehe dazu auch Tabelle A.1), wurden die Kupferspulen durch Silberspulen ersetzt. Die zwei Resonanzsignale der Silberspulen von ^{107}Ag und ^{109}Ag konnten die Messungen der eigentlichen Probe nicht mehr stören. Die Spu-

len, in denen sich die Proben befanden, wurden mit Teflonband umwickelt, um Spannungsüberschläge, verursacht durch die Hochfrequenzpulse von der Spule zum Probenstab, zu verhindern. Teflon ist aus einer Kette von $(C_2F_4)_n$ Molekülen aufgebaut und damit unbedenklich für die NMR Messungen, weil die ^{19}F -Resonanzsignale sehr weit von den Probensignalen entfernt liegen.

Eine Zusammenfassung aller in der Messungen vorkommenden Isotope mit einer NMR Empfindlichkeit ungleich Null sind in Tabelle A.1 aufgelistet. Bei Betrachtung der NMR-Empfindlichkeit fällt auf, dass lediglich ^{19}F , ^{51}V , ^{63}Cu und ^{65}Cu relativ leicht nachweisbar sind. Demzufolge werden NMR Signale von der Probe $Ba(Ni_{1-x}Mg_x)_2V_2O_8$ nur vom ^{51}V Kern erwartet, der als lokale Sonde für die Ni^{2+} Spindynamik eingesetzt wird.

Um ein einheitliches rf-Anregungsspektrum für die Messungen der ^{51}V Ionen zu erreichen, wurden ausschließlich Pulslängen mit $1,5 \mu s$ verwendet. Falls in einer Messung eine andere Pulsdauer verwendet wurde, wird das im folgenden Text explizit vermerkt.

Die Anzahl der Messzeitpunkte für den variablen Pulsabstand τ betrug 17 bis 20, die in logarithmisch äquidistanten Schritten unterteilt waren. In einzelnen Fällen gab es mehr Punkte, worauf dann gesondert hingewiesen wird. Um die Relaxationskurven auszuwerten, wurden die Spin-Echo Signale von der Mitte bis zum Ende des Echos fouriertransformiert. Das erhaltene Spektrum wurde integriert und über der jeweiligen Wartezeit aufgetragen, woraus sich das zeitabhängige Relaxationsverhalten ergab.

Isotop	Kernspin	Nat. Häufigkeit (%)	NMR- Empfindl.	$\gamma/2\pi$ (MHz/T)	Q (10^{-28}m^2)
^{13}C	1/2	1,108	$1,76 \cdot 10^{-4}$	10,71	-
^{17}O	5/2	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$	5,77	-0,026
^{19}F	1/2	100	0,83	40,05	-
^{25}Mg	5/2	10,13	$2,71 \cdot 10^{-4}$	2,61	0,22
^{50}V	6	0,24	$1,33 \cdot 10^{-4}$	4,24	0,209
^{51}V	7/2	99,76	0,38	11,19	-0,0515
^{61}Ni	3/2	1,19	$4,25 \cdot 10^{-5}$	3,80	0,162
^{63}Cu	3/2	69,09	$6,43 \cdot 10^{-2}$	11,28	-0,222
^{65}Cu	3/2	30,91	$3,52 \cdot 10^{-2}$	12,09	-0,195
^{107}Ag	1/2	51,82	$3,43 \cdot 10^{-5}$	1,72	-
^{109}Ag	1/2	48,18	$4,86 \cdot 10^{-5}$	1,98	-
^{135}Ba	3/2	6,59	$3,22 \cdot 10^{-4}$	4,23	0,20
^{137}Ba	3/2	11,32	$7,76 \cdot 10^{-4}$	4,73	0,34

Tabelle A.1: Eigenschaften der vorkommenden Isotope, die eine NMR Empfindlichkeit ungleich Null besaßen. Angegeben sind der Kernspin I , die natürliche Häufigkeit des Isotops, NMR-Empfindlichkeit, die auf ^1H normiert war und auf die natürliche Häufigkeit bezogen ist, das gyromagnetische Verhältnis und das Quadrupolmoment. Die Daten wurden aus [Bru98] entnommen.

Anhang B

Theoretische Grundlagen

In diesem Anhang sollen theoretische Grundlagen darlegt werden, die für ein Verständnis der Messungen notwendig sind und für eine Analyse der Messwerte benötigt werden. Im Speziellen wird das Relaxationsverhalten eines Kerns mit dem Kernspin $I = 7/2$ untersucht. Danach wird die Quadrupolwechselwirkung eines Kerns mit einem elektrischen Feldgradienten betrachtet. Dem schliesst sich eine Untersuchung der Resonanzposition an, mit deren Hilfe (und den Magnetisierungsmessungen) die Hyperfeinkopplungskonstanten bestimmt werden können.

B.1 Relaxationsverhalten mit beliebigen Kernspins

Für die Untersuchung des Relaxationsverhaltens muss die Zeemannwechselwirkung betrachtet werden. Ist das stationäre äußere Magnetfeld B_0 zur z -Achse ausgerichtet, dann ist der Zeeman-Hamiltonoperator durch

$$\mathcal{H}_Z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma \hbar B_0 I^z \quad (\text{B.1})$$

gegeben, der die verschiedenen Drehimpulscomponenten I^z in $2I + 1$ äquidistante Zeemanniveaus aufspaltet. Der Kernspin $7/2$ des ^{51}V Kerns spaltet in einem äußeren stationärem Magnetfeld damit in acht äquidistante Niveaus auf.

Um den zeitlichen Wiederanstieg der Magnetisierung in z -Richtung zu untersuchen, betrachtet man die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit zwischen zwei benachbarten Zeemanniveaus, die durch [Nar67]

$$W_{m \leftrightarrow m'} = W \left[|\langle m' | I^+ | m \rangle|^2 + |\langle m | I^- | m' \rangle|^2 \right] \quad (\text{B.2})$$

gegeben ist, wobei I^+ und I^- die Auf- und Absteigeoperatoren der Drehimpulse ($I^\pm |k\rangle = \hbar \sqrt{I(I+1) - m(m \pm 1)} |k \pm 1\rangle$) sind und W durch die

Stärke des zugrundeliegenden Relaxationsmechanismus gegeben wird. Die Ratengleichungen für die Gesamtzahl der Spins im Zustand m ($N_m(t)$) kann durch [Sim62]

$$dN_m/dt = \sum_n N_n(t)W_{n \rightarrow m} - \sum_n N_m(t)W_{m \rightarrow n} \quad (\text{B.3})$$

beschrieben werden. Mit Hilfe der Größe $n_m(t) = [N_m(t) - N_m^0] / \sum_i N_i^0$ wird die Abweichung der relativen Besetzung des m -ten Zustands von der thermodynamischen Gleichgewichtsbesetzung N_m^0 beschrieben. Unter Zuhilfenahme der Größe $a_m(t)$

$$a_m(t) = n_m(t) - n_{m-1}(t), \quad (\text{B.4})$$

die der zeitlichen Entwicklung der Magnetisierung von benachbarten Zeemanniveaus entspricht, kann die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung durch folgendes Differentialgleichungssystem berechnen werden [Nar67]:

$$da_m(t)/dt = W \sum_{m'} A_{m,m'} a_{m'}(t). \quad (\text{B.5})$$

Die Matrixelemente von A sind

$$\begin{aligned} A_{m,m+1} &= [I(I+1) - m(m+1)], \\ A_{m,m} &= -2[I(I+1) - m(m-1)], \\ A_{m,m-1} &= [I(I+1) - m(m-1)(m-2)]. \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Die Lösung des Differentialgleichungssystem aus Gleichung B.5 ist durch [Nar67, Sim62, Ley04]

$$\vec{a}(t) = \sum_{m'} \vec{c}_{m'} \exp(-\lambda_{m'} t) \quad (\text{B.7})$$

mit den Eigenwerten $\lambda_{m'}/W$ und den Eigenvektoren $\vec{c}_{m'}$ gegeben, wobei die Eigenwerte durch $\lambda_{m'}/W = (m' + I)(m' + I + 1)$ mit $m = -I + 1, \dots, +I$ erhalten werden. Um die Relaxation der Magnetisierung in die Gleichgewichtslage zu untersuchen, eignet sich die Größe

$$\frac{M(\infty) - M(t)}{M(\infty)} \sim \frac{a(\infty) - a(t)}{a(\infty)} \sim \sum_{m'} \vec{c}_{m'} \exp(-\lambda_{m'} t), \quad (\text{B.8})$$

wobei $\vec{M}(\infty)$ die Magnetisierung im thermodynamischen Gleichgewicht darstellt.

B.1.1 Relaxationsverhalten von Spin-1/2 Systemen

Für ein System mit einem Spin $I = 1/2$ ergibt sich der Eigenwert zu $\lambda_{1/2}/W = 2$. Daraus lässt sich die zeitliche Änderung der Magnetisierung

$$\frac{M(\infty) - M(t)}{M(\infty)} \sim c_{1/2} \exp(-2Wt) \quad (\text{B.9})$$

berechnen, die das zu erwartende monoexponentielle Wachstum zeigt, wobei $2W$ der longitudinalen Relaxationsrate (T_1^{-1}) entspricht

$$\frac{M(\infty) - M(t)}{M(\infty)} \sim c_{1/2} \exp(-t/T_1). \quad (\text{B.10})$$

B.1.2 Relaxationsverhalten von Spin-7/2 Systemen

In einem Spin-7/2 System entspricht das Wiederansteigen der zeitlichen Magnetisierung im allgemeinsten Fall ein multiexponentielles Verhalten bestehend aus sieben Exponentialausdrücken:

$$\begin{aligned} \frac{M(\infty) - M(t)}{M(\infty)} \sim & c_{-5/2} \exp(-t/T_1) + c_{-3/2} \exp(-3t/T_1) + c_{-1/2} \exp(-6t/T_1) \\ & + c_{1/2} \exp(-10t/T_1) + c_{3/2} \exp(-15t/T_1) + c_{5/2} \exp(-21t/T_1) \\ & + c_{7/2} \exp(-28t/T_1). \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Die Koeffizienten c_i ($i = -5/2 \dots 7/2$) werden durch die Anfangsbedingungen bei $t = 0$ bestimmt, nachdem die Pulssequenz (in Kapitel A.5) angewendet wurde. Die Koeffizienten c_i beschreiben, wie stark jede Komponente der Übergangswahrscheinlichkeit in Gleichung B.11 die longitudinale Relaxation beeinflusst.

Der äquidistante Energieabstand der Zeemanniveaus kann z.B. durch Quadrupolwechselwirkung aufgespalten werden. Ist dies der Fall, dann können einerseits benachbarten Übergänge unabhängig voneinander angeregt werden und andererseits die Relaxation der Einzelzustände untersucht werden. In Tabelle B.1 sind die Koeffizienten berechnet, bei denen einzelne benachbarte Zustände bei $t = 0$ invertiert werden. Die Anfangsbedingung der Größe \vec{a} aus Gleichung B.4 ist beispielhaft bei einem invertierten Zentralübergang ($m = -1/2 \leftrightarrow m' = 1/2$) durch

$$\begin{aligned} \vec{a} &= (a_{-5/2}(0), a_{-3/2}(0), a_{-1/2}(0), a_{1/2}(0), a_{3/2}(0), a_{5/2}(0), a_{7/2}(0)) \\ &= \text{const} \cdot (0, 0, 1, -2, 1, 0, 0) \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

Kapitel B: Theoretische Grundlagen

	$c_{-5/2}$	$c_{-3/2}$	$c_{-1/2}$	$c_{1/2}$	$c_{3/2}$	$c_{5/2}$	$c_{-7/2}$
$-5/2 \leftrightarrow -7/2$							
$+7/2 \leftrightarrow +5/2$:	1,00	9,00	22,91	27,27	17,31	5,73	0,78
$-3/2 \leftrightarrow -5/2$							
$+5/2 \leftrightarrow +3/2$:	1,00	4,00	0,64	6,82	30,77	31,18	9,59
$-1/2 \leftrightarrow -3/2$							
$+3/2 \leftrightarrow +1/2$:	1,00	10,00	2,55	9,82	0,08	31,18	38,38
$+1/2 \leftrightarrow -1/2$:	1,00	0,00	5,73	0,00	17,31	0,00	59,96
Sat.comb / Inv.rec.:	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabelle B.1: Koeffizienten jeder einzelnen Exponentialkomponente c_i aus Gleichung B.11, die für die invertierten Resonanzlinien und für zwei Pulssequenzen (Inversion Recovery und Sättigungskamm) berechnet wurden.

gegeben. Der Tabelle B.1 kann dann entnommen werden, dass bei Invertierung des Zentralübergangs nur vier der sieben möglichen Exponentialkomponenten bei dem Relaxationsprozess beitragen werden:

$$\frac{M(\infty) - M(t)}{M(\infty)} \sim 1,00 \cdot \exp(-t/T_1) + 5,73 \cdot \exp(-6t/T_1) + 17,31 \cdot \exp(-15t/T_1) + 59,96 \cdot \exp(-28t/T_1). \quad (\text{B.13})$$

Die Relaxation der Satellitenlinien bei Invertierung des entsprechenden Übergangs werden jedoch von allen sieben Exponentialkomponenten beeinflusst (siehe Tabelle B.1).

Sonderfälle für die Beschreibung des Relaxationsverhaltens werden für die Pulssequenzen des Sättigungskamms und der Inversion Recovery gegeben. Nach Anwendung des Sättigungskamms verschwindet die Magnetisierung für $t = 0$ und bei der Inversion Recovery ist die Gesamtmagnetisierung bei $t = 0$ invertiert ($\vec{M}(0) = -\vec{M}(\infty)$). Die Anfangsbedingung für den Vektor \vec{a} ist in beiden Fällen durch

$$\vec{a} = \text{const} \cdot (-1, -1, -1, -1, -1, -1, -1) \quad (\text{B.14})$$

gegeben. Aus dieser Anfangsbedingung berechnet sich für die Magnetisierung ein rein monoexponentielles Relaxationsverhalten nach

$$\frac{M(\infty) - M(t)}{M(\infty)} \sim \exp(-t/T_1). \quad (\text{B.15})$$

B.1.3 Longitudinale Relaxation beim BKT Übergang

In der NMR dienen die Kernspins I als lokale Sonden für die Fluktuationen der Elektronenspins S , da die Kernspins über die Hyperfeinwechselwirkung mit den Elektronenspins gekoppelt sind

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_1(t) &= \hbar \gamma \sum_{\alpha,\beta=-,z,+} \sum_i A_{\alpha,\beta}(i) S_i^\beta(t) I^\alpha \\ &= \hbar \sum_{\alpha=-,z,+} F_\alpha(t) I^\alpha,\end{aligned}\quad (\text{B.16})$$

wobei $F_\alpha(t) = \gamma \sum_{\beta=-,z,+} \sum_i A_{\alpha,\beta}(i) S_i^\beta(t)$ die Komponente des Hyperfeinfeldes darstellen, die durch die Elektronenspins am Kernort erzeugt werden und Gitteroperator genannt wird. Mit Hilfe des Gitteroperators $F_\alpha(t)$ ergibt sich die longitudinale Relaxationsrate T_1^{-1} des betrachteten Kernspins durch [Abr61]

$$T_1^{-1} = 2 \cdot \gamma^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \langle F_-(0) F_+(\tau) \rangle \exp(-i\omega_0\tau) d\tau \quad (\text{B.17})$$

and $\omega_0 = \gamma \cdot B_0$. Beim Übergang in den reziproken Raum unter Verwendung der Beziehung $S_i^\beta = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \exp(-iR_i q) \cdot S_q^\beta$, wobei q über die erste Brillouinzone summiert wird und unter zusätzlicher Ausnutzung der zufälligen Phasennäherung¹ kann die longitudinale Relaxationsrate durch

$$\begin{aligned}T_1^{-1} &= 2 \cdot \gamma^2 \cdot \sum_q (|A_{+,-,q}|^2 + |A_{+,+,q}|^2) \\ &\quad \cdot \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle S_q^+(0) S_q^-(\tau) \rangle \exp(-i\omega_0\tau) d\tau\end{aligned}\quad (\text{B.18})$$

berechnet werden, wobei in der Näherung für hohe Temperaturen

$$\int \langle S_q^-(0) S_q^+(\tau) \rangle \exp(-i\omega_0\tau) d\tau = \int \langle S_q^+(0) S_q^-(\tau) \rangle \exp(-i\omega_0\tau) d\tau$$

gilt. Die Beiträge der longitudinalen Fluktuationen zu der T_1 -Rate

$$2 \cdot \gamma^2 \cdot \sum_q |A_{z,+,q}|^2 \cdot \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle S_q^z(0) S_q^z(\tau) \rangle \exp(-i\omega_0\tau) d\tau \quad (\text{B.19})$$

wurden vernachlässigt, da in $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ der Formfaktor $|A_{z,+,q}|^2$ für $q = 0$ und für $B_0 \parallel c$ und $B_0 \perp c$ aufgrund von Symmetriebetrachtungen des

¹Random phase approximation

Kristallgitters verschwindet². Unter der Annahme, dass die kollektiven Spinfluktuationen exponentiell zerfallen, wird die longitudinale Relaxationsrate T_1^{-1} zu

$$T_1^{-1} = 4 \cdot \gamma^2 \cdot \frac{1}{N} \sum_q (|A_{+,-,q}|^2 + |A_{+,+,q}|^2) \frac{\langle S_q^+ \cdot S_q^- \rangle}{\Gamma_q}, \quad (\text{B.20})$$

erhalten, wobei $\langle S_q^+ \cdot S_q^- \rangle$ die mittlere quadratische Spinamplitude und Γ_q die Zerfallsrate ist.

Eine weitere Möglichkeit, um die T_1 -Rate zu beschreiben, ergibt sich, indem die Zerfallsrate Γ_q mit der Vortexgeschwindigkeit U verknüpft wird [Gav91b, Gav91a].

Das lokale Fluktuationsspektrum $\langle S_q^+ \cdot S_q^- \rangle$ kann durch eine Lorentzfunktion um $\omega = 0$ mit der charakteristischen Breite Γ_q beschrieben werden [Gav91b, Bec96]

$$\langle S_q^+ \cdot S_q^- \rangle = \Gamma_q / (\Gamma_q^2 + \omega^2). \quad (\text{B.21})$$

Da das BKT Verhalten um $q = 0$ erwartet wird, kann die T_1 -Rate aus Gleichung B.20 durch

$$T_1^{-1} \simeq 4 \cdot \gamma^2 \cdot \frac{1}{N} (|A_{+,-,q=0}|^2 + |A_{+,+,q=0}|^2) \cdot \Gamma_{q=0} / (\Gamma_{q=0}^2 + \omega^2) \quad (\text{B.22})$$

umgeschrieben werden. Da die Rate der Spinumklappprozesse schneller als die Larmorfrequenz des Kerns ω_0 sind, gilt [Gav91b] $\omega_0 \ll \Gamma_{q=0}$. Dadurch vereinfacht sich Gleichung B.22 zu

$$T_{1,\text{Gaveau}}^{-1} \simeq 4 \cdot \gamma^2 \cdot \frac{1}{N} (|A_{+,-,q=0}|^2 + |A_{+,+,q=0}|^2) / \Gamma_{q=0} \quad (\text{B.23})$$

wobei die Zerfallsrate $\Gamma_{q=0}$ durch

$$\Gamma_{q=0} = \sqrt{\pi n_V} U, \quad (\text{B.24})$$

mit der Vortexdichte n_V (Gleichung 1.7) und der Vortexgeschwindigkeit U gegeben ist. Die Vortexgeschwindigkeit kann durch den Ausdruck

$$U = \left[(\pi/2) (JS^2 a^2 / \hbar)^2 n_V \cdot \ln(k_B T_{\text{BKT}} / (JS^2 n_V a^2)) \right]^{1/2} \quad (\text{B.25})$$

mit $a \simeq 1 \text{ \AA}$ dargestellt werden [Mer89]. Es ist zu beachten, dass die Gleichungen B.23 bis B.25 nur in den Grenzen eines idealen verdünnten Gases

²Bernd Pilawa, private Mitteilung

von freibeweglichen Vortizes gültig ist [Mer89, Hub82]. Eine obere Grenze für die Vortexdichte n_V , damit die Gleichungen anzuwenden sind, ist durch [Hub82]

$$n_V a^2 \ll 1 \quad (\text{B.26})$$

geben. Ein Vergleich der longitudinalen Relaxationsraten von Gleichung B.23 mit Gleichung 4.27 zeigt, dass sich die ziemlich komplizierte Formel aus Gleichung B.23 auf Gleichung 4.27 ($T_1^{-1} \propto \xi_{\text{BKT}}^2$) reduziert, wobei eine logarithmische Abweichung zu berücksichtigen ist:

$$T_{1,\text{Gaveau}}^{-1} = C_1 \cdot (\ln(C_2 \cdot \xi_{\text{BKT}}^2))^{1/2} \cdot \xi_{\text{BKT}}^2. \quad (\text{B.27})$$

B.2 Quadrupolwechselwirkung

Um die Effekte der Quadrupolwechselwirkung auf die Kernspinresonanz untersuchen zu können, betrachtet man die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Kernquadrupolmoment Q und dem elektrischen Feldgradienten V_{ij} . Werden die Hauptachsen des symmetrischen Tensors V_{ij} als Koordinatenachsensystem gewählt, dann verschwinden die Nichtdiagonalelemente ($V_{xy} = V_{xz} = V_{yz} = 0$). Falls zusätzlich die Achsen so bezeichnet werden, dass $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$ gilt, dann ist der quadrupolare Hamiltonoperator \mathcal{H}_Q

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3(I^z)^2 - I(I+1) + \frac{1}{2} \eta \left((I^+)^2 + (I^-)^2 \right) \right] \quad (\text{B.28})$$

mit $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ und $eq = V_{zz}$. Falls $\eta = 0$ ist, dann können mit dem Hamiltonoperator aus Gleichung B.28 axialsymmetrische Systeme durch

$$\mathcal{H}_Q = \hbar a \left[(I^z)^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] \quad (\text{B.29})$$

mit $a = (3eQ/(4\hbar I(2I-1))) V_{zz}$ beschrieben werden.

Im Folgenden wird ein System mit axialer Symmetrie ($\eta = 0$) betrachtet, der mit einem Gesamthamiltonoperator bestehend aus der Zeeman- und Quadrupolwechselwirkung

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_Q \quad (\text{B.30})$$

beschrieben wird. Außerdem soll das angelegte Magnetfeld so groß sein, dass

$$\mathcal{H}_Z \gg \mathcal{H}_Q \quad (\text{B.31})$$

gilt. In diesem Fall ist es vorteilhaft, das Koordinatensystem so zu wählen, dass die z -Achse in Richtung des Magnetfeldes zeigt. Der quadrupolare Hamiltonoperator transformiert sich aufgrund der Rotation der Koordinatenachsen zu [Abr61]

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[\frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) (3(I^z)^2 - I(I+1)) + \frac{3}{2} \sin\theta \cos\theta [I^z (I^+ + I^-) + (I^+ + I^-) I^z] + \frac{3}{4} \sin^2\theta ((I^+)^2 + (I^-)^2) \right]. \quad (\text{B.32})$$

Da sich die Quadrupolwechselwirkung als kleine Störung behandeln lässt (Gleichung B.31), ist die Energie des m -ten Zeemanniiveaus durch

$$E_m = E_m^0 + E_m^1 + E_m^2 + \dots \quad (\text{B.33})$$

geben, wobei E_m^p die p -te Ordnung der Störung darstellt. Durch Verwendung der Abkürzungen: $\nu_Q = 3e^2 q Q / h 2I(2I-1)$, $b = I(I+1)$ lassen sich die Energieterme bis in erster Ordnung durch

$$E_m^0 = -\gamma \hbar B_0, \quad (\text{B.34})$$

$$E_m^1 = \frac{1}{4} h \nu_Q (3 \cos^2 \theta - 1) \cdot \left(m^2 - \frac{1}{3} b \right) \quad (\text{B.35})$$

berechnen [Abr61]. Anhand Gleichung B.35 erkennt man, dass der Einfluss der Quadrupolwechselwirkung (in erster Ordnung) die äquidistanten Zeemanniiveaus (Gleichung B.34) aufhebt und proportional mit m^2 verschiebt. Dadurch ändern sich die Resonanzfrequenzen ν_m^1 zwischen benachbarten Zeemanniiveaus, die sich zu

$$\nu_m^1 = \frac{E_{m-1}^1 - E_m^1}{h} = -\nu_Q \left(m - \frac{1}{2} \right) \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \quad (\text{B.36})$$

berechnen lassen. Wird daher ein Kernspin mit $I = 7/2$ (z.B. ^{51}V) untersucht, ergeben sich sieben Resonanzlinien, wobei die benachbarten Linien $\nu_Q \left(m - \frac{1}{2} \right) \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2}$ voneinander entfernt sind. Liegt zudem die Symmetrieachse des Tensors V_{ij} parallel zum äußeren Magnetfeld B_0 , ($\cos \theta = 1$), dann sind die beiden äußersten Resonanzlinien $6\nu_Q$ entfernt.

In Kapitel A.5 wird gezeigt, dass für die T_2 Messung eine Hochfrequenzpulssequenz angewandt werden muss. Diese stört das thermodynamische Gleichgewicht, so dass jedes Zeemanniiveau eine unterschiedliche Besetzung von

magnetischen Momenten erfährt. Da die Zeemanniveaus verschiedene Präzessionsfrequenzen aufgrund der Quadrupolwechselwirkung besitzen, kommt es zur Interferenz dieser magnetischen Momente, die zu Oszillationen in den gemessenen Spin-Echo Relaxationskurven führen. Dieses oszillatorische Verhalten des Spin-Echo Signals wurde von Abe et al. untersucht [Abe66]. Dort wurde gezeigt, dass durch den Einfluss der Quadrupolwechselwirkung das Spin-Echo Signal mit einer charakteristischen Frequenz von $2a$ oszilliert, wobei auch die höheren harmonischen Terme der Oszillationsfrequenz berücksichtigt werden müssen. Für einen Vanadiumkern mit dem Kernspin $I = 7/2$ treten alle Übergangsfrequenzen der Quadrupolaufspaltung auf. Das Relaxationsverhalten der Magnetisierung in der XY-Ebene kann damit durch [Abe66]

$$A(\tau) = C \cdot \exp(-\tau/T_2) \cdot \left[1 + \sum_{i=1}^6 A_i \cos(2ia\tau + \delta_i) \right] \quad (\text{B.37})$$

mit $|A_i| < 1$ beschrieben werden, wobei die Quadrupolfrequenz durch

$$\frac{a}{2\pi} = \frac{3eQ}{h4I(2I-1)} V_{zz} \quad (\text{B.38})$$

gegeben ist. Der Betrag des elektrischen Feldgradienten V_{zz} am Ort der Vanadiumionen kann daraus mit

$$|V_{zz}| = \frac{ah4I(2I-1)}{6\pi eQ} \quad (\text{B.39})$$

berechnet werden.

B.3 Jaccarino-Clogston-Plot

B.3.1 Korrelation der Resonanzfrequenzverschiebung mit der paramagnetischen Suszeptibilität

Da die Kernspins linear an die elektronischen Spins koppeln, ist die paramagnetische Verschiebung der Resonanzfrequenz des Kerns proportional zur paramagnetischen Suszeptibilität. Dabei ergibt sich folgender Zusammenhang

$$K(T) = \frac{\nu(T) - \nu_0}{\nu_0} = \alpha \cdot \chi_P(T) + \beta, \quad (\text{B.40})$$

wobei der temperaturunabhängige Beitrag β die chemische Umgebung in der Nähe des untersuchten Elements beschreibt und als chemische Verschiebung

bezeichnet wird. Die Proportionalität zwischen der Verschiebung und der paramagnetischen Suszeptibilität wird mit α beschrieben.

Aufgrund der Proportionalität besitzen die paramagnetische Verschiebung und die paramagnetische Suszeptibilität das gleiche temperaturabhängige Verhalten. Die Steigung α kann bestimmt werden, indem die paramagnetische Verschiebung $K(T)$ über $\chi_P(T)$ aufgetragen und die Temperatur T als impliziter Parameter gewählt wird. Durch die Steigung der erhaltenen Gerade wird α erhalten. Diese Art der Auftragung wird in metallischen Verbindungen als Jaccarino-Clogston Plot bezeichnet.

B.4 Anpassung des ESR Signals der Ni^{2+} Spins

Die Ni^{2+} Spins zeigen in den ESR Messungen eine breite lorentzartige Resonanzlinien. Aufgrund der großen Linienbreite müssen bei der Anregung mit einem linear polarisiertem Mikrowellenfeld die beiden dabei auftretenden zirkular polarisierten Mikrowellen für die Anpassung des Ni^{2+} ESR Signals berücksichtigt werden. Aus diesem Grund ist die in der ESR häufig verwendete *rotating wave approximation*, die nur eine zirkular polarisierte Mikrowelle betrachtet, nicht mehr anwendbar. Es ist daher bei der Anpassung des ESR Signals erforderlich, auch die Resonanzlinie bei negativen Magnetfeld ($-B_{\text{res}}$) zu berücksichtigen [KvN02]. Das Ni^{2+} ESR Signal (dP_{abs}/dB) wird dann mit

$$\frac{dP_{\text{abs}}}{dB_0} \propto \frac{d}{dB_0} \left[\frac{\Delta B + \alpha(B_0 - B_{\text{res}})}{(B_0 - B_{\text{res}})^2 + \Delta B^2} + \frac{\Delta B + \alpha(B_0 + B_{\text{res}})}{(B_0 + B_{\text{res}})^2 + \Delta B^2} \right] \quad (\text{B.41})$$

ausgewertet, wobei ΔB die Linienbreite und B_{res} die Resonanzposition beschreibt. Bei kleinen Linienbreiten ($\Delta B \ll B_{\text{res}}$) kann der Einfluß der Resonanz bei $-B_{\text{res}}$ vernachlässigt werden. Wird die Linienbreite jedoch groß, wie in den vorliegenden Messungen, überlagern sich die beiden Resonanzen vornehmlich bei kleinen Magnetfeldern, wodurch es in diesem Magnetfeldbereich zu einer Abweichung der Resonanzlinie von der Lorentzkurve kommt. Bei einer perfekt eingestellten automatischen Frequenznachführung (Kapitel A.1) sollte der Dispersionsanteil α in Gleichung B.41 in nichtmetallischen Substanzen verschwindend gering sein.

Literaturverzeichnis

- [Abe66] H. Abe, H. Yasuoka, and A. Hirai, *Spin Echo Modulation Caused by the Quadrupole Interaction and Multiple Spin Echoes*, J. Phys. Soc. Jpn., **21**, 77 (1966).
- [Abr61] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford at the Clarendon Press (1961).
- [Abr70] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron paramagnetic resonance of transition ions*, Oxford at the Clarendon Press (1970).
- [Amb79] V. Ambegaokar and S. Teitel, *Dynamics of vortex pairs in superfluid films*, Phys. Rev. B, **19**, 1667 (1979), doi:10.1103/PhysRevB.19.1667.
- [Amb80] V. Ambegaokar, B. I. Halperin, D. R. Nelson, and E. D. Siggia, *Dynamics of superfluid films*, Phys. Rev. B, **21**, 1806 (1980), doi:10.1103/PhysRevB.21.1806.
- [Bai08] G. Bain and J. Berry, *Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants*, J. Chem. Educ., **85**, 532 (2008), doi:10.1021/ed085p532.
- [Bec96] J. Becker, *Untersuchungen der Spindynamik in den zweidimensionalen Antiferromagneten Bariumnickelphosphat und Manganthiophosphat*, Dissertation, TU Darmstadt (1996).
- [Bec13] A. Becker, *NMR-Spektroskopie am Quasi-2D-Antiferromagneten $Ba(Ni_{1-x}Mg_x)_2V_2O_8$* , Bachelorarbeit, KIT (2013).
- [Bel98] S. Belmonte, I. Oliveira, and A. Guimaraes, *Graphical programming for pulse automated NMR experiments*, Meas. Sci. Technol., **9**, 1951 (1998).
- [Ber71] V. Berezinskii, *Destruction of Long-range Order in One-dimensional and Two-dimensional Systems Possessing a Continuous Symmetry Group. II. Quantum Systems.*, Sov. Phys. JETP, **34**, 610 (1971).

LITERATURVERZEICHNIS

- [Bis78] D. J. Bishop and J. D. Reppy, *Study of the Superfluid Transition in Two-Dimensional ^4He Films*, Phys. Rev. Lett., **40**, 1727 (1978), doi:10.1103/PhysRevLett.40.1727.
- [Bor92] F. Borsa, M. Corti, T. Goto, A. Rigamonti, D. C. Johnston, and F. C. Chou, *^{35}Cl NMR study of spin dynamics in $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$* , Phys. Rev. B, **45**, 5756 (1992), doi:10.1103/PhysRevB.45.5756.
- [Bra93] S. Bramwell and P. Holdsworth, *Magnetization and universal subcritical behaviour in two-dimensional XY magnets*, J. Phys.: Condens. Matter, **5**, L53 (1993).
- [Bru98] Bruker, *Almanac* (1998).
- [Cas71] T. G. Castner and M. S. Seehra, *Antisymmetric Exchange and Exchange-Narrowed Electron-Paramagnetic-Resonance Line-widths*, Phys. Rev. B, **4**, 38 (1971), doi:10.1103/PhysRevB.4.38.
- [Dav73] A. S. Davydov and N. I. Kislukha, *Solitary excitons in one-dimensional molecular chains*, physica status solidi (b), **59** (2), 465 (1973), ISSN 1521-3951, doi:10.1002/pssb.2220590212.
- [dJ74] L. de Jongh and A. Miedema, *Experiments on simple magnetic model systems*, Advances in Physics, **23** (1), 1 (1974), doi:10.1080/00018739700101558.
- [EH72] U. El-Hanany and D. Zamir, *Temperature Dependence of the Electronic Structure of Solid and Liquid Copper-An NMR Study*, Phys. Rev. B, **5**, 30 (1972), doi:10.1103/PhysRevB.5.30.
- [Far71] T. Farrar and E. Becker, *Pulse and Fourier Transform NMR*, Academic Press, Inc. (1971).
- [Fis67] M. E. Fisher, *The theory of equilibrium critical phenomena*, Rep. Prog. Phys., **30**, 615 (1967).
- [Fis74] M. E. Fisher, *The renormalization group in the theory of critical behavior*, Rev. Mod. Phys., **46**, 597 (1974), doi:10.1103/RevModPhys.46.597.
- [Fuk81] E. Fukushima and S. Roeder, *Experimental Pulse NMR - A Nuts and Bolts Approach*, ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY - The Advanced Book Program (1981), ISBN 0201627264.
- [Gav91a] P. Gaveau, J. P. Boucher, A. Bouvet, L. P. Regnault, and Y. Hen-

- ry, *Free vortices in the quasi-two-dimensional XY antiferromagnet $BaNi_2(PO_4)_2$?*, Nonlinear Coherent Structures in Physics and Biology Lecture Notes in Physics, **393**, 23 (1991).
- [Gav91b] P. Gaveau, J. P. Boucher, L. P. Regnault, and Y. Henry, *Magnetic-field dependence of the phosphorus nuclear spin-lattice rate in the quasi-two-dimensional XY antiferromagnet $BaNi_2(PO_4)_2$* , J. Appl. Phys., **69**, 6228 (1991).
- [Hal79] B. I. Halperin and D. R. Nelson, *Resistive transition in superconducting films*, J. Low Temp. Phys., **36**, 599 (1979).
- [Heb80] A. F. Hebard and A. T. Fiory, *Evidence for the Kosterlitz-Thouless Transition in Thin Superconducting Aluminum Films*, Phys. Rev. Lett., **44**, 291 (1980), doi:10.1103/PhysRevLett.44.291.
- [Hei03] M. Heinrich, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, N. Rogado, and R. J. Cava, *Potential Signature of a Kosterlitz-Thouless Transition in $BaNi_2V_2O_8$* , Phys. Rev. Lett., **91**, 137601 (2003), doi:10.1103/PhysRevLett.91.137601.
- [Hir73] K. Hirakawa and H. Ikeda, *Investigations of Two-Dimensional Ferromagnet K_2CuF_4 by Neutron Scattering*, J. Phys. Soc. Japan, **35**, 1328 (1973).
- [Hub82] D. L. Huber, *Dynamics of spin vortices in two-dimensional planar magnets*, Phys. Rev. B, **26**, 3758 (1982), doi:10.1103/PhysRevB.26.3758.
- [Isi25] E. Ising, *Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus*, Zeitschrift für Physik, **31** (1), 253 (1925), ISSN 0044-3328, doi:10.1007/BF02980577.
- [Jos13] J. José, *40 Years of Berezinskii-Kosterlitz-Thouless Theory*, World Scientific Publishing Company (2013), ISBN 9814417637.
- [Kna07a] W. Knafo, C. Meingast, K. Grube, S. Drobnik, P. Popovich, P. Schweiss, P. Adelman, T. Wolf, and H. v. Löhneysen, *Importance of In-Plane Anisotropy in the Quasi-Two-Dimensional Antiferromagnet $BaNi_2V_2O_8$* , Phys. Rev. Lett., **99**, 137206 (2007), doi:10.1103/PhysRevLett.99.137206.
- [Kna07b] W. Knafo, C. Meingast, K. Grube, S. Drobnik, P. Popovich, P. Schweiss, P. Adelman, T. Wolf, and H. v. Löhneysen, *Thermal expansion of the quasi two-dimensional magnetic layered com-*

LITERATURVERZEICHNIS

- pound under magnetic fields along c-axis*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **310** (2, Part 2), 1248 (2007).
- [Kna08] W. Knafo, C. Meingast, A. Inaba, T. Wolf, and H. v. Löhneysen, *Heat capacity and magnetic phase diagram of the low-dimensional antiferromagnet Y_2BaCuO_5* , J. Phys.: Condens. Matter, **20**, 335208 (2008).
- [Kos73] J. Kosterlitz and D. Thouless, *Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems*, J. Phys. C: Solid State Phys., **6**, 1181 (1973).
- [Kos74] J. Kosterlitz, *The critical properties of the two-dimensional xy model*, J. Phys. C: Solid State Phys., **7**, 1046 (1974).
- [KvN02] H.-A. Krug von Nidda, L. E. Svistov, M. V. Eremin, R. M. Eremina, A. Loidl, V. Kataev, A. Validov, A. Prokofiev, and W. Aßmus, *Anisotropic exchange in $LiCuVO_4$ probed by ESR*, Phys. Rev. B, **65**, 134445 (2002), doi:10.1103/PhysRevB.65.134445.
- [Ley04] S. Leyer, *Metall-Isolator-Übergang von Lanthanhydriden - eine Kernspin-Relaxationsanalyse*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (2004).
- [Mer66] N. D. Mermin and H. Wagner, *Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models*, Phys. Rev. Lett., **17**, 1133 (1966), doi:10.1103/PhysRevLett.17.1133.
- [Mer89] F. G. Mertens, A. R. Bishop, G. M. Wysin, and C. Kawabata, *Dynamical correlations from mobile vortices in two-dimensional easy-plane ferromagnets*, Phys. Rev. B, **39**, 591 (1989), doi:10.1103/PhysRevB.39.591.
- [Mik91] H.-J. Mikeska and M. Steiner, *Solitary excitations in one-dimensional magnets*, Advances in Physics, **40** (3), 191 (1991), doi:10.1080/00018739100101492.
- [Mon06] R. Montbrun, *Mangan- und Gallium-Hyperfeinwechselwirkung in magnetisch geordnetem $LuMn_6Ge_{6-x}Ga_x$* , Diplomarbeit (2006).
- [Mor56] T. Moriya, *Nuclear Magnetic Relaxation in Antiferromagnetics*, Prog. Theor. Phys., **16**, 23 (1956), doi:10.1143/PTP.16.23.

- [Nar67] A. Narath, *Nuclear Spin-Lattice Relaxation in Hexagonal Transition Metals: Titanium*, Phys. Rev., **162**, 320 (1967), doi:10.1103/PhysRev.162.320.
- [Nat05] R. Nath, J. Das, and A. Mahajan, *Effect of doping in $BaNi_2V_2O_8$, a two-dimensional honeycomb antiferromagnet*, Physica B, **369**, 72 (2005).
- [Nel77] D. R. Nelson and J. M. Kosterlitz, *Universal Jump in the Superfluid Density of Two-Dimensional Superfluids*, Phys. Rev. Lett., **39**, 1201 (1977), doi:10.1103/PhysRevLett.39.1201.
- [Ons44] L. Onsager, *Crystal Statistics. I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition*, Phys. Rev., **65**, 117 (1944), doi:10.1103/PhysRev.65.117.
- [Pir08] A. S. T. Pires, B. V. Costa, and R. A. Dias, *Phase diagram of the antiferromagnetic XY model in two dimensions in a magnetic field*, Phys. Rev. B, **78**, 212408 (2008), doi:10.1103/PhysRevB.78.212408.
- [Qua] *Magnetic Property Measurement System - Hardware Reference Manual*, Quantum Design, San Diego, CA.
- [Reg83] L. P. Regnault, J. Rossat-Mignod, J. Y. Henry, and L. J. de Jongh, *Magnetic properties of the quasi-2d easy plane antiferromagnet $BaNi_2(PO_4)_2$* , Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **31-34**, 1205 (1983), ISSN 0304-8853, doi:http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853(83)90864-8.
- [Reg84] L. Regnault, J. Rossat-Mignod, J. Henry, R. Pynn, and D. Petitgrand, *Magnetic Excitations and Fluctuations*, in *Magnetic Excitations and Fluctuations*, edited by S. Lovesey, U. Balucani, F. Borsa, and V. Tognetti, *Springer Series in Solid-State Sciences*, vol. 54, 201 (1984).
- [Reg90] L. P. Regnault and J. Rossat-Mignod, *Phase Transitions in Quasi Two-Dimensional Planar Magnets*, in *Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds*, edited by L. de Jongh, 271, Kluwer Academic Publishers (1990).
- [Rog02] N. Rogado, Q. Huang, J. W. Lynn, A. P. Ramirez, D. Huse, and R. J. Cava, *$BaNi_2V_2O_8$: A two-dimensional honeycomb antiferromagnet*, Phys. Rev. B, **65**, 144443 (2002), doi:10.1103/PhysRevB.65.144443.

LITERATURVERZEICHNIS

- [Rus58] G. Rushbrooke and P. Wood, *On the Curie points and high temperature susceptibilities of Heisenberg model ferromagnetics*, *Molecular Physics*, **1** (3), 257 (1958), doi:10.1080/00268975800100321.
- [Sch05] L. Schnelzer, *Na - NMR - Untersuchungen an zyklischen Eisen-Spinclustern*, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH) (2005).
- [Sim62] W. W. Simmons, W. J. O'Sullivan, and W. A. Robinson, *Nuclear Spin-Lattice Relaxation in Dilute Paramagnetic Sapphire*, *Phys. Rev.*, **127**, 1168 (1962), doi:10.1103/PhysRev.127.1168.
- [Sli96] C. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag (1996), ISBN 0387501576.
- [Sta66] H. E. Stanley and T. A. Kaplan, *Possibility of a Phase Transition for the Two-Dimensional Heisenberg Model*, *Phys. Rev. Lett.*, **17**, 913 (1966), doi:10.1103/PhysRevLett.17.913.
- [Sta68] H. E. Stanley, *Dependence of Critical Properties on Dimensionality of Spins*, *Phys. Rev. Lett.*, **20**, 589 (1968), doi:10.1103/PhysRevLett.20.589.
- [Tar08] A. Taroni, S. Bramwell, and P. Holdsworth, *Universal window for two-dimensional critical exponents*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 275233 (2008).
- [Wai09] D. Waibel, *Magnetische Resonanz an magnetischen Halbleitern*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (2009).
- [War70] W. W. Warren and W. G. Clark, *Knight Shift and Nuclear Spin-Lattice Relaxation Rate in Solid and Liquid Copper*, *Phys. Rev. B*, **1**, 24 (1970), doi:10.1103/PhysRevB.1.24.
- [Wil74] K. G. Wilson and J. Kogut, *The renormalization group and the ϵ expansion*, *Physics Reports*, **12** (2), 75 (1974), ISSN 0370-1573, doi:10.1016/0370-1573(74)90023-4.

Danksagung

Besonders bedanken möchte ich mich bei Prof. Dr. Bernd Pilawa für die interessante Aufgabenstellung, an der ich arbeiten durfte, für die große Diskussionsbereitschaft bei der Interpretation der Messungen, für die Hilfe aufgetretene Schwierigkeiten zu lösen und für die ausgezeichnete Betreuung.

Prof. Dr. Wulf Wulfhekel danke ich für die Bereitschaft das Korreferat zu übernehmen und sein Interesse an dieser Arbeit.

Bei Prof. Dr. Hilbert v. Löhneysen möchte ich mich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, für die anregenden Diskussionen während der Gruppenbesprechungen und natürlich für seine Unterstützung bedanken.

Ein großes Danke an Dr. Gerda Fischer für die Magnetisierungsmessungen, an Wolfram Kittler für die Widerstandsmessungen am PPMS und an Thomas Wolf für die Kristallzucht.

Ebenfalls möchte ich mich bei Hans-Willi Pensl für den zuverlässigen Nachschub an flüssigem Helium, bei Lars Behrens für einen stets einsatzbereiten Computer und bei allen Mitarbeitern der elektronischen und feinmechanischen Werkstatt herzlich bedanken und ebenso Steffi Baatz, Frau Brosch und Frau Schelske für ihre Auskünfte bei organisatorischen Fragen.

Weiterhin an allen Mitglieder des Physikalischen Institutes und des Institutes für Festkörperphysik, die das Vorankommen der Arbeit unterstützt haben.

Für ein angenehmes und lockeres Arbeiten sorgten ebenfalls die interessantesten Gespräche und Diskussionen außerhalb jeglicher physikalischer Themen, wofür ich meinen Bürokollegen Oliver Berg, Wolfram Kittler und Christian Taubenheim sehr dankbar bin.

Zum Schluss möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, denn ohne sie wäre das Physikstudium nicht möglich gewesen. Und natürlich bei Diana.