

Friedrich S. Freund

Synthese und physikalische
Untersuchungen von
Kitaev-Honigwabeniridaten

**Synthese und physikalische
Untersuchungen von
Kitaev-Honigwabeniridaten**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität Augsburg

Friedrich Stephan Freund

November 2019



Erstgutachter: Prof. Dr. Philipp Gegenwart

Zweitgutachter: Prof. Dr. Alois Loidl

mündl. Prüfung: 17.01.2020

Inhaltsverzeichnis

1	Danksagung	1
2	Einleitung	3
3	Theoretische und experimentelle Grundlagen	5
3.1	Kristallographie	5
3.2	Magnetische Materialien	9
3.2.1	Klassische Ausprägungen	9
3.2.2	Frustrierter Magnetismus	12
3.2.3	Magnetische Anisotropie	14
3.3	Übergangsmetalloxide	15
3.3.1	Kristallfeldaufspaltung	16
3.3.2	Spin-Bahn-Wechselwirkung	18
3.3.3	Coulomb-Wechselwirkung	19
3.3.4	Hund'sche Kopplung	19
3.4	Kristallzüchtung	20
3.4.1	Festkörperreaktionen	21
3.4.2	Kalzinierung	22
3.4.3	Chemischer Gasphasentransport	23
3.4.4	Flusszüchtung	26
3.5	Messgrößen und Methodik	26
3.5.1	Röntgendiffraktometrie	27
3.5.2	SQUID-Magnetometer	28
3.5.3	Detektion der transversalen Magnetisierung	30
3.5.4	Spezifische Wärmekapazität	31
3.5.5	Thermogravimetrie	32
3.5.6	Rasterelektronenmikroskopie	32

4 Iridate	35
4.1 Zugrunde liegende Modelle	35
4.2 Übertragung auf reale Materialien	39
4.3 Familie der Honigwaben-Materialien	46
5 Kristallzüchtung der Iridate	55
5.1 Festkörpersynthese und Kalzinierungsprozesse	57
5.2 Flusszucht	64
5.3 Isothermer Gasphasentransport separierter Edukte	67
6 Messergebnisse und Auswertung	79
6.1 Strukturanalyse und Röntgendiffraktometrie	79
6.2 Magnetisierung	88
6.3 Spezifische Wärmekapazität	102
6.4 Magnetische Ordnung	108
6.4.1 α -Li ₂ IrO ₃	108
6.4.2 β -Li ₂ IrO ₃	113
7 Fazit	119
Literatur	I

Abbildungsverzeichnis

3.1	Konstruktion α -Li ₂ IrO ₃ Iridiumpositionen	8
3.2	Klassische Vorstellung vom Elektronenspin	9
3.3	Schematischer Verlauf verschiedener magnetischer Ausprägungen	10
3.4	Geometrische Frustration	13
3.5	Austausch-Frustration	13
3.6	<i>d</i> -Orbitale	15
3.7	Oktaedrische- und tetraedrische Anordnung	16
3.8	Kristallfeldaufspaltung	17
3.9	Überblick der gängigen Kristallzuchtmethoden	20
3.10	Diffusionsmechanismen	22
3.11	Shrinking-Core-Model	23
3.12	Schema Gasphasentransport	24
3.13	Schema Braggreflexion	27
3.14	dc-SQUID	29
3.15	Detektionsspulen SQUID	29
3.16	Spulenanordnung bei Detektion der transversalen Magnetisierung	30
3.17	Einfluss der transversalen Orientierung der Probe in Detektionsspulen	30
3.18	Einfluss der transversalen Zentrierung der Probe in Detektionsspulen	31
3.19	Rasterelektronenmikroskop	33
4.1	Honigwabenmuster mit Kitaev-Bindungen	35
4.2	Mott-Hubbard Isolator	36
4.3	Jackeli-Khaliullin Mechanismus	37
4.4	Isospin	38
4.5	Lokale Gitterverzerrung	41
4.6	Austauschwege Nächster-Nachbarn	42
4.7	Metall-Liganden-Metall Winkel	44
4.8	Austausch zweiter, dritter Nachbarn	45

4.9	Kristallstrukturen der Iridate	47
4.10	Magnetische Suszeptibilität Na_2IrO_3	48
5.1	Kristalle Na_2IrO_3	58
5.2	Hitzeschockbehandlung von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$	60
5.3	Polykristallines $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$	61
5.4	Thermogravimetriemessung $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$	62
5.5	Tiegel für Flusszuchtversuche	66
5.6	Schematische Beschreibung Gasphasentransport separierter Edukte	68
5.7	Versuchsaufbau Gasphasentransport separierter Edukte	69
5.8	Effekt unterschiedlicher Zuchttemperaturen auf das Kristallwachstum	71
5.9	Pulverröntgendiffraktogramm Restmaterial	72
5.10	Entwicklung von Lithium während des Aufheizens an Luft	73
5.11	Analyse des Temperaturgradienten	74
5.12	Isotherme Zucht	75
5.13	Versuch mit $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ Impfkristallen	75
5.14	Abstandsabhängigkeit des Kristallwachstums	76
5.15	Beispiele zur Anwendung der Zuchtmethode	77
6.1	Pulverröntgendiffraktogramme von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ und $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$	80
6.2	Laue-Rückstreuaufnahme eines $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ und $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ Einkristalls	81
6.3	Röntgendiffraktogramme von drei $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ Kristallen verschiedener Qualität	83
6.4	$ F^2 $ Werte	85
6.5	Röntgendiffraktogramm eines $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ Einkristalls	87
6.6	Aufgeklebter $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ Kristall zur Magnetisierungsmessung	89
6.7	$\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ magnetische- und inverse Suszeptibilität mit Magnetisierungskurve	91
6.8	$\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ magnetische- und inverse Suszeptibilität mit Magnetisierungskurve	94
6.9	$\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ Anisotropieanalyse	95
6.10	$\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ Feldabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität	96
6.11	$M(H,T)$ $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ mit Feld parallel der b -Achse	97
6.12	$\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ Rotationsmessungen in der ab -Ebene	98
6.13	Druckabhängige magnetische Suszeptibilität und Magnetisierung von $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$	100
6.14	$\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ transversale isotherme Magnetisierung	101
6.15	Spezifische Wärmekapazität $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ und $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$	102
6.16	Magnetische Wärmekapazität und Entropie $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ und $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$	103

6.17	Feldabhängigkeit der Wärmekapazität α -Li ₂ IrO ₃ und β -Li ₂ IrO ₃	104
6.18	Orientierte β -Li ₂ IrO ₃ Kristalle auf C_p -Plattform	105
6.19	β -Li ₂ IrO ₃ Phasendiagramm	106
6.20	Satellitenreflexe MRXD Messung α -Li ₂ IrO ₃	108
6.21	MRXD Messung α -Li ₂ IrO ₃	109
6.22	Neutronenstreuung am Pulver α -Li ₂ IrO ₃	110
6.23	Magnetische Struktur α -Li ₂ IrO ₃	112
6.24	Neutronenstreuung am Pulver β -Li ₂ IrO ₃	113
6.25	MRXD Messung β -Li ₂ IrO ₃	115
6.26	Azimetmessung β -Li ₂ IrO ₃	117
6.27	Magnetische Struktur β -Li ₂ IrO ₃	118

Tabellenverzeichnis

3.1	Restriktionen der Kristallsysteme	5
3.2	Raumgruppen α -Li ₂ IrO ₃ und β -Li ₂ IrO ₃	7
4.1	Kompakt: Kitaev-Modell	36
4.2	Kompakt: Jackeli-Khaliullin Mechanismus	39
4.3	Kompakt: Zusätzliche Effekte in reale Materialien	46
4.4	Überblick der magnetischen Parameter Na ₂ IrO ₃	49
4.5	Überblick der magnetischen Parameter α -Li ₂ IrO ₃	51
5.1	Verwendete Ausgangsmaterialien	57
5.2	Flusszuchtversuche	65
6.1	Verzwilligungsarten	84
6.2	Strukturparameter α -Li ₂ IrO ₃	86
6.3	Strukturparameter β -Li ₂ IrO ₃	88
6.4	Curie-Weiss-Fit-Parameter α -Li ₂ IrO ₃	91
6.5	Curie-Weiss-Fit-Parameter β -Li ₂ IrO ₃	93

1 | Danksagung

Ich möchte mich zuerst bei Prof. Dr. Philipp Gegenwart für seine Unterstützung während meiner gesamten Promotionszeit bedanken. Er hat es mir ermöglicht in seinem Team in einem neuen und interessanten Themengebiet zu forschen. Ich hatte immer seine vollste Unterstützung und konnte mich auf seinen Rat verlassen. An Tagen der Frustration motivierte er mich, um für Probleme doch eine Lösung zu finden und gab mir die Zeit und die Freiheit unsere Ziele umsetzen zu können.

Auch Prof. Dr. Alois Loidl möchte ich für die Zweitkorrektur dieser Arbeit meinen Dank aussprechen.

Ohne die Hilfe von Dr. Anton Jesche wären die Erfolge in meiner Promotion nur schwer vorstellbar gewesen. Durch Diskussionen mit Ihm und sein aktives Interesse an meiner Arbeit konnten wir ein neues Verfahren in der Kristallzucht entwickeln. Anton vermittelte mir viel von seinem Wissen über verschiedenste Zuchtverfahren und analytische Methoden. Ich habe Ihm einiges zu verdanken und bin froh, dass er mich in dieser Art und Weise unterstützt hat.

Dr. Alexander Tsirlin danke ich für eine wertvolle und sehr lehrreiche Zusammenarbeit. Alexander war für mich in der Analyse der Experimente ein geschätzter Ansprechpartner und seine Meinung war mir äußerst wichtig.

Mein Dank gilt auch Prof. Dr. Thilo Kopp, Dr. German Hammerl und Dr. Veronika Fritsch für Ihre Unterstützung in jeglicher Form.

Die ganze Laborarbeit wäre ohne Klaus Wiedenmann und Alexander Herrnberger und Ihre technische Hilfe nicht umsetzbar gewesen. Sie haben immer versucht selbst die unmöglichsten Ideen in die Tat umzusetzen. Hier möchte ich mich auch bei dem gesamten Team der Werkstatt bedanken, das unsere Vorhaben zuverlässig verwirklicht hat.

Eleonore Saladie, Christine Schäfer, Birgitta Eisenschmid, Chenh Dung Lai und Andrea Mohs haben mir immer sehr geholfen und es hat mir viel Freude bereitet mit euch zusammen zu arbeiten.

Nun richtet sich mein Dank an eine Vielzahl von Kollegen, welche auch zu Freunden geworden sind und die nicht nur in physikalischer Hinsicht meine gesamte Promotionszeit bereichert haben. Mit Jannis, Brezel, Soham, Jeevan, Ina, Manuel, Andreas, Patrick, Mayjukh, Yoshi und allen Weiteren Masteranden, Doktoranden und Postdocs hatte ich eine wunderbare Zeit.

Mein gesamter Werdegang wäre ohne die Unterstützung meiner Eltern, meiner Familie und meiner Frau in dieser Form nicht möglich gewesen. Es ist außerordentlich schön, wertvoll und wichtig zu wissen, dass ich mich auf euch verlassen kann. Ihr habt mich aufgebaut, wenn die Experimente nicht nach Wunsch verliefen und in erfolgreichen Momenten habt ihr euch mit mir gefreut.

Ich hatte eine schöne und lehrreiche Zeit und ich blicke mit Freude auf diesen Abschnitt meines Lebens zurück.

2 | Einleitung

Die Festkörperphysik verfügt über ein außerordentlich breites Spektrum an Materialklassen, worin auch die Übergangsmetalloxide ihren Platz finden. Vornehmlich sind die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen durch ein sensibles Zusammenspiel unter anderem von Coulomb-Wechselwirkung, Bandlücke und Spin-Bahn-Kopplung getrieben. Außerdem spielen Gitterverzerrungen und Hund'sche Kopplung eine wichtige Rolle. Elektronisches und magnetisches Verhalten können durch eine geeignete Wahl der teilnehmenden Elemente und deren geometrischen Aufbau im Verbund beeinflusst werden. Beispielsweise nimmt die Stärke der Spin-Bahn-Wechselwirkung von $3d$ zu $5d$ Übergangsmetallen zu. Isoelektronische Dotierungen beeinflussen Gitterparameter mit weitreichenden Konsequenzen. Unter Berücksichtigung solcher Stellschrauben, können Materialien mit exotischen, neuartigen Zuständen erforscht werden. Als prominentes Ziel ist die Realisierung von Quantenspinflüssigkeiten oder topologischen Isolatoren zu erwähnen.

Die Honigwaben-Iridate, wie auch verwandte hexagonale Oxidverbindungen, haben in letzter Zeit diesbezüglich starkes Forschungsinteresse geweckt. Der Ursprung liegt in der theoretischen Formulierung einer Quantenspinflüssigkeit durch Alexei Kitaev im Jahre 2006 [1]. Sein exakt lösbares Modell von Spin = $1/2$ Momenten, lokalisiert auf einem Honigwabengitter, bildet eine Spinflüssigkeit im Grundzustand. Diese wird durch Austauschfrustration der teilnehmenden Momente getrieben. Mit ihrer Anleitung zur Realisierung dieses Modells in Iridium-Oxiden gaben Jackeli und Khaliullin 2009 den Startschuss für unzählige experimentelle und theoretische Anstrengungen [2]. Die Verbindungen Na_2IrO_3 und Li_2IrO_3 galten schon früh als verheißungsvolle Kandidaten zur praktischen Umsetzung des Kitaev-Austausches und bilden auch in dieser experimentellen Arbeit die Forschungsgrundlage. Die Herstellung von Na_2IrO_3 Einkristallen gelang Singh *et al.* 2010 [3], doch von Li_2IrO_3 fehlten bis dato selbst kleinste Einkristalle. Die Synthese von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ und dessen Hochtemperatur-Polytypes $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ in kristalliner Form, stellte eine übergeordnete Aufgabe dieser Arbeit dar und konnte mit der Entwicklung einer neuen Züchtungsmethode erreicht werden. Die physikalische Untersuchung der Materialien und deren Bedeutung im Zusammenhang mit dem postulierten Kitaev-Austausch, konnte auf dieser Basis erfolgen.

In Kapitel 2 werden die theoretischen und experimentellen Grundlagen betrachtet, welche zum besseren Verständnis dieser Arbeit beitragen sollen. Es werden Themen wie Kristallographie, magnetische Ausprägungen in Materialien, Eigenschaften von Übergangsmetalloxiden, Methoden der Kristallzucht und experimentelle Messgrößen behandelt.

Kapitel 3 beschreibt die Familie der Iridate und verwandter Verbindungen. Zunächst wird ein Überblick der zugrunde liegenden theoretischen Modelle und deren Übertragung auf reale Materialien gegeben. Es folgt die Vorstellung, der für diese Arbeit relevanten Verbindungen.

Erste experimentelle Ergebnisse werden in Kapitel 4 diskutiert, sowie Ansätze, Versuche und Erfolge der Kristallzucht zusammengefasst. Es wird ein Überblick über die verwendeten Züchtungsmethoden und die Schwierigkeiten im Umgang mit Iridaten vermittelt. Auch die Entwicklung einer bis dato neuartigen Züchtungsmethode, dem isothermen Gasphasentransport separierter Edukte, wird ausführlich beschrieben. Mit ihrer Hilfe konnten erstmals Einkristalle der Verbindung $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ synthetisiert werden, welche die Grundlage für die meisten im folgenden dargestellten Ergebnisse sind.

Kapitel 5 befasst sich mit den Messergebnissen und deren Analyse. Zum einen werden die eigenständig gemessenen Resultate und zum anderen die in Zusammenarbeit mit anderen Arbeitsgruppen entstandenen Ergebnisse beschrieben. Pulverröntgendiffraktogramme, Messungen der spezifischen Wärmekapazität und der Magnetisierung konnten mit den am Lehrstuhl vorhandenen Meßapparaturen selbst aufgenommen werden. In Kollaboration dienten die Ergebnisse von Neutronenstreuexperimenten und magnetisch resonanter Röntgenstreuung der Bestimmung der magnetischen Ordnung von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ und $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ im Grundzustand. Diese Experimente wurden von Prof. Radu Coldea und seiner Gruppe in Oxford durchgeführt.

Zum Schluss folgt in Kapitel 6 eine kurze Zusammenfassung, in der auf die wichtigsten Punkte dieser Arbeit und deren Einfluss auf das Forschungsfeld eingegangen wird.

3 | Theoretische und experimentelle Grundlagen

3.1 Kristallographie

Die Kristallographie beschäftigt sich vorrangig mit physikalischen und chemischen Eigenschaften von Kristallen und zählt zu den Materialwissenschaften. Ein Kristall setzt sich aus einer periodischen Abfolge von Atomen, Ionen oder Molekülen zusammen, welche eine langreichweitige strukturelle Ordnung bilden. Die kleinste Einheit ist die Elementarzelle. Der große Vorteil von kristallinen Körpern ist, dass Translationsinvarianz vorausgesetzt und somit die gesamte Gitterstruktur durch Translation der Einheitszelle aufgebaut werden kann. Eine Kristallstruktur ist aus einem Gitter und einer Basis aufgebaut. Die kristallografische Basis wird aus drei beliebigen Gittervektoren \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} aufgespannt [4].

Tabelle 3.1: Die sieben Kristallsysteme mit ihren Restriktionen und Blickrichtungen bei der Aufstellung der kombinierten Symmetrieoperationen [4].

Kristallsystem	Gitterkonstanten	Winkel	Reihenfolge der ausgezeichneten Achsen
triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	keine
monoklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	b
orthorhombisch	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, b, c
tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	c, a, [110]
trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$	c, a, [210]
hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	c, a, [210]
kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	c, [111], [110]

Die Winkel α, β, γ zwischen den Basisvektoren sind so definiert, dass beispielsweise α der Winkel zwischen \mathbf{b} und \mathbf{c} ist. Die Elementarzelle wird periodisch oder auch quasiperiodisch im Raum fortgesetzt. Im Gegensatz zu Gläsern zeigen Kristalle deshalb scharfe Beugungsreflexe, z.B. bei Röntgendiffraktometrie. Das Gitter gibt die Periodizität des Kristalls an, während die Basis festlegt, welche Einheiten bei Translation der Basisvektoren wiederholt werden. Dies können Atome oder auch Moleküle sein.

Im dreidimensionalen Fall ergeben sich sieben Kristallsysteme mit 14 Bravaisgittern. Die Bravaisgitter sind eine Einteilung der möglichen Gittersysteme. So werden die Bravaistypen in P (primitiv), I (innenzentriert), F (flächenzentriert) und C (basisflächenzentriert) unterteilt. Des Weiteren gibt es 32 Punktgruppen und 230 Raumgruppen. Zur Übersicht sind in Tabelle 3.1 die Restriktionen und Blickrichtungen bei der Aufstellung der kombinierten Symmetrieeoperationen der sieben Kristallsysteme zusammengefasst. Neben der Translation gibt es noch weitere Symmetrieeoperationen wie Drehung, Punktspiegelung, Drehinversion, Schraubung und Gleitspiegelung. Im Folgenden sind die Symmetrieeoperationen in der Hermann-Mauguin-Symbolik gelistet:

- Identität: 1
- Inversionszentrum: $\bar{1}$
- Spiegelung: m
- Drehachse: 2, 3, 4, 6
- Drehinversion: $\bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$
- Schraubenachse: $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$
- Gleitspiegelung: a, b, c, d, e, n

Die Raumgruppen sollen anhand der Beispiele $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ und $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ erklärt werden, da diese Substanzen ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit sind, Tabelle 3.2. Die Raumgruppensymbole beginnen mit den Bravaisgittertypen in Großbuchstaben. Die nächsten Einträge beschreiben die wichtigsten Symmetrieelemente in der Reihenfolge der Blickrichtung, wobei nicht immer alle angegeben werden. Im Falle von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ wird die Raumgruppe $C2/m$ angegeben. Alle Raumgruppen sind nummeriert und $C2/m$ besitzt die Raumgruppennummer 12. Doch vollständig ausgeschrieben ist die Raumgruppe $C 1 2/m 1$. Jedoch wird diese Form gekürzt, da sie keine Mehrinformation liefert. Dies liegt daran, dass

Tabelle 3.2: Raumgruppen von α -Li₂IrO₃ und β -Li₂IrO₃.

α-Li₂IrO₃	
Kurzsymbol, Nummer:	C2/m, Nr. 12
Raumgruppe vollständig:	$C 1 2/m 1$
Kristallsystem:	monoklin
Bravaistyp:	C-basisflächenzentriert
Blickrichtung:	a, b, c
Symmetrieoperationen:	a: Identität b: zweizählige Symmetrie parallel b, orthogonal dazu eine Spiegelebene c: Identität
β-Li₂IrO₃	
Kurzsymbol, Nummer:	Fddd, Nr. 70
Raumgruppe vollständig:	$F 2/d 2/d 2/d$
Kristallsystem:	orthorhombisch
Bravaistyp:	flächenzentriert
Blickrichtung:	a, b, c
Symmetrieoperationen:	a: zweizählige Symmetrie parallel a, Translation mit 1/4 der Diagonale der bc-Fläche b: zweizählige Symmetrie parallel b, Translation mit 1/4 der Diagonale der ac-Fläche c: zweizählige Symmetrie parallel c, Translation mit 1/4 der Diagonale der ab-Fläche

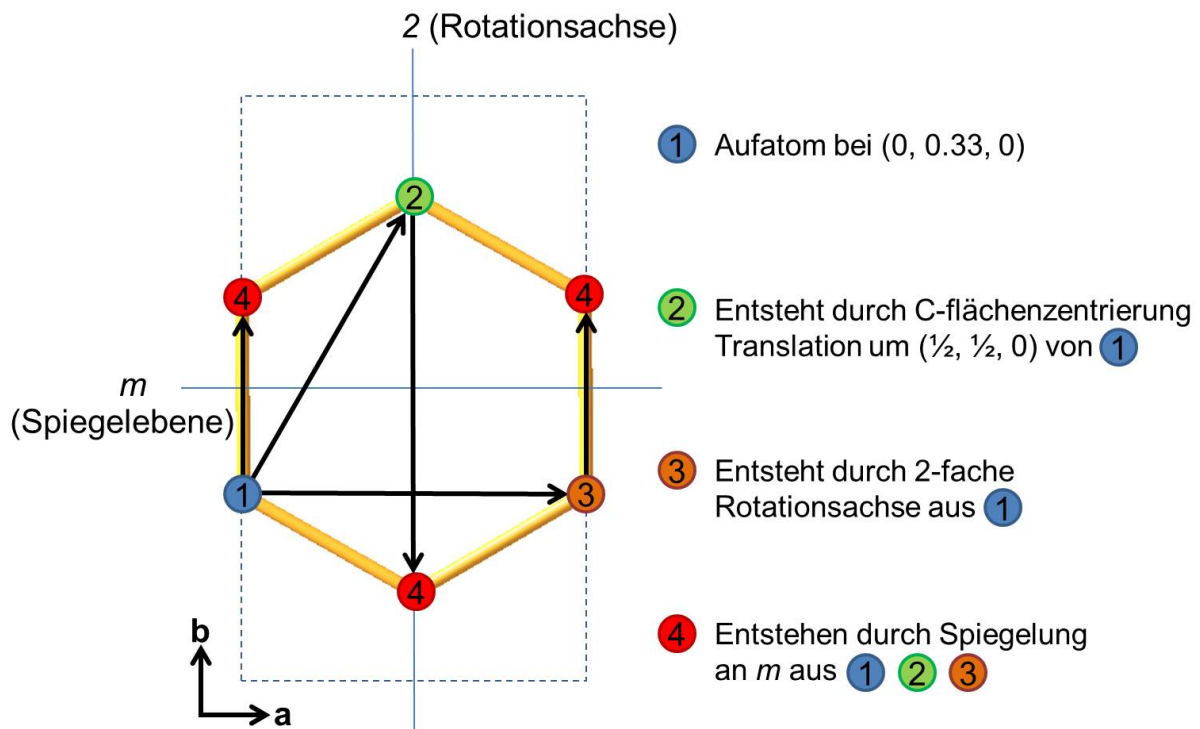


Abbildung 3.1: Konstruktion der Iridiumpositionen von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ in der Einheitszelle.

im “2. Setting” die \mathbf{b} -Achse die ausgezeichnete Richtung ist. Das heißt alle Symmetrioperationen entlang \mathbf{a} und \mathbf{c} sind lediglich die Identität (1) und liefern keine neuen Informationen. So finden die Symmetrioperationen $2/m$ nur entlang \mathbf{b} statt. Um alle Atompositionen in einer Einheitszelle zu erlangen, benötigt man zum einen die Information der Raumgruppe und zum anderen Informationen zu den Gittervektoren und über mindestens eine Position des “Aufatoms” in der Einheitszelle. Abbildung 3.1 zeigt Schritt für Schritt die Konstruktion der sechs Iridiumplätze in der Einheitszelle von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$. Hierzu braucht man die erste Position von Iridium bei $(0, 0.33, 0)$, siehe Tabelle 6.2. Informationen über die Atompositionen erlangt man beispielsweise durch Röntgenexperimente am Einkristall, Kapitel 6.1. Zur Konstruktion des Honigwabenmusters startet man mit der ersten Iridium Position ① bei $(0, 0.33, 0)$. Position ② erlangt man durch die C-Flächenzentrierung, was einer Translation von ① um $(1/2, 1/2, 0)$ entspricht. Weiter geht es mit Position ③ durch die zweifache Rotationsachse entlang \mathbf{b} . Diese Information stammt aus dem Eintrag $2/m$ der Raumgruppe. Die Spiegelebene m steht senkrecht zu \mathbf{b} und liefert uns im letzten Schritt drei weitere Positionen ④. Nun muss man allerdings wissen, wo die Rotationsachsen oder Spiegelebenen liegen. Dies ist in den “International Tables for Crystallography” definiert [5].

3.2 Magnetische Materialien

Die Geschichte der magnetischen Materialien begann bereits vor über 2500 Jahren mit der Entdeckung des Magnetits (Fe_3O_4) [6]. Erste Funde gab es in Magnesia, einer Landschaft in Thessalien, Griechenland. Es war bekannt, dass Magnetit die Kraft besaß Eisen anzuziehen und dieses auch unter Reibung am Magnetit zu magnetisieren. Um 200 vor Christus folgte die Entdeckung, dass dünne, längliche Stücke des Magnetits sich gen Norden ausrichten, wenn sie auf einem Wasserfilm durch eine Unterstützung aufschwimmen [7]. So entstanden die ersten Kompassnadeln, welche zur Orientierung genutzt werden konnten. Einige Zeit später erfolgten erste nähere Untersuchungen zum Verständnis des Magnetismus durch William Gilbert in seinem Buch “On the Magnet” (1600) [8]. Dort befasste er sich mit der Bildung von Magnetfeldlinien und der Ausbreitung des Erdmagnetfeldes. Im achtzehnten Jahrhundert wurden erste Stahlmagnete gefertigt, welche das bis zu 28-fache ihres eigenen Gewichts an Eisen halten konnten. Die Magnetisierung erfolgte bis dato jedoch immer noch lediglich durch Reiben des Materials an Magnetit. Erst mit der Erfindung des Elektromagneten 1825 änderte sich die Entwicklung des Magnetismus deutlich. Die Entdeckung 1820 durch Hans Christian Ørstedt, dass elektrischer Strom ein Magnetfeld produziert, war grundlegend für das Gebiet magnetischer Materialien, da fortan weit stärkere magnetische Felder im Vergleich zum Magnetit erzeugt werden konnten.

3.2.1 Klassische Ausprägungen

Mittlerweile ist Magnetit nicht mehr das einzige bekannte magnetische Material und die Klassen zur Unterscheidung magnetischer Eigenschaften sind vielfältig. Die makroskopische Magnetisierung M eines Materials ist eine kooperative Eigenschaft eines Festkörpers und setzt sich aus den Beiträgen von Atomen oder Ionen zusammen. In einem Atom können sowohl der Kern wie auch die Elektronen zum gesamt magnetischen Verhalten beitragen. Jedoch konzentrieren wir uns im Folgenden nur auf Elektronen, da der Kernspin bei den Eigenschaften makroskopischer Materie meist zu vernachlässigen ist.

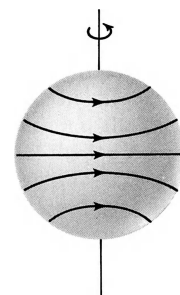


Abbildung 3.2: Klassische Vorstellung vom Elektronenspin als Folge von Rotation und Eigendrehimpuls.

Der Magnetismus der Elektronen setzt sich aus orbitalem Moment und Spin zusammen. Der orbitale Anteil ist durch die Bewegung des Elektrons um den Kern gegeben, was einem Strom ohne Widerstand in einem Ring gleich kommt. Der Spin hingegen wird als Eigen-drehimpuls des Elektrons interpretiert, als würde es um seine eigene Achse rotieren, Abbildung 3.2.

Diese Darstellung dient lediglich dem Verständnis, da der Spin klassisch nicht zu erklären ist. Es ist eine quantenmechanische Eigenschaft des Elektrons. Das magnetische Moment ist eine vektorielle Größe, die sich aus diesen beiden Teilen zusammensetzt. Die Vektorkomponenten sind parallel zum Spin und senkrecht zur Rotationsebene eines Elektrons um den Kern. Die Vektorsumme aller Elektronen bildet das Gesamtmoment eines Atoms und kann sowohl Null als auch ungleich Null sein. Abhängig von Gesamtmoment und Austauschwechselwirkung der Momente verschiedener Ionen bilden sich unterschiedliche magnetische Ausprägungen aus.

Die wichtigsten Klassen sind der Diamagnetismus, Paramagnetismus, Ferromagnetismus oder Antiferromagnetismus. Ist kein permanentes, lokales Moment vorhanden, kann ein Material diamagnetisch sein. Andernfalls kommt es auf die internen Wechselwirkungen an, welche Form des Magnetismus ausgebildet wird. Bringt man ein Material in ein extern angelegtes Magnetfeld H , so reagiert es je nach Ausprägungsform auf eine charakteristische Art und Weise. Eine Messung der Magnetisierung $M(H)$ oder der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T) = \frac{\partial M(T)}{\partial H}$ in Abhängigkeit der Temperatur kann schon zur Identifikation des magnetischen Mechanismus in einem Material ausreichen, Abbildung 3.3. Die Mechanismen der einzelnen Ausprägungen werden im Folgenden erklärt.

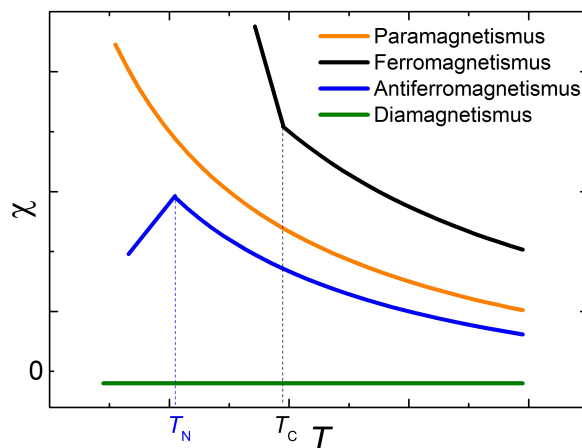


Abbildung 3.3: Schematischer $\chi(T)$ Verlauf verschiedener magnetischer Ausprägungen.

Diamagnetismus: Existiert kein permanentes magnetisches Moment im Material, so ist es im Falle nicht-metallischer Proben diamagnetisch. Ein externes Magnetfeld induziert in den Atomhüllen einen Strom, dessen Magnetfeld nach der Lenzschen Regel dem äußeren entgegen gerichtet ist. Die diamagnetische Suszeptibilität ist temperaturunabhängig und negativ. Diamagnetismus tritt in allen Materialien auf, wird aber im Falle anderer magne-

tischer Phänomene überlagert und verliert aufgrund seines schwachen Beitrags an Einfluss. Alle Edelgase sind rein diamagnetisch, da sie abgeschlossene Schalen haben und sich Spin und Bahnmoment zu Null addieren. Auch ionische Verbindungen wie NaCl sind diamagnetisch. Der Elektronentransfer im Molekül bewirkt, dass beide Ionen abgeschlossene Schalen besitzen. Auch kovalente Bindungen wie bei Diamant können Diamagnetismus hervorrufen, wobei dies nicht grundsätzlich sein muss. Supraleiter können im supraleitenden Zustand mit $\chi = -1$ die Eigenschaften eines perfekten Diamagneten aufweisen. Ein äußeres Magnetfeld wird, bis auf eine geringe Eindringtiefe λ_L , komplett vom Material verdrängt.

Paramagnetismus: Materialien, die ein lokales magnetisches Moment tragen, zeigen eine Temperaturabhängigkeit in ihrer Massenssuszeptibilität. Diese Entdeckung machte Pierre Curie 1885. Doch ohne externes Magnetfeld ist das Nettomoment Null, da die Orientierung der einzelnen Momente statistisch verteilt ist. Diese Verteilung wird durch ein externes Feld aufgehoben und die Momente richten sich parallel zum Feld aus. Das nach ihm benannte Curie-Gesetz beschreibt diesen Verlauf, in der die materialspezifische Curie-Konstante C vorkommt:

$$\chi_m = C/T \quad (3.1)$$

Paramagnetische Materialien zeigen bis zu tiefsten Temperaturen keine magnetische Ordnung, da die einzelnen Momente nicht gekoppelt sind. Materialien mit nicht komplett gefüllten Innenschalen bilden in der Regel Paramagnetismus aus.

Ferromagnetismus: Eisen, Kobalt und Nickel sind die drei bei Raumtemperatur ($> 20^\circ\text{C}$) ferromagnetischen Reinelemente. Der Unterschied zum Paramagnetismus ist, dass die einzelnen Momente der Atome nun miteinander wechselwirken. Sie richten sich parallel aus, jedoch nicht über den ganzen Festkörper, sondern nur in bestimmten Bereichen, den Weisschen Bezirken. Die Gesamtmagnetisierung kann jedoch Null sein, da sich die Momente der einzelnen Bezirke aufheben. Die spontane Magnetisierung tritt bei einer materialspezifischen Temperatur ein, der Curie-Temperatur T_C . Unterhalb dieser Temperatur ist es für das Material energetisch günstiger die Spins parallel auszurichten. Die Suszeptibilität folgt oberhalb der Ordnungstemperatur dem Curie-Weiss-Gesetz:

$$\chi_m = C/(T - \Theta) \quad (3.2)$$

Ist ein Ferromagnet einem Magnetfeld ausgesetzt, schrumpfen die Weisschen Bezirke, wel-

che nicht parallel dem Feld gerichtet sind, bis die Sättigung erreicht ist. In der Magnetisierungskurve entsteht eine Hysterese und es kommt zur Remanenz, wenn das externe Feld wieder ausgeschaltet wird. Je größer diese Remanenz, je “härter” ist der Magnet. Erhitzt man das aufmagnetisierte Material über seine Curie-Temperatur, wird die magnetische Ordnung wieder gebrochen und das Material wird paramagnetisch.

Antiferromagnetismus: Ähnlich wie beim Ferromagnetismus gibt es für Antiferromagneten eine Ordnungstemperatur, die Néel-Temperatur T_N , unterhalb derer sich die magnetischen Momente ausrichten. Jedoch bevorzugen diese nun eine antiparallele Orientierung. Die Suszeptibilität ist im gesamten Temperaturbereich schwach positiv und fällt bei T_N ab. Oberhalb T_N ist das Material paramagnetisch. Im Gegensatz zu Ferromagneten besitzen Antiferromagneten eine negative Weiss-Temperatur Θ und das Curie-Weiss-Gesetz hat die Form:

$$\chi_m = C/(T + |\Theta|) \quad (3.3)$$

Antiferromagnetische Materialien sind zum Beispiel FeO oder MnO, mit Neel-Temperaturen von 198 K und 122 K.

3.2.2 Frustrierter Magnetismus

Magnetische Frustration beschreibt Zustände in denen konkurrierende magnetische Austauschwechselwirkungen in einem Material bestehen und diese nicht gleichzeitig befriedigt werden können. Grundsätzlich gibt es zwei Formen. Zum einen die geometrisch bedingte Frustration, worunter auch Unordnung fällt, und zum anderen die Austauschfrustration. Beide haben gemeinsam, dass eine magnetische Ordnung unterdrückt wird, im Idealfall sogar bis zum absoluten Nullpunkt. Der Grundzustand ist entartet, da mehrere mögliche Konfigurationen energetisch äquivalent sind. Das am stärksten frustrierte System ist jenes, dessen Wechselwirkungen den Spins erlauben sich in jeglicher Richtung anzuordnen [9]. Der Begriff der magnetischen Frustration wurde durch Gerard Toulouse eingeführt [10]. Doch schon ungefähr 30 Jahre zuvor behandelte Wannier antiferromagnetische Ising Kopplung in einer Dreiecks-Anordnung [11], was das stereotypische Beispiel für eine geometrische Frustration darstellt. Der Frustrationsparameter $f \equiv |\Theta_W|/T_c$ soll den Grad der Frustration widerspiegeln [12]. Spinflüssigkeiten sind eine Folge von magnetischer Frustration. Das Konzept der Spinflüssigkeiten geht auf P. Anderson zurück [13]. Seine Beobachtung war 1973, dass magnetisch langreichweitig geordnete (Néel) Zustände

nicht die einzig möglichen Grundzustände für zweidimensionale Quanten-Antiferromagnete sind. Spinflüssigkeiten zeichnen sich über stark korrelierte magnetische Momente aus, die aufgrund ihrer Anordnung und/oder ihren Wechselwirkungseigenschaften keine langreichweitige Ordnung ausbilden. Letzteres bedeutet, dass der Quantengrundzustand stark korrelierter Elektronensysteme, die Anregungen von Quasiteilchen zulässt. Diese Quasiteilchen können fraktionierte Quantenzahlen tragen. Diese Zustände verfügen über keine spontane Symmetriebrechung und halten fraktionale (Spin = 1/2) Anregungen aufrecht [14]. In magnetischen Systemen sind dies meist Spin = 1/2 Anregungen (Spinonen).

Geometrische Frustration: Die geometrische Frustration ist bei erster Betrachtung ein Fall einfachster Form, doch hat sie weitreichende, komplexe Auswirkungen. Das magnetische Moment eines jeden Atoms, als vektorielle Größe, sucht in seiner nächsten Umgebung Bindungspartner [15]. Betrachtet man ein Dreieckgitter mit den Momenten an den Kanten lokalisiert, werden alle Bindungen zufriedengestellt, wenn eine ferromagnetische Kopplung besteht, Abbildung 3.4 a). Ganz anders sieht der Fall bei einer antiferromagnetischen Ising-Kopplung aus, Abbildung 3.4 b).

Ein Konflikt entsteht und es gibt sechs Grundzustände der gleichen Energie. Der Grundzustand ist sechsfach entartet und keine Spinorientierung wird bevorzugt [9]. Diese simple Form des Dreieckgitters lässt sich auch auf komplexere Gitterstrukturen übertragen, immer unter der Bedingung von konkurrierendem Austausch. Weitere Strukturen sind hier beispielsweise das Kagomé-Gitter oder das dreidimensionale Pyrochlor [16].

Austausch-Frustration: In speziellen Fällen kann es auch zu einer Austausch-Frustration kommen. Dies bedeutet, dass verschiedene Austauschwechselwirkungen eines gegebenen Spins nicht gleichzeitig minimiert werden können. Als Beispiel dient hier ein Quantenspin, welcher im Vergleich zur geometrischen Frustration rein durch ferromagnetische Ising-Wechselwirkungen kopelt, diese aber unterschiedliche, zueinander orthogonale

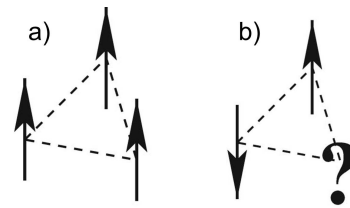


Abbildung 3.4: a), ferromagnetische konfliktfreie Anordnung. b), geometrische antiferromagnetische Frustration [15].

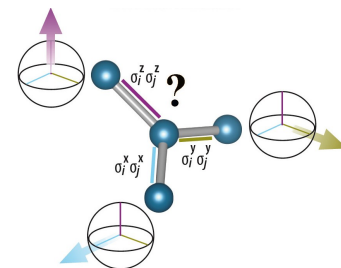


Abbildung 3.5: Austausch-Frustration [17].

Quantisierungsachsen aufweisen. Dieser Spin möchte nun mit seinen Nachbarn jeweils über eine andere Spinkomponente wechselwirken. Es stellt sich eine Austausch-Frustration ein, da sich der Spin zu jeder Quantisierungsachse parallel stellen möchte, was gleichzeitig nicht erfüllbar ist, Abbildung 3.5. Eines der bekanntesten Modelle der Austausch-Frustration ist das später diskutierte Kitaev-Modell.

3.2.3 Magnetische Anisotropie

Magnetisch anisotrope Systeme weisen eine magnetische Vorzugsrichtung oder Vorzugsebene auf. Die Magnetisierung ist demzufolge richtungsabhängig und besitzt sogenannte harte und weiche Achsen. Die Anisotropieenergie ist ein Maß für deren Stärke und beschreibt die Arbeit, die nötig ist, um ein geschlossenes System aus der Vorzugsrichtung heraus zu drehen. Es liegt eine Kopplung der Magnetisierung an das Kristallgitter vor [6]. Somit gibt es verschiedene Gründe, die ein solches Verhalten verursachen. Diese sind unter anderem die Kristallanisotropie, Formanisotropie oder auch Austauschanisotropie.

Kristallanisotropie: Die Spin-Bahn-Kopplung ist hauptverantwortlich für diese Form (Abschnitt 3.3.2 befasst sich näher mit der Spin-Bahn-Wechselwirkung). Die Spin-Spin Wechselwirkung kann im Falle einer Heisenberg-Kopplung recht stark sein, ist jedoch nur von den relativen Spinrichtungen abhängig. Wie diese zum Gitter stehen, ist nicht relevant und somit isotrop. Die Kopplung von Orbit und Gitter ist sehr stark. Somit ist die Orientierung der Orbitale in Bezug auf das Kristallgitter fixiert. Wird nun ein Kristall in ein äußeres Magnetfeld gebracht, versucht dieses, den Spin zu orientieren. Ist dieser aber über die Spin-Bahn-Wechselwirkung an einen feststehenden Orbit gekoppelt, widersetzt dieser sich dem externen Orientierungsversuch. Die Anisotropieenergie ist folglich die Energie, welche nötig ist, um die Spin-Bahn-Kopplung aufzubrechen [6].

Formanisotropie: Die Formanisotropie wird dem Namen nach ausschließlich über die Form des Festkörpers verursacht. Ist ein Körper extrem formanisotrop, wie zum Beispiel ein langer Vollzylinder mit kleinem Radius, ist es leichter ihn in Richtung der langen Achse zu magnetisieren, anstatt orthogonal dazu. Dies hängt damit zusammen, dass das Demagnetisierungsfeld entlang der kurzen Achse stärker ist im Vergleich zur langen [6]. Das innere Feld der Probe ist dort größer, wo die Demagnetisierung gering ist und somit entsteht eine Anisotropie mit Vorzugsrichtung entlang der langen Achse.

Austauschanisotropie: Diese kommt vorrangig in Dünnschichtsystemen vor, wenn ein antiferromagnetisches Material mit einem ferromagnetischen kombiniert wird. Sie ist nicht unidirektional, was bedeutet, dass nicht nur eine Achse bevorzugt ist, sondern genau eine Richtung entlang dieser Achse. Wird dieses Schichtsystem im Feld abgekühlt und liegt T_N des Antiferromagneten unterhalb von T_C des Ferromagneten, kann der Effekt auftreten. Beim Abkühlen unterhalb T_N wird im System ein Magnetfeld eingefroren. Dieser Effekt führt zu einer Verschiebung der Hysteresekurve [6].

3.3 Übergangsmetalloxide

Die Übergangsmetalloxide sind eine eigene Verbindungsklasse der Festkörperphysik. Wie der Name schon verrät, bilden mindestens ein Übergangsmetallion und Sauerstoff die Basis der Festkörperverbindung. Die Variation ist groß, da der Block der Übergangsmetalle über 60 Elemente beinhaltet. Hierzu gehören die Elemente des d -Blocks der Nebengruppen 3 - 12 im Periodensystem. Ihre Gemeinsamkeit ist die Befüllung der d -Orbitale, welche unter Beachtung von Pauli-Prinzip und Hund'schen Regeln mit bis zu zehn Elektronen bestückt werden können. Analog verhält es sich mit den f -Block Übergangsmetallen, welche unvollständig befüllte f -Orbitale aufweisen. Hierzu zählen die Lanthanoide und Actinoide. Da in dieser Arbeit ausschließlich mit d -Übergangsmetallen wie Iridium, Rhodium oder Ruthenium gearbeitet wurde, fällt das Hauptaugenmerk in Folgendem auf den d -Block.

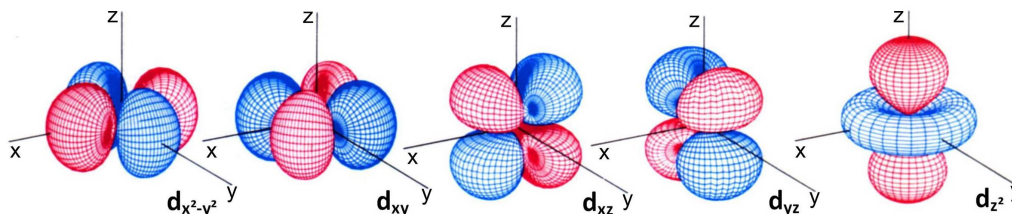


Abbildung 3.6: Elektronenaufentaltswahrscheinlichkeit in d -Orbitalen [18].

Bei einem freien Übergangsmetall sind durch die Teilbesetzung der d -Orbitale die Freiheitsgrade von Spin und Bahndrehimpuls aktiv. Zudem verfügen die meisten Übergangsmetalle über mehrere Oxidationszustände, was den Spielraum elektronischer Eigenschaften vergrößert. Als Beispiel kann Iridium die Oxidationszustände -3, -1, 0, 1, 2, **3**, **4**, 5, 6, 8, 9 bilden, wobei 3 und 4 die stabilsten der Reihe sind [19]. Mit einem Gesamtbahndrehimpuls von 2 sind die d -Orbitale fünffach entartet ($L_z = -2, -1, 0, 1, 2$). Die Form der d -Orbitale spielt nun eine entscheidende Rolle, Abbildung 3.6. Unter Einführung des Liganden Sauerstoff (O^{2-}) in einer bestimmten Anordnung, wird die Besetzung bestimmter Orbitale bevorzugt, was im Folgenden unter dem Aspekt der Kristallfeldaufspaltung erklärt wird.

3.3.1 Kristallfeldaufspaltung

Bei der Betrachtung von Übergangsmetalloxiden macht es Sinn, deren Eigenschaften schrittweise aufzubauen. Beginnend mit einem freien Übergangsmetallion, spielen Bindungspräferenzen und daraus resultierend der atomare Aufbau des Kristalls eine entscheidende Rolle. Sie sind in ihren strukturellen Eigenschaften überwiegend ionisch. Die kürzesten atomaren Abstände und stärksten kovalenten Bindungen bestehen zwischen Metall und Sauerstoff, welche die Stabilität des Kristalls ausmachen. Somit ist es entscheidend, in welcher Weise Sauerstoff das Metallion umgibt. In diesem Zusammenhang reicht üblicherweise die Koordinationszahl von vier (tetraedrische Ligandenumgebung) bis zwölf (dodecahedrale Ligandenumgebung), wobei weitere Koordinationszahlen nicht ausgeschlossen sind. Abbildung 3.7 zeigt schematisch eine oktaedrische- und tetraedrische Anordnung. Oft wird

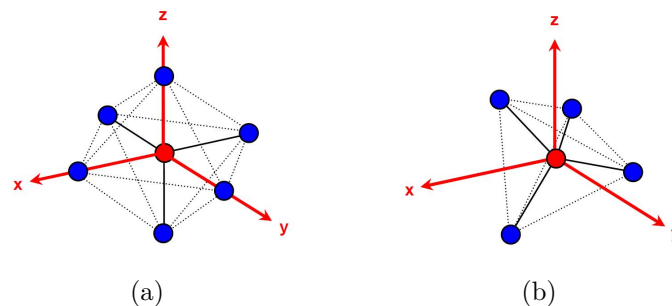


Abbildung 3.7: a) Oktaedrische- und b) tetraedrische Anordnung mit Übergangsmetallion in rot und Sauerstoff in blau [18].

angenommen, dass Metall-Sauerstoff-Bindungen die wichtigsten sind, jedoch gibt es auch Fälle in denen direkte Metall-Metall Bindungen die Struktur des Kristalls beeinflussen (als Beispiel gilt VO_2) [20]. Überwiegend kommen diese Metall-Metall-Bindungen in Oxiden früher Übergangsmetalle vor ($d^1 - d^3$). Doch unter Vernachlässigung dieser Bindungen, hat die Anordnung der O^{2-} Liganden einen entscheidenden Einfluss auf die Energieniveaus der d -Orbitale des Metalls. Zum Beispiel werden die $5d$ -Orbitale in einer oktaedrischen Koordination in zwei Gruppen gespalten, welche in Bezug auf ihr Symmetrieverhalten in der O_h Punktgruppe eines idealen Oktaeders e_g und t_{2g} genannt werden [21]. Hierbei gehören die Orbitale d_{yz} , d_{xy} und d_{xz} zur t_{2g} Gruppe und $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} zur e_g Gruppe. Diese Einteilung erfolgt aufgrund der Orientierung der Orbitale, da die e_g Orbitale im Gegensatz zu den t_{2g} Orbitalen entlang der kristallographischen Achsen die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen haben und somit nahe der negativ valenten Liganden sind. Dies führt zu einer elektrostatischen Abstoßung und hat eine Aufspaltung der Energieniveaus zur Folge.

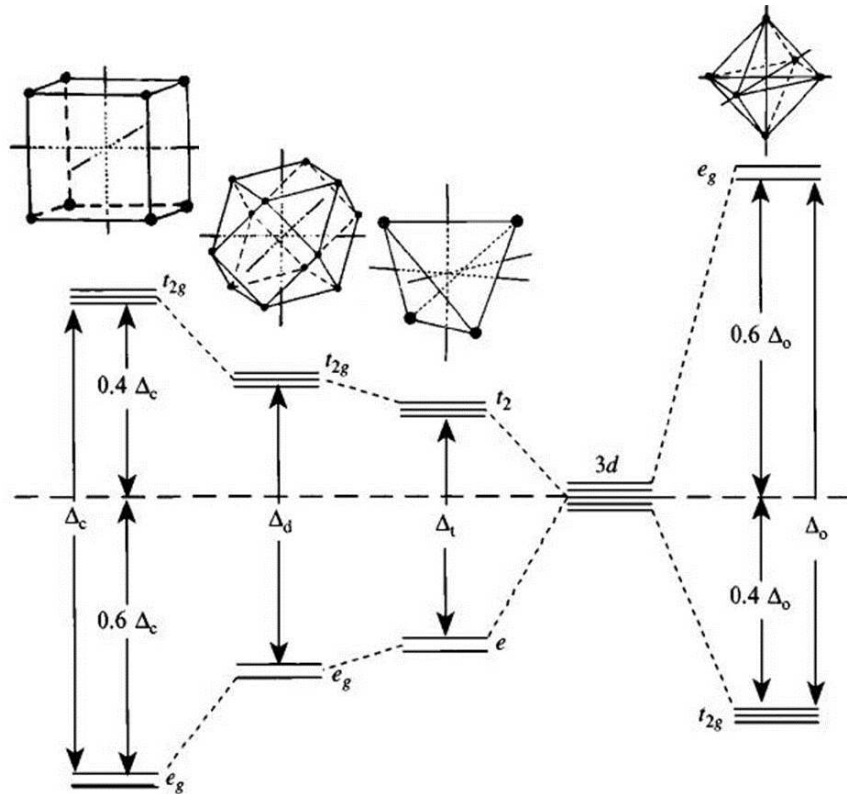


Abbildung 3.8: Aufspaltung der $3d$ Niveaus unterschiedlicher Koordination [22].

veaus zur Folge, welche koordinationsabhängig ist, siehe Abbildung 3.8. So sind in oktaedrischer Umgebung t_{2g} Orbitale den e_g Orbitalen energetisch begünstigt, wobei es sich in kubischer Koordination gegenteilig verhält. Die Energieaufspaltung Δ wurde ursprünglich allein der elektrostatischen Störung der d -Orbitale durch die Umgebung zugesprochen, jedoch ist es korrekter die Aufspaltung mit Bezug auf orbitalen Überlapp und kovalente Wechselwirkungen zu interpretieren. Dies entspricht gerade dem Übergang von Kristallfeld- zu Ligandenfeldtheorie. Die Besetzung der Energieniveaus mit Elektronen folgt dem Pauli-Prinzip. Doch die Größe von Δ beeinflusst die Anwendung der Hund'schen Regeln. Im Grundzustand des freien Metallions werden nach erster Hund'scher Regel die Elektronen soweit möglich mit parallelem Spin von einander in den Orbitalen separiert, um die elektrostatische Abstoßung zu minimieren. Ist nun Δ relativ groß im Vergleich zur Austauschenergie, kann es von Vorteil sein, die Orbitale niedriger Energie vollständig zu füllen. Dies führt zu einem reduzierten Gesamtspin ("low-spin" Konfiguration), da sich einige Spins antiparallel ausrichten. Ist Δ gering, kann die angesprochene Befüllung nach erster Hund'scher Regel in der "high-spin" Konfiguration bevorzugt sein. Durch die Kristallfeldaufspaltung wird der Magnetismus einer Verbindung grundlegend beeinflusst. Da nach den Hund'schen

Regeln die ‘‘high-Spin’’ gegenüber der ‘low-Spin’’ Konfiguration bevorzugt wird, liegt die Energieskala der Hund’schen Kopplung in der Differenz dieser Zustände.

3.3.2 Spin-Bahn-Wechselwirkung

Die Spin-Bahn-Kopplung resultiert aus der Bewegung eines Elektrons um seinen positiven Kern. Aus Sicht des Elektrons kreist diese positive Ladung um es herum, was einem elektrischem Strom mit zugehörigem magnetischem Feld gleich kommt [23]. Dieses Feld entspricht am Ursprung

$$\mathbf{B} = \frac{\mathcal{E} \times \mathbf{v}}{c^2}, \quad (3.4)$$

mit

$$\mathcal{E} = -\nabla V(r) = -\frac{\mathbf{r}}{r} \frac{dV(r)}{dr}. \quad (3.5)$$

Hierbei ist \mathcal{E} das elektrische Feld am Ort des Elektrons, welches vom Kern ausgeht und $V(r)$ die zugehörige potentielle Energie. Dieses Feld kann nun mit dem Spin des Elektrons wechselwirken, was durch den Hamiltonian

$$\mathbf{H}_{\text{SO}} = \frac{1}{2} \mathbf{m} \cdot \mathbf{B} = \frac{e\hbar^2}{2m_e c^2 r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}, \quad (3.6)$$

beschrieben wird. Hier ist der Bahndrehimpuls gegeben durch $\hbar \mathbf{L} = m_e \mathbf{r} \times \mathbf{v}$ und das magnetische Moment durch $\mathbf{m} = (ge\hbar/2m)\mathbf{S}$. Der Faktor 1/2 in Gleichung 3.6 ist der relativistische Thomas-Faktor. Für das Coulombfeld eines Wasserstoff-ähnlichen Atoms gilt

$$\frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r^3}. \quad (3.7)$$

Erweitert man diese Formel nun unter der Berücksichtigung der elektronischen Zustände mit Quantenzahlen l und n , erhält man mit

$$\langle r^{-3} \rangle = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l + \frac{1}{2})(l + 1)} \quad (3.8)$$

einen Ausdruck für die Größe der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Es folgt

$$\mathbf{H}_{\text{SO}} = \lambda \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} = \frac{Z^4 e^2 \hbar^2 \langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \rangle}{4\pi\epsilon_0 a_0^3 n^3 l(l + \frac{1}{2})(l + 1)} [23]. \quad (3.9)$$

Dies zeigt die theoretische Abhängigkeit der Spin-Bahn-Wechselwirkung von Ordnungszahl mit $\propto Z^4$. Dementsprechend wächst λ ausgehend von den 3d Übergangsmetallen hin zu

der $5d$ Gruppe. Zu erwähnen ist eine zuweilen starke Abweichung des Z^4 Verhaltens in der Realität. Aufgrund der vernachlässigten Elektron-Elektron Wechselwirkung können Proportionalitäten bis zu $\propto Z^2$ auftreten [23, S. 35].

3.3.3 Coulomb-Wechselwirkung

Die Coulomb-Wechselwirkung ist von den Ladungen der beteiligten Teilchen abhängig. Zwei gleiche Ladungen stoßen sich ab. Aus diesem Grund maximieren Elektronen in einem Orbital ihren Abstand zueinander. Diese Wechselwirkung restriktiert das Hüpfen der Elektronen zwischen unterschiedlichen Positionen. Somit lokalisiert eine starke Coulomb-Wechselwirkung Elektronen und kann ein Metall mit teilweise gefülltem Valenzband in einen Isolator wandeln [24]. Das Hubbard Modell ist ein Modell, welches die elektronische Bewegung unter Berücksichtigung von Elektronenkorrelationen betrachtet, mit dem Hamiltonian [25, 26]:

$$\mathcal{H} = U \sum_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} - t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma}). \quad (3.10)$$

Es wird über alle Gitterplätze i , alle Paare benachbarter Gitterplätze $\langle ij \rangle$ und über beide Spinrichtungen σ summiert. Des Weiteren sind $c_{i\sigma}^\dagger$ und $c_{i\sigma}$ die fermionischen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren eines Elektrons am Gitterplatz i mit Spinrichtung σ . Das sogenannte Hubbard U beschreibt die Stärke der Coulomb-Abstoßung und t die Größe des Überlapps der Wellenfunktionen an benachbarten Gitterplätzen. Das Verhältnis der beiden Parameter erlaubt weitreichende Aussagen zum elektronischen Zustand eines Materials. Ist $U < t$, so ist ein metallischer Zustand wahrscheinlicher, da die Elektronen leicht beweglich sind und keine große Abstoßung erfahren. Im Fall $U > t$ werden Elektronen zunehmend örtlich lokalisiert, die elektrische Leitfähigkeit sinkt und das Material ist isolierend.

3.3.4 Hund'sche Kopplung

Die Hund'sche Kopplung ist die Wechselwirkung von Elektronen am selben Platz, aber in verschiedenen Orbitalen, welche durch die Hund'schen Regeln bestimmt wird [26]. Wie durch die zweite Hund'sche Regel beschrieben, sind parallel ausgerichtete Spins energetisch bevorzugt. Wenn möglich werden zuerst alle Orbitale mit gleichgerichteten Spins befüllt, der sogenannten "high-Spin" Konfiguration. Im Gegensatz dazu steht die "low-Spin" Konfiguration, bei der ein Orbital mit zwei Elektronen gegensätzlicher Spinrichtung befüllt wird. Der Energiebetrag der Hund'schen Kopplung ist die Energiedifferenz dieser beiden Zustände.

3.4 Kristallzuchtung

In diesem Abschnitt sollen die Grundlagen der Kristallzucht erläutert und die in dieser Arbeit verwendeten Methoden näher betrachtet werden. Grundsätzlich ist bei jeder Methode das Ziel einen makroskopischen Einkristall herzustellen, was unter Umständen schon Kristalle von einigen μm beinhaltet. Die Wahl der richtigen Methode ist Voraussetzung für eine erfolgreiche Zucht und durch die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Zielsubstanz bestimmt. Prinzipiell gibt es vier große Zuchtverfahren, mit den Festkörperreaktionen, dem Gasphasentransport, der Lösungszüchtung und mit der Züchtung aus einer Schmelze. Alle diese vier Säulen der Kristallzucht unterteilen sich in weitere Züchtungskategorien, wie es in Abbildung 3.9 zu sehen ist [27]. Zur Herstellung von Iridaten, als Pulver wie auch als Einkristall, können unterschiedliche Ansätze gewählt werden. Sie sind in Abbildung 3.9 rot gekennzeichnet und werden im Folgenden betrachtet.

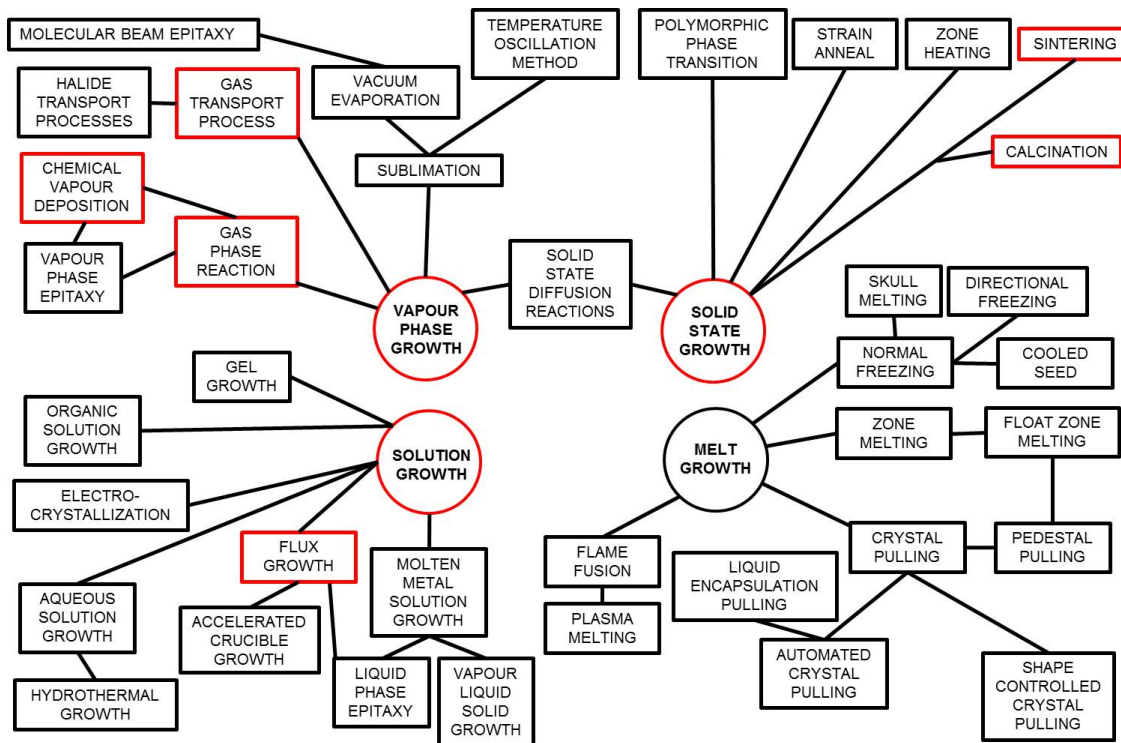


Abbildung 3.9: Überblick der gängigen Kristallzuchtmethoden [27, S. 2]. Die rot umrahmten Methoden wurden in dieser Arbeit verwendet.

3.4.1 Festkörperreaktionen

Bei Festkörperreaktionen befindet sich mindestens ein Reaktand im festen Aggregatzustand. Der Stofftransport zum Reaktionsort kann über Volumen-, Korngrenzen- oder Oberflächendiffusion erfolgen, wobei die Diffusionsgeschwindigkeit im Vergleich zu Schmelzzüchtungen oder Gasphasentransport gering ist. Durch die Ordnung der Gitteratome unterliegt die Bewegungsfreiheit der zu transportierenden Atome gewissen Restriktionen. Bestimmte Bewegungspfade sind aus energetischen Gründen bevorzugt, was wiederum von der Kristallstruktur abhängt.

Der bedeutendste Mechanismus ist die Fehlstellendiffusion. Aber auch eine kollektive oder Zwischengitterdiffusion kann zum Materialtransport im Festkörper beitragen. Beim Prinzip der Fehlstellendiffusion tauscht ein gelöstes Atom den Platz mit Fehlstellen im Gitter und wird so weiter transportiert. Die Fehlstellendichte steigt mit erhöhter Temperatur und hat nahe des Schmelzpunktes einen Anteil von $10^{-4} - 10^{-3}$ der Gitterplatzbesetzung. Die Wahrscheinlichkeit C_{1V}^{eq} eine Fehlstelle im Gitter anzutreffen, ist zudem abhängig von der freien Gibbs-Energie der Fehlstellenformation und wird mit Gleichung 3.11 beschrieben [28].

$$C_{1V}^{eq} = \exp\left(-\frac{G_{1V}^F}{k_B T}\right) \quad (3.11)$$

Besonders ausgeprägt ist die Fehlstellendiffusion in Metallen oder auch Substitutionsmischkristallen. Bei letzterem haben repulsive und anziehende Wechselwirkungskräfte zwischen gelöstem Atom und Fehlstelle Einfluss auf die Diffusion. So ist die Wahrscheinlichkeit einer Fehlstelle in der Nähe des wandernden Atoms bei attraktiver Wechselwirkung größer als bei repulsiven Kräften.

Es besteht auch die Möglichkeit, dass Atome auf Zwischengitterplätzen durch den Festkörper diffundieren, welche wiederum durch den Kristallaufbau bestimmt sind. So bietet ein *bcc* Gitter andere Zwischenpositionen als ein *fcc* Gitter. Ein gelöstes Atom nimmt keine Gitterposition durch Fehlstellen ein und es gibt keine permanente Verzerrung. Jedoch müssen die Gitteratome dem diffundierenden Atom Platz schaffen und kurzzeitig ihre Position verlassen. Dies geht mit einem hohen Energieaufwand einher, was diesen Prozess für kleinere Atome wie Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff wahrscheinlicher macht. Zum kollektiven Diffusionsmechanismus zählt der direkte Platzwechsel von Atomen, welcher durch hohe Aktivierungsenergien der Gitterverzerrung nebensächlich ist. Auch als Kollektiv wird der Ringmechanismus, mit mindestens drei partizipierenden Atomen, ge-

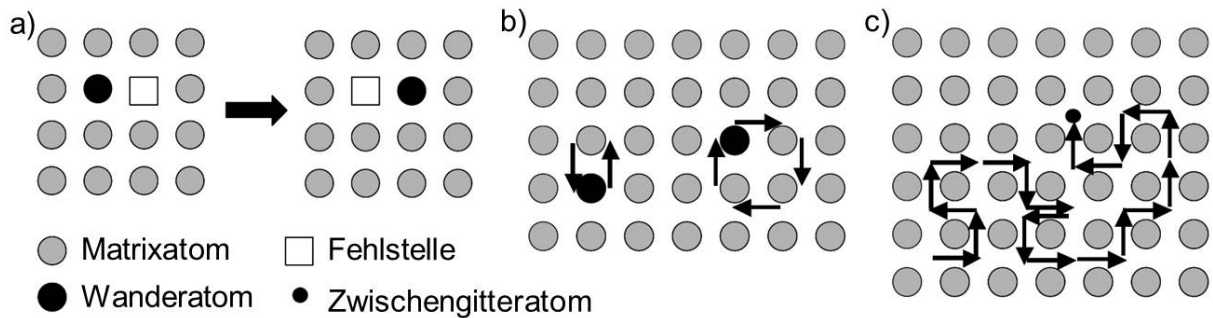


Abbildung 3.10: Verschiedene Diffusionsmechanismen [28]. a), Fehlstellendiffusion b), direkter Austausch und Ringdiffusion c), Zwischengitterdiffusion.

zählt. Dieser verursacht zwar weniger Verzerrungen im Vergleich zum direkten Austausch, wird mit der Anzahl der bewegten Atome aber zunehmend komplexer. Eine schematische Übersicht der einzelnen Diffusionsmechanismen ist in Abbildung 3.10 gezeigt.

3.4.2 Kalzinierung

Der Begriff der Kalzinierung entstammt dem Prozess des “Brennens” von CaCO_3 . Hierbei wird das Karbonat unter der Freisetzung von CO_2 chemisch zu CaO umgewandelt. Prinzipiell sollen beim Kalzinieren Substanzen durch thermische Prozesse chemisch umgewandelt werden oder flüchtige Inhaltsstoffe entfernt werden. Das Modell schrumpfender Kerne “Shrinking-Core-Model” beschreibt den Verlauf der Umwandlung [29]. Anfangs wird eine sphärische Startsubstanz angenommen, wobei die chemische Umsetzung an dessen Oberfläche erfolgt, siehe Abbildung 3.11. Das Modell kann unterschiedliche Szenarien beschreiben, wenn zum Beispiel ein den Festkörper umgebendes Gas zur Reaktion nötig oder eine einseitige Zersetzung vorhanden ist. So bestimmen unterschiedliche Diffusionsbeschränkungen den Ablauf. Bei rückstandsloser Reaktion bildet sich um den Kern eine Gasschicht. Ist der Prozess nicht rückstandslos, wird um den Ausgangsstoff zusätzlich eine poröse Produktschicht geformt. Mit fortschreitender Reaktionszeit wird der Kern kleiner, bis der Prozess vollendet ist. Am Beispiel von CaCO_3 besteht diese Produktschicht aus CaO unter Freigabe von CO_2 und es ist kein zusätzlicher Reaktionspartner zur Zersetzung nötig, Abbildung 3.11 b. Das bei der Umsetzung erzeugte CO_2 muss im weiteren Verlauf durch diese poröse Schicht diffundieren. Da die freie Weglänge der CO_2 Moleküle in dem porösen Material groß ist, handelt es sich um eine Knudsen-Diffusion, welche die Diffusion von Gasen durch poröses Material beschreibt [31]. Eine Volumendiffusion im kompakten Fest-

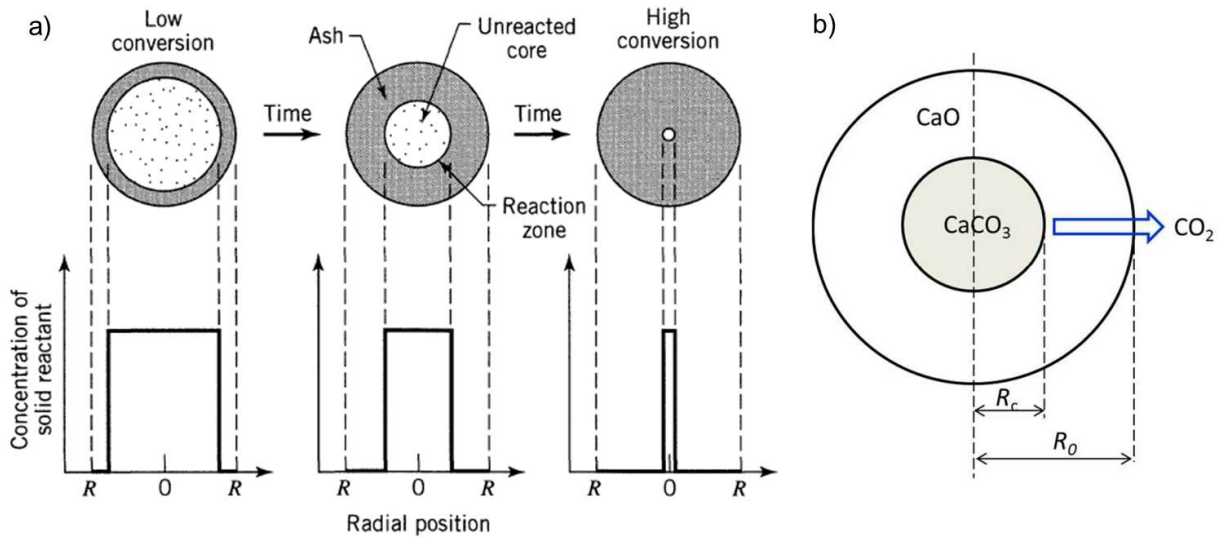


Abbildung 3.11: a), Shrinking-Core-Model Prinzip [29] und b), CaCO_3 Zersetzung [30].

körper spielt nur eine sehr untergeordnete Rolle, da die Umwandlung an der Grenzschicht stattfindet. Die Evolution des Reaktionsradius R_c um den Kern kann mit Gleichung 3.12 beschrieben werden.

$$\frac{dR_c}{dt} = -\frac{M_{\text{CaCO}_3}}{\rho_{\text{CaCO}_3}} k_c (P_e - P) \quad (3.12)$$

Wobei mit M_{CaCO_3} die molare Masse von CaCO_3 , ρ_{CaCO_3} die Dichte von CaCO_3 , k_c Zersetzungsratekonstante, P_e der Dissoziationsdruck im Gleichgewicht von CO_2 und dem Partialdruck P von CO_2 gemeint sind [30]. Es soll zudem erwähnt werden, dass sich k_c proportional zum CO_2 Partialdruck und der Reaktionstemperatur verhält. Somit unterstützt die Diffusion von CO_2 nach außen und eine erhöhte Reaktionstemperatur den Zersetzungsprozess. Jedoch muss die Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur der beteiligten Substanzen liegen. Der Vorgang der Kalzinierung kann auch bei Li_2CO_3 oder Na_2CO_3 zur Gewinnung der jeweiligen Oxide genutzt werden.

3.4.3 Chemischer Gasphasentransport

Beim chemischen Gasphasentransport (CVT, chemical vapor transport) wird allgemein ein Feststoff mit Hilfe eines gasförmigen Reaktanden von seiner ursprünglichen Position zur Kristallisationszone transportiert, um dort einen Kristall zu formen. Das Ausgangsmaterial wird als Quelle bezeichnet und der gasförmige Reaktionspartner als Transportagent. Der Transportagent dient der Verflüchtigung der Quelle, welche mit diesem eine chemi-

sche, gasförmige Bindung eingeht. Bei der Kristallisation wird diese Bindung gelöst und der Transportagent steht wieder als Reaktionspartner zur Verfügung. Die Bindung, welche Quelle und Agent eingehen, ist die transport-effektive Spezies und ist das eigentliche wandernde Molekül. Es besteht immer mindestens aus den Atomen der Quelle und ist das gasförmige Produkt auf der rechten Seite der Transportgleichung. Die Technik des Gasphasentransportes dient nicht nur der Kristallzucht. Auch als Reinigung eines Materials kann sie dienen, wenn Fremdstoffe nicht zur Kristallisationszone transportiert werden. Für den chemischen Gasphasentransport müssen gewisse Rahmenbedingungen herrschen, wie die Existenz eines Temperaturgradienten. Die Transportrichtung ist für endotherme Prozesse von warm nach kalt und für exotherme umgekehrt. Somit wird bei einer endothermen Reaktion die Quelle an der warmen Stelle des Versuchsaufbaus platziert und eine Ablagerung

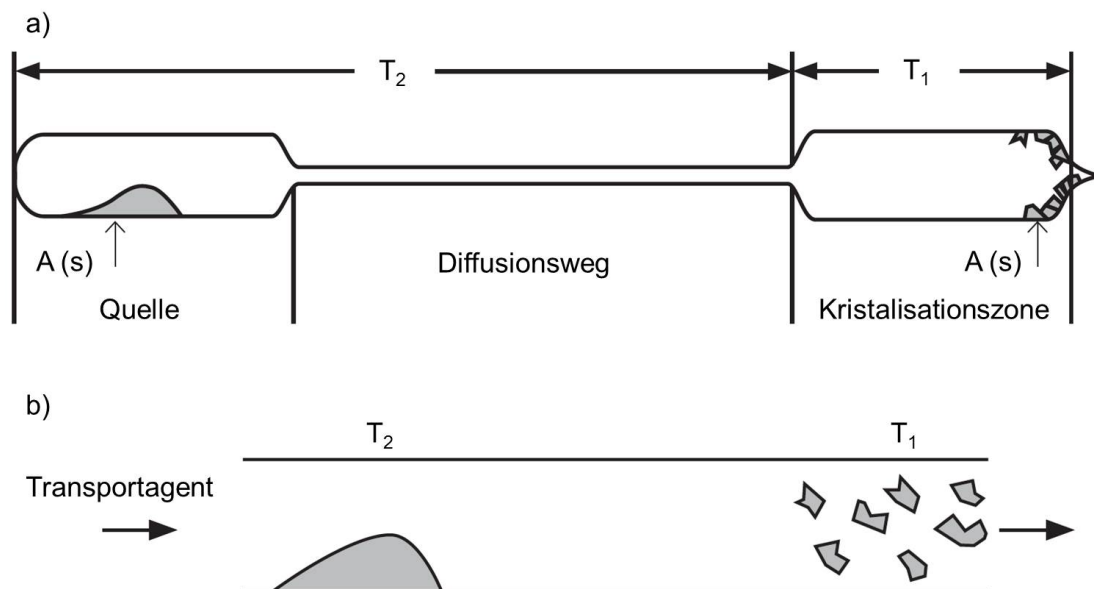


Abbildung 3.12: Schematischer Aufbau eines chemischen Gasphasentransportes. a) geschlossenes System, b) offener Versuchsaufbau [32, S. 78, S. 83].

der Kristalle an einem kalten Ort vollzogen. Experimentell kann CVT in offenen sowie auch geschlossenen Systemen erfolgen. Abbildung 3.12 zeigt schematisch den chemischen Gasphasentransport einer Quelle $A(s)$ im geschlossenen, wie auch im offenen System. Im ersten Fall verbleibt der Transportagent in der geschlossenen Ampulle. Hierbei wird der Prozess durch die erneute Freisetzung des Agenten nach dem Transport der Quelle am Laufen gehalten und weniger Gas benötigt. Im Vergleich wird der Transportagent im offenen System nur einmal genutzt, da ein Gasfluss eingestellt wird. Chemischer Gasphasentransport folgt überwiegend thermodynamischen und weniger kinetischen Regeln. Dadurch kann der

Prozess gut mit der Kenntnis über Enthalpie (H) und Entropie (S) der beteiligten Substanzen in einer Transportgleichung beschrieben werden. Grundvoraussetzung ist, dass alle durch die Reaktion geformten Produkte gasförmig sind. Den größten Transporteffekt erlangt man, wenn die Gleichgewichtskonstante κ_p in der gemittelten Transporttemperatur $\kappa_p = 1$ beträgt. Über die thermodynamische Beziehung in Gleichung 3.13 ergibt sie die optimale Transporttemperatur eines Materials, Gleichung 3.14.

$$\ln(\kappa) = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R} \quad (3.13)$$

$$T_{opt} = \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0} \quad | \text{ mit } \kappa = 1 \quad (3.14)$$

Dem Gasphasentransport unterliegen außerdem mehrere Depositionsmethoden, welche ohne Transportagenten auskommen.

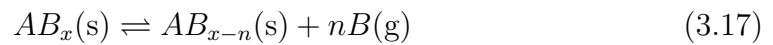
Sublimation: Quelle und transporteffektive Spezies sind identisch.



Zersetzungssublimation: Der Feststoff zerfällt in gasförmige Komponenten.



Autotransport: Komponente $AB_x(s)$ generiert keine transporteffektive Spezies der Form $AB_x(g)$. Ein Transportagent wird durch anteilige Zersetzung der Startsubstanz gebildet, welcher diese transportiert. Es ist ein zweistufiger Prozess und basiert auf der Koexistenz zweier Feststoffe $AB_x(s)$ und $AB_{x-n}(s)$.



Nur die gasförmige Spezies $AB_{x+n}(g)$ aus Gleichung 3.18 durchführt eine CVT-Reaktion. Autotransport kommt in speziellen Materialklassen wie Oxiden, Chloriden oder Chalkogeniden vor [32].

3.4.4 Flusszuchtung

Die Flusszuchtung bietet eine weitere Methode der Kristallzuchtung und ist prinzipiell eine Lösungszuchtung bei erhöhten Temperaturen. Sie ist nicht zu verwechseln mit der Zuchtung aus der Schmelze eines kongruent schmelzenden Materials. Vielmehr werden die Komponenten der Zielsubstanz in einem Flussmittel gelöst [33]. Es existiert im Fluss eine homogene Temperatur und keine thermische Spannung. Die Schmelze bietet dem Material eine gesteigerte Diffusionsrate, was das Wachstum der Kristalle begünstigt. Flussmittel können ein Metall (Li, Ni, Fe), ein Oxid (B_2O_3 , Bi_2O_3), ein Hydroxid (KOH, NaOH) oder auch eutektische binäre Verbindungen sein (LiCl). Gute Eigenschaften eines Flussmittels sind eine niedrige Schmelz- und eine hohe Siedetemperatur. Außerdem sollten keine ungewünschten Nebenprodukte mit der Zielsubstanz gebildet werden und die Kristalle sollten nach der Zuchtung einfach zu separieren sein. Der Fluss kann, muss aber nicht, zudem als Quelle dienen und einen Bestandteil der Zielsubstanz liefern. Grundlegend hat die Flusszuchtung zwei Vorteile: Zum einen ist eine Kristallzuchtung weit unterhalb der Schmelztemperatur eines Materials möglich. Dies hat den positiven Effekt, dass die gezüchteten Kristalle aufgrund der niedrigeren Temperatur weniger Defekte und Spannungen aufweisen. Zum anderen bietet das Flussmittel eine saubere Umgebung. Unreinheiten können auch durch das Flussmittel abgefangen und gebunden werden, was wiederum die Kristallqualität erhöht [34]. Die Nukleation der Kristalle erfolgt durch schnelles Abkühlen der Probe oder durch eine Übersättigung beim langsamen Kühlen.

3.5 Messgrößen und Methodik

In dieser experimentellen Arbeit wurde eine Vielzahl an Geräten genutzt. Es sollen nun die relevanten Messgrößen und die dahinter stehende Methodik näher betrachtet werden. Nach der Synthese erfolgte die Untersuchung physikalischer Eigenschaften beginnend mit der Röntgendiffraktometrie. Pulverdiffraktogramme wurden überwiegend zur Phasenanalyse und Überprüfung der strukturellen Ordnung genutzt, wobei das Verfahren auch zur Phasenbestimmung von Einkristallen verwendet werden kann. Zur Orientierung von Einkristallen wurde zusätzlich das Laue-Verfahren verwendet. Bei guter Probenqualität wurde das magnetische Verhalten in einem SQUID-Magnetometer gemessen. Des Weiteren lieferten Messungen der spezifischen Wärmekapazität Informationen zum thermodynamischen Verhalten der untersuchten Materialien. Topographische Oberflächenaufnahmen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Zusätzlich geben Messungen der Thermogravimetrie Aufschluss über die thermische Beständigkeit der Materialien.

3.5.1 Röntgendiffraktometrie

Pulverdiffraktometrie: Die Pulverröntgendiffraktometrie erfolgte an einem Rigaku Miniflex 600 Gerät, mit einer Arbeitsleistung von 40 kV und 15 mA.

Die Pulverdiffraktometrie kann dadurch veranschaulicht werden, dass sich die Struktur eines Kristalls in Ebenen unterteilen lässt, Abbildung 3.13. Diese Ebenen werden durch die dichte Besetzung der Atome aufgespannt. Aufgrund der Translationsbedingung des Kristallgitters werden die Netzebenen parallel wiederholt und bilden eine Ebenenschar mit Abstand d . Ein einfallender Röntgenstrahl kann nun an den Ebenen gebeugt werden. Hierbei findet die Beugung an mehreren parallelen Ebenen statt. Es kommt zur Überlagerung der Wellen, was eine Auslöschung oder Verstärkung mit sich bringt. Durch die tiefere Lage der Ebenen im Inneren des Kristalls widerfährt dem Röntgenstrahl ein Gangunterschied Δ . Somit kommt es nur zur positiven Interferenz, wenn der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge beträgt.

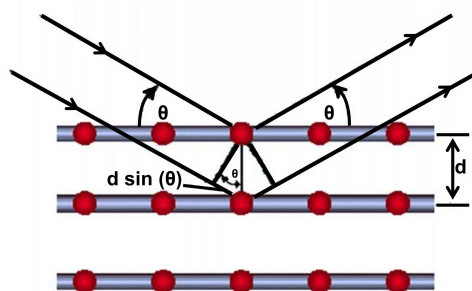


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung der Braggreflexion.

Das Bragg'sche Reflexionsgesetz beschreibt diesen Vorgang, Gleichung 3.19:

$$n\lambda = 2d \sin(\Theta). \quad (3.19)$$

Wird die Wellenlänge der Röntgenstrahlung konstant gehalten, ist der Beugungswinkel nur noch vom Netzebenenabstand abhängig und somit durch den Aufbau des Kristallgitters bestimmt. Beugungsuntersuchungen beinhalten somit Informationen über die Gitteranordnung eines Kristalls. Hierbei sind der Beugungswinkel, die gemessene Beugungsintensität und die Linienform zu untersuchen. Die Beugungswinkel geben Aufschluss über den Netzebenenabstand, woraus über Indizierungsverfahren die Abmessung und Symmetrie der Elementarzelle bestimmt wird. Die Beugungsintensität wird durch Art und Anordnung der Atome im Kristall beeinflusst. Hier ist jedoch zu beachten, dass Faktoren wie Probenvo-

lumen, Temperatur und Blendenanordnung die gemessene Intensität beeinflussen. Einen Rückschluss auf die Teilchengröße sowie den Kristallisationszustand gibt die Linienform. Bei der Pulverdiffraktometrie wird kristallines Pulver mit monochromatischem Röntgenlicht beleuchtet. Wichtig ist hierbei, dass die Verteilung des Pulvers statistisch geschieht und keine Vorzugrichtung der Kristalle vorliegt. Alle Ebenen im Kristall können so zu den spezifischen Reflexen beitragen und zur Analyse herangezogen werden.

Laue-Verfahren: Die Laue-Kamera stammt aus dem Hause “Photonic Science”. Die Röntgenröhre wurde mit 15 kV und 30 mA betrieben. Der grundlegende Unterschied zur Pulverdiffraktometrie liegt in der Verwendung polychromatischer Röntgenstrahlung [35]. Es wird nicht am Pulver sondern am Einkristall gemessen. Durch das kontinuierliche Spektrum können nun mehrere Ebenen gleichzeitig die Streubedingung unter konstantem Einfallswinkel erfüllen. Aus den erlangten Reflexmustern kann man die Symmetrie einer Struktur bestimmen, jedoch kommt das Laue-Verfahren meist zur Kristallorientierung zum Einsatz.

3.5.2 SQUID-Magnetometer

Das verwendete SQUID-Magnetometer “MPMS-3” („**M**agnetic **P**roperty **M**easurement **S**ystem“) der Firma “Quantum Design” verfügt über einen 7 T Magneten und wurde für Messungen der Magnetisierung und magnetischen Suszeptibilität genutzt [36].

Ein „**S**uperconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice“ (SQUID) dient der Messung von kleinsten Magnetfeldänderungen und kann zur Bestimmung von Magnetisierung oder Suszeptibilität magnetischer Proben genutzt werden. Die Funktion beruht auf dem Prinzip der von Brian D. Josephson 1961 theoretisch vorhergesagten Josephson-Kontakte. Ein SQUID besteht aus einem supraleitenden Ring, welcher bei einem rf-SQUID durch einen oder bei einem dc-SQUID durch zwei, nicht supraleitende, dünne Schichten unterbrochen ist. Die Dicke dieser sogenannten Josephson-Kontakte beträgt in etwa 1 nm, sodass es Cooper-Paaren noch möglich ist, durch diese Schicht hindurch zu tunneln. In dem Ring fließt ein kleiner externer Strom, wodurch an den Josephson-Kontakten ein Spannungsabfall entsteht. Dieser ist wiederum von der externen Stromquelle und Kompensationsströmen abhängig.

Kompensationsströme entstehen induktiv, wenn eine Änderung des magnetischen Flusses durch den Ring auftritt. Durch die Quantisierung des magnetischen Flusses in dem supraleitenden Ring wird bei dieser Flussänderung ein Kreisstrom im Ring erzeugt, welcher den externen Strom im dc-SQUID je nach Richtung verringert oder verstärkt. Dieser induzierte Kreisstrom ist vom Betrag her genau so groß, um den magnetischen Fluss im

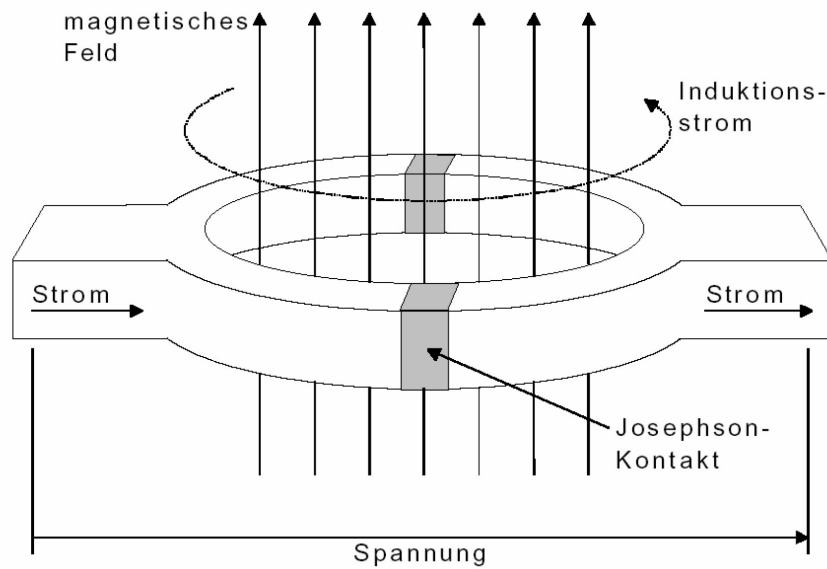


Abbildung 3.14: Schematische Funktionsweise eines dc-SQUIDs.

Ring auf das nächstgelegene Vielfache eines Flussquants zu erhöhen. Da nun die Cooper-Paare auf jeder Seite der Josephson-Kontakte als eine Wellenfunktion interpretiert werden können, bewirkt diese Stromänderung eine Phasenverschiebung der beiden Wellenfunktionen, welche in einer sinusförmigen Spannungsänderung gemessen werden kann. Sie ist aufgrund der innerhalb der Ringfläche nicht mehr geltenden Quantisierungsbedingung kontinuierlich und nicht diskret. Die Wellenlänge dieser Spannung entspricht hierbei genau einem Flussquant. Der schematische Aufbau eines SQUID ist Abbildung 3.14 zu entnehmen. Das SQUID transformiert eine kleine magnetische Flussänderung in ein messbares Spannungssignal.

Das MPMS-3 dient der Messung dieser extrem kleinen Magnetfeldänderungen und nutzt das Prinzip des SQUIDs. Es ist aus verschiedenen supraleitenden Elementen aufgebaut, dem Magneten sowie Detektions- und Sondenspule. Das Herzstück der Maschine ist das SQUID. Das MPMS misst magnetische Flussänderung, indem es dieses Signal in ein Spannungssignal umwandelt. Eine Probe befindet sich innerhalb der supraleitenden Detektionsspulen in einem externen Magnetfeld und wird entlang der Symmetrieachse hoch und herunter bewegt, Abbildung 3.15.

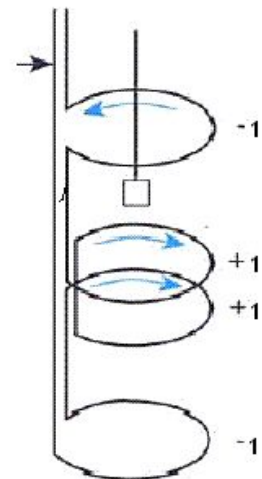


Abbildung 3.15: Anordnung der Detektionsspulen [37].

Diese Bewegung induziert in den Detektionsspulen einen Strom. Die Anordnung der Spulen ist so gewählt, dass die einzelnen Windungen oben und unten gegen den Uhrzeigersinn orientiert sind. Die mittige Doppelwindung ist im Uhrzeigersinn läufig. Die jeweils entgegengesetzte Spulenrichtung der einzelnen Windungen bewirkt, dass Fluktuationen im äußeren Magnetfeld sehr gut kompensiert werden und nur die magnetischen Flussänderungen, welche durch die Probe hervorgerufen werden, in den Detektionsspulen erfasst werden. Das Signal der Probe wirkt nur lokal und nicht in der kompletten Detektionsspule. Deshalb kompensiert die Spulenordnung dieses Signal nicht. Die Spulen befinden sich außerhalb der Probenkammer im Zentrum des externen supraleitenden Magneten.

3.5.3 Detektion der transversalen Magnetisierung

Bei der Detektion der transversalen Magnetisierung wird eine andere Spulengeometrie im Vergleich zu den Detektionsspulen aus Abschnitt 3.5.2 benötigt. Es wird nun ein externes magnetisches Feld in longitudinaler Richtung an der Probe angelegt und die hierzu orthogonale, transversale Komponente der Magnetisierung gemessen. Die Geometrie der Detektionsspulen ist in Abbildung 3.16 schematisch dargestellt. Die Detektionsspulen bestehen aus drei Paaren von Rechteckschleifen. Die Mantelflächen der beiden äußeren Spulen entsprechen zusammen der Mantelfläche der zentralen Schleife. Diese symmetrische Anordnung gewährleistet ein sinusförmiges Signal bei perfekter Probenzentrierung.

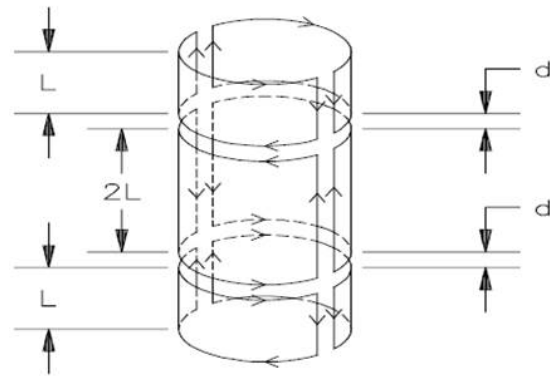


Abbildung 3.16: Spulenordnung bei Detektion der transversalen Magnetisierung [38].

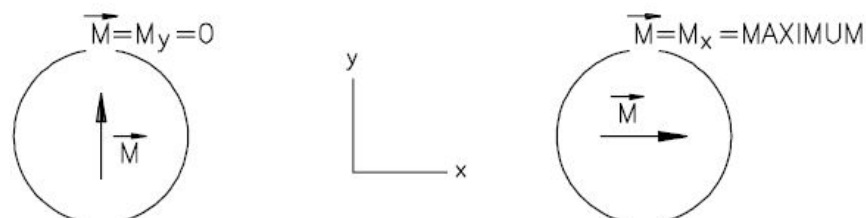


Abbildung 3.17: Die transversale Orientierung der Probe in den Detektionsspulen beeinflusst die Signalstärke auf Grund der Spulengeometrie [38].

Zeigt das transversale magnetische Moment in Richtung der Mantelflächen ist das Signal maximal und bei Orientierung in Richtung Spalt ist es nicht detektierbar. Dreht man die Probe um 180° zur Orientierung im Maximum ist das Signal minimal, siehe Abbildung 3.17. Hinzukommend zu einer longitudinal Zentrierung, muss die Probe bei der Präparation auch in der xy-Ebene ausgerichtet werden. Ist dies gegeben, erzeugt ein longitudinales Moment der Probe kein transversales Signal, siehe Abbildung 3.18.

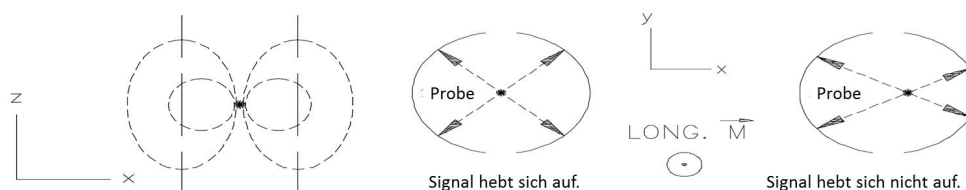


Abbildung 3.18: Bei optimaler transversaler Zentrierung der Probe in den Detektionsspulen erzeugt ein longitudinales Moment kein Signal bei der Messung der transversalen Magnetisierung [38].

3.5.4 Spezifische Wärmekapazität

Wiederum ein Gerät der Firma “Quantum Design”, ein “**Physical Property Measurement System**” (PPMS), diente Messungen der spezifischen Wärmekapazität. Es verfügt über einen 14T starken Magneten. Das System verwendet die Relaxationsmethode unter fast adiabatischen Bedingungen [39]. Der messbare Temperaturbereich liegt zwischen 400 mK und 400 K.

Messungen der spezifischen Wärmekapazität geben oft Aufschluss über magnetische oder strukturelle Phasenübergänge. Diese thermodynamische Größe beschreibt die partielle Ableitung der inneren Energie eines Materials nach der Temperatur bei konstantem Volumen [35]:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (3.20)$$

Es ist allerdings experimentell leichter C_P , die Wärmekapazität bei konstantem Druck zu messen. Während bei Gasen ein großer Unterschied zwischen C_P und C_V existiert, ist dieser bei Festkörpern zu vernachlässigen. Die Beiträge an C_P können elektronischer, phononischer oder magnetischer Natur sein:

$$C_P = \gamma T + \beta T^3 + AT^\alpha. \quad (3.21)$$

Die elektronische Wärmekapazität wird mit dem Sommerfeldkoeffizient γ beschrieben und ist linear in T . Dieser Proportionalitätsfaktor ist durch die Dichte und effektive Masse der Elektronen festgelegt. Der Einfluss der Elektronen schwindet mit zunehmender Temperatur und Phononen bestimmen den Verlauf von C_P , da bei mittlerer Temperatur eine T^3 Abhängigkeit vorliegt. Die Debye-Konstante β ist materialspezifisch und proportional zu $(\Theta^3)^{-1}$, der Debye-Temperatur. Der magnetische Beitrag folgt einer Potenz, welche von der Art der magnetischen Kopplung bestimmt wird. Zum Beispiel gilt für dreidimensionale antiferromagnetische Magnonen $\alpha = 3$. Für Isolatoren hat C_P keine elektronischen Beiträge. Zu hohen Temperaturen steigt die Wärmekapazität von Kristallen rasch an und nähert sich einem konstantem Wert von $C_V = 3N_A k_B \approx 25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, was über das Dulong-Petit-Gesetz beschrieben wird.

3.5.5 Thermogravimetrie

Zur Thermogravimetrie (TG) wurde das Netzsch STA 449C Gerät verwendet. Es verfügt über einen Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1600 °C. TG-Messungen dienen der Aufzeichnung von Gewichtsveränderungen einer Probe während eines Heizprozesses oder auch zeitabhängig bei konstanter Temperatur [40]. Gewichtsveränderungen treten bei Zersetzung, Verdampfung oder chemischen Reaktionen auf. Eine Probe befindet sich in einem Tiegel, welcher auf einer μg -Waage positioniert ist. Der ganze Aufbau befindet sich in einem Ofen. Vor jeder Messung muss eine Leermessung (Untergrundmessung) durchgeführt werden, da Auftriebseffekte des Umgebungsgases die Gewichtsbestimmung verfälschen. Das Spülgas muss der Probe angepasst sein, da die Umgebung ungewollte Reaktionen wie Oxidation mit dem Material erzeugen kann.

3.5.6 Rasterelektronenmikroskopie

Ein Rasterelektronenmikroskop (REM) dient der topographischen Untersuchungen von Oberflächen. Es hat ein großes Auflösungsvermögen von bis zu wenigen Nanometern. Ein Elektronenstrahl wird in der Elektronenkanone erzeugt. Hierzu wird ein Wolframdraht erhitzt und die austretenden Elektronen werden mit einer anliegenden Spannung in Richtung Anode auf 1 keV - 40 keV beschleunigt [41]. Die beschleunigten Elektronen durchlaufen ein System von elektromagnetischen Linsen. Dort werden sie gebündelt und auf 1-10 nm der Probenoberfläche fokussiert. Teil des Linsensystems sind Ablenkspulen, welche dem Elektronenstrahl eine Richtungsweisung geben können, um die Probe mit dem Strahl rastern

zu können. Die Probe befindet sich im Fokus des Strahls in einer Vakuumkammer. Dort wird ein Druck von $< 10^{-9}$ bar erzeugt, damit eine hinreichend große freie Weglänge für die Elektronen erreicht wird. Der Strahlengang ist in Abbildung 3.19 a) dargestellt. Beim Auftreffen der Primärelektronen (PE) auf die Probe entstehen nun Emissionsprodukte, siehe Abbildung 3.19 b), welche von verschiedenen Detektoren analysiert werden.

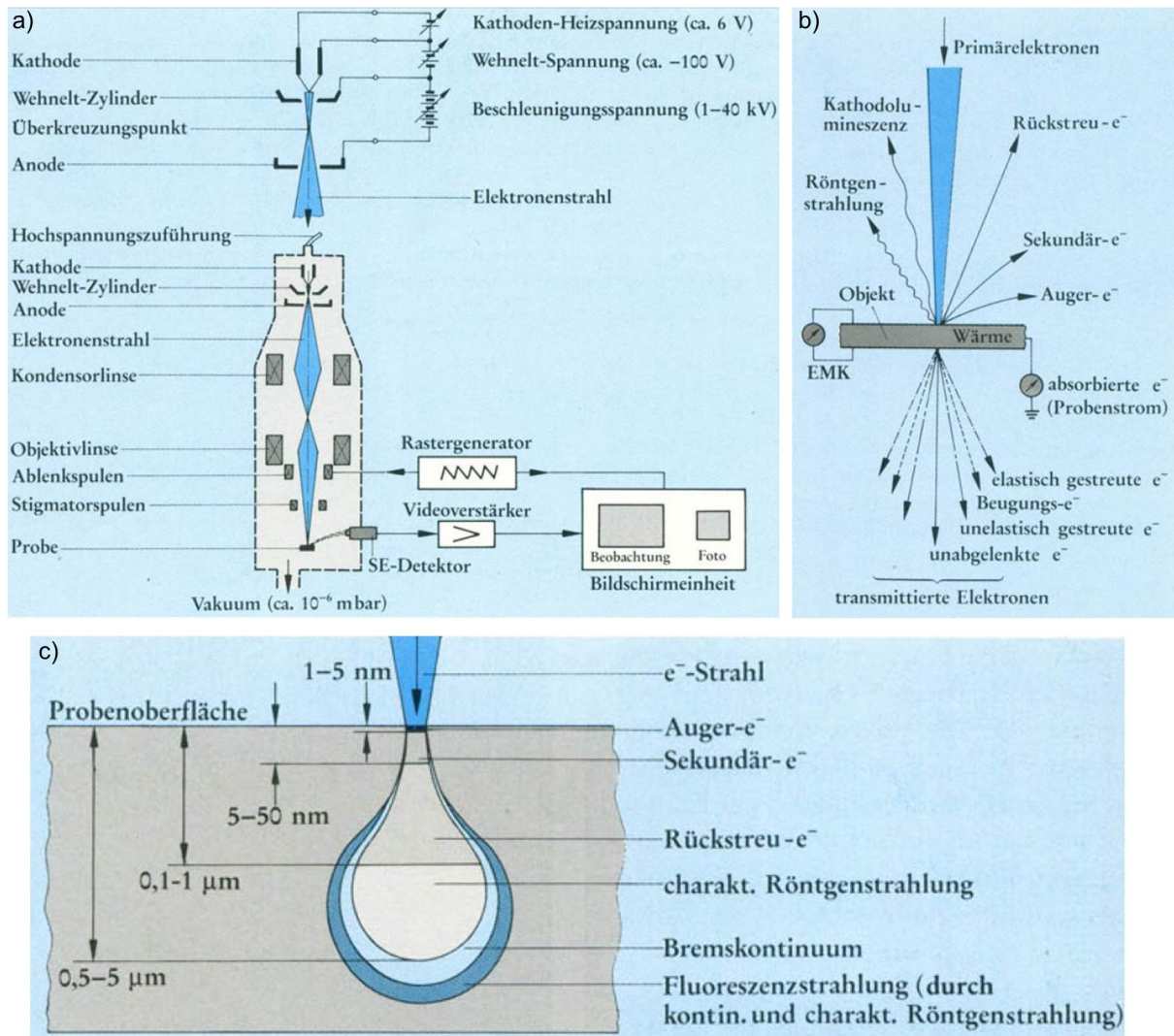


Abbildung 3.19: a) Strahlengang im REM. b) Auflistung der Prozesse, während einer Messung. c) Eindringtiefe des Elektronenstrahls in die Probe mit entstehender Strahlung [41].

Treffen die PE auf die Probe, kommt es zum einen zur elastischen Streuung an den schweren Atomkernen und zum anderen zur inelastischen Streuung durch Stoßionisation. Bei der elastischen Streuung werden die PE wegen der Coulomb-Wechselwirkung ohne Energiever-

lust abgelenkt oder zurückgeworfen. Dies sind die sogenannten Rückstreuelektronen (RE). Wie viele RE erzeugt werden, hängt stark von der Ordnungszahl (Z) der Probenelemente und der Primärenergie E_0 ab. Somit liefern RE Informationen über die Materialzusammensetzung der Probe. Inelastische Streuung setzt sich aus mehreren Effekten zusammen. Es entstehen niederenergetische Sekundärelektronen, welche durch Stoßionisation aus der Elektronenschale des Materials stammen. Sie haben eine geringe Reichweite und fast keine Korrelation zu Z . Zudem lassen sie sich leicht durch eine Gegenspannung abtrennen. Auger-Elektronen finden ihren Ursprung in strahlungslosen Übergängen in den Elektronenschalen durch Stoßionisation. Sie verfügen über niedere Energie und erzeugen bei der Detektion schwache Intensitäten, welche jedoch elementspezifisch sind. Die Diffusionsbirne beschreibt den Streubereich der Elektronen in einer kompakten Probe und bestimmt dadurch die Auflösung der Aufnahmen. Ihre Form ist von der Zusammensetzung der Probe abhängig und die Emissionsprozesse finden in unterschiedlichen Regionen statt, siehe Abbildung 3.19 c). Wird ein Bild mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops aufgenommen, können unterschiedliche Kontrasteinstellungen verschiedene Bilder liefern. Beim Topographiekontrast ist der Einfallswinkel der PE auf die Oberfläche entscheidend, da aus geometrischen Gründen bei einer schrägen Oberfläche, wie auch bei Kanten, die Elektronenausbeute höher ist. Die Fläche erscheint hell. Das Gegenteil ist bei den dem Elektronenstrahl abgewandten Flächen der Fall. Diese sind dunkel und können auf Vertiefungen hindeuten. Der Materialkontrast kommt durch RE zustande. Diese sind stark von der Ordnungszahl der Elemente abhängig. Somit erscheinen Flächen mit schweren Elementen hell, da diese viele PE zurückstreuen können. Bei Untersuchungen sind auch gewisse Voraussetzungen an die Probe zu stellen. Sie soll vakuumbeständig und leitend sein, da sonst Aufladungseffekte entstehen. Die Probe darf sich unter Elektronenbeschuss außerdem nicht verändern.

4 | Iridate

Die Iridate fallen in die Materialklasse hexagonaler Übergangsmetalloxide mit starker Spin-Bahn-Wechselwirkung. Sie werden als Kandidaten für Realisierungen neuartiger magnetischer Effekte wie topologischer Isolatoren mit geschützten Oberflächenzuständen ohne Anregungslücke oder auch als Spinflüssigkeiten gehandelt [42]. Die Realisierung von Spinflüssigkeiten ist rar und wurde nur in wenigen Materialien wie Herbertsmithite nachgewiesen (ein Überblick ist hierzu in Referenzen [43, 44] gegeben). Das Interesse an hexagonalen Übergangsmetalloxiden findet seinen Ursprung in einem theoretischen Modell formuliert von Alexei Kitaev 2006 [1] und dem Vorschlag zur Übertragung des Kitaev-Modells auf reale Materialien durch Jackeli und Khaliullin 2009 [2]. Die folgende Vorstellung experimenteller und theoretischer Eigenschaften der Iridate und verwandter Verbindungen, orientiert sich stark an dem Review-Artikel von Stephen Winter et al. [45]. Auszüge dieser Veröffentlichung werden in diesem Kapitel 4 zum Teil sehr nahe an der englischen Originalfassung beschrieben.

4.1 Zugrunde liegende Modelle

Kitaev-Honigwaben-Modell: Das Kitaev-Modell basiert auf Spin = 1/2 Momenten platziert auf einem hexagonalem Gitter (2D Honigwabengitter) mit der Besonderheit, dass es exakt lösbar ist und im Grundzustand eine Spinflüssigkeit beschreibt. Es gehört zu einer Klasse mit sogenannten Quanten-Kompass Hamiltonoperatoren [46], wobei der Spin-Spin Austausch anisotrop und richtungsabhängig erfolgt. Diese Ising-förmige Austauschwechselwirkung ist von der Orientierung der einzelnen Bindung abhängig und steht orthogonal zur Bindungsrichtung:

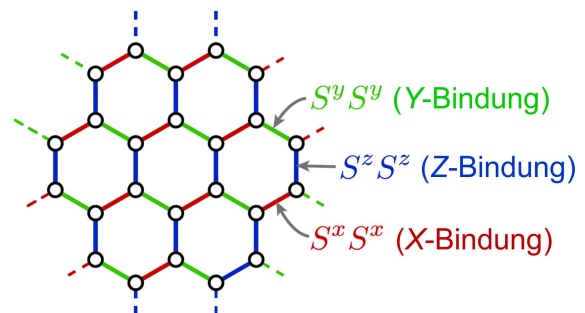


Abbildung 4.1: Honigwabenmuster mit Kitaev-Bindungen [45].

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle ij \rangle} S_i^\gamma S_j^\gamma \quad (4.1)$$

mit $\gamma = x, y, z$. Die unterschiedlichen Bindungen werden mit X, Y und Z benannt und sind in Abbildung 4.1 gezeigt [45]. Die exakte Lösung des Modells gelingt Kitaev letztendlich über die Einführung von vier Majorana-Fermionen $\{b_i^x, b_i^y, b_i^z, c_i\}$ zur Darstellung der Spinoperatoren.

Tabelle 4.1: Kompakt: Kitaev-Modell

Kitaev-Modell
<ul style="list-style-type: none"> • Exakt lösbares Vielteilchen-Modell, basierend auf Spin = 1/2 Momenten lokalisiert auf einem Honigwabengitter. • Anisotrope Wechselwirkung orthogonal zu unterschiedlichen Bindungsorientierungen resultiert in Austausch-Frustration. • Lösung des Modells über Darstellung der Spinoperatoren durch vier Majorana-Fermion Typen. • Grundzustand ist Quanten-Spinflüssigkeit mit kurzreichweitiger Spin-Spin Korrelation nächster Nachbarn. Je nach Wahl der Kopplungskonstanten tritt eine Anregungslücke im Spektrum auf oder nicht.

Jackeli-Khaliullin Mechanismus: Bei der Realisierung des Kitaev-Modells nutzen Jackeli und Khaliullin nun die Eigenschaften von Übergangsmetalloxiden mit starker Spin-Bahn-Wechselwirkung in einer oktaedrischen Sauerstoffumgebung. Ausgangspunkt war die Untersuchung von Superaustauschmodellen für Mott-Hubbard Systeme mit teilweise gefülltem orbitalem t_{2g} Level.

Als Kandidaten dienen hier $A_2\text{IrO}_3$ ($A = \text{Na}, \text{Li}$) mit Ir^{4+} Ionen in einer $5d^5$ Konfiguration und deren Austauschverhalten bei Besetzung auf einem Honigwabengitter [48].

Im Fall eines freien Ions sind die teilweise gefüllten d -Orbitale mehrfach entartet, doch durch den Einfluss der Kristallfeldaufspaltung U

und starker Spin-Bahn-Wechselwirkung ζ_{SB} kommt es zur Separation der Energieniveaus.

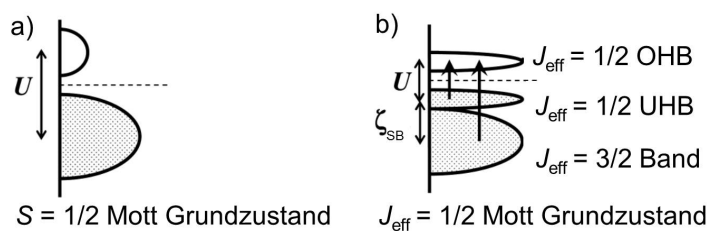


Abbildung 4.2: Schema der $5d^5$ (t_{2g}^5) Konfiguration eines Mott-Hubbard Isolator mit großem U in a) ohne ζ_{SB} und in b) mit ζ_{SB} [47].

Eine große Coulomb Abstoßung der Metallionen solcher Verbindungen kann einen Mott-Zustand unterstützen, Abbildung 4.2 [24]. Im Allgemeinen kann die effektive magnetische Austauschkopplung am Verhältnis von lokaler Coulomb Abstoßung zur Bandlücke bestimmt werden. Die Bandlücke ist durch den Überlapp benachbarter d -Orbitale der Metallionen festgelegt. Der Ladungstransfer ist indirekt durch den Superaustausch über die p -Orbitale der Liganden gewährleistet, was die Bandlücke schmälert. Folglich erhöht sich die effektive Wechselwirkung [49]. Ohne Kristallfeld- und Spinbahnwechselwirkungs-Effekte sind die Iridium $5d$ Niveaus zehnfach entartet mit $L_z = -2, -1, 0, 1, 2$ und je zwei Spin Einstellungsmöglichkeiten. Die Besetzung der fünf Außenelektronen bei $A_2\text{IrO}_3$ Systemen erfolgt bei Berücksichtigung von Kristallfeldaufspaltung unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung in das niedrig energetische t_{2g} Level bei oktaedrischer Liganden Umgebung, Abbildung 3.8 e). In der “low-Spin” Form bleibt ein Loch im t_{2g} Level der $|xy\rangle, |xz\rangle, |yz\rangle$ Orbitale mit effektiver Bahndrehimpulsquantenzahl $L = 1$, Abbildung 4.3 a) [47].

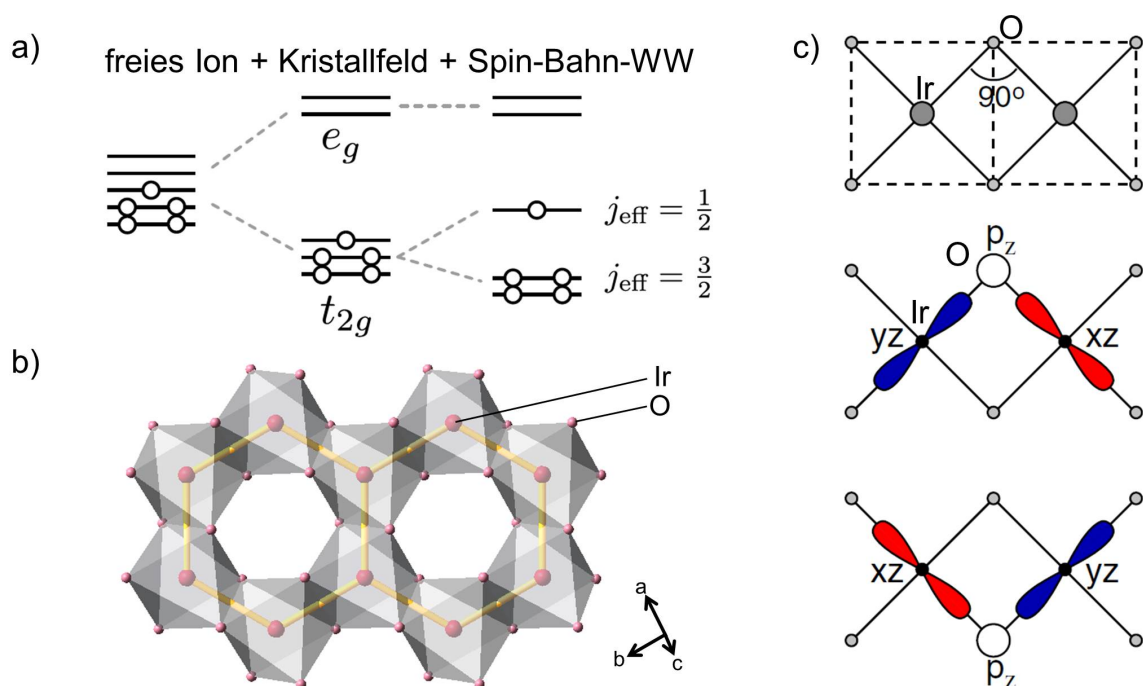


Abbildung 4.3: Grundelemente des Jäckeli-Khaliullin Mechanismus [2, 47]. a) Aufspaltung der $5d$ -Energieniveaus durch Kristallfeld und Spin-Bahn-Wechselwirkung. b) hexagonale Anordnung der Ir Atome mit über Kanten verknüpften Sauerstoffoktaedern. c) Darstellung des Ir-O-Ir Superaustausches.

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung koppelt lokal die Freiheitsgrade von Spin und Bahnmoment. Dieser Effekt ist groß für Übergangsmetalle wie Ir, Os, Rh oder Ru. Diese Kopplung von S und L hebt die sechsfache Entartung der t_{2g} Niveaus auf. Es resultiert ein zweifach entartetes Niveau mit $J = L - S = 1/2$ und einem niedrigerem vierfach entartetem Niveau mit $J = L + S = 3/2$. Die Größenordnung von letzterer Spaltung der sechs t_{2g} Niveaus ist im Bereich der Spin-Bahn-Kopplung und beträgt im Falle des Ir $\lambda \approx 400$ meV, was im Vergleich die größte Energieskala im System darstellt [50]. Die Wellenfunktionen des Lochs im Kramers Dublett bilden eine kohärente Superposition von Orbital- und Spinzustand, was so den Isospin $J = 1/2$ ergibt. Dieser Isospin hat nun eine besondere Dichteverteilung im Realraum aufgrund der räumlichen Anisotropie, siehe Abbildung 4.4.

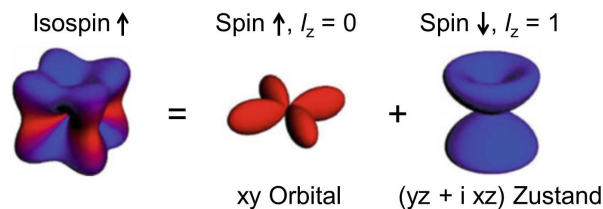


Abbildung 4.4: Dichteverteilung eines Lochs im Isospin hoch Zustand (links). Dieser ist eine Superposition aus Spin hoch Lochzustand im $|xy\rangle$ -Orbital mit $l_z = 0$ und Spin runter Loch im $|yz\rangle + i|xz\rangle$ -Orbital mit $l_z = 1$ [2].

Nun folgt der Clou des Jacek-Khalilullin Mechanismus und die Implementierung des Kitaev-Modells. Der Austausch-Hamiltonian für die Isospins ist stark von der Geometrie der vorhandenen Bindungen abhängig. Der Austausch erfolgt idealerweise ausschließlich über die Ir-O-Ir Verbindung. Bei einer Anordnung der Isospins auf einem Honigwabengitter und unter Voraussetzung einer oktaedrischen Ligandenumgebung, welche zwingend über gleiche Kanten verbunden sind, entsteht eine Austauschfrustration der magnetischen Momente nach Kitaevs Vorhersage. Abbildung 4.3 b) zeigt die erforderliche Anordnung. Optimal ist hier eine Ir-O-Ir Winkel von 90° , Abbildung 4.3 c). In der xy -Ebene sind bei dem Austausch zweier Ir Ionen zwei Orbitale aktiv ($|xy\rangle$ und $|yz\rangle$) und es gibt einen “oberen” und “unteren” Austauschweg. Die beiden Transferamplituden über oberes und unteres Sauerstoffatom interferieren destruktiv. Der isotrope Anteil des Austausch-Hamiltonian verschwindet. Der Austausch wird lediglich über den anisotropen Anteil orthogonal zu den Bindungen gewährleistet und ist für die drei Bindungen X, Y, und Z unterschiedlich. Durch die dreifache Koordination des Iridiums im Honigwabenverbund (ein Ir hat drei äquidistante Ir Nachbarn), ist dies bestrebt über jeweils eine andere Isospinkomponente wechselzuwirken, was wiederum nicht gleichzeitig möglich ist.

Dieser Mechanismus ist auch auf die strukturelle Perfektion von Kristallen und unverzerrte Atompositionen angewiesen. Dies macht die Beobachtung eines reinen Kitaev Systems in realen Festkörpern zu einer schwierigen und bis dato unerreichten Aufgabe. Zudem liegt hier die Beschränkung auf einem reinen Superaustausch mit der Vernachlässigung von weiteren Austauschparametern, wie zum Beispiel direktem d -Orbital Überlapp. Reale Materialien zeigen nicht unempfindliche Abweichungen von diesen idealen Voraussetzungen, was wiederum zu neuen komplexen Phänomenen führt.

Tabelle 4.2: Kompakt: Jackeli-Khaliullin Mechanismus

Jackeli-Khaliullin Mechanismus

- Vorschlag zur Realisierung des Kitaev-Modells über $j_{eff} = 1/2$ Momente auf Honigwabengitter.
- Übergangsmetalloxide mit starker Spin-Bahn-Kopplung in oktaedrischer Sauerstoffumgebung.
- Oktaeder über Kanten verknüpft mit Ir-O-Ir Bindungswinkel von 90° . Frustrierte Interaktion der $j_{eff} = 1/2$ Momente über richtungsabhängigen Metall-O-Metall Superaustausch.

4.2 Übertragung auf reale Materialien

Grundlegend ist bei der Anwendung des Jackeli-Khaliullin Mechanismus festzustellen, dass zwei Haupteigenschaften realer Materialien die Erlangung eines reinen Kitaev-Systems verhindern. Bei aktuellem Forschungsstand existieren ausnahmslos Materialien mit mehr oder weniger starken Kristallfeldverzerrungen, was bestimmte Bindungsrichtungen energetisch begünstigt. Die Frustration wird folglich geschwächt. Die Oktaeder sind verzerrt oder gegeneinander verkippt und damit ist der Ir-O-Ir Winkel nicht exakt 90° .

Zudem spielt auch eine direkte $d - d$ Kopplung der Übergangsmetalle eine Rolle wie auch Mischzustände von Niveaus höher liegend, als die der t_{2g} Mannigfaltigkeit. Außerdem ist die Ausdehnung der $4d$ und $5d$ -Orbitale unterschätzt und ein Austausch über nächste Nachbarn hinweg vorhanden. Mit diesen Punkten verkompliziert sich die Interaktion in den Materialien und die Systeme ordnen magnetisch.

Die Berücksichtigung weiterer Austauschparameter ist nötig, um ein weiteres Spektrum an Grundzuständen beschreiben zu können. Im Allgemeinen ist der Hamiltonian für anisotrope magnetische Wechselwirkungen zwischen den Gitterplätzen i und j durch Gleichung 4.2 gegeben:

$$\mathcal{H}_{ij} = \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{J}_{ij} \cdot \mathbf{S}_j \quad (4.2)$$

\mathbf{J}_{ij} ist ein 3 x 3 Austauschtensor. Die Parameter des Tensors sind von der lokalen Symmetrie des Systems abhängig. Für eine angenommene lokale C_{2h} Symmetrie zwischen i und j ist die Konvention für den Ausdruck des Hamiltonians

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ij} = & J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + K_{ij} S_i^\gamma S_j^\gamma + \Gamma_{ij} (S_i^\alpha S_j^\beta + S_i^\beta S_j^\alpha) \\ & + \Gamma'_{ij} (S_i^\gamma S_j^\alpha + S_i^\alpha S_j^\gamma + S_i^\beta S_j^\gamma + S_i^\gamma S_j^\beta) \end{aligned} \quad (4.3)$$

mit $\{\alpha, \beta, \gamma\} = \{y, z, x\}, \{z, x, y\}$ und $\{x, y, z\}$ für die X-, Y- und Z-Bindungen [45]. Für Systeme mit niedrigerer Symmetrie müssen gegebenenfalls weitere Terme dem Hamiltonian hinzugefügt werden. Als Beispiel für die Symmetrieabhängigkeit der Austauschparameter ist eine Dzyaloshinskii-Moryia-Wechselwirkung $\mathbf{D}_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ aus Symmetriegründen für übernächste Nachbarn verboten. Dies gilt für alle Kitaev Kandidaten, auch die der Hyper-Honigwabenstruktur, welche später näher erläutert wird. Das Phasendiagramm des Hamiltonians 4.3 wurde in letzter Zeit in jeglicher Kombination von Austauschparametern untersucht. Beginnend stellten Chaloupka *et al.* 2010 das Heisenberg-Kitaev-Modell mit einer einfach Erweiterung des Kitaev-Modells um einen Heisenbergaustausch J_1 zwischen nächsten Nachbarn vor [48, 51]. Durch diese zusätzlichen Austausch-Wechselwirkungen existieren im System nun geordnete Grundzustände abhängig von der Stärke der Komponente, sowohl bei Temperaturen am absoluten Nullpunkt [52] und auch darüber [53, 54] oder aber unter Einfluss eines magnetischen Feldes [55, 56].

Später folgten Untersuchungen unter Berücksichtigung von Nebendiagonaleinträgen Γ_1 und Γ'_1 [57] der Austauschmatrix für nächste Nachbarn oder zusätzlichem Austausch zwischen übernächsten Nachbarn (K_2 [58] oder J_2 und J_3 [59]). Logischerweise bedeutet dieser Zusatz an Austauschmöglichkeiten auch eine Erweiterung der möglichen Phasendiagramme, welche mit Bezug auf die existierenden Verbindungen wie Na_2IrO_3 [60], $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ [61], $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ [62], Li_2RhO_3 [63], $\alpha\text{-RuCl}_3$ [64] oder einem allgemeinen Überblick in Referenz [65] diskutiert werden. Im Folgenden werden die schon erwähnten Einflüsse wie lokale Gitterverzerrung, weitere Austauschparameter, Austausch nächster Nachbarn höherer Ordnung und langreichweitigere Wechselwirkungen näher betrachtet.

Lokale Gitterverzerrungen: Das Kitaev-Modell und der Jackeli-Khaliullin Mechanismus nutzen als Grundvoraussetzung perfekte Gittersymmetrie, welche in realen Materialien im Grunde nicht umzusetzen ist. Die oktaedrische O_h Punktgruppensymmetrie kann so auf C_2 oder C_3 reduziert werden.

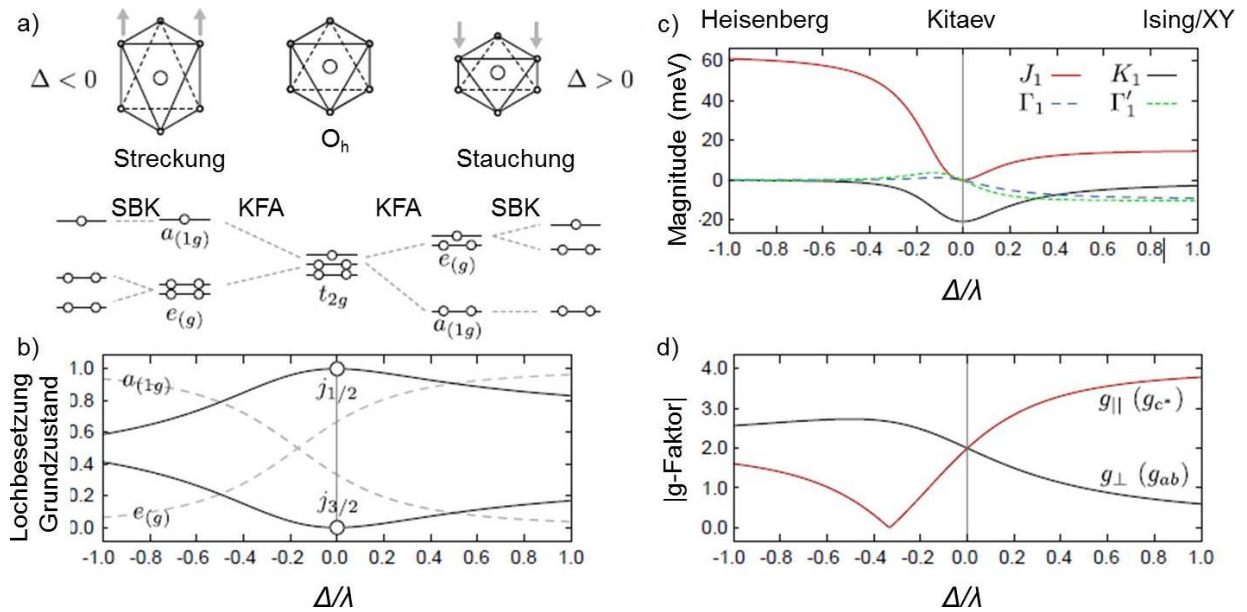


Abbildung 4.5: a), Einflüsse von trigonaler Gitterverzerrung auf Zustandsniveaus der d -Orbitale mit Kristallfeldaufspaltung (KFA) und Spin-Bahn-Kopplung (SBK) [45]. b), Besetzungsverlauf des Loches im t_{2g} Level in Abhängigkeit der Kristallfeldaufspaltung. c), Verlauf der Wechselwirkung für nächste Nachbarn, welcher ausschließlich über Liganden generiert wird. d), induzierte g-Faktor Anisotropie.

Als Folge werden die Energieniveaus der d -Orbitale beeinflusst und die Entartung von t_{2g} aufgehoben, wie es im einfachsten Fall für eine trigonale Stauchung/Streckung vorkommt, Abbildung 4.5 a). Ohne Spin-Bahn-Kopplung ist je nach Verzerrung das einfach entartete $a_{(1g)}$ oder doppelt entartete e_g energetisch begünstigt. Für $\lambda \neq 0$ kann zusätzlich die Entartung der e_g Level gestört werden. Teilweise kommt es auch zur Unterdrückung (“quenchen”) des Bahndrehimpulses und zur Abweichung von $j_{eff} = 1/2$ Momenten, da die $4d$ oder $5d$ -Löcher nun andere Kombinationen von Spin und orbitalem Moment eingehen. Abbildung 4.5 b) zeigt die Besetzungswahrscheinlichkeit des Loches abhängig von λ/Δ . Bei $\Delta > 0$ ist die Lochbesetzung vorrangig in den e_g Orbitalen und bei $\Delta < 0$ wird das nicht entartete a_1 Orbital besetzt. Im ersteren Fall ist der Bahndrehimpuls “unge-

quencht” und koppelt an den Spin. Im zweiten Fall hingegen ist der Bahndrehimpuls für große $|\Delta|$ komplett “gequencht”. Je größer die Verzerrung, je stärker der Einfluss auf die Austauschparameter. So verringert sich zunehmend die Kitaev-Wechselwirkung nächster Nachbarn für $\Delta \gg \lambda$ [66], Abbildung 4.5 c). Es bildet sich ein Heisenberg-Ising-Modell mit Ising Achsen orthogonal zur Honigwabenschicht, charakterisiert durch eine starke g-Faktor Anisotropie, Abbildung 4.5 d) (g_{\parallel} ist orthogonal zur Honigwabe). Im Limit $-\Delta \gg \lambda$ gibt es keine magnetische Anisotropie, da ein reines Heisenberg System mit Spin-Dublette vorliegt mit $g_{\perp} > g_{\parallel}$ [67].

Selbst geringe trigonale Verzerrungen von $\lambda/\Delta \sim 0,2$ haben bereits einen starken Einfluss auf das magnetische Verhalten des Systems. Kenntnis und Kontrolle über das λ/Δ Verhältnis hat einen enormen Wert für das Verständnis eines Kitaev Materials.

Weitere Austauschparameter: Die nächste Annahme im Jackeli-Khaliullin Mechanismus ist, dass ausschließlich ein Superaustausch über die Liganden die magnetische Wechselwirkung der Übergangsmetalle generiert, was wiederum nicht, beziehungsweise nur sehr schwer bei realen Materialien umzusetzen ist. So ist ein direkter $d-d$ Austausch, welcher durch die eher diffusen d -Orbitale der schweren $4d$ und $5d$ Elemente gebildet wird, dem Kitaev Mechanismus hinderlich und muss einbezogen werden [68, 69], Abbildung 4.6.

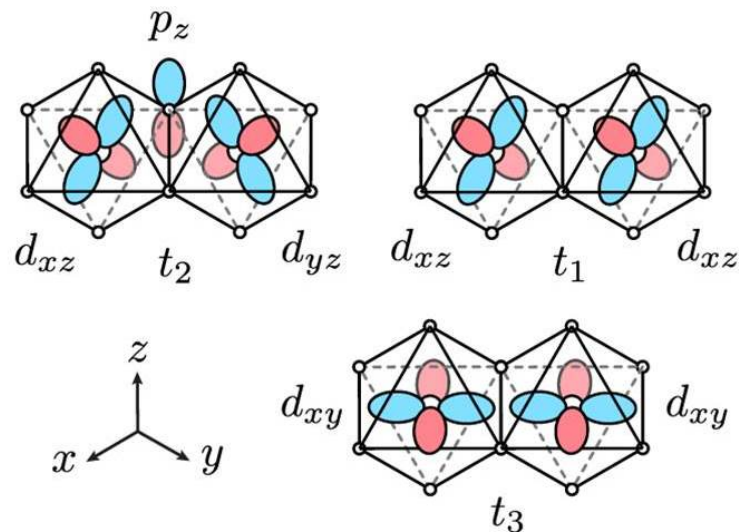


Abbildung 4.6: Austauschwege für Nächste-Nachbarn bei über Kanten verknüpfte Oktaederumgebung [45]. In dieser Darstellung wird die Z -Bindung betrachtet. Liganden unterstütztes Hüfelement (t_2) und direkter Metall-Metall Austausch (t_1 und t_3) können zur Wechselwirkung beitragen.

Bei Betrachtung der Z-Bindung und C_{2h} Symmetrie lautet die $d - d$ Hüpfmatrix allgemein wie folgt [68]:

$$\begin{array}{c|ccc}
 & d_{i,yz} & d_{i,xz} & d_{i,xy} \\
 \hline
 d_{j,yz} & t_1 & t_2 & t_4 \\
 d_{j,xz} & t_2 & t_1 & t_4 \\
 d_{j,xy} & t_4 & t_4 & t_3
 \end{array} \tag{4.4}$$

Hierbei ist das Element t_2 von Liganden generiertem Austausch dominiert, t_1 und t_3 entstehen durch direkten Metall-Metall Austausch und t_4 steht im Zusammenhang mit Gitterverzerrungen. Dieser Term strebt gegen Null bei perfekter O_h Geometrie. Die zugehörigen Austauschintegrale sind [65, 68]:

$$J_{ij} = \frac{4\mathbb{A}}{9}(2t_1 + t_3)^2 - \frac{8\mathbb{B}}{9}\{9t_4^2 + 2(t_1 - t_3)^2\} \tag{4.5}$$

$$K_{ij} = \frac{8\mathbb{B}}{3}\{(t_1 - t_3)^2 + 3t_4^2 - 3t_2^2\} \tag{4.6}$$

$$\Gamma_{ij} = \frac{8\mathbb{B}}{3}\{2t_2(t_1 - t_3) + 3t_4^2\} \tag{4.7}$$

$$\Gamma'_{ij} = \frac{8\mathbb{B}}{3}\{t_4(3t_2 + t_3 - t_1)\} \tag{4.8}$$

Zudem sind $\mathbb{A} \sim 1/U \gg \mathbb{B} \sim J_H/(3U^2)$ abhängig von der lokalen Coulombabstoßung U und der Hund'schen Kopplung J_H . Hier kann ein anisotroper Austausch, wie auch im Jackeli-Khaliullin Mechanismus nur über Effekte der Hund'schen Kopplung erfolgen, da bei Inversionssymmetrie zwischen Platz i und j keine Beiträge $\propto \mathbb{A}$ zu den anisotropischen K , Γ und Γ' Termen entstehen.

Hauptsächlich wird der direkte Metall-Metall Austausch durch den Abstand der beteiligten Ionen bestimmt. Dieser ist auch von dem Metall-Liganden-Metall (M-L-M) Winkel abhängig. Ist dieser $> 90^\circ$, vergrößert sich der Abstand der Metalle und bei einem Winkel $< 90^\circ$ ist es umgekehrt [65]. Bei großen Bindungswinkeln ist so ein direkter Austausch unterdrückt und eine ferromagnetische Kitaev-Kopplung ist dominant ($K_1 < 0$). Andernfalls ist $K_1 > 0$ und antiferromagnetischer Natur. Zudem sind $\Gamma_1 > 0$ und $J_1 > 0$, Abbildung 4.7.

Bei realen Materialien scheint ein Zustand zwischen diesen beiden Extrema vorzuliegen, da der M-L-M Winkel nicht übermäßig von 90° abweicht, was bedeutet, dass alle drei Austauschsterme (K_1 , J_1 , Γ_1) relevant sind. Dies wurde in *ab initio* Rechnungen an verschiedenen Materialien untersucht [60, 61, 64, 65, 70].

Abhängig von der Stärke der jeweiligen Kopplung zwischen nächsten Nachbarn werden im Grundzustand unterschiedliche magnetische Ordnungen auf verschiedenen Gittern generiert. Beispiele sind antiferromagnetische kollineare „zigzag“-Ordnung oder nicht-kollineare inkommensurable Ordnung [68, 71], welche auch in realen Materialien beobachtet werden konnten. Unter der Gegebenheit, dass der Abstand der Metallionen den direkten $d-d$ Austausch bestimmt, kann angenommen werden, dass extern angelegter Druck die Bildung eines reinen Kitaev Systems negativ beeinflusst [72].

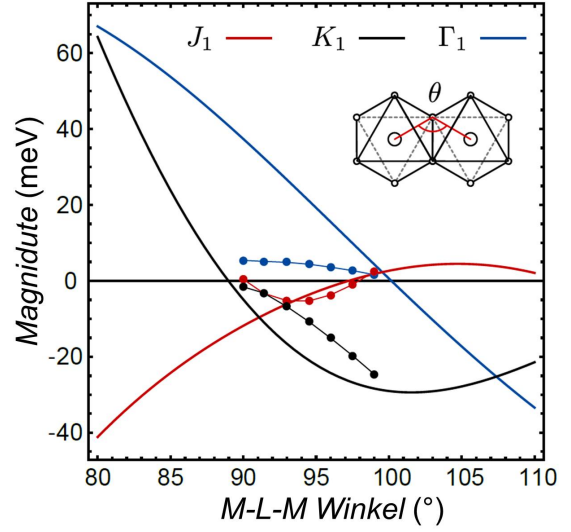


Abbildung 4.7: Nächste-Nachbar Wechselwirkungen in Abhängigkeit von Metall-Liganden-Metall Winkel (M-L-M) für α - Li_2IrO_3 [45]. Die durchgezogene Linie beschreibt Daten aus der Störungstheorie von Ref. [65] und die gepunkteten Einträge stammen aus „quantum chemistry“ Rechnungen von Ref. [61]. Für einen Winkel von $\Theta \approx 100^\circ$ ist der Kitaev-Austausch am stärksten.

Austausch nächster Nachbarn höherer Ordnung: Hiermit ist ein zusätzliches zu den oben angesprochenen Austauschszenarien zwischen nächsten Nachbarn gemeint. Und zwar können $t_{2g} - e_{(g)}$ Mischzustände oder Metall-Ligand Hybridisierung weitere Austauschmöglichkeiten bieten, welche folgende kombinierte Form annehmen:

$$\mathcal{H}_{ij} = I_{ij} (2S_i^\gamma S_j^\gamma - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) \quad (4.9)$$

mit:

$$I_{ij} \sim \frac{4t_2^2}{9} \left(\frac{t_{pd\sigma}^2 \tilde{J}_H}{t_2 \Delta_p \Delta_{eg}^2} - \frac{U_p - J_p}{\Delta_p^2} \right) \quad (4.10)$$

Dabei werden sowohl Kitaev als auch Heisenberg Kopplung modifiziert. Δ_{eg} und Δ_p sind die Energien, welche für einen Ladungstransfer von t_{2g} zu e_g Niveau beziehungsweise zu

p -Orbital des Liganden entstehen. Des Weiteren ist p_{dps} das Ligand-Metall Hüpfintegral in Slater-Koster Schreibweise, U_p und J_p sind die Coulomb Parameter der Liganden und \tilde{J}_p ist die effektive Hund'sche Kopplung zwischen t_{2g} und e_g Orbitalen. Nach Referenz [73] ist $I_{ij} > 0$ in realen Materialien und reduziert die ferromagnetische Kitaev Kopplung.

Langreichweitigere Wechselwirkungen:

Ist ein System atomar perfekt geordnet und erfüllt alle geometrischen Bedingungen für den Jackeli-Khaliullin Mechanismus, ist allein bei Betrachtung von Wechselwirkungen nächster Nachbarn $K_1 \propto \mathbb{B}$ der dominante Austausch. Die geometrische Konstellation unterdrückt $J_1 \propto \mathbb{A}$ Kopplungen. Jedoch unterliegen Wechselwirkungen zu übernächsten Nachbarn geometrisch nicht dieser Unterdrückung und können in der Größenordnung von K_1 liegen [65]. Zwei Gründe sprechen für einen erweiterten Austausch. Erstens sind die Löcher in $4d$ und $5d$ Orbitalen auf Grund eines großen t/U Verhältnisses relativ schwach lokalisiert. Zweitens sind in den realen Materialien die Liganden nicht weit voneinander entfernt, was einen Austausch über eine M-L-L-M Verbindung erleichtert. Die größten Hüpfintegrale für übernächste Nachbarn sind der Form t_2 und t_4 (Abbildung 4.8), was ohne Inversionszentrum starke anisotrope Terme K_2 , Γ_2 , $\mathbf{D}_2 \propto \mathbb{A}$ zulässt. Die Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkung $\mathbf{D}_2 \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ kann eine entscheidende Komponente zur Stabilisierung der inkommensurablen spiralen Ordnung in α -, β - und γ - Li_2IrO_3 sein [65]. Auch Wechselwirkungen zu Nachbarn dritten Grades, welche zur anderen Seite einer Honigwabenplaquette führen, sind möglich. Der Austauschweg M-L-L-M hat sein größtes Hüpfintegral im t_3 -Typen. Nun liegt im Vergleich zum Austausch übernächster Nachbarn aber ein Inversionszentrum vor, das starke J_3 Wechselwirkung unterstützt. Dieser starke Heisenberg Term scheint die beobachtete „zigzag“-Ordnung in Na_2IrO_3 zu stabilisieren [60, 65].

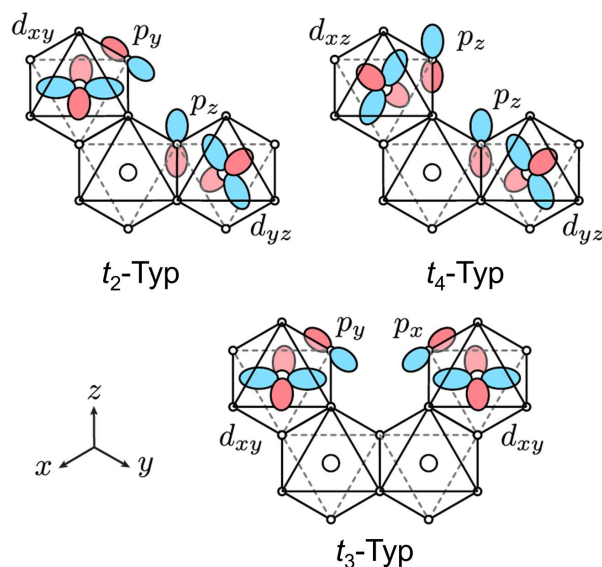


Abbildung 4.8: Austauschtypen übernächster Nachbarn und Nachbarn dritten Grades [45].

Tabelle 4.3: Kompakt: Zusätzliche Effekte in realen Materialien, welche die Kitaev-Wechselwirkung behindern [45].

Vier Effekte zur Unterdrückung von Kitaev-Frustration

- Gitterverzerrungen.
- Weitere Austauschparameter.
- Austausch nächster Nachbarn höherer Ordnung.
- Langreichweitigere Wechselwirkungen

4.3 Familie der Honigwaben-Materialien

Zur Familie der Honigwaben-Materialien gehören vor allem die A_2BO_3 Verbindungen, welche den Grundvoraussetzungen zur Erfüllung des Jackeli-Khaliullin Mechanismus entsprechen. Die magnetischen Momente sind auf einer Honigwabenstruktur platziert, umgeben von Sauerstoffoktaedern, welche über gleiche Kanten verbunden sind. Die Oxide bestehen zum einem aus einem Alkalimetall A , vorrangig mit $A = \text{Li, Na}$ und einem Übergangsmetall $B = \text{Ir, Rh, Ru, Pd}$ oder Sn , wobei nur Ir und Rh ein $j_{\text{eff}} = 1/2$ Moment tragen, um einige Beispiele zu nennen. Die Hauptsubstanzen dieser Arbeit sind $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$, $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ und Na_2IrO_3 . Allerdings wurden auch Untersuchungen an Li_2RhO_3 , Li_2RuO_3 und Li_2SnO_3 , welches als nicht-magnetische Referenz diente, durchgeführt. Zu den verheißungsvollsten Kandidaten zur Realisierung des Jackeli-Khaliullin Mechanismus zählten $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$, $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ und Na_2IrO_3 . Zudem hat $\alpha\text{-RuCl}_3$ große Aufmerksamkeit in diesem Zusammenhang erlangt. Jedoch soll im Folgenden das Hauptaugenmerk auf den drei Zielsubstanzen dieser Arbeit liegen. Zu den planaren Honigwabenstrukturen gehören die isoelektronischen Verbindungen Na_2IrO_3 und $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$. $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ ist ein Polytyp mit dreidimensionaler Kristallstruktur. Abbildung 4.9 zeigt beide Kristallstrukturen. Wichtig ist, dass für $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ die lokale dreizählige Verbindung zu nächsten Ir -Nachbarn vorhanden ist und die Sauerstoffoktaeder über Kanten verbunden sind. Somit sind diese Bedingung zur Erfüllung der Jackeli-Khaliullin Mechanismus weiter gegeben. Im Folgenden werden alle drei Verbindungen und ihre Eigenschaften näher betrachtet.

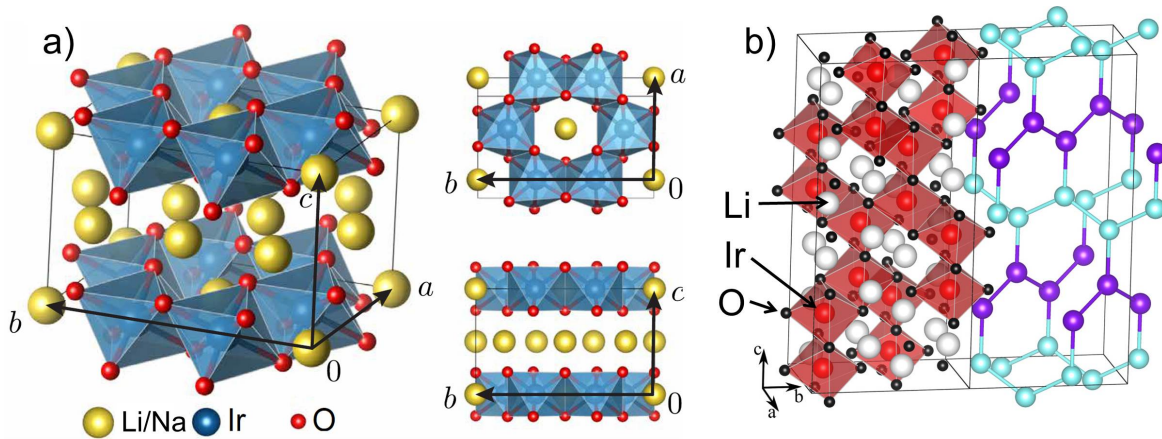


Abbildung 4.9: a), Kristallstruktur von Na_2IrO_3 und $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ aus verschiedenen Blickrichtungen. b), Struktur von $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ mit lediglich Ir-Positionen in rechter Einheitszelle [45, 74].

Na_2IrO_3 : Geschichtlich gesehen ist Na_2IrO_3 das erste Material, welches unter dem Gesichtspunkt der Kitaev Wechselwirkung aus dieser Materialklasse genauer untersucht wurde. Die Verbindung wurde erstmals 2010 als Einkristall hergestellt, was weitere Möglichkeiten der Untersuchung brachte [3]. Die Struktur von Na_2IrO_3 ist monoklin und gehört der Raumgruppe $C2/m$ an. Es gibt eine kristallographische Ir Position in der Einheitszelle und drei verschiedene Na Plätze. Typisch für solch gestapelte Strukturen ist das Ausbilden von Stapelfehlern aufgrund der relativ schwachen Bindung zwischen den Ebenen [75]. Zudem weicht der Winkel zwischen der Ir-O-Ir Bindung mit $\sim 98^\circ$ bis $99,4^\circ$ von den optimalen 90° ab [76]. Na_2IrO_3 ist ein robuster magnetischer Isolator mit hohem spezifischen Widerstand von $\rho(350\text{ K}) \approx 21\ \Omega\text{ cm}$, welcher auch eine starke Anisotropie aufweist [3, 77, 78]. Im Hochtemperaturbereich folgt der Widerstand einem Arrhenius Verhalten, was eine Abschätzung der Ladungslücke von $\sim 340\text{ meV}$ ergibt. Im Temperaturbereich von 100 K bis 300 K ist der Widerstand mit einem dreidimensionalen “variable-range-hopping” zu erklären. Die elektronische Natur des isolierenden Verhaltens wurde mit winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (ARPES) Messungen erforscht [79] und zeigte ein nahezu dispersionsloses Verhalten der gefüllten t_{2g} Bänder, durch relativ stark lokalisierte elektronische Zustände. Die Oberflächenzustände wurden mittels Rastertunnelmikroskopie untersucht [80]. Ursprüngliche Vermutungen einer Ausbildung des Quanten-Spin-Hall-Effektes und metallischen Oberflächenzuständen [81] konnten nicht bestätigt werden. Vielmehr bildet sich eine Rekonstruktion der Oberfläche mit zwei unterschiedlichen atomaren Anordnungen aus, wobei Na den Verbund verlässt. Die Ladungslücke ist gegenüber der Lücke im Volumenkörper sogar vergrößert.

Die Ursache der Ladungslücke in Na_2IrO_3 wird kontrovers diskutiert, wobei die Spin-Bahn-Kopplung hier eine entscheidende Rolle einnimmt. Begründet ist dies darin, dass für reinen Liganden generierten Austausch (t_2 -Typ) kein Hüpfen zwischen benachbarten $j_{\text{eff}} = 1/2$ Zuständen möglich ist, was die Ausbildung flacher Bänder an der Fermikante mit sich bringt. Lediglich die Überlagerung von $j_{\text{eff}} = 1/2$ und $j_{\text{eff}} = 3/2$ Zuständen führt zur Dispersion der Bänder nahe dem Fermilevel. Unterstützt wird das Bild der j_{eff} Zustände in Na_2IrO_3 durch Messungen der Kristallfeldaufspaltung der Ir $5d$ Niveaus mittel RIXS (“resonant inelastic x-ray scattering”) [82], wobei fünf spezifische Reflexe durch lokale $d-d$ Anregungen zu erkennen sind. Aus Position und geringer Aufspaltung der Reflexe lässt sich die trigonale Kristallfeldaufspaltung zu $\Delta/\lambda \approx 0,1$ abschätzen [83]. Mit der Erkenntnis, dass $\lambda \gg \Delta$ ist, lässt sich Na_2IrO_3 als $j_{\text{eff}} = 1/2$ Mott Isolator einordnen.

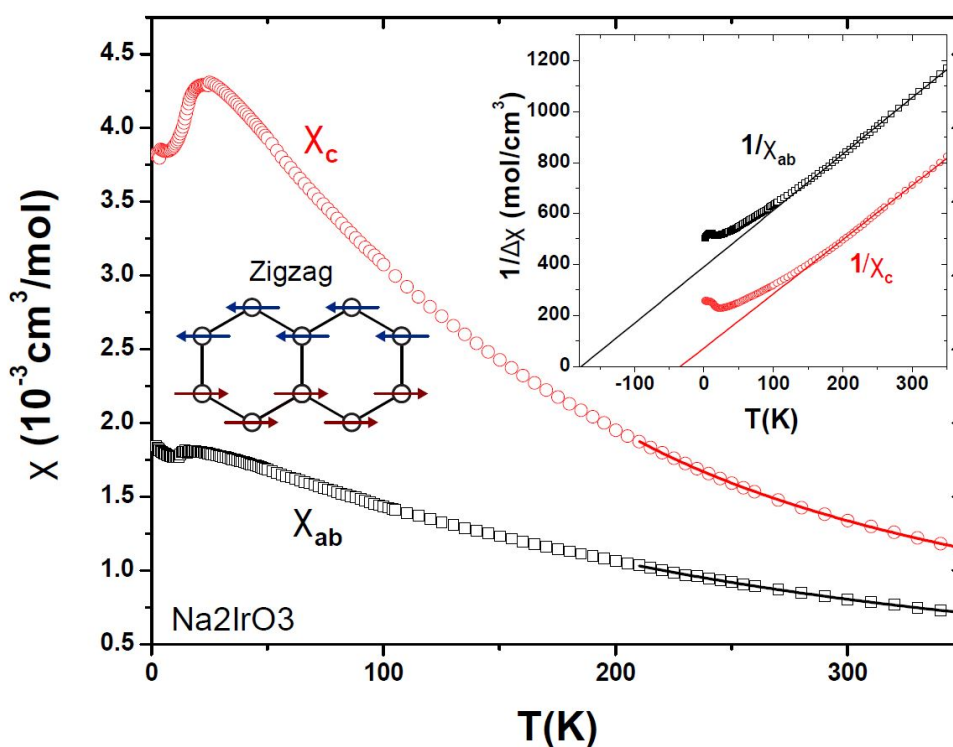


Abbildung 4.10: Magnetische Suszeptibilität von Na_2IrO_3 mit schematischer „zigzag“-Ordnung der Momente [84].

Die magnetischen Eigenschaften von Na_2IrO_3 werden im Folgenden näher betrachtet. Eine magnetische Ordnung tritt bei einer Néel Temperatur von $T_N \sim 15 \text{ K}$ ein. Messungen der magnetischen Suszeptibilität zeigen einen richtungsabhängigen, anisotropen Verlauf mit

Curie-Weiss Verhalten bei hohen Temperaturen [3]. Das effektive Moment befindet sich im Bereich von $1,73 \mu_B$, dem theoretischen Wert für $S = 1/2$ Systeme. Diese Ergebnisse stimmen zugleich mit dem j_{eff} Szenario der RIXS Resultate überein. Die Weiss-Temperaturen sind im Gegensatz zu μ_{eff} deutlich von der Richtung des angelegten Feldes abhängig, was in einer Anisotropie des g-Tensors seine Ursache haben kann. Ein Überblick der magnetischen Parameter ist in Tabelle 4.4 gegeben. Der Grad der Frustration Θ/T_N liegt im Bereich von zwei bis zehn. Jedoch sind die Werte von Weiss-Temperatur und Frustrationsparameter mit Vorsicht zu genießen, da Θ_W je nach gewähltem Fit-Bereich variieren kann (siehe Schwankung von Θ_W bei $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ in Kapitel 6.2). Ein weiteres Indiz für eine starke Frustration im System ist die große Verschiebung an magnetischer Entropie oberhalb von T_N [85]. Unterhalb von T_N bildet Na_2IrO_3 eine „zigzag“-Ordnung aus mit einem Propagationsvektor $\mathbf{k} = (0,1,1/2)$ [76, 86], Abbildung 4.10. Die Spins liegen in der Schnittlinie der kristallographischen ac -Ebene und der kubischen xy -Ebene [87]. Die Ursache für diese Art der Ordnung liegt im Zusammenspiel mehrerer Austauschparameter, wobei auch ein Heisenberg Austausch zusätzlich zu nächsten Nachbarn relevant ist [88]. Der erste direkte experimentelle Beweis für die Relevanz des Kitaev Austausches in Na_2IrO_3 gelang Chun *et al.* mittels diffuser, resonanter Röntgenstreuung [87]. So konnten die Korrelationen zwischen den S_x , S_y und S_z Komponenten an unterschiedlichen Bindungen der Honigwabe nachgewiesen werden.

Tabelle 4.4: Überblick der magnetischen Parameter für Na_2IrO_3 [45]. Die Austauschsterme in meV innerhalb der Honigwabe wurden mittels “perturbation theory” (P.T.), “quantum chemistry methods” (Q.C.) und exakter Diagonalisierung (E.D.) errechnet.

Ordnung	T_N (K)	μ_{eff} (μ_B)	Θ_{iso} (K)	Θ_{ab} (K)	Θ_c (K)	\mathbf{k} -Vektor
zigzag	15	1,79	-120	-176	-40	(0, 1, 1/2)
Methode	J_1	K_1	Γ_1	Γ'_1	K_2	J_3
P.T. [89]	+3,2	-29,4	+1,1	-3,5	-0,4	+1,7
Q.C. [60]	+2,7	-16,9	+1,0	-	-	-
E.D. [65]	+0,5	-16,8	+1,4	-2,1	-1,4	+6,7

Zur theoretischen Beschreibung der Ordnung kamen unterschiedliche Ansätze und Methoden zum Einsatz, wobei Winter *et al.* einen ausführlichen Überblick der Historie geben [65]. In Übereinstimmung mit dem Jackeli-Khaliullin Mechanismus führt der dominante Sauerstoff unterstützte Austausch zu einem großen ferromagnetischen Kitaev Term zwischen nächsten Nachbarn ($K_1 < 0$). Jedoch wird die „zigzag“-Ordnung durch weitere kleinere Interaktionen stabilisiert, wobei der nächst größere Term ein Heisenberg Austausch dritter Nachbarn ist ($J_3 > 0$), welcher im Bereich von $\sim 30\%$ von K_1 liegt [65]. Tabelle 4.4 führt die größten Austauschtermine, welche durch unterschiedliche Methoden ermittelt wurden.

α -Li₂IrO₃: Na₂IrO₃ und α -Li₂IrO₃ sind sowohl isostrukturell als auch isoelektronisch. So kristallisiert α -Li₂IrO₃ ebenfalls in der Raumgruppe $C2/m$ (Abbildung 4.9), jedoch sind durch das im Vergleich zum Na kleinere Li Gitterparameter, Zellvolumen ($\sim 20\%$ Reduktion) und Bindungswinkel etwas verschieden. Eine genauere Beschreibung der kristallographischen Daten von α -Li₂IrO₃ ist im Kapitel der Röntgenstrukturanalyse zu finden (Kapitel 6.1 und Tabelle 6.2). Hier konnten durch die in dieser Arbeit vorgestellte neue Synthesemethode verlässlichere Daten am Einkristall ermittelt werden [90]. Zusätzlich zum Ausbilden von Stapelfehlern tendiert α -Li₂IrO₃ zur Verzwillingung. Elektronisch ist α -Li₂IrO₃ isolierend mit $\sim 35\ \Omega\text{cm}$ bei Raumtemperatur [75, 77]. Arrhenius Verhalten in einem kleinen Temperaturbereich nahe 300 K erlaubt eine grobe Abschätzung der Ladungslücke von $\sim 150\ \text{meV}$ [75]. Im Bereich von 100 K bis 300 K wird zudem eine dreidimensionale “variable range hopping” Abhängigkeit beobachtet. Für das isolierende Verhalten und die Größe der Ladungslücke wird, wie auch bei Na₂IrO₃, die Spin-Bahn-Kopplung hauptverantwortlich gemacht. Detaillierte Analysen der Kristallfeldaufspaltung der Ir $5d$ Niveaus mittels RIXS unterstützen das Szenario der $j_{\text{eff}} = 1/2$ Momente in α -Li₂IrO₃ [82]. Magnetisch ordnet α -Li₂IrO₃ bei 15 K [75]. Erste Pulvermessungen zeigten ein Curie-Weiss Verhalten im Hochtemperaturverlauf mit einer Weiss Temperatur von $-33\ \text{K}$ und ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 1,83\ \mu_{\text{B}}$ [75]. Diese Werte sind leicht variabel, da in der Synthese von α -Li₂IrO₃ qualitative, strukturelle Unterschiede auftreten, welche Auswirkungen auf den magnetischen Austausch haben. Diese Schwankungen liegen jedoch in einem engen Bereich um ein theoretisches effektives Moment von $1,73\ \mu_{\text{B}}$ für $S = 1/2$ Systeme und bekräftigen abermals die $j_{\text{eff}} = 1/2$ Annahmen. Analysen des richtungsabhängigen magnetischen Verhaltens werden in Kapitel 6.2 und Abbildung 6.7 beschrieben. Exakte Aussagen zu directionalen Weiss Temperaturen wurden in der Literatur bislang vermieden. So liegt der Konsens lediglich auf der Tatsache, dass $\Theta_{\text{ab}} > \Theta_{\text{c}}$ ist [45].

Bemerkenswert ist, dass die Vorzugsrichtung verglichen mit Na_2IrO_3 von einer leichten \mathbf{c} -Achse zu einer harten \mathbf{c} -Achse wechselt. Die Anisotropie der Weiss Temperatur findet ihren Ursprung in den nicht-diagonalen Termen der Austauschmatrix Γ_1 und Γ'_1 , wie auch der Bindungsabhängigkeit der Kitaev Terme, da $K_1^Z \neq K_1^{X,Y}$ ist (Tabelle 4.5). Der Unterschied in den Weiss Temperaturen der einzelnen Richtungen gibt eine grobe Abschätzung über die Abweichung zu einem reinen Heisenberg-Kitaev Regime, in welchem Θ_W isotrop ist.

Tabelle 4.5: Überblick der magnetischen Parameter für $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ [45]. Die Austauschermine in meV innerhalb der Honigwabe wurden mittels “quantum chemistry methods” (Q.C.) und exakter Diagonalisierung (E.D.) errechnet.

Ordnung	T_N (K)	μ_{eff} (μ_B)	Θ_{iso} (K)	Θ_{ab} (K)	Θ_c (K)	\mathbf{k} -Vektor
spiral	15	1,83	-33	(4)	(-58)	(0.32,0,0)

Methode	J_1^Z	J_1^X	K_1^Z	K_1^X	Γ_1^Z	Γ_1^X	K_2	Γ_2	$ \mathbf{D}_2 $	J_3
Q.C. [60]	-19,2	+0,8	-6,0	-11,6	+1,1	-4,2	-	-	-	-
E.D. [65]	-3,1	-2,5	-6,3	-9,8	+9,4	+8,7	-3,7	+3,4	+2,7	+6,0

Indikatoren der Frustration sind die Unterdrückung der Ordnungstemperatur unterhalb des Betrags der Weiss Temperatur [12], das starke Freisetzen an magnetischer Entropie oberhalb von T_N [85] und die Reduktion des geordneten Momentes mit $\sim 0,4 \mu_B$ [91]. Theoretisch sollten $S = 1/2$ Systeme ein geordnetes Moment von $1 \mu_B$ besitzen.

Die Kombination von magnetisch resonanter Röntgendiffraktometrie am Einkristall und magnetischer Neutronenstreuung am Pulver erlaubte es, die magnetische Ordnung von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ zu lösen. Eine inkommensurable, gegenläufig rotierende spirale Ausrichtung der Spins gibt Hinweise auf anisotrope bindungsabhängige Wechselwirkungen im System [91]. Diese komplizierte Ordnung konnte mit Hilfe der in dieser Arbeit hergestellten Einkristalle detektiert werden und wird in Kapitel 6.4.1 beschrieben. Diese beobachtete Gegenläufigkeit erfordert einen großen Kitaev Term im Spin-Hamiltonian, wobei eine große Variation an Wechselwirkungen ihren Einfluss nimmt. Mehrere Ansätze die spirale Ordnung zu beschreiben, liefern den gewünschten Grundzustand, wobei in Tabelle 4.5 die Resultate zweier Methoden zusammengefasst sind. Zu erwähnen ist, dass Winter *et al.* (Referenz [65]) *ab initio* Berechnungen mit verlässlicheren Einkristallstrukturdaten durchführen konnten.

Auffällig wiederum ist ein starker Einfluss von Wechselwirkungen über nächste Nachbarn hinaus. Auch Ansätze mit Austausch rein nächster Nachbarn fanden ihre Aufmerksamkeit. So stellten Kimchi *et al.* ein drei Parameter Hamiltonian (J, K, I_c) vor, in welchem die Richtungsabhängigkeit der Wechselwirkung von I_c kontrolliert wird [92].

Das Wechselspiel verschiedener Interaktionen in α -Li₂IrO₃ ist undurchsichtiger im Vergleich zu Na₂IrO₃. Einigkeit besteht darin, dass ein starker ferromagnetischer Kitaev Term, in Übereinstimmung mit dem Jackeli-Khaliullin Mechanismus, einen Hauptteil zur Beschreibung der magnetischen Ordnung trägt.

β -Li₂IrO₃: Im Design der Kitaev Wechselwirkung haben Jackeli und Khaliullin einige Grundvoraussetzungen an die kristallographische Anordnung der Atome gestellt, wie sie in den planaren Honigwabenstrukturen bei Na₂IrO₃ und α -Li₂IrO₃ erfüllt sind. Jedoch können weitere dreidimensionale Systeme, sogenannte Polytypen der zweidimensionalen Vertreter, diese Bedingungen ebenso gewährleisten. So ist bei β -Li₂IrO₃, auch hyper-Honigwabe genannt, jede Ir Position von drei nächsten Ir Nachbarn umgeben und weist somit eine dreizählige Symmetrie auf. Außerdem sind die das Ir umgebenden Sauerstoffoktaeder über Kanten miteinander verbunden, Abbildung 4.9 b). Somit ist diese dreidimensionale Variante der Honigwabe dieser lokal sehr ähnlich. β -Li₂IrO₃ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Fddd$ [74, 93]. Im Kapitel 6.1 der Strukturanalyse sind genauere Angaben zum atomaren Aufbau von β -Li₂IrO₃ zu finden, siehe Tabelle 6.3. Wichtig zu erwähnen ist, dass sich zigzag Ketten in alternierender Richtung in der ac -Ebene ausbreiten, welche die X- und Y-Kitaev Bindungen formen. Hingegen verläuft die Z-Bindung parallel zur \mathbf{b} -Achse und verbindet die Stapelung der zigzag Ketten. Der Ir-O-Ir Bindungswinkel liegt mit $\sim 94^\circ$ nahe dem des α -Li₂IrO₃, was einer ähnlichen trigonalen Kompression des Sauerstoffoktaeders entspricht.

Elektronische Untersuchungen zu β -Li₂IrO₃ sind noch nicht so fortgeschritten wie die der planaren Honigwabeniridate. Messungen des DC-Widerstandes zeigen allerdings ebenso ein isolierendes Verhalten [93]. Die Stärke der Kristallfeldaufspaltung wird über *ab initio* Berechnungen in einem ähnlichen Bereich zu Na₂IrO₃ und α -Li₂IrO₃ abgeschätzt [94] [62]. Dies passt auch zu den Ergebnissen von XMCD Experimenten (“x-ray magneto circular dichroism”) [93], bei welchen ein erheblicher Unterschied in der Intensität an L₂ und L₃ Absorptionskante detektiert wurde. Dies unterstützt die Vorhersage eines $j_{\text{eff}} = 1/2$ Systems. Nicht nur in Strukturexperimenten, wie in Kapitel 6.1 gezeigt, sondern auch durch Messungen der magnetischen Eigenschaften lässt sich β -Li₂IrO₃ eindeutig von α -

Li_2IrO_3 unterscheiden. Die Ordnungstemperatur liegt bei $T_N = 38 \text{ K}$ [74, 93]. Der Anstieg der magnetischen Suszeptibilität χ bei tiefen Temperaturen ist zu $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ stark erhöht und sättigt bei T_N . Dieser Anstieg ist höchst anisotrop mit einer Vorzugsrichtung entlang der kristallographischen **b**-Achse [95]. Eine detaillierte Analyse der magnetischen Anisotropie ist in Kapitel 6.2 zu finden. Im Hochtemperaturbereich von χ existiert ein Curie-Weiss Verhalten, wobei effektive Momente und Θ_W auch richtungsabhängig sind ($\Theta_a \sim -94 \text{ K}$, $\Theta_b \sim 18 \text{ K}$, $\Theta_c \sim 0 \text{ K}$). Das effektive magnetische Moment schwankt je nach Richtung und Stärke des angelegten Feldes zwischen $\sim 1,7 \mu_B - 2,0 \mu_B$ [95]. Vergleicht man diese Werte mit denen von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ verschieben die Weiss Temperaturen zu höheren beziehungsweise ferromagnetischeren Werten, besonders für die leichter zu polarisierende **b**-Achse. Die isotherme Magnetisierung zeigt für die **a**- und **c**-Achse einen linearen Verlauf bis 14 T. Hingegen wird bei einer Orientierung des Feldes entlang **b** ein Abknicken in der $M(H)$ Kurve bei $\sim 2,8 \text{ T}$ beobachtet [93]. Diese Unterdrückung des geordneten Momentes wird durch das Abklingen des λ -artigen Übergangs der spezifischen Wärme in Abhängigkeit des Feldes entlang **b** bestätigt [95], siehe auch Kapitel 6.3.

Im Grundzustand bildet sich wiederum eine inkommensurable Ordnung mit gegenläufigen Spiralen [74], wie es genauer in Kapitel 6.4.2 beschrieben ist. Der Propagationsvektor konnte mit $\mathbf{k} = (0,57,0,0)$ ermittelt werden. Auch diese Ordnung wird durch einen dominanten Kitaev Anteil bestimmt [74]. Allerdings ist durch die Komplexität der Spinstruktur das Zusammenspiel verschiedener Wechselwirkungen noch nicht ausreichend gelöst. Es ist möglich, den Grundzustand allein über Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen zu beschreiben, wobei Heisenberg und Kitaev Austausch mit einer zusätzlichen Ising Anisotropie I_c entlang der Z-Bindung erweitert wird [92]. Allerdings kann diese Phase auch über ein (J_1, K_1, Γ_1) Modell ohne I_c erlangt werden [71] [94]. Gemeinsam haben beide Ansätze, dass ein dominanter, ferromagnetischer K_1 Term nötig ist, um die experimentell beobachtete Ordnung zu stabilisieren. Ein Vergleich beider Ansätze wird von Lee *et al.* in Referenz [96] beschrieben. Unterstützung der ferromagnetischen Gestalt von K_1 liefern weitere *ab initio* Rechnungen, in denen auch ein vergleichsweise starker Γ_1 Beitrag seine Relevanz findet [62, 72]. Somit wird hierdurch das (J_1, K_1, Γ_1) Szenario gestärkt, um dem Verständnis der magnetischen Interaktionen in $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ näher zu kommen. Langreichweitigere Wechselwirkungen wurden indes noch nicht einbezogen, welche allerdings von Katukuri et al. in Betracht gezogen werden [62]. Weitere Untersuchungen an 3D-Kitaev Materialien beinhalten das Verhalten unter externem Druck [93] oder magnetischem Feld [95, 97], mit dem Ziel durch externe Parameter dem Grundzustand einer Spinflüssigkeit näher zu kommen.

5 | Kristallzüchtung der Iridate

Im Kapitel der Kristallzüchtung soll zuerst ein Überblick über die Kristallzuchtgeschichte der Iridate und verwandter Verbindungen gegeben werden. Eine detaillierte Erläuterung der angewandten Methoden erfolgt in den Unterkapiteln. Ein Hauptaugenmerk wird dabei auf die Einkristallzucht von α - Li_2IrO_3 durch isothermen Gasphasentransport separierter Edukte an Luft gelegt. Im Verlauf dieser Arbeit ist zur erstmaligen Synthese von α - Li_2IrO_3 Einkristallen ein neues Verfahren entwickelt worden [90].

Schon 1997 wurde α - Li_2IrO_3 von Kobayashi *et al.* hergestellt [98]. Durch Kalzinierung und Sinterprozesse zwischen $650^\circ\text{C} - 1050^\circ\text{C}$ konnte aus den Ausgangsmaterialien Li_2CO_3 und IrO_2 feines, polykristallines Pulver erlangt werden. Sechs Jahre später wurden dann auch magnetische Untersuchungen veröffentlicht, welche der Substanz einen effektiven Spin $1/2$ durch die vorhandene Ir^{4+} Valenz zuordnen konnten [99]. Das Interesse an α - Li_2IrO_3 erhöhte sich, als es mit einer möglichen Realisierung der Kitaev-Spinflüssigkeit in Verbindung gebracht wurde. Jedoch hat sich seither der Syntheseansatz nicht grundlegend geändert. Allgemein wurden Zuchtprozesse immer mit Li_2CO_3 begonnen. Heizt man Li_2CO_3 mit Ir oder IrO_2 auf, bildet sich unter der Freisetzung von CO_2 im Kalzinierungsprozess Li_2IrO_3 . Dieser "klassische" Weg der Synthese ist weit verbreitet und wurde schon frühzeitig bei verwandten Substanzen wie Li_2RuO_3 [100], Na_2IrO_3 [101] oder Na_2PtO_3 [101] angewandt. Bei Na_2IrO_3 führt dieser Ansatz jedoch zur Bildung von Einkristallen [3, 87]. Plättchenförmige Kristalle wachsen sozusagen aus Na_2IrO_3 Pulver heraus und haben einen Durchmesser von einigen Millimetern bei einer Dicke von bis zu $100\ \mu\text{m}$. Eine nähere Beschreibung des Vorgangs erfolgt in Kapitel 5.1. Dies funktioniert allerdings nur bei Na_2IrO_3 und im gewissen Maße bei β - Li_2IrO_3 [74]. Hier konnten durch wiederholtes Heizen von α - Li_2IrO_3 Kristalle von bis zu $70\ \mu\text{m}$ hergestellt werden. Doch dies ist für α - Li_2IrO_3 nicht der Fall und auch unterschiedliche Ansätze einer Flusszucht verwehrt den Zugang zu Einkristallen. Lediglich die strukturelle Ordnung konnte durch vorgesintertes α - Li_2IrO_3 im LiCl Fluss verbessert werden [84]. Bei diesem Vorgang dient LiCl nicht als "klassisches" Flussmittel, sondern unterstützt vielmehr eine Festkörperreaktion von α - Li_2IrO_3 durch erhöhte

Diffusionsraten. Ab einer Temperatur von $\approx 1000^\circ\text{C}$ bevorzugt Li_2IrO_3 in der polytypischen Struktur von $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ zu kristallisieren [93]. Hierbei erfolgt, wie wir im Folgenden sehen werden, keine strukturelle Umwandlung von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ zu $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ Kristallen. Vielmehr braucht es neue Kristallisationskeime der Hyper-Honigwabenstruktur, welche gelöste Moleküle von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ als Quelle verwendet. Somit kann durch sukzessives Heizen von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ Pulver polykristallines $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ hergestellt werden. Allerdings ist es nicht möglich, $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ durch Sintern bei Temperaturen $< 1000^\circ\text{C}$ in $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ umzuwandeln. Dies unterstützt die Vermutung, dass dieser Vorgang irreversibel ist. Kleine Kristalle des dritten Polytypes $\gamma\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ können in zwei Schritten hergestellt werden. Zuerst erfolgte eine Festkörperreaktion von Li_2CO_3 und IrO_2 mit anschließendem Temperaturprogramm in geschmolzenem LiOH im Bereich von 700°C bis 800°C [102].

All diese Ansätze basieren auf dem Prozess der Kalzinierung unter Verwendung von Karbonaten, womit sich Kapitel 5.1 näher beschäftigt. Der Vorteil hierbei liegt, dass Karbonate relativ einfach zu handhaben und zu lagern sind. Elementares Lithium hingegen wurde als Edukt weitgehendst gemieden, da es sehr luftempfindlich ist. Es reagiert zudem sehr stark mit einigen standardmäßig verwendeten Tiegeln und entwickelt einen relativ hohen Dampfdruck (17 mbar bei 900°C [103]). Dies alles sind Gründe, warum, wenn möglich, elementares Lithium als Edukt gemieden wird. Als Flussmittel hingegen verfügt Lithium über einige Vorteile. Ein niedriger Schmelzpunkt von 180°C kombiniert mit einem hohen Siedepunkt von 1342°C bietet eine sehr große Temperaturspanne [104]. Speziell Iridium lässt sich in Lithium gut lösen [105]. Somit wurden auch einige Versuche mit Lithium basierenden Flussmitteln durchgeführt, was in Kapitel 5.2 detailliert beschrieben ist. Jedoch konnten mit Hilfe der Flusszucht auch in dieser Arbeit keine Einkristalle von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ gewonnen werden.

Der Durchbruch gelang durch einen neuen Ansatz der Kristallzucht. Kapitel 5.3 beschäftigt sich mit isothermen Gasphasentransport separierter Edukte und der erstmaligen Zucht von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ Einkristallen. Auch weitere Anwendungsbeispiele der neuen Methode werden diskutiert. Die zur Kristallzucht verwendeten Elemente sind in Tabelle 5.1 gelistet.

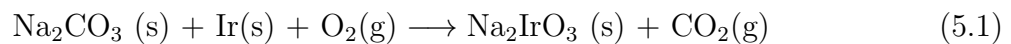
Tabelle 5.1: Verwendete Ausgangsmaterialien.

Material	Reinheit [%]	Hersteller	Materialform
Li	99	Alfa Aesar	Granulat
Li ₂ O	99,95	Alfa Aesar	Pulver
LiCl	99,9	Alfa Aesar	Granulat
LiOH	99,99	ChemPUR	Pulver
Li ₂ CO ₃	99,998	Alfa Aesar	Pulver
⁷ Li ₂ CO ₃	99,994	Eurisotop	Pulver
LiBO ₂	99	Alfa Aesar	Pulver
Na ₂ CO ₃	99,997	Alfa Aesar	Pulver
Ir	99,95	ChemPUR	Pulver
IrO ₂	85,35 Ir-%	ChemPUR	Pulver
Rh	99,99	Alfa Aesar	Pulver
RhO ₂	75,2 Rh-%	ChemPUR	Pulver
SnO ₂	99,9	Alfa Aesar	Pulver
Ru	99,99	Alfa Aesar	Pulver

5.1 Festkörpersynthese und Kalzinierungsprozesse

Festkörpersynthese und Kalzinierungsprozesse sind für die Probenpräparation der Iridate und verwandter Verbindungen oft verwendete Möglichkeiten der Herstellung. Bei allen in dieser Arbeit untersuchten Substanzen wurde mit dieser Methode versucht, phasenreines Material zu synthetisieren. Primär wird die Festkörpersynthese zur Pulverherstellung genutzt, wobei es auch Fälle wie zum Beispiel Na₂IrO₃ oder β -Li₂IrO₃ gibt, in denen es zur Bildung von Einkristallen mit Kantenlängen von wenigen Millimetern (Na₂IrO₃) oder bis zu 100 μ m (β -Li₂IrO₃) kommt. Im Folgenden wird für die behandelten Verbindungen der individuelle Synthesevorgang beschrieben. Als Tiegelmaterial diente ausschließlich Al₂O₃ (Korund). Die meisten Versuche fanden in einem Muffelofen (Nabertherm) statt. Bei dieser Ofenvariante ist der Innenraum nicht dicht abgeschlossen und folglich mit Luft gefüllt. Bei Versuchen in reiner Sauerstoffatmosphäre kam ein Rohofen mit Gasanschluss zum Gebrauch.

Na₂IrO₃: Die Synthese erfolgt in mehreren aufeinanderfolgenden Schritten und führte bereits 2010 zur Entdeckung von Einkristallen [3]. Als Ausgangsstoffe dienen Na₂CO₃ und Iridium, welche im molaren Verhältnis von 1,05:1 gemischt und gemörsert werden. Die 5% Karbonatüberschuss werden zum Ausgleich des Verlusts des volatilen Natriums genutzt. Der Tiegel wird in den ersten beiden Schritten offen gelassen und dann im späteren Verlauf ein Deckel aufgelegt. Der Deckel schließt den Tiegel aber keineswegs hermetisch ab, sondern reduziert den Materialverlust bei der Synthese. Zur Kalzinierung wird die Probe im Muffelofen in fünf Stunden auf 750 °C geheizt und dort für ungefähr 15 h gehalten. Nach dem Abkühlen wird die Probe gemörsert und wieder einem Heizprozess unterzogen, wobei die Temperatur auf 800 °C erhöht wird. Bei diesen beiden Vorgängen bildet sich schon phasenreines Na₂IrO₃, welches strukturell schlecht geordnet ist. Die Reaktionsgleichung lautet wie folgt:



Der zusätzlich benötigte Sauerstoff wird der Luft entnommen und Kohlenstoffdioxid entweicht aus dem Tiegel. Die Kalzinierung sollte unterhalb des Schmelzpunktes von Na₂CO₃ liegen (823 °C). Im Weiteren wird die Probe jeweils bei 900 °C und 950 °C für einen Tag gesintert, was die strukturelle Ordnung verbessert. Für die Zucht der Einkristalle kann dem Pulver 10 mol-% IrO₂ hinzugemischt werden [84]. Dies soll die Kristallgröße erhöhen [84], ist aber nicht zwingend notwendig. Im letzten Schritt wird die Probe auf 1050 °C für 72 h gehalten und bei 900 °C (einfaches Abkühlen des Ofens) entnommen. Die Kristalle wachsen aus dem polykristallinen Pulver heraus und haben einen plättchenförmigen Habitus mit einem Durchmesser von wenigen Millimetern und einer Dicke von ungefähr 100 µm, Abbildung 5.1.

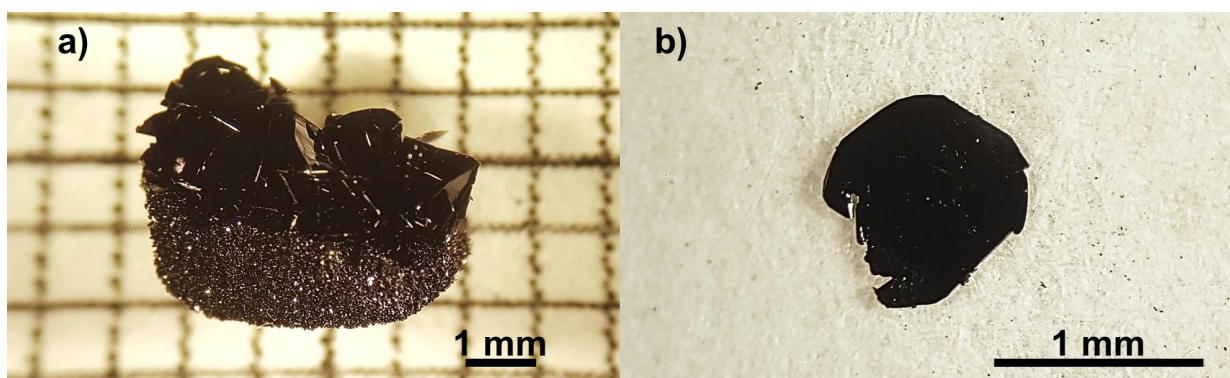
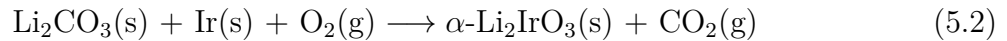


Abbildung 5.1: a), Na₂IrO₃ Kristalle wachsen aus einem polykristallinen Untergrund heraus. b), einzelner Na₂IrO₃ Kristall.

α -Li₂IrO₃: Auch α -Li₂IrO₃ Pulver wird mittels Kalzinierung und anschließendem Sintern hergestellt. Als Edukte werden Li₂CO₃ und Ir verwendet, welche wiederum im molaren Verhältnis von 1,05:1 gemischt werden. Die Reaktionsgleichung lautet:



Die Versuchsdurchführung ist der von Na₂IrO₃ identisch. Lediglich erfolgt die Kalzinierung bei 700 °C und 750 °C, da Li₂CO₃ einen Schmelzpunkt von 723 °C besitzt. Die finale Sintertemperatur liegt bei 1000 °C und sollte nicht länger als 15 h gehalten werden, weil in diesem Bereich bereits die Bildung von β -Li₂IrO₃ möglich ist. Allerdings ist die strukturelle Ordnung von α -Li₂IrO₃ mit dieser Methode nicht optimal und kann durch eine anschließende Flusszucht, wie in Kapitel 5.2 diskutiert, verbessert werden. Stapelfehler der einzelnen Schichten sind für diese Unordnung verantwortlich. Sie verursachen schwach ausgeprägte, verbreiterte Reflexe im niedrigen Winkelbereich eines Pulverröntgendiffraktogramms und mindern die langreichweitige magnetische Ordnung.

Diese Stapelfehler können zusätzlich mit einem anderen Ansatz unterdrückt werden. Die strukturelle Ordnung von α -Li₂IrO₃ Pulver ist stark abhängig von der Höchsttemperatur beim Sintern. Mit diesem Hintergrund wurde das Material Hitzeschocks unterzogen. Der Gedanke hierin liegt in der Verbesserung der Ordnung durch hohe Temperaturen, ohne dem Material genug Zeit zu geben, um β -Li₂IrO₃ zu bilden. In Abbildung 5.2 sind die Diffraktogramme der einzelnen Versuche gegenübergestellt. Vorgesintertes α -Li₂IrO₃ dient als Ausgangsmaterial (letzte Sintertemperatur 950 °C). Es ist in Abbildung 5.2 a) deutlich zu erkennen, dass die Reflexe im Winkelbereich von 19-28 2 Θ sehr schwach ausgebildet sind. Das Material wird in einem Muffelofen in offenen Al₂O₃ Tiegeln bis 950 °C vorgeheizt. Jede Probe beinhaltet ungefähr 30 mg α -Li₂IrO₃ Pulver. Das Vorwärmen reduziert den Temperaturgradienten beim Schockverfahren, da sonst die Tiegel in Mitleidenschaft gezogen werden können. Ein zweiter Muffelofen wird auf 1200 °C/1250 °C erwärmt. Nun nimmt man eine 950 °C heiße Probe und stellt sie für, in diesem Fall, sechs, acht oder zehn Minuten in den zweiten Ofen. Danach werden die Tiegel herausgenommen und an Luft schnell abgekühlt. Selbst diese kurze Zeit bei erhöhten Temperaturen hat einen erstaunlichen Einfluss auf die strukturelle Ordnung des Pulvers. Bei 1200 °C erkennt man, wie die Reduktion der Stapelfehler in zwei Minuten Schritten voranschreitet. Dies ist in der Kristallzucht eine enorm kurze Zeitspanne. Bei 1250 °C wird die beste Ordnung von α -Li₂IrO₃ erreicht.

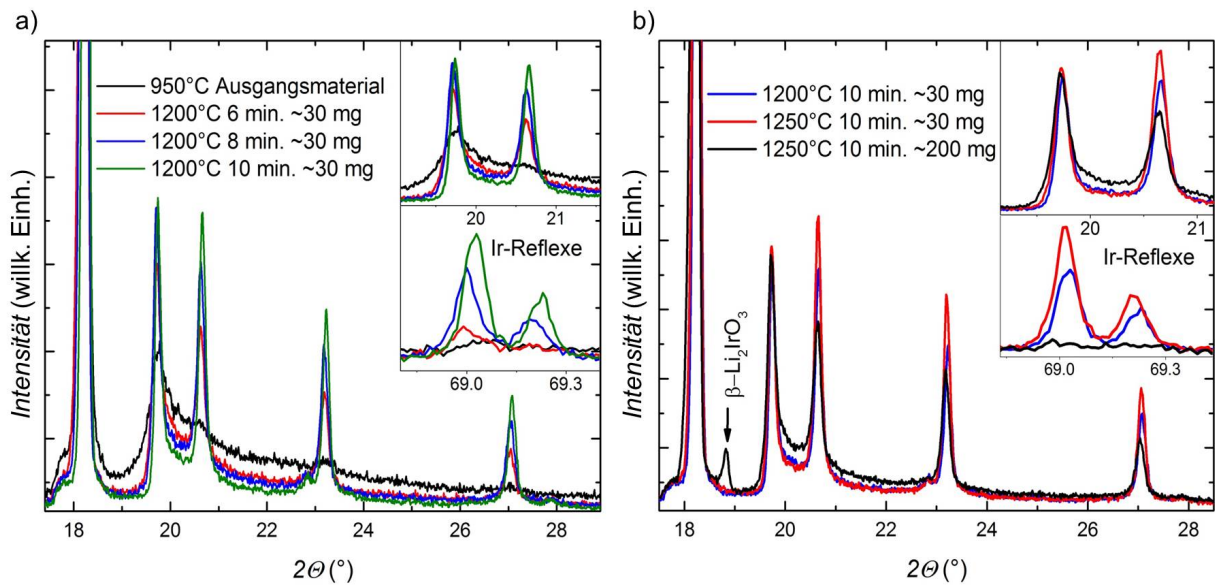


Abbildung 5.2: Hitzeschockbehandlung von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ für wenige Minuten bei hohen Temperaturen. a), die strukturelle Ordnung verbessert sich in wenigen Minuten. b), Bildung von Fremdphasen ist Abhängig vom Probenvolumen.

Doch zeigen sich auch Nachteile dieser Schocktherapie, weil das Pulver nach der Behandlung nicht mehr phasenrein ist. Durch die hohen Temperaturen zersetzt sich $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ teilweise. Es treten zwei Effekte auf. Ist wenig Material im Tiegel, bildet sich Iridium als Fremdphase, da sich IrO_2 ab 1097°C zersetzt [106]. Das verbleibende Li_2O kann aufgrund der geringen Atomformfaktoren im Diffraktogramm nicht auffindig gemacht werden. Das bestehende $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ Pulver verbessert seine strukturelle Ordnung, ohne dass $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ entsteht. Ist das Volumen der Probe allerdings größer, reagiert zersetztes Material erneut und bildet nun $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$, wie es in Abbildung 5.2 b) zu sehen ist.

Kann die Bildung der Fremdphasen verhindert werden, bietet diese Methode eine schnelle und einfache Alternative zur LiCl Flusszucht, um strukturell gut geordnetes $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ herzustellen. Zunächst sollte es dem zersetzten Material ermöglicht werden, schnell die Probe verlassen zu können, wie es bei einem kleinen Probenvolumen der Fall ist. So wird die Bildung von $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ verhindert. Iridium als Fremdphase kann unter Umständen durch eine Lösung entfernt werden, da Li_2IrO_3 unlöslich in einer Vielzahl an Säuren ist. Hierzu zählen HCl , HNO_3 , $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (1:3) und $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (1:1). Jedoch erfolgten noch keine Experimente zur Reinigung. In zukünftigen Versuchen könnte weiterhin geprüft werden, ob diese Methode bei $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ Einkristallen die strukturelle Ordnung verbessert.

β -Li₂IrO₃: Mehrfaches Heizen von α -Li₂IrO₃ über 15 h bei bis zu 1100 °C ergibt polykristallines β -Li₂IrO₃ Pulver [74]. Hierbei entstehen bereits Kristalle von maximal 70 μ m. Abbildung 5.3 zeigt das Material nach Beendigung der Umwandlung. Der Prozess startet bereits ab \approx 1000 °C. Es handelt sich aller Voraussicht nach nicht um eine strukturelle Umwandlung von kleinen α -Li₂IrO₃ Kristalliten, sondern um eine Neu-

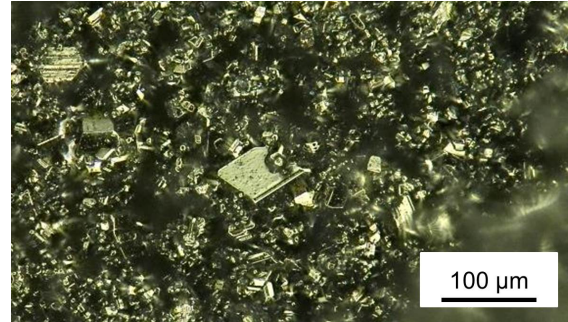


Abbildung 5.3: Polykristallines β -Li₂IrO₃.

bildung von β -Li₂IrO₃ Keimen bei hohen Temperaturen. Als Quelle wird zersetztes Material genutzt. Einen Hinweis auf diesen Vorgang gibt eine Thermogravimetriemessung (TG) von α -Li₂IrO₃, siehe Abbildung 5.4. Bei dieser Messung befindet sich die Probe in einem Korundtiegel in einem Ofen. Während des Heizens kann das Gewicht der Probe gemessen werden. Ab ungefähr 1000 °C verliert die Probe langsam an Gewicht. Die Abnahme wird bei höheren Temperaturen immer stärker. Dies bedeutet, dass Material den Tiegel verlässt. Ein erhöhter Iridiumgehalt kann durch Röntgendiffraktometrie bestätigt werden, was als Rückstand des zersetzten Pulvers im Tiegel verbleibt.

Diese Art der Synthese ist relativ zeitaufwendig, weil sie viele Bearbeitungsschritte benötigt. Im Rahmen des Forschungsprojektes hat sich gezeigt, dass sich polykristallines Pulver der gleichen Qualität auch in kürzerer Zeit herstellen lässt, indem die Kalzinierungsschritte von α -Li₂IrO₃ übersprungen werden. Mischt man Li₂CO₃ und Ir im Verhältnis 1,05:1 und heizt es in drei Stunden auf 1050 °C, bildet sich nach 48 h β -Li₂IrO₃ mit einem geringen Teil α -Li₂IrO₃, welcher durch nochmaliges Mörsern mit wiederholtem Heizprozess umgewandelt werden kann.

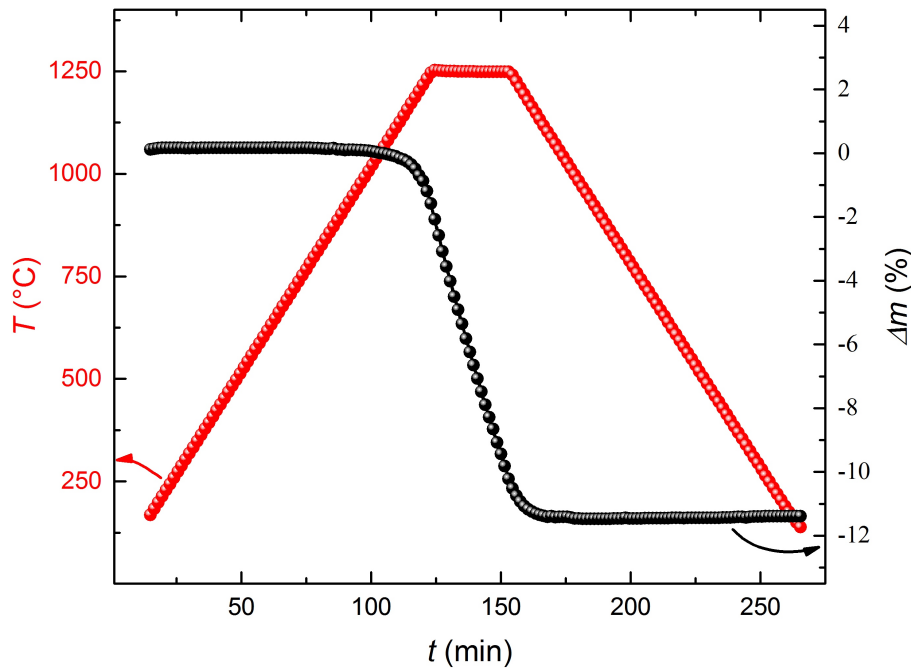
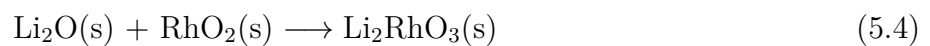
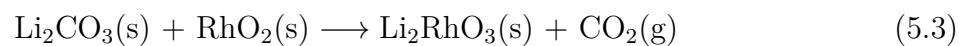


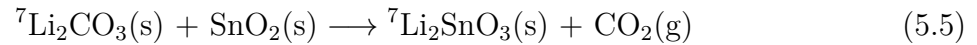
Abbildung 5.4: Thermogravimetriemessung α - Li_2IrO_3 . Gewichtsverlust der Probe ab $\approx 1000^\circ\text{C}$ durch das Eintreten von Zersetzungsprozessen.

Li_2RhO_3 : Bei der Herstellung von Li_2RhO_3 ist zu beachten, dass es sich bei einer Temperatur von ungefähr 850°C in LiRhO_2 umwandelt. Als optimale Sintertemperatur stellte sich 830°C heraus. Strukturell gut geordnetes Pulver ist, wie auch für α - Li_2IrO_3 , schwer zu erlangen. Folgende Reaktionsgleichungen beschreiben zwei unterschiedliche Herangehensweisen:



Die besten Zuchtresultate konnten nach Gleichung 5.4 mit Oxiden als Edukte erreicht werden, wenn die Probe zusätzlich unter Sauerstoffatmosphäre geheizt wurde. Diese Herangehensweise wurde zuvor schon von S. Manni verfolgt [84]. Ein schnelles Heizen von Raumtemperatur auf 830°C in zwei Stunden bei einer Haltezeit von 30 h wurde bei beiden Versuchsarten gewählt. Längere Haltedauern waren nicht von Nöten und verschlechterten sogar die Qualität. Dieser Vorgang kann auch ein zweites Mal wiederholt werden, falls, im Falle von Li_2CO_3 als Edukt, noch nicht das gesamte Material reagiert hat. Grundsätzlich ist die Verwendung von Li_2O der von Li_2CO_3 zu bevorzugen, jedoch musste in gesonderten Fällen in dieser Arbeit $^7\text{Li}_2\text{CO}_3$ mit isotonenreinem Lithium genutzt werden.

Li₂SnO₃: Als Ausgangsmaterialien wurden SnO₂ und ⁷Li₂CO₃ mit isotopenreinem Lithium verwendet. Die Reaktionsgleichung lautet wie folgt:



Das Mischverhältnis wird mit fünf Molprozent Karbonatüberschuss gewählt. Auch hier werden sehr gute Syntheseeergebnisse erzielt, wenn man die Kalzinierungsschritte unterhalb des Schmelzpunktes von Li₂CO₃ überspringt. So wird die Probe unter Sauerstoffatmosphäre in drei Stunden auf 1050 °C erwärmt und 30 h gehalten. Es stellt sich schon nach einem Prozess eine sehr gute strukturelle Ordnung ein. Gegebenenfalls kann der Vorgang nach nochmaligem Mörsern mit dem selben Temperaturprofil wiederholt werden.

5.2 Flusszucht

Die Flusszucht ist oftmals eine vielversprechende Methode zur Einkristallherstellung. So wurden auch mehrere Versuche unternommen, Kristalle von α - Li_2IrO_3 mit Hilfe von unterschiedlichen Flussmitteln zu synthetisieren. Es war bereits bekannt, dass die strukturelle Ordnung von α - Li_2IrO_3 mit Stapelfehlern durch eine Behandlung im LiCl-Fluss erheblich verbessert wird [84]. Durch Kalzinierung vorbereitetes α - Li_2IrO_3 Pulver wird mit dem Achtfachen der Masse an LiCl in einer Handschuhbox unter Argonatmosphäre gemischt, da LiCl stark hygroskopisch ist und an Luft Wasser absorbiert. Die Probe wird in einem Al_2O_3 Tiegel mit $100 \frac{^\circ\text{C}}{\text{h}}$ von Raumtemperatur auf 600°C geheizt. Der Schmelzpunkt von LiCl liegt bei 614°C . Die Heizrate beträgt bis zur finalen Temperatur von 850°C noch $30 \frac{^\circ\text{C}}{\text{h}}$. Nach einer Haltezeit von 10 h wird mit einer Rate von $3 \frac{^\circ\text{C}}{\text{h}}$ bis auf 600°C abgekühlt. Danach wird der Ofen ausgeschaltet und die Probe bei Raumtemperatur entnommen. Das wieder erstarrte LiCl ist gut in Wasser löslich und α - Li_2IrO_3 kann so mit destilliertem Wasser ausgewaschen werden.

Jedoch birgt diese Methode einen entscheidenden Nachteil. Wenn mit einem offenen Tiegel gearbeitet wird, kontaminiert abdampfendes LiCl den Innenraum des Ofens und kann gegebenenfalls auch austreten. Zum einen ist es gesundheitsschädlich und zum anderen aggressiv gegenüber dem Ofenmaterial. Das Arbeiten mit solchen Salzen im offenen Tiegel ist nicht zu empfehlen und alle Flusszuchten wurden in einem geschlossenen Behältnis durchgeführt.

Bei der Verwendung von LiCl als Flussmittel handelt es sich nicht um eine Flusszüchtung im herkömmlichen Sinne, da α - Li_2IrO_3 in LiCl nicht vollständig gelöst wird. Vielmehr unterstützt das Flussmittel eine Festkörperreaktion durch erhöhte Diffusionsraten. Im geschlossenen Tiegel waren die Versuche mit LiCl als Flussmittel jedoch nicht reproduzierbar, da sich zusätzlich Fremdphasen von β - Li_2IrO_3 und IrO_2 bildeten. Hierbei wurde die Probe im Korundtiegel in Quarzglas eingeschmolzen. Einen Überblick über diesen und weitere Versuche ist in Tabelle 5.2 zu finden. Hier scheint das Fehlen von zusätzlichem Sauerstoff eine Phasenseparation zu generieren. Im offenen Tiegel kann über die Flussoberfläche benötigter Sauerstoff gebunden werden. Dies bestätigen Versuche mit LiCl/ Li_2CO_3 oder LiCl/LiOH Fluss bei einem molaren Verhältnis von jeweils 1/1. So wird die Bildung von IrO_2 Fremdphasen vermieden. Allerdings konnten keine Einkristalle von α - Li_2IrO_3 gezüchtet werden. Auch die Verwendung von elementarem Lithium als Flussmittel, einem Li/LiBO₃ Gemisch oder reinem LiOH führten nicht zum erhofften Erfolg.

Tabelle 5.2: Versuchsübersicht α - Li_2IrO_3 Einkristalle mittels Flusszucht zu synthetisieren.

Fluss	Ausgangs- material	Tiegel	Temperaturprofil	Ergebnis
Li	α - Li_2IrO_3	Ta	in 4 h auf 1000 °C	zersetzter Tiegel
Li	α - Li_2IrO_3	Nb	in 4 h auf 1000 °C	zersetzter Tiegel
Li	IrO_2	Nb	in 5 h auf 1000 °C; in 60 h auf 500 °C	Ir Einkristalle, angegriffener Tiegel
Li	IrO_2	Ta	in 5 h auf 900 °C; in 216 h auf 300 °C	siehe Abbildung 5.5 c)
Li, LiBO_2	α - Li_2IrO_3	Pt in Quarz	in 5 h auf 950 °C; 1 h hal- ten; in 60 h auf 500 °C	gebrochenes Quarzglas, α - Li_2IrO_3 zu IrO_2 umgewandelt
LiCl, Li_2CO_3	α - Li_2IrO_3	Al_2O_3 in Quarz	in 2 h auf 1000 °C; 2 h halten; in 55 h auf 500 °C	gut geordnetes α - Li_2IrO_3 Pul- ver mit Fremdphasen
LiCl, LiOH	α - Li_2IrO_3	Al_2O_3 in Quarz	in 2 h auf 1000 °C; 2 h halten; in 55 h auf 500 °C	gut geordnetes α - Li_2IrO_3 Pul- ver, β - Li_2IrO_3 und IrO_2
LiCl, Li_2CO_3	α - Li_2IrO_3	Al_2O_3 in Quarz	in 2 h auf 850 °C; 2 h hal- ten; in 55 h auf 500 °C	α - Li_2IrO_3 Pellet löst sich nicht in Fluss
LiCl, LiOH	α - Li_2IrO_3	Al_2O_3 in Quarz	in 2 h auf 850 °C; 2 h hal- ten; in 55 h auf 500 °C	α - Li_2IrO_3 Pulver
LiOH	α - Li_2IrO_3	Al_2O_3 in Nb	in 8 h auf 800 °C; 6 h hal- ten; in 50 h auf 500 °C	α - Li_2IrO_3 Pulver, Ir Fremd- phase
LiCl	α - Li_2IrO_3	Al_2O_3 in Quarz	in 2 h auf 850 °C; 2 h hal- ten; in 55 h auf 500 °C	α - Li_2IrO_3 Pulver, β - Li_2IrO_3 und IrO_2

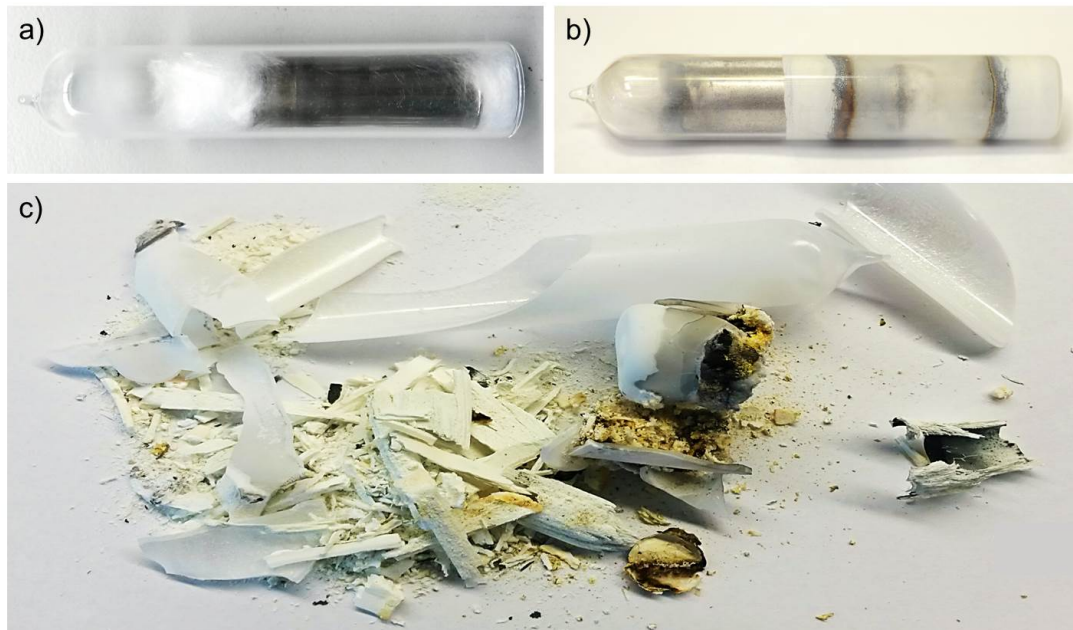


Abbildung 5.5: Flusszuchtversuche mit lithiumreichen Schmelzlösungen im Tantaliegel eingeschweißt in Quarzglas. a), Probe vor der Zucht eines typischen Flussversuchs. Quarzwolle dient zum Schutz des Glases durch Dämpfung. b), $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ in Lithiumfluss bei Zuchttemperatur von $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Tantaliegel und Glas wurden beschädigt. c), Lithiumfluss mit IrO_2 bei $900\text{ }^\circ\text{C}$. Tantaliegel und Glas wurden überbeansprucht.

Oftmals zeigten sich die Nachteile, welche mit dem Arbeiten reaktionsfreudiger Flussmittel einhergehen. Lithium reagiert stark mit Quarzglas (SiO_2), weshalb zum Schutz der Ampulle Tantal oder Niob als zusätzlicher geschlossener Tiegel verwendet wurde, siehe Abbildung 5.5. Dabei wird ein Ta/Nb Rohr mit einem Boden in einem Lichtbogenofen verschweißt, die Probe in einer Handschuhbox eingefüllt und der Tiegel mit einem Deckel wiederum verschweißt [107]. Als innere Atmosphäre dient Argon mit einem Unterdruck von $\approx 600\text{ mbar}$. Es wird ein Unterdruck verwendet, da sich das Gas beim Aufheizen ausdehnt und gegebenenfalls die Ampulle zum Platzen bringen kann. Die Tiegel müssen, da sie bei hohen Temperaturen oxidieren, in Quarzglas eingeschmolzen werden, welches mit Argon gefüllt ist. Jedoch befinden sich im Tiegel sauerstoffhaltige Edukte, welche ihn wiederum stark angreifen, wie es in Abbildung 5.5 b)-c) dargestellt ist. Die Kombination von Oxiden im Lithiumfluss mit Tantal oder Niob Tiegel ist schwer zu handhaben. Technisch ist LiCl als Fluss einfacher zu gebrauchen, besitzt aber nicht die notwendige Sauerstofflöslichkeit. Es reicht die Probe in einem Al_2O_3 -Tiegel in Quarz einzuschließen, da es nicht so reaktiv wie reines Lithium ist. Trotz allen Bemühens konnten mit Hilfe der Flusszucht keine $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ Kristalle erlangt werden.

5.3 Isothermer Gasphasentransport separierter Edukte

Die Herstellung von α - Li_2IrO_3 Einkristallen stellte eine große Herausforderung dar, da alle herkömmlichen Zuchtmethoden bislang versagten. Es war nur möglich α - Li_2IrO_3 als sehr feines Pulver zu synthetisieren. Versuche mittels Festkörperreaktionen aus Li_2CO_3 und Ir zeigten nicht den gewünschten Erfolg, selbst Kristalle von einigen wenigen μm , wie es bei β - Li_2IrO_3 gelungen war, zu erlangen. Versuche mittels Flusszucht, wie in Kapitel 5.2 beschrieben, führten nach zahlreichen Fehlversuchen auch nicht zur Bildung von Kristallen. Doch ist die Verfügbarkeit von Einkristallen eine wichtige Voraussetzung für die Erforschung neuartiger Materialien, da nur so zum Beispiel richtungsabhängige Messungen möglich sind. Also musste ein Ausweg aus dem Kristallzuchtdilemma von α - Li_2IrO_3 gefunden werden.

Bei näherer Betrachtung der Synthese von Na_2IrO_3 fällt auf, dass es ungewöhnlich ist, Kristalle von mehreren Millimetern Durchmesser in kurzer Zeit durch eine Festkörpersynthese zu züchten. Dies ist durch die limitierten Diffusionsraten bei Festkörperreaktionen zu erklären. Bei einer Zuchttemperatur von 1050°C ist der Kalzinierungsprozess bereits abgeschlossen. Außerdem schmilzt Na_2IrO_3 nicht kongruent, was den Verdacht unterstützt, dass ein Gasphasentransport für die Kristallbildung verantwortlich ist.

Mit diesem Hintergrund wurden Bildung und Transport von Li-O, Ir-O, und Li-Ir-O Gaspezies näher untersucht. Als erster Versuch zur Herstellung von α - Li_2IrO_3 wurde Lithiumgranulat auf Iridiumpulver gelegt. Dies wurde in vier Stunden im offenen Al_2O_3 Tiegel an Luft auf 900°C geheizt und für 72 h gehalten. Danach wurde die Probe aus dem Ofen genommen und abgekühlt. Schon beim ersten Versuch bildete sich, über den gesamte Tiegelboden verteilt, α - Li_2IrO_3 mit Einkristallen von bis zu $50\mu\text{m}$ Kantenlänge. Die Probe war optisch sehr homogen und ein Röntgendiffraktogramm bestätigte eine wohlgeordnete Phase mit kleinen IrO_2 und Ir Verunreinigungen. Die Beteiligung eines Gasphasentransports wurde hierdurch nochmals offensichtlicher, da drei kleine Lithiumgranulate (4 mm im Durchmesser) mit dem kompletten Iridiumpulver, verstreut auf dem Tiegelboden (innerer Durchmesser 16 mm), reagieren konnten. Jedoch gelang es nicht, schon gebildetes α - Li_2IrO_3 entlang eines Temperaturgradienten in einem Horizontalofen zu transportieren. Somit wurden im nächsten Schritt die Edukte räumlich voneinander separiert, was wiederum zur Bildung von kleinen α - Li_2IrO_3 Kristallen am ursprünglichen Ort des Iridiums führte.

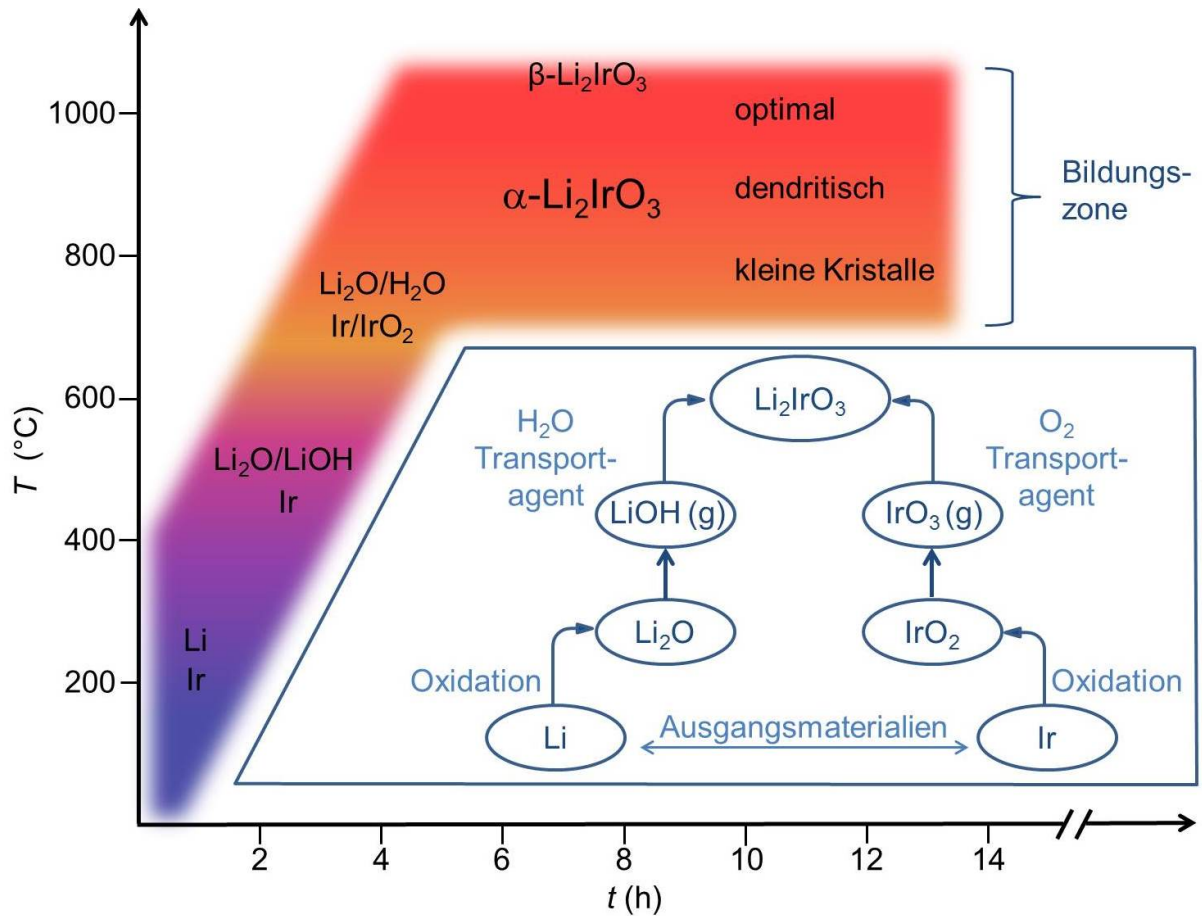


Abbildung 5.6: Schematische Beschreibung der Li_2IrO_3 Einkristallzucht (umrahmt) und des Temperaturprofils, während der Synthese. Elementares Li und Ir werden vertikal separiert und an Luft in einem offenen Tiegel aufgeheizt. Lithium bildet bei moderaten Temperaturen festes LiOH , welches sich bei weiterem Aufheizen zu Li_2O umwandelt. Iridium oxidiert währenddessen teilweise. Die gebildeten Oxide werden mittels der gasförmigen Transportagenten H_2O und O_2 zu exponierten Kondensationspunkten im Tiegel transportiert, an welchen sich das Produkt bildet [90].

Diese Erkenntnisse verhalfen dann zu einem neu entwickelten Zuchtverfahren, welches auf isothermen Gasphasentransport separierter Edukte basiert [90]. Die Methode verfügt über zwei für klassischen Gasphasentransport untypische Eigenschaften. Erstens ist sie nahezu unabhängig von einem Temperaturgefälle, da ein Konzentrationsgradient der transportierten Spezies im Tiegel den Prozess am Laufen hält. Zweitens sind die Ausgangsmaterialien voneinander getrennt und bilden erst nach diversen Umwandlungsprozessen die Zielsubstanz.

Zur Herstellung von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ Einkristallen sind Anfangs elementares Lithium und Iridium räumlich getrennt. Abbildung 5.6 zeigt schematisch den Ablauf der Synthesemethode und die einzelnen Reaktionsschritte bis zur endgültigen Phasenformation.

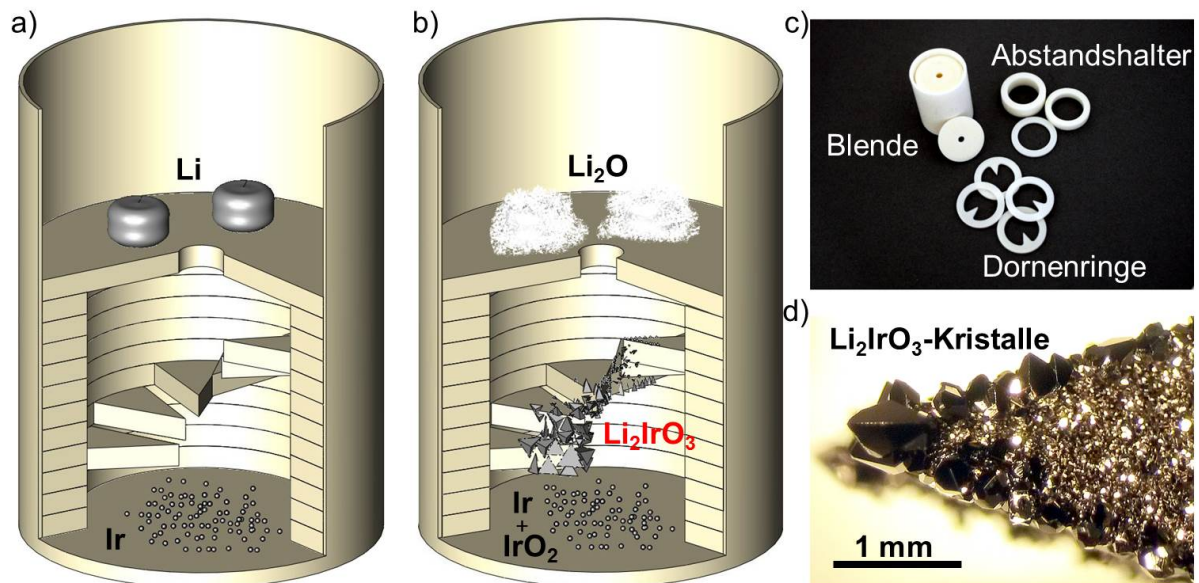
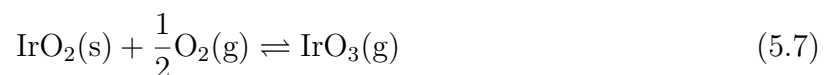
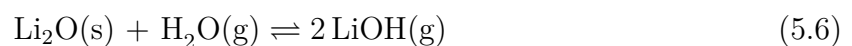


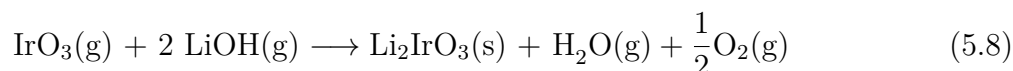
Abbildung 5.7: a), Versuchsaufbau vor der Zucht. Die Edukte sind vertikal getrennt. Dornenringe sind spiralförmig angeordnet, um verschiedene Nukleationspositionen anzubieten. b), Versuchsaufbau nach der Zucht. Überschüssiges Li_2O und Ir/IrO_2 befinden sich an den Positionen der Edukte. Die Kristallbildung findet an den Dornen statt, wobei die größten Kristalle auf einer Höhe von ungefähr 4 mm über dem Tiegelboden wachsen. c), Einzelteile des Versuchsaufbaus, aus Al_2O_3 gefertigt. d), beispielhafter Kristallbewuchs an einem Dornen [90].

Die Synthese findet an Luft in einem Muffelofen statt. Somit sind in der umgebenden Atmosphäre gasförmiger Sauerstoff und gasförmiges Wasser bereits vorhanden, welche beide später im Prozess als Transportagenten fungieren. Während des Aufheizens reagieren Lithium und Iridium zu Oxiden. Diese dienen nun als Quellen, wobei Gleichung 5.6 und Gleichung 5.7 den Transportprozess beschreiben [32, S. 166, S. 217].



Folglich bilden sich $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ Einkristalle aus gasförmigem LiOH und IrO_3 , wie es Gleichung 5.8 beschreibt. Hat sich $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ erst einmal gebildet, transportiert es nicht weiter. Diese Beobachtung wird mit einer Abschätzung der freien Formationsenthalpie für $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ bekräftigt: $\Delta H_{\text{B}, 298}^0 = -880 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und $S_{298}^0 = 89 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ [M. Schmidt, MPI-CPfS, private Kommunikation].

Dies entspricht einem großen, exothermischen Wert der freien Reaktionsenthalpie von $-332 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ für die folgende Gleichgewichtsgleichung:



Ist die Reaktion vollendet, können Wasser und Sauerstoff erneut als Transportagenten fungieren und weiteres Material zum Reaktionsort führen. Somit hält der Konzentrationsgradient den Vorgang am Laufen. Zur Optimierung des Verfahrens wurde ein spezieller Aufbau konzipiert, welcher in herkömmliche Korundtiegel (Al_2O_3) eingesetzt wird, siehe Abbildung 5.7 a)-c). Auch die Einzelteile sind aus Korund gefertigt. Der ganze Aufbau besteht aus einem Standardtiegel (Durchmesser 16 mm), Ringen unterschiedlicher Höhe, Ringen mit nach innen gerichteten Dornen und einer Lochblende. Die Ringe fungieren als Abstandshalter. Zudem dienen sie der Lochblende als Auflage und erlauben den Abstand zwischen den Edukten zu variieren. Die Dornen sind ein exponierter Kondensationspunkt für die Kristallbildung zwischen den Ausgangsmaterialien. Durch eine spiralförmige Stapelung kann die optimale Zuchtposition bestimmt werden. Die Lochblende schließt den Aufbau ab. Sie dient zum einem dem oberen Edukt als Auflagefläche und zum anderen soll der Gasstrom durch die 1 mm große Öffnung auf die Dornenspitzen gerichtet werden. Das zweite Edukt wird auf dem Boden des Tiegels in den durch Platzhalter gebildeten Hohlraum verstreut. Dies vermeidet einen direkten Kontakt von Ausgangsmaterial und untersten Dorn, welcher auf den Platzhaltern aufliegt. Für $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ wird Iridiumpulver auf dem Tiegelboden und Lithiumgranulate auf der Lochblende platziert.

Die Einwaagen stehen im stöchiometrischen Verhältnis, wobei anzumerken ist, dass dies nicht grundlegend für eine erfolgreiche Zucht ist. Vielmehr muss für genügend Materialnachschub gesorgt sein. Durch den Transport und die zugrunde liegende Reaktion ist das Produkt immer einphasig. Die Distanz zwischen Lithium und Iridium beträgt in etwa 11 mm. Die Zucht funktioniert im offenen Tiegel, wobei es von Vorteil ist, einen Korunddeckel aufzulegen. Dieser verringert einen Materialverlust, verschließt den Tiegel aber nicht gasdicht. So ist es möglich, dass weiterhin eine Luftzufuhr gewährleistet wird. Der Aufbau wird in einen auf 200°C vorgeheizten Muffelofen gestellt und mit 180°C pro Stunde bis auf 1020°C erwärmt. Nach einer Haltedauer von 72 Stunden kann die Probe aus dem Ofen genommen werden, um sie schnell an Luft abzukühlen. Jedoch ist der Abkühlprozess nicht von großem Belang. Auch ein langsames Abkühlen ist möglich, ohne die Kristallqualität zu verändern. Die Bestimmung des optimalen Heizvorgangs wurde sukzessiv erörtert.

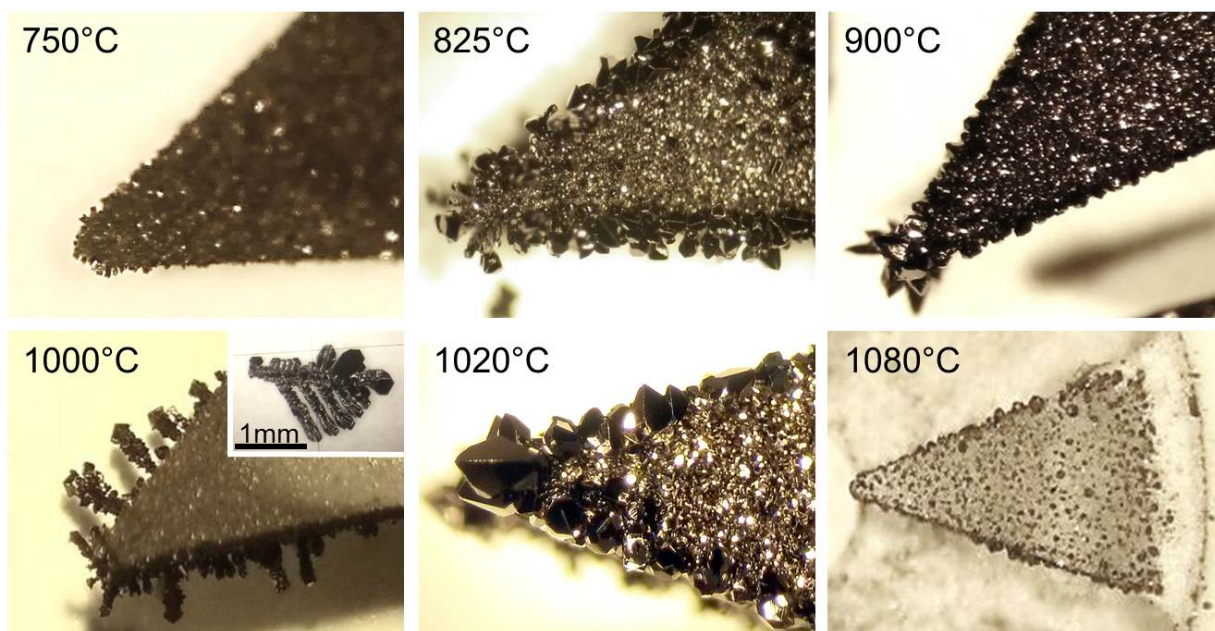


Abbildung 5.8: Effekt unterschiedlicher Zuchttemperaturen auf das Kristallwachstum. Bereits bei 750 °C sind erste Anzeichen der Kristallbildung zu erkennen. Mit steigender Temperatur wird die Kristallformation besser unterstützt, wobei auch das Wachstumsverhalten und Habitus der Kristalle beeinflusst werden. Zwischen 900 °C und 1000 °C ist dendritisches Wachstum bevorzugt, welches bei der optimalen Zuchttemperatur von 1020 °C wieder unterdrückt wird. Ab 1080 °C wird der Transportprozess zunehmend inaktiver.

Hierbei spielt die finale Zuchttemperatur eine entscheidende Rolle, wie es in Abbildung 5.8 zu sehen ist. Zum einen ist die Transportaktivität der Agenten temperaturabhängig und zum anderen wird Habitus und Formation der Kristalle von der Temperatur beeinflusst. Nach Binnewies *et al.* wird der Transportprozess von Lithiumoxid, wie er in Gleichung 5.6 beschrieben ist, auf einen Bereich zwischen 1000 °C bis 820 °C eingeschränkt [32]. Für IrO_2 liegt die Transportaktivität nach Gleichung 5.7 zwischen 1230 °C und 1000 °C. Jedoch ist bereits ab 750 °C eine erste Kristallbildung zu erkennen. Mit erhöhter Temperatur wächst nun auch die Kristallgröße. Allerdings bevorzugt $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ im Bereich von 900 °C bis 1000 °C ein dendritisches Wachstum, was für spätere Analysen ungünstig ist. Als optimale Zuchttemperatur erweisen sich 1020 °C. Das dendritische Wachstum setzt aus und es bilden sich größere Kristalle mit fein definierten Facetten. Bei 1080 °C ist der Transportprozess stark reduziert, was die Formation der Kristalle beschränkt.

Nach der Synthese bleiben oftmals Rückstände der Ausgangsmaterialien zurück, welche nicht zur Kristallbildung verwendet wurden. Diese wurden auf ihre Zusammensetzung mit-

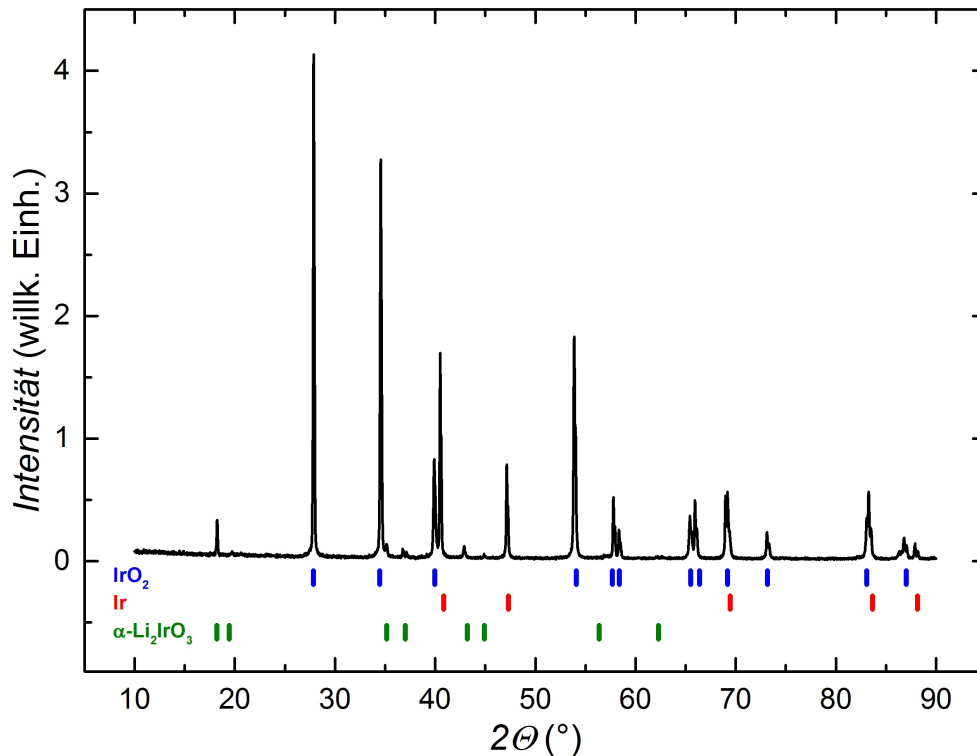


Abbildung 5.9: Pulverröntgendiffraktogramm des am Iridiumplatz vorhandenen Restmaterials nach einem typischen Synthesevorgang von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$. Iridium oxidiert teilweise und es entsteht ein Ir/IrO₂ Gemisch. Des Weiteren sind Spuren von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ am Tiegelboden zu erkennen. Die theoretischen Reflexpositionen der jeweiligen Substanzen sind zugeordnet.

tels Pulverdiffraktometrie überprüft. Die Rückstände des Iridiums bestehen nach der Zucht aus einem Iridium/Iridiumoxid Gemisch. Außerdem sind geringe Spuren von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ zu erkennen, welches sich durch den Transport von Li₂O zum Boden des Tiegels formt, siehe Abbildung 5.9. Lithium verbrennt an Luft zu Li₂O, was in einem separaten Versuch bestätigt werden konnte. Hierzu wurden drei Lithiumgranulate in drei offene Tiegel in einem Muffelofen in Luft aufgeheizt, welcher auf 200 °C vorgewärmt war. Die Heizrate betrug $225 \frac{^\circ\text{C}}{\text{h}}$. Jeweils bei 300 °C, 500 °C und 900 °C wurde eine Probe heiß aus dem Ofen genommen und umgehend ein Pulverröntgendiffraktogramm aufgenommen, welche in Abbildung 5.10 gezeigt sind. Bei 300 °C hat noch keine Reaktion stattgefunden. Bei 500 °C ist Lithium bereits vollständig zu einer Feststoffmischung aus Lithiumoxid und Lithiumhydroxid reagiert, was sich bei weiterem Heizen zu reinem Li₂O umwandelt. Somit ist der Weg der Edukte Lithium und Iridium zu den Transportquellen Lithiumoxid und Iridiumoxid nachzuvollziehen.

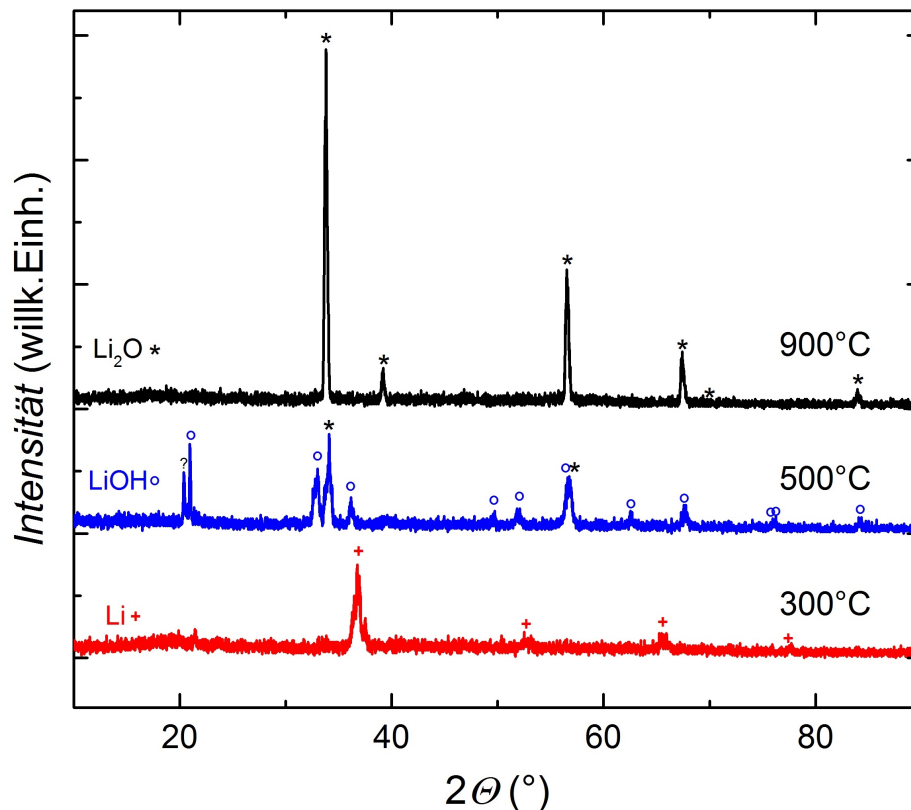


Abbildung 5.10: Entwicklung von Lithium während des Aufheizens an Luft. Drei Lithiumgranulate wurden in drei offenen Tiegeln bei 200 °C an Luft in einem Muffelofen platziert und in vier Stunden auf 900 °C geheizt. Bei 300 °C, 500 °C und 900 °C wurde jeweils eine Probe entnommen und umgehend Pulverröntgendiffraktogramme aufgenommen. Die Transformation von Li zu einem Li₂O-LiOH Gemisch endet in reinem Li₂O bei 900 °C. Die theoretischen Reflexpositionen der jeweiligen Substanzen sind zugeordnet [90, SM].

Da der Temperaturgradient in herkömmlichen Gasphasentransport-Prozessen von entscheidender Bedeutung ist, wurde die Abhängigkeit der Methode von einem Temperaturgradienten in einem weiteren Versuchsaufbau untersucht, schematisch in Abbildung 5.11 gezeigt. Hierzu wurde der Temperaturunterschied zwischen Iridiumposition am Tiegelboden und Lithiumposition auf 2 cm Höhe überprüft. Das Heizprofil entsprach dem einer Zucht bei 900 °C. Um einen systematischen Fehler durch die verwendeten Thermoelemente zu vermeiden, wurde dessen Kalibrierung überprüft. Bei einer Platzierung der Thermoelemente am Ofenboden unter Berührung des Tiegels konnte ein Unterschied von lediglich $\Delta T \approx \pm 1$ °C ermittelt werden. Im nächsten Schritt wurde der tatsächliche Gradient zwischen den Edukten gemessen. Hierzu wurde ein Thermoelement auf 2 cm Höhe von außen am Tiegel angebracht. Dies entspricht der standardmäßigen Anordnung bei den Synthesevorgängen.

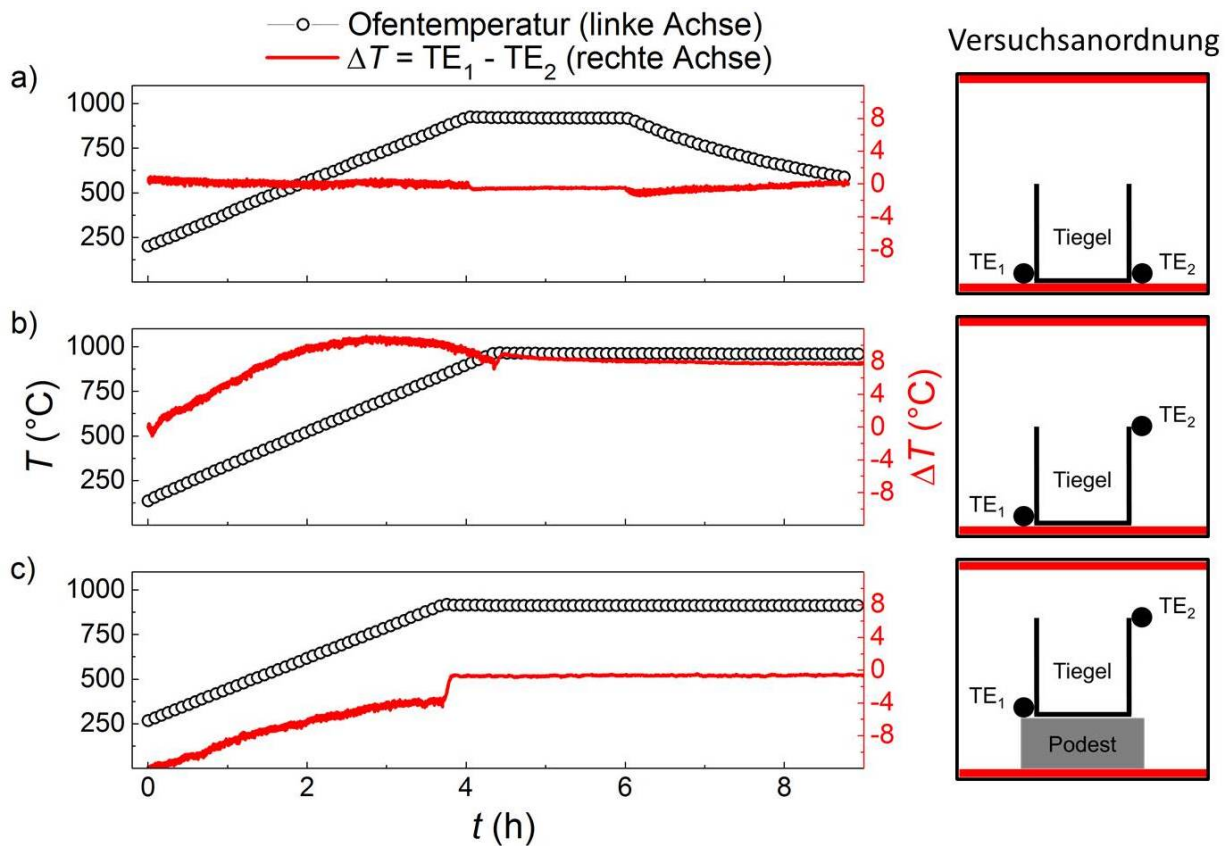


Abbildung 5.11: Analyse des Temperaturgradienten zwischen unterem und oberem Ende des Tiegels während der Zucht in einem typischen Heizvorgang. Auf der linken Seite sind das Temperaturprofil und die Differenz zweier Thermoelemente (TE) gezeigt. Die schematische Anordnung des Versuchs und die Positionierung der TE befinden sich rechts neben den Profilen. Die Heizplatten sind rot markiert und befinden sich an Boden und Decke des Ofens. a), Kalibrationsüberprüfung der verwendeten TE. Beide TE befinden sich unter Berührung des Tiegels am Boden des Ofens. Es wird lediglich ein Temperaturunterschied von $\Delta T \approx \pm 1^\circ\text{C}$ ermittelt. b), TE_1 ist weiterhin am Boden positioniert und TE_2 befindet sich auf 2 cm Höhe am Tiegel. Der Temperaturgradient wächst während des Heizens bis auf einen Wert von $\frac{\Delta T}{\Delta z} \approx \frac{8\text{K}}{2\text{cm}} = 4\frac{\text{K}}{\text{cm}}$. c), Anordnung zur Unterdrückung des Gradienten durch Gleichstellung des Abstands zu den Heizplatten. Der Gradient fällt auf $\Delta T \approx 0^\circ\text{C}$ [90, SM].

Der Gradient steigt stetig bis auf einen Wert von $\frac{\Delta T}{\Delta z} \approx \frac{8\text{K}}{2\text{cm}} = 4\frac{\text{K}}{\text{cm}}$. Dieser für Gasphasentransport kleine Wert ist jedoch minder relevant für den Bildungsprozess der Kristalle. Zum einen kristallisiert $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ nicht am kältesten Punkt im Tiegel, was der oberste Dorn in der Anordnung wäre. Vielmehr ist das Kristallwachstum etwa 4 mm oberhalb des Iridiums am ausgeprägtesten. Zum anderen zeigt ein weiterer Versuch, dass die Methode auch ohne Temperaturgradient erfolgreich angewendet werden kann.

In den verwendeten Muffelöfen sind die Heizplatten im Boden und der Decke angebracht. Um den durch die Konstruktion vorhandenen Gradienten zu umgehen, kann der Tiegel auf ein Podest gestellt werden. Somit ist die Hitzeentwicklung der beiden Platten symmetrisch und fällt bei 900 °C auf $\Delta T \approx 0^\circ\text{C}$. Auch in diesem Fall ist eine erfolgreiche Zucht möglich, wie in Abbildung 5.12 gezeigt. Hierbei wurden Aufbau und Temperaturprofil wie in Abbildung 5.11c verwendet. Dies zeigt, dass ein Temperaturgradient keinen entscheidenden Einfluss auf die Bildung von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ Kristallen hat, was eine Besonderheit der Methode darstellt. Das ist auch bei einer horizontalen Anordnung der Edukte zu sehen. Aufgrund der unteren Heizplatte haben die Ausgangsmaterialien denselben Abstand zur Hitzequelle und es existiert kein relevanter Gradient. Wie in Abbildung 5.13 c) gezeigt, bilden sich auch bei horizontaler Separation $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ Kristalle durch Gasphasentransport. Dieser Versuch sollte die Kristallgröße durch Impfkristalle vergrößern, Abbildung 5.13.

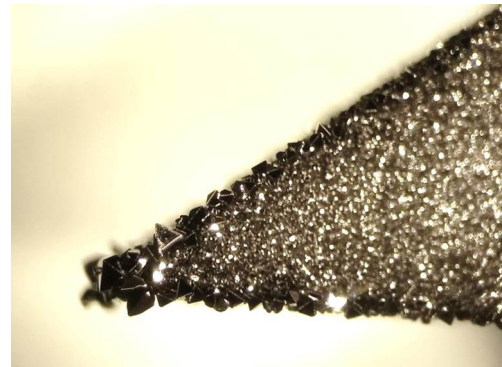


Abbildung 5.12: Isotherme Zucht.

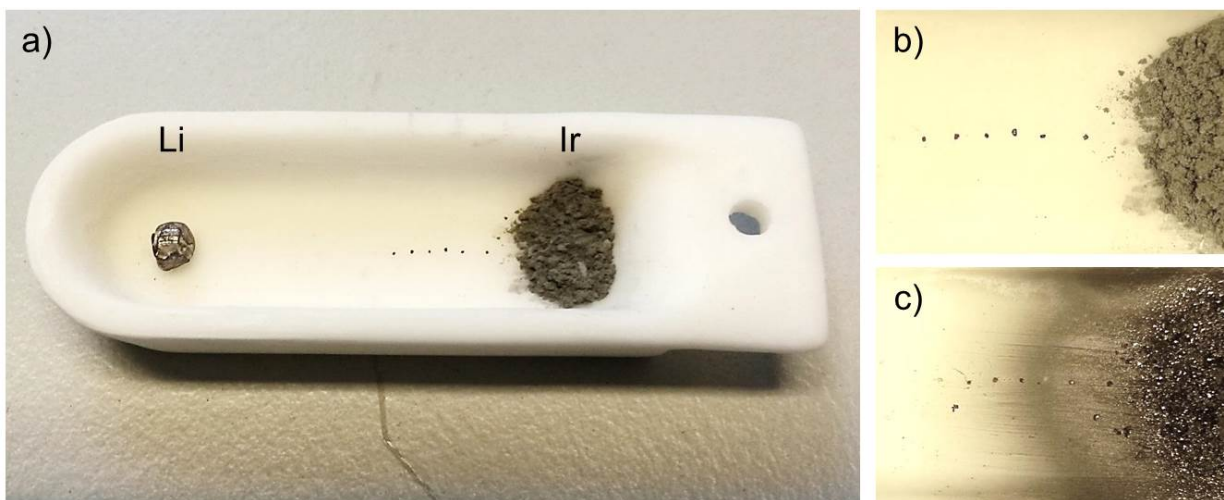


Abbildung 5.13: Versuch mit Hilfe von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ Impfkristallen die Kristallgröße zu erhöhen. a), horizontale Anordnung der Transportrichtung mit Bereitstellung von Impfkristallen zwischen Iridiumpulver und Lithiumgranulat. b), Platzierung der Impfkristalle vor der Zucht entlang der Transportrichtung, um mehrere Kristallisationszentren anzubieten. c), Versuch nach der Synthese. Bildung von Kristallen am Iridium. Impfkristalle wurden nicht als Wachstumszentren angenommen.

Zwischen den Edukten wurden Kristalle platziert, welche bereits in einem vorherigen Versuch gezüchtet wurden. Die Anordnung erfolgte entlang des Transportweges der Edukte. Jedoch ist klar zu erkennen, dass die Impfkristalle nicht als Keimzentren angenommen wurden und sich neue Kristalle an der Stelle des Iridiumpulvers formten. Warum dies der Fall ist, konnte nicht geklärt werden.

Um die Abhängigkeit des Kristallwachstums vom Abstand der Edukte zu untersuchen, wurden zwei identische Versuche dem selben Heizprogramm unterzogen. Zwei Tiegel wurden jeweils mit der gleichen Einwaage von Lithium und Iridium vorbereitet und bei 1020 °C für 17 Tage geheizt. Der einzige Unterschied lag in dem Abstand zwischen Blende und Boden. Zum einen betrug dieser 6 mm und zum anderen 13 mm. Wie in Abbildung 5.14 zu erkennen ist, wird das Wachstum bei weiter entfernten Edukten begünstigt. Dies könnte mit einem verbesserten Gasgemisch der transportaktiven Spezies zusammenhängen. Iso-

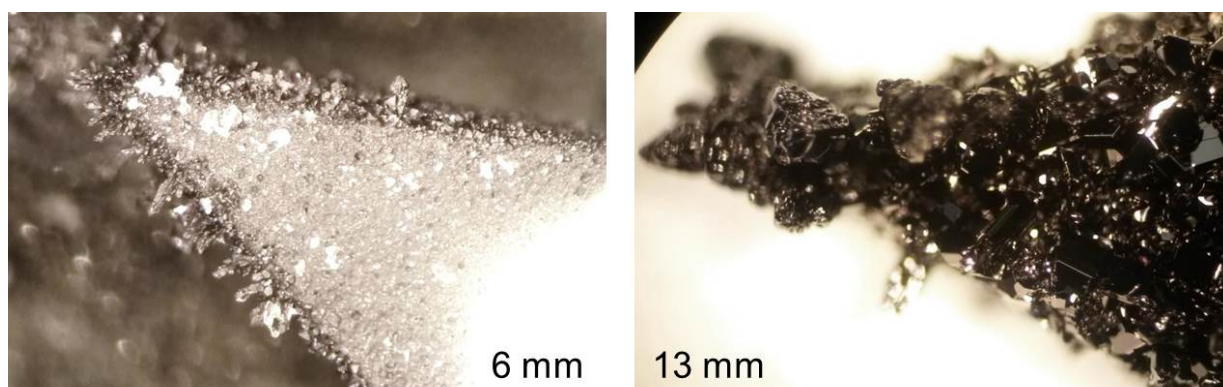


Abbildung 5.14: Abhängigkeit des Kristallwachstums von dem gewählten Abstand der Edukte. Reduziertes Wachstum bei einem Li-Ir Abstand von 6 mm im Vergleich zu 13 mm.

thermer Gasphasentransport separierter Edukte kann auch noch auf weitere, dem α - Li_2IrO_3 verwandte Verbindungen, zur Kristallzucht verwendet werden. Abbildung 5.15 zeigt zudem Kristalle von β - Li_2IrO_3 und Li_2RuO_3 . Verwendet man Lithium und Platin als Edukte, bildet sich gut geordnetes, gelbes, feines Pulver von Li_2PtO_3 .

Es kommt vor, dass in demselben Tiegel Kristalle von α - Li_2IrO_3 und β - Li_2IrO_3 wachsen. Dies ist darin begründet, dass ein Keim, welcher sich bei Temperaturen über 1000 °C bildet die Struktur von β - Li_2IrO_3 bevorzugt. Es findet keine strukturelle Umwandlung statt. Allein die Temperatur bei der Keimbildung ist ausschlaggebend. Kristalle des α - Li_2IrO_3 wachsen in ihrer Struktur weiter, auch, wenn neu entstehende Keime als β - Li_2IrO_3 kristallisieren.

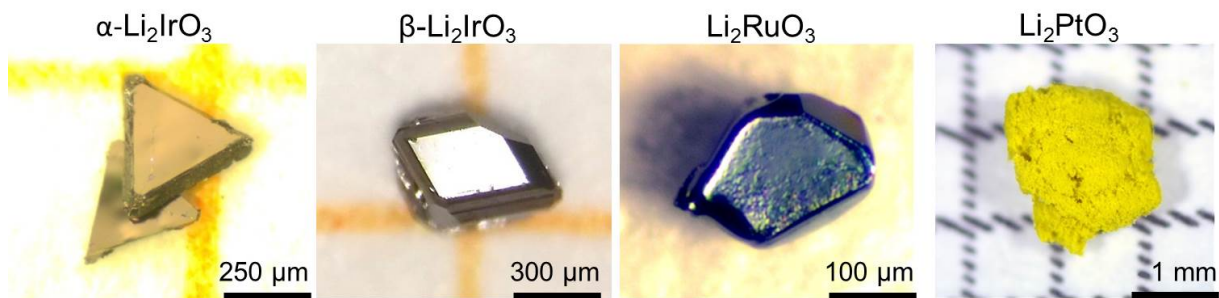


Abbildung 5.15: Weitere Beispiele zur Anwendung der Zuchtmethode. Zusätzlich zu $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ können auch $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ und Li_2RuO_3 Kristalle gewonnen werden. Von Li_2PtO_3 kann feines, gut geordnetes Pulver synthetisiert werden [90, SM].

6 | Messergebnisse und Auswertung

Die Untersuchung physikalischer Eigenschaften der Proben erfolgte zum Großteil in Augsburg. Sofern nicht anders gekennzeichnet, sind alle Proben eigenständig hergestellt und durch die verschiedenen Messungen untersucht worden. Mit den vorhandenen Gerätschaften wurden im Haus strukturelle Eigenschaften mittels Laue-Aufnahmen am Einkristall und Röntgendiffraktometrie am Pulver untersucht. Zudem konnten spezifische Wärmekapazität, Magnetisierung und daraus abgeleitete Eigenschaften der Materialien selbst ermittelt werden. Zum Gebrauch kamen ein Pulverröntgendiffraktometer Rigaku Miniflex 600 mit Bragg-Brentano-Geometrie und eine Laue-Kamera mit Rückstrahlverfahren der Firma Photonic Science. Des Weiteren wurde ein PPMS (Physical Property Measurement System) und ein MPMS-3 (Magnetic Property Measurement System) von Quantum Design zur Analyse verwendet. Die Ergebnisse der Einkristalldiffraktometrie, elastischen Neutronenstreuung und resonanter magnetischer Röntgenstreuung sind in Kollaboration mit Radu Coldea und seiner Arbeitsgruppe in Oxford (UK) entstanden.

6.1 Strukturanalyse und Röntgendiffraktometrie

Zur ersten Probenanalyse nach der Synthese eines Materials dienen oftmals Diffraktogramme am Pulver. Eine Cu K_α Röhre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) wurde mit einer Spannung von 40 kV und einer Stromstärke von 15 mA betrieben. Als Monochromator diente ein Nickelfilter. Überwiegend wurde bei einer Geschwindigkeit von $5^\circ/\text{min}$ gemessen. Das Probenpulver wird auf einen Silizium Probenhalter gestreut und haftet auf einer sehr feinen Fettschicht. Der Probenhalter hat einen geringen Hintergrund, da er aus einem Silizium Einkristall gefertigt ist und so orientiert ist, dass keine Gitterebene während der Messung in Reflexion liegt. Das Gerät eignet sich hervorragend zur Phasenanalyse und ersten Qualitätskontrolle des Materials. Es arbeitet sehr zügig mit einem 1-dimensionalen D/teX Ultra Hochgeschwindigkeitsdetektors, hat jedoch aufgrund seines geringen Goniometerradius von 150 mm eine reduzierte Auflösung und ist für Strukturverfeinerungen eher ungeeignet.

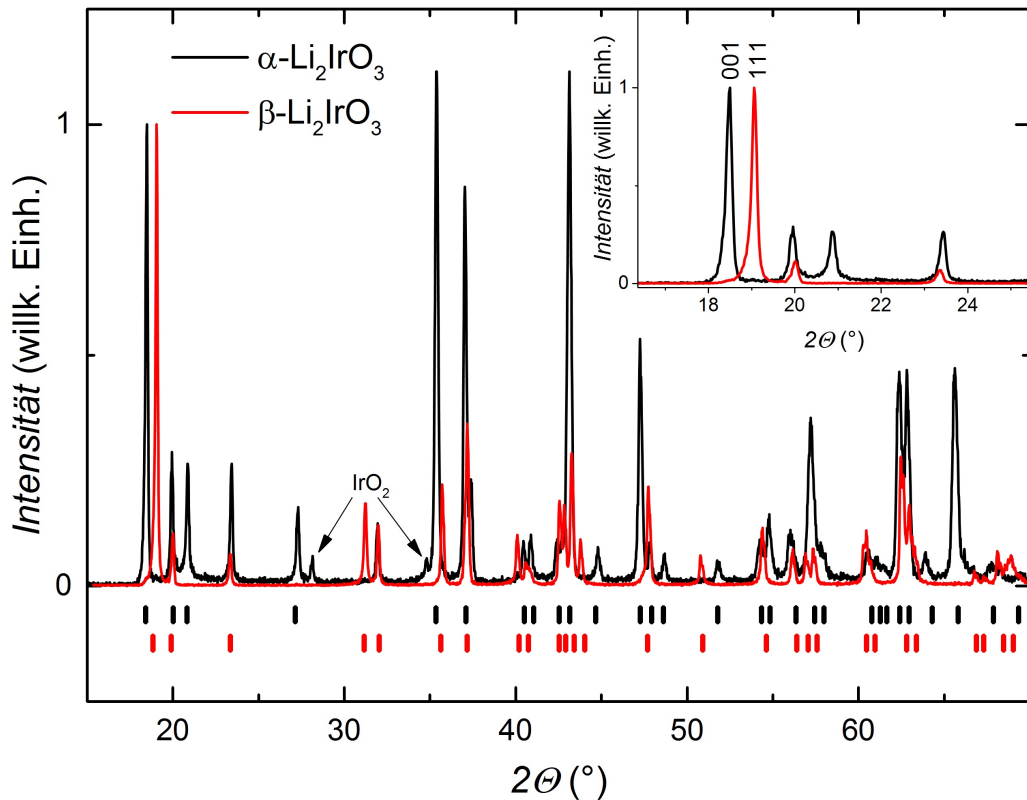


Abbildung 6.1: Pulverröntgendiffraktogramme von α - Li_2IrO_3 und β - Li_2IrO_3 . Die theoretischen Reflexpositionen sind unterhalb des Diffraktogramms markiert. Bei α - Li_2IrO_3 ist eine geringe IrO_2 Fremdphase zu erkennen. Im Nebenbild sind die Hauptreflexe vergrößert dargestellt.

Der Syntheseprozess von β - Li_2IrO_3 beinhaltet immer die Bildung von α - Li_2IrO_3 zu Beginn. Der Umwandlungsstatus kann allein über Diffraktogramme bestimmt werden, da das Mischverhältnis der beiden Phasen nach jedem Heizvorgang überprüft werden kann. Die Reflexpositionen der beiden Verbindungen sind eindeutig unterscheidbar und alle Reflexe können den theoretischen Positionen zugeordnet werden, siehe Abbildung 6.1. Eine geringe Spur IrO_2 ist im α - Li_2IrO_3 Pulver zu erkennen. Diese kann durch Hinzugabe von Li_2O oder Li_2CO_3 vor einem erneuten Heizprozess entfernt werden. Die beiden häufigsten Verunreinigungen sind IrO_2 und Ir. Die IrO_2 Fremdphase ist im Vergleich zu einer Verunreinigung durch reines Ir leicht zu erkennen, da es keine gravierende Überlappung der Reflexe mit denen der Iridaten gibt. Der 111 Hauptreflex von Ir liegt bei $2\theta \approx 40,3^\circ$ und überlappt sowohl mit Reflexen von α - Li_2IrO_3 und β - Li_2IrO_3 . Auch die restlichen Reflexe sind wegen Überlappung oder geringer Intensität schwer zu erkennen. Ein einfacher Ausweg liegt darin, die mit Iridium verunreinigte Probe bei $\approx 900^\circ$ für einige Stunden an Luft zu sintern und

dadurch die Oxidation von Ir zu bewirken. Jetzt kann der Grad der Fremdphase besser bestimmt werden, um die Probe zu reinigen. Dieser Vorgang beeinträchtigt die Qualität von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ oder $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ Proben keinesfalls. Die Probenqualität kann nicht nur auf Phasenreinheit überprüft werden, sondern auch auf Kristallinität und strukturelle Ordnung. Hinweise darauf gibt die Breite beziehungsweise Schärfe der Reflexe. Die gezeigten Diffraktogramme zeugen durch ihre schmalen Reflexe von zwei strukturell gut geordneten Proben. Die in $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ vorkommenden Stapelfehler sind in dem Bereich von $2\Theta = 20^\circ - 25^\circ$ durch verbreiterte, abfallende Reflexe zu erkennen, siehe Abbildung 5.2.

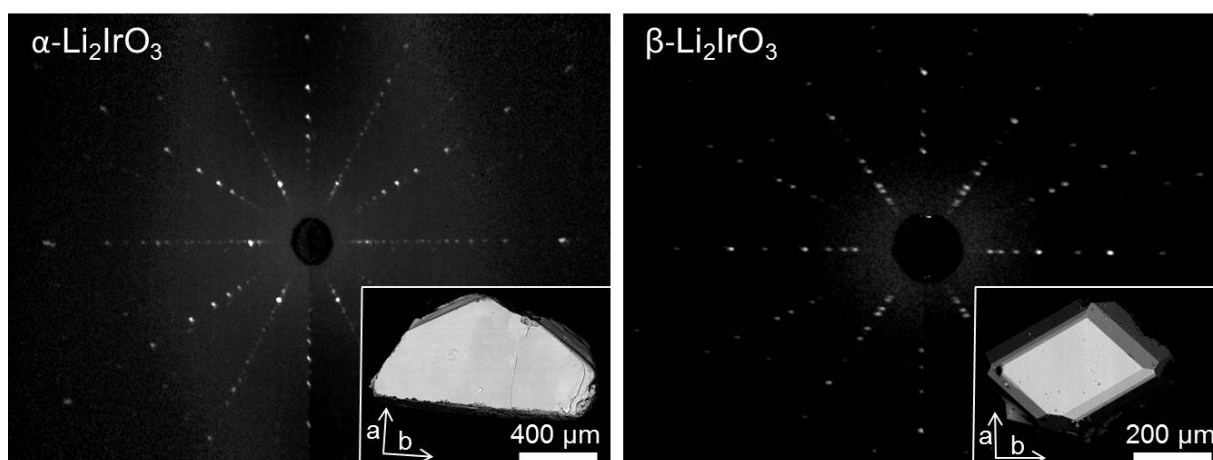


Abbildung 6.2: Laue-Rückstreuaufnahme eines $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ [90] und $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ [108] Einkristalls mit Rückstreuelektronenkontrastbild eines Rasterelektronenmikroskops im Nebenbild. Beide Aufnahmen sind entlang der reziproken [001]-Achse orientiert und zeigen die nahezu dreifache Rotationssymmetrie der fein definierten Reflexionspunkte.

Um die strukturelle Ordnung von Einkristallen zu überprüfen, bieten sich Röntgenuntersuchungen durch das Laue-Verfahren an. Bei den hier gezeigten Aufnahmen sind jeweils ein Kristall von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ und $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ gezeigt, Abbildung 6.2. Ein limitierender Faktor für solche Aufnahmen ist die Kristallgröße, was bei den kleinen Kristallen der Iridate zu Schwierigkeiten führte. Im Nebenbild sind typische, jedoch größere Vertreter des jeweiligen Materials in einer Aufnahme mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) zu sehen. Ein Laue-Bild verrät die Orientierung des Kristalls, wie auch bedingt dessen strukturelle Qualität. Sind die Reflexe der Gitterebenen scharf und eindeutig einer theoretischen Position zuzuordnen, kann von einem gut geordneten, monodomänen Kristall ausgegangen werden. Jedoch gilt dies nur in der von dem Röntgenstrahl erfassten Eindringtiefe und der jeweils betrachteten Fläche. Prinzipiell sind auch Verfeinerungen zur Bestimmung von Strukturparametern mit diesem Verfahren möglich, doch aufgrund seiner Ungenauigkeit

bietet die Einkristalldiffraktometrie die bessere Lösung. Deshalb wird das Laue-Verfahren vornehmlich zur Kristallorientierung genutzt. Durch die obigen Aufnahmen konnte für beide Kristalle die Orientierung bestimmt werden. Die Strahlrichtung stimmt mit der Blickrichtung im REM-Bild überein und ist entlang der reziproken $[001]$ -Achse orthogonal zur ab -Ebene im Realraum. Für beide Bilder gilt, dass die Reflexe nicht verschmiert sind und keine Hinweise auf eine gegebene Verzwilligung zu erkennen sind.

Einkristalldiffraktometrie α - Li_2IrO_3 : Diffraktometrie am Einkristall zeigte jedoch, dass der α - Li_2IrO_3 Kristall aus Abbildung 6.2 eine gewisse Verzwilligung aufzeigt. Im Gegensatz zu β - Li_2IrO_3 neigt α - Li_2IrO_3 zur Zwillingsbildung. Zudem treten in α - Li_2IrO_3 auf Grund seiner Schichtstruktur vermehrt Stapelfehler auf.

Die strukturelle Qualität lässt sich stark mit der Zuchttemperatur verbessern. Abbildung 6.3 a)-d) zeigt Röntgendiffraktogramme drei verschiedener Proben [90]. Alle Kristalle wurden mit Gasphasentransport separierter Edukte hergestellt, doch bei unterschiedlichen Temperaturen. Die beste strukturelle Ordnung zeigt sich in Probe 3, welche bei 1020°C hergestellt wurde. Kristalle, wie Probe 1 und Probe 2, welche bei niedrigeren Temperaturen gezüchtet worden sind, haben eine schlechtere strukturelle Ordnung. Die abgebildeten Diffraktogramme sind im Einklang mit der zu erwartenden monoklinen Kristallstruktur $C2/m$, wie die zugehörigen theoretischen Reflexpositionen in Abbildung 6.3 e)-f) zeigen. Proben, welche bei 900°C gezüchtet worden sind, zeigen in den Diffraktogrammen Schlieren anstatt fein definierter Punkte, was durch diffuse Streuung entlang \mathbf{c}^* zu erklären ist, Abbildung 6.3 c). Dies ist auf Stapelfehler zurückzuführen, falls die Honigwabenschichten einen Versatz von $\pm\mathbf{b}/3$ in der Ebene aufweisen. Genauer findet die diffuse Streuung entlang l mit den Selektionsregeln $k = 3n + 1$ oder $3n + 2$ (n ganzzahlig) und $h + k = \text{gerade}$, eine Bedingung der C-Zentrierung, statt. Ein Vergleich der Intensitätsprofile von einer Probe ohne Stapelfehler gegenüber einer Probe mit Stapelfehler zeigt einerseits scharfe Reflexe bei ganzzahligem l und andererseits breite, schwache Bragg-Reflexe durch diffuse Streuung. Dieses Phänomen ist auch in den Schichtstrukturen von isostrukturellem Na_2IrO_3 und α - RuCl_3 zu beobachten [109, 110].

Mit erhöhter Zuchttemperatur nimmt die strukturelle Unordnung ab, vor allem in Hinblick auf Stapelfehler. Jedoch sind monodomäne α - Li_2IrO_3 Kristalle eher selten aufzufinden, wobei die Zwillingsbildung das Hauptproblem darstellt. Das Reflexmuster in Abbildung 6.3 d) kann mit drei verschiedenen Zwillingstypen erklärt werden. Zum einen gibt es in diesem Kristall zwei Domänen, welche mit $\pm 120^\circ$ um \mathbf{c}^* rotiert sind.

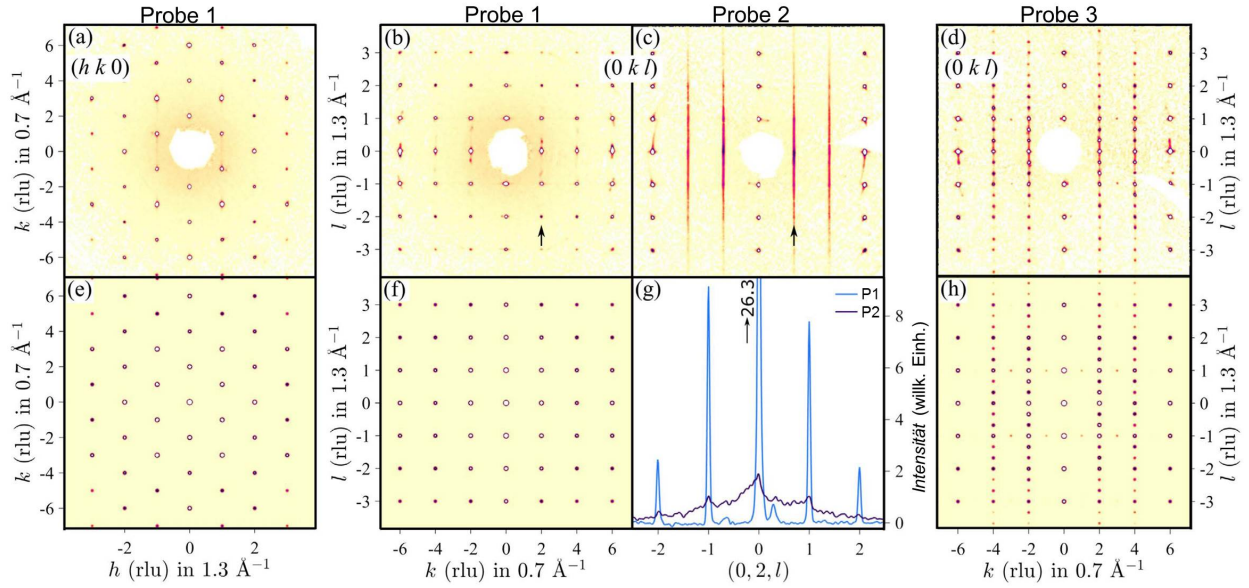


Abbildung 6.3: Röntgendiffraktogramme von drei α - Li_2IrO_3 Kristallen verschiedener Qualität. a) ,b), Probe 1 ist monodomän und ohne Stapelfehler. c), Probe 2 ist auch unverzwillingt, verfügt jedoch über Stapelfehler. d), Probe 3 ist vielfach verzwillingt. Die Intensität der Reflexe ist logarithmisch farbcodiert. Vertikale Pfeile bei $k = 2$ in b) und c) zeigen die Richtung der Intensitätsdarstellung in g). Der Qualitätsunterschied von Probe 1 und Probe 2 ist hier durch die scharfen Reflexe und vertikalen Schlieren zu erkennen. Die unteren Graphen e), f) und h) sind die berechneten Reflexintensitäten zu den darüber liegenden Messungen. In h) sind die Beiträge einer C^\pm Verzwilligung zur Intensität hinzugerechnet (Domänen sind mit $\pm 120^\circ$ um \mathbf{c}^* rotiert). Dies führt zu Teilreflexen bei $(0, k, n \pm 1/3)$, mit ganzzahligen n und $k = \pm 2, \pm 4$. Zudem ist ein A-Typ Zwilling für die Reflexe bei $(0, k, \pm 1)$ mit geraden k verantwortlich [90].

Zum anderen existiert ein Zwilling, bei dem \mathbf{a} und \mathbf{c} -Achse vertauscht sind. Auch der α - Li_2IrO_3 Kristall aus Abbildung 6.2 zeigt im Röntgendiffraktogramm Verzwilligungen dieser Form, welche im Laue-Bild allerdings nicht zu erkennen waren.

Eine detaillierte Analyse der Zwillingsbildung zeigt drei Typen (A , B^\pm , C^\pm) von Zwillingen, deren Orientierung unter bestimmten Symmetrieoperationen in die ‘‘Hauptorientierung’’ zu überführen sind [90]. Am häufigsten sind Zwillinge mit einer relativen Rotation von 120° um \mathbf{c}^* . Dieser Typ wird im Folgenden mit C^\pm betitelt, wobei sich \pm auf eine $\pm 120^\circ$ Rotation bezieht. Zu verstehen ist diese Rotation wie folgt: In der α - Li_2IrO_3 Kristallstruktur sind die einzelnen Schichten unter einem Versatz entlang der \mathbf{a} -Achse vertikal gestapelt. Die Honigwaben haben eine nahezu dreifache Rotationssymmetrie um diese vertikale Achse \mathbf{c}^* . Dies führt lediglich zu einem geringfügigen Energieverlust, da der Versatz in der ab -Ebene um 120° rotiert. So entsteht ein neuer Zwilling, dessen Stapelungsversatz eine andere Richtung aufweist.

Ein weiterer Zwillingstyp (A-Typ) ist eine Rotation von 180° um die $[101]$ -Achse, was gleichbedeutend mit einem Tausch von \mathbf{a} und \mathbf{c} -Achse ist. Eine mögliche Erklärung könnte die ähnliche Achsenlänge von \mathbf{a} und \mathbf{c} sein. Der dritte gefundene Zwillingstyp (B^\pm) ist eine Rotation von $\pm 90^\circ$ um $[\bar{1}01]$. Alle drei Zwillingstypen sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die letzte Spalte beschreibt hier die Transformationsmatrix \mathcal{M} , welche eine Relation von ursprünglichen (hkl) zu rotierten $(h'k'l')$ der Zwillinge herstellt. Zur Vereinfachung ist \mathcal{M} für die Struktur einer hexagonalen Metrik angegeben, mit $a : b : c = 1 : \sqrt{3} : 1$ und $\cos(\beta) = -1/3$. Diese Annahmen weisen zur tatsächlichen Kristallstruktur lediglich einen Fehler von 1,4 % auf.

$$(hkl) = (h'k'l')\mathcal{M} \quad (6.1)$$

Tabelle 6.1: Häufige Verzwillingungsarten in $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$. Die letzte Spalte beschreibt die jeweilige Transformationsmatrix \mathcal{M} des Zwillingstypes für die Koordinaten des reziproken Raums wie sie in Gleichung 6.1 definiert wurden [90, SM].

Typ	Orientation	\mathcal{M}
A	Rotation von 180° um (101) , vertauscht \mathbf{a} und \mathbf{c} .	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
B^\pm	Rotation von $\pm 90^\circ$ um $(\bar{1}01)$, $\pm \mathbf{b}^*$ wird entlang (101) ausgerichtet	$\begin{pmatrix} 1/2 & \pm 3/2 & -1/2 \\ \mp 1/3 & 0 & \mp 1/3 \\ -1/2 & \pm 3/2 & 1/2 \end{pmatrix}$
C^\pm	Rotation von $\pm 120^\circ$ um (001)	$\begin{pmatrix} -1/2 & \pm 3/2 & 1/2 \\ \mp 1/2 & -1/2 & \pm 1/6 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

Im Falle $\mathbf{a} = \mathbf{c}$ ist eine A-Typ Rotation identisch zweier hintereinander ausgeführten B-Typ Rotationen gefolgt von einer 180° Drehung um $[010]$, $A = 2_y(B^\pm)^2$. Im Falle der Raumgruppe $C2/m$ bleibt die atomare Anordnung bei zweifacher Rotation um b invariant, da dies ei-

ner der Raumgruppe zugehörigen Symmetrioperation entspricht. Die Reflexe der mehrfach verzwilligten Probe 3 aus Abbildung 6.3 d) können mit Hilfe von \mathcal{M} verstanden werden. So sind die Reflexe an Positionen $(0, 2, n + 1/3)$ nominelle $1\bar{1}n$ Reflexe eines C^+ Zwillings und dementsprechend Reflexe bei $(0, 2, n - 1/3)$ nominelle $\bar{1}1n$ Reflexe eines C^- Zwillings (n ganzzahlig). Zu einem A-Zwilling gehören die Reflexe $(0, k, \pm 1)$ mit $k = \text{gerade}$ von dessen $(\pm 1, k, 0)$ Ebenen. Bei optimaler Gewichtung der einzelnen Zwillingsbeiträge kann das beobachtete Spektrum simuliert werden, Abbildung 6.3 d)-h). B^\pm Zwillinge sind am einfachsten bei Streuung an der $(h0l)$ -Ebene und deren Reflexe bei $(2n/3, 0, 2n/3)$ zu detektieren (n ganzzahlig). Diese sind dementsprechend $(0, \mp 2n, 0)$ Reflexionen der gedrehten Domäne zugehörig. Durch Streuung an der $(\bar{h}kh)$ -Ebene kann man nun zwischen B^+ und B^- Rotation unterscheiden, wobei die nominalen (001) -Reflexe des Zwillings bei $(-1/2, \pm 3/2, 1/2)$ erscheinen (nicht in einer Abbildung gezeigt). Zudem kann auch eine mehrfache Zwillingsbildung vorkommen, indem eine bereits rotierte Domäne wiederum einen neuen Zwilling bevorzugt.

Probe 1 zeigt keinerlei Verzwilligungen und ist nahe dem Limit einer kohärenten, dreidimensionalen strukturellen Ordnung. Alle Reflexe des Diffraktogramms konnten indiziert werden und passen zu weiteren veröffentlichten Daten von Pulvermessungen an $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ [111]. Mit diesen Voraussetzungen konnte eine einphasige Simulation und strukturelle Verfeinerung durchgeführt werden. Die erlangten Gitterparameter und Atompositionen bei Raumtemperatur sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Die Verfeinerung zeigt eine gute Übereinstimmung mit den aufgenommenen Daten, Abbildung 6.4. Die

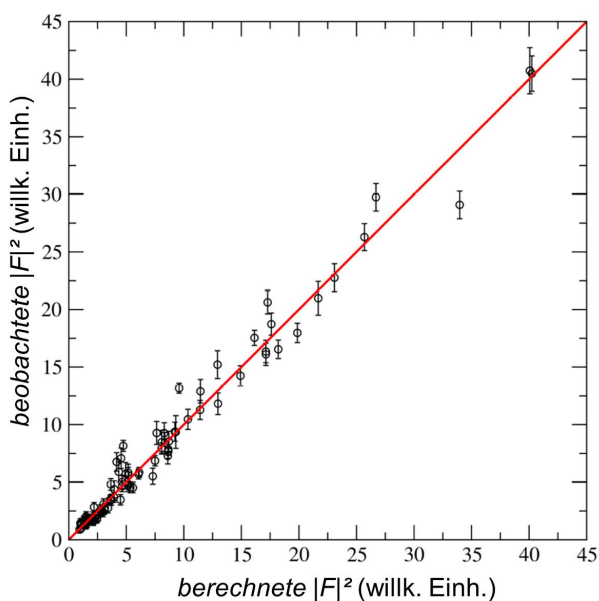


Abbildung 6.4: Beobachtete und berechnete $|F^2|$ Werte mit roter Orientierungslinie $[90, SM]$.

Güte der Verfeinerung wird über die sogenannten R-Werte beschrieben. Sie lauten $R(F^2) = 9,83\%$, $wR(F^2) = 16,6\%$, $R(F) = 5,82\%$ und $\chi^2 = 3,82$. Ein Test, die vorhandenen Daten mit einer Ir/Li Mischbesetzung besser beschreiben zu können, ergab keine Verbesserung der Simulation, was für eine gute strukturelle Ordnung dieser Probe spricht.

Tabelle 6.2: α -Li₂IrO₃ Strukturparameter bei Raumtemperatur. Lithiumeinträge wurden nicht verfeinert und die Literaturwerte benutzt [111]. Die Standardfehler der Verfeinerung sind in Klammern angegeben. A.D.P. steht für den Temperaturfaktor (atomic displacement factor) [90, SM].

Zellparameter
Raumgruppe: $C2/m$
 $Z = 4$
 a, b, c (Å) 5.1749(2) 8.9359(2) 5.1194(2)
 α, β, γ (°) 90 109.827(5) 90
Volumen: 222.70(2) Å³

Atompositionen

Atom	x	y	z	U_{iso} (Å ²)
Ir	0	0.3331(4)	0	-
Li1	0	0	0	0.00633
Li2	0	0.809	0.5	0.00633
Li3	0	0.5	0.5	0.00633
O1	0.25(1)	0.321(5)	0.765(8)	0.03(1)
O2	0.27(2)	0	0.76(1)	0.03(1)

Ir anisotrope A.D.P.'s (Å²)
 U_{11} 0.019(7)
 U_{22} 0.007(2)
 U_{33} 0.028(3)
 U_{12} -
 U_{13} 0.011(3)
 U_{23} -

Datenaufnahme
gemessene Reflexionen: 2415
unabhängige Reflexionen: 83
Datenreduktion R_{int} : 5,76%
(Kriterium für beobachtete Reflexionen: $I > 2.0\sigma(I)$)
beobachtete Reflexionen: 83
verfeinerte Parameter: 12

Einkristalldiffraktometrie $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$: Strukturelle Analysen am $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ Einkristall konnten mit einem SuperNova Röntgendiffraktometer mit Mo-Quelle durchgeführt werden [74]. Zum damaligen Zeitpunkt existierte die Methode des Gasphasentransports separierter Edukte noch nicht und ein $17\ \mu\text{m}$ großer Einkristall, extrahiert aus einer Pulverprobe, diente den Messungen, siehe Abschnitt 5.1. Diffraktogramme bei Raumtemperatur der $(hk0)$ und $(h1l)$ Ebenen sind in Abbildung 6.5 zu sehen. Die Bragg-Reflexe sind sehr scharf und deuten auf eine gute strukturelle Ordnung hin. Die Ergebnisse einer vollständigen Verfeinerung und Strukturanalyse sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Hier wurde ein weiterer Kristall der Pulverprobe bei 100 K vermessen. Die Gütefaktoren lauten $R(F^2) = 4,50\%$, $wR(F^2) = 5,24\%$, $R(F) = 2,42\%$ und $\chi^2 = 0,318$. Probleme mit Zwillingsbildung oder anderen strukturellen Fehlern sind in $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ nicht zu finden. Dies kann mit dem dreidimensionalen Aufbau im Vergleich zur Schichtstruktur von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ erklärt werden, da die schwache Bindung entlang der c -Achse nicht existiert.

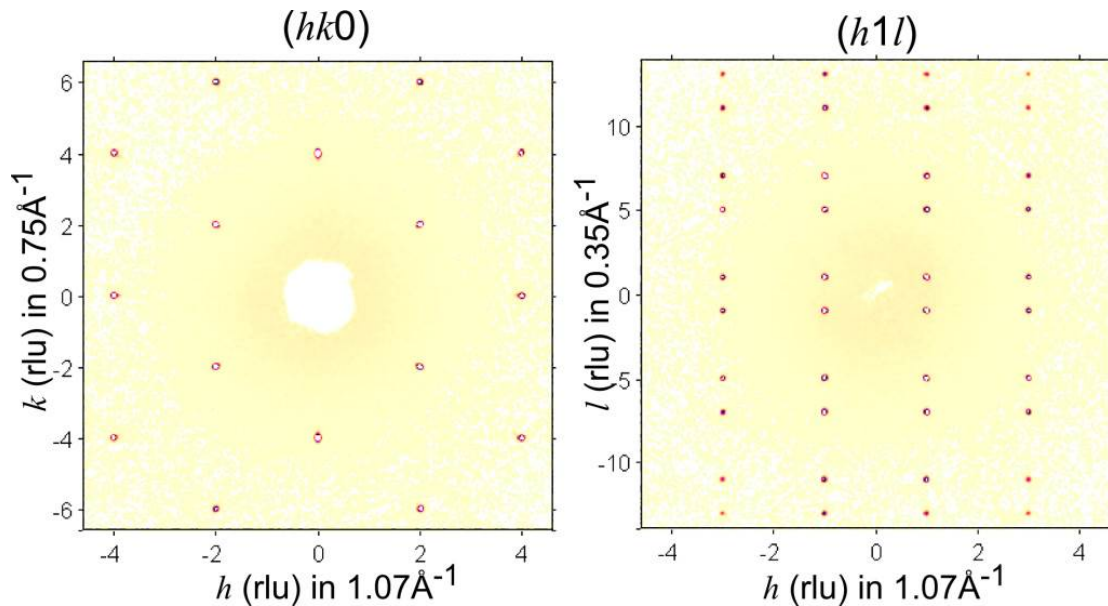


Abbildung 6.5: Röntgendiffraktogramm bei 300 K der $(hk0)$ und $(h1l)$ Ebenen eines $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ Einkristalls [74].

Tabelle 6.3: Strukturparameter β -Li₂IrO₃ bei 100 K [74].

Zellparameter
Raumgruppe: *Fddd* (Nr. 70, Ursprungswahl 2)
Z = 16
 a, b, c (Å) 5,8903(2) 8,4261(3) 17,7924(7)
 α, β, γ (°) 90 90 90
Volumen: 883,08(6) Å³

Atompositionen und isotrope A.D.P.'s

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$
Ir	0,125	0,125	0,70845(7)	0,0025(3)
Li1	0,125	0,125	0,04167	0,00633
Li2	0,125	0,125	0,875	0,00633
O1	0,855(7)	0,125	0,125	0,002(5)
O2	0,621(8)	0,3669(19)	0,0384(7)	0,002(3)

Datenaufnahme
gemessene Reflexionen: 3770
Datenreduktion R_{int} : 6,99%
(Kriterium für beobachtete Reflexionen: $I > 2.0\sigma(I)$)
beobachtete unabhängige Reflexionen: 298
verfeinerte Parameter: 9

6.2 Magnetisierung

Zu richtungsabhängigen Messungen von Magnetisierung und magnetischer Suszeptibilität von α -Li₂IrO₃ und β -Li₂IrO₃ Einkristallen wurden die Kristalle in den jeweiligen Orientierungen auf einen Quarzglasprobenhalter geklebt, welcher speziell für das MPMS-3 konzipiert ist und nahezu keinen magnetischen Untergrund aufweist. Als Tieftemperaturkleber dient GE-Varnish. Verdünnt und in sehr geringer Menge garantiert dieser eine sichere Haftung des Kristalls am Probenhalter. Der Beitrag zum Untergrund ist auch hier nicht messbar. Maximal kann in diesem MPMS-3 ein äußeres Feld von 7 T angelegt werden. Alle gezeigten Messungen unterhalb dieser 7 T wurden an einem einzigen Kristall der jeweiligen Verbindung durchgeführt. Abbildung 6.6 zeigt den verwendeten α -Li₂IrO₃ Kristall (identischer Kristall aus Abbildung 5.15).

Das äußere Magnetfeld wird in dieser Konstellation parallel zu \mathbf{c}^* angelegt. Zwischen 7 T-14 T musste mittels VSM-Option im PPMS gemessen werden (“Vibrating Sample Magnetometer”), wobei die Auflösung ungefähr um zwei Größenordnungen gegenüber dem SQUID-Magnetometer verschlechtert ist. Somit mussten für diese Messungen mehrere Kristalle orientiert auf den Probenhalter geklebt werden, was den Fehler einer leichten Missorientierung erhöhte und auch die Absolutwerte leicht verschob.

Aus diesem Grund wurden die Kurven oberhalb 7 T an denen des SQUID-Magnetometers angepasst. Die Bestimmung des magnetischen Untergrunds ist bei solch sensitiven Messungen enorm wichtig. Vor allem, wenn die gemessenen Proben ein geringes magnetisches Moment aufweisen und zudem sehr klein sind. Realistisch betrachtet liegt der praktisch messbare Bereich des SQUID-Magnetometers bei ungefähr $1 \cdot 10^{-6}$ emu (“electromagnetic unit”). Die absoluten Werte der Rohsignale der hier gezeigten Messungen liegen für die “harten” magnetischen Achsen im Bereich von $1 \cdot 10^{-5}$ emu bei 7 T im gesamten Temperaturbereich für $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ und somit nahe der Messauflösung. Dies liegt unter anderem an der Masse der verwendeten Kristalle, welche bei $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ 0,1 mg und bei $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ 0,6 mg betrug. Die verwendeten Kristalle sind alle mittels Gasphasentransport separierter Edukte gezüchtet. Zwar existieren für $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ größere und schwerere Kristalle, jedoch wurde darauf geachtet, einen nahezu unverzwilligten Kristall zu benutzen. Dies ist für kleinere Kristalle wahrscheinlicher, was durch Einkristalldiffraktometrie überprüft wurde.

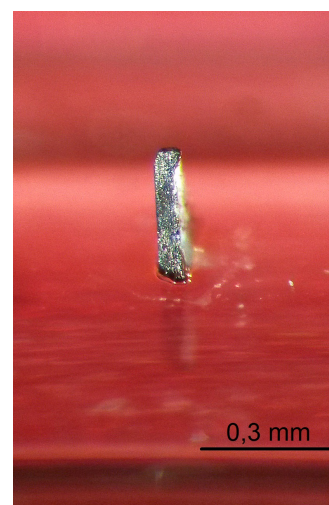


Abbildung 6.6: Aufgeklebter Kristall.

Die Berechnung der magnetischen Suszeptibilität erfolgte nach Gleichung 6.2.

$$\chi_{mol} = \frac{M}{H} \cdot \frac{M_{mol}}{m} \cdot 4\pi \cdot 10^{-6} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right] \quad (6.2)$$

Hierbei ist M die Magnetisierung in emu, H die magnetische Feldstärke in Oersted, M_{mol} die molare Masse und m die Masse der Probe. Im paramagnetischen Hochtemperaturbereich wird der Kurvenverlauf idealerweise durch das Curie-Weiss-Gesetz beschrieben und eine Parameteranpassung durchgeführt (Curie-Weiss-Fit), Gleichung 6.3. Hier werden temperatur unabhängige magnetische Verunreinigungen der Probe, van Vleck-Paramagnetismus angeregter Atome oder ein magnetischer Untergrund des Messaufbaus

in dem Term χ_0 berücksichtigt. Des Weiteren können mittels Curie-Weiss-Fit die Curiekonstante C und die Curie-Weiss-Temperatur Θ_W erlangt werden. Das effektive magnetische Moment μ_{eff} wird mit Gleichung 6.4 berechnet. Alle durchgeführten Rechenoperationen sind im SI-Einheitensystem getätigt.

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta_W} \quad (6.3)$$

$$\mu_{\text{eff}} = 797,8 \sqrt{\chi_{\text{mol}}^{\text{SI}} T} \approx 797,8 \sqrt{C^{\text{SI}}} \mu_B \quad [23] \quad (6.4)$$

$\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$: Der verwendete $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ Kristall weist eine C^\pm Verzwilligung auf, was mittels Einkristalldiffraktometrie bestimmt wurde. Dies verbietet die Detektion einer möglichen Anisotropie in der ab -Ebene. Die Anisotropiemessung dieser Ebene gegenüber der \mathbf{c}^* -Richtung wird hierdurch nicht beeinflusst. Hingegen ist die in [90] gezeigte Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität nicht maximal, da eine geringe Volumenfraktion des Kristalls keine gemeinsame \mathbf{c}^* -Achse mit den anderen Zwillingsdomänen aufweist. Messungen am Pulver zeigen eine Ordnungstemperatur von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ bei $T_N = 15$ K, $\mu_{\text{eff}} = 1,83(5) \mu_B$ und $\Theta_W = -33(3)$ K [75].

Nun konnte durch die erlangten Einkristalle auch das magnetische Verhalten von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ richtungsabhängig untersucht und mit den bekannten Pulverdaten verglichen werden, siehe Abbildung 6.7. Den Messungen ist als Vergleich eine Messung am Pulver aus Referenz [84] beigelegt, da diese Probe über eine verbesserte strukturelle Ordnung verfügte im Vergleich zu Referenz [75]. Hierin sind auch die leicht veränderten Werte für die gezeigten Fit-Parameter begründet. In den Messungen am Einkristall kann die Ordnungstemperatur von $T_N = 15$ K bestätigt werden, welche bis 7 T feld- und richtungsunabhängig ist. Deutlich zu erkennen ist eine magnetische Anisotropie. Die ab -Ebene kann als magnetisch leicht im Vergleich zur magnetisch harten \mathbf{c}^* -Achse ausgemacht werden.

Die Magnetisierungskurve verläuft für beide Richtungen linear bis 14 T, Nebenbild von Abbildung 6.7 a). Die Resultate der Curie-Weiss-Fits der inversen Suszeptibilität sind in Tabelle 6.4 gezeigt. Der Bereich der Anpassung liegt zwischen 250 K–400 K. Der zu erwartende Wert von $\mu_{\text{eff}} = 1,73 \mu_B$ für Spin 1/2 Systeme ist für \mathbf{c}^* mit $\mu_{\text{eff},\mathbf{c}^*} = 1,21 \mu_B$ etwas verringert. Hingegen ist für die ab -Ebene das effektive Moment mit $\mu_{\text{eff},ab} = 1,94 \mu_B$ größer diesem Wert.

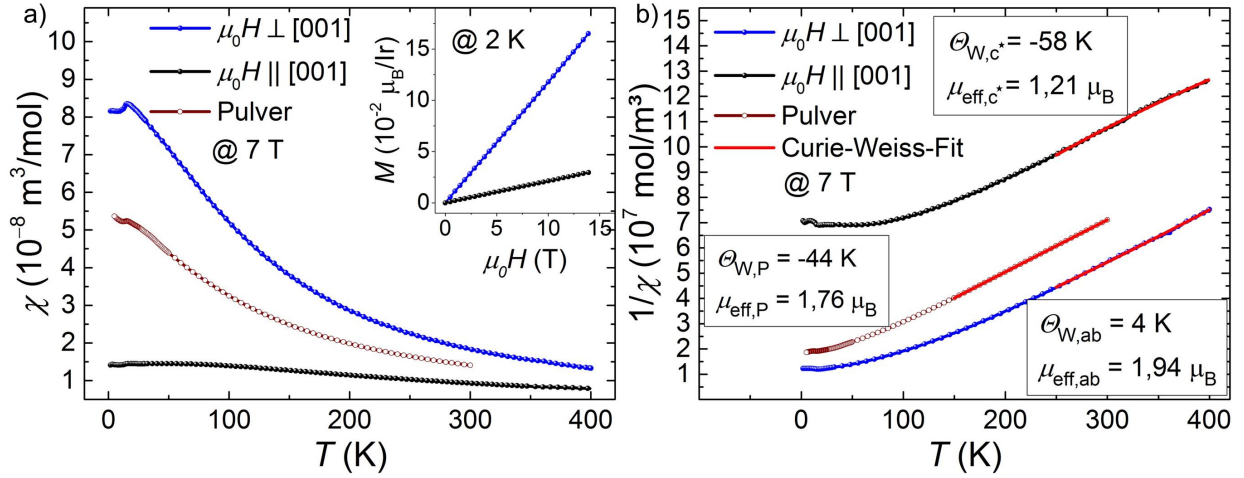


Abbildung 6.7: α - Li_2IrO_3 : a), richtungsabhängige Messungen von magnetischer Suszeptibilität, Magnetisierung und b), inverser Suszeptibilität mit Curie-Weiss-Fit. Pulverdaten sind aus Referenz [84] übernommen.

Es ist anzumerken, dass die Fit-Parameter für die c^* -Richtung sehr stark von dem gewählten Fit-Bereich abhängen. Beispielsweise ist für einen gewählten Bereich zwischen 200 K–400 K $\Theta_{W,c^*} = -168$ K und $\mu_{\text{eff},c^*} = 1,56 \mu_B$. Für 150 K–400 K ist $\Theta_{W,c^*} = -280$ K und $\mu_{\text{eff},c^*} = 1,92 \mu_B$. Dies liegt unter anderem an dem schwachen Signal entlang der harten magnetischen Richtung, da dies zu Fluktuationen im Hochtemperaturbereich nahe der Auflösungsgrenze des MPMS-3 führt. Zudem kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass noch höhere Messtemperaturen nötig sind, um den linearen Bereich zu erreichen. Dies kann sich zusätzlich in einem gekrümmten Kurvenverlauf der inversen Suszeptibilität zeigen. Messungen höher als 400 K sind mit dem verwendeten Gerät allerdings nicht möglich. Ein Versuch mit einem Heizeinsatz für ein anderes MPMS bis 700 K die magnetische Suszeptibilität zu messen, scheiterte an dem hohen magnetischen Untergrund des Aufbaus. Für die ab -Ebene sind die Schwankungen der Parameter in Abhängigkeit des Fit-Bereichs

Tabelle 6.4: α - Li_2IrO_3 : Curie-Weiss-Fit-Parameter für unterschiedliche Feldrichtungen. Die Anpassung erfolgte zwischen 250 K–400 K.

Richtung	Θ_W [K]	μ_{eff} [μ_B]	χ_0 [m^3/mol]
$\mu_0 H \parallel c^*$	-58	1,21	$2,88 \cdot 10^{-9}$
$\mu_0 H \perp c^*$	4	1,94	$-1,68 \cdot 10^{-9}$

nicht sehr groß. Eine Einschätzung der zu erwarteten Weiss-Temperaturen aus Referenz [65] ($\Theta_b \geq \Theta_b > 0$, $\Theta_{c^*} < 0$) ist jedoch im Einklang mit den experimentell bestimmten Werten aus Tabelle 6.4.

Die Anisotropie ist bei 1,8 K mit $\chi_{ab}/\chi_c \approx 5,8$ im Vergleich zu $\chi_c/\chi_{ab} \approx 2,3$ von Na_2IrO_3 mehr als verdoppelt [3]. Interessanterweise ist bei $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ c^* die harte Achse, wohingegen bei Na_2IrO_3 dies die Achse leichter Magnetisierung ist. Bei 400 K beträgt das Verhältnis noch $\chi_{ab}/\chi_c \approx 1,7$ (für Na_2IrO_3 $\chi_c/\chi_{ab} \approx 1,5$). Messungen an weiteren Kristallen zeigten abhängig vom Grad der Verzwilligung ein reduziertes Anisotropieverhalten.

$\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$: Auch für $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ konnten richtungsabhängige Messungen von Magnetisierung und magnetischer Suszeptibilität durchgeführt werden, Abbildung 6.8. Im Einklang mit Pulvermessungen aus Referenz [93] ordnet $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ bei $T_N = 38$ K magnetisch. In der isothermen Magnetisierung bei 2 K sieht man entlang \mathbf{b} einen Knick bei $\approx 2,8$ T. Im weiteren Verlauf steigt die Magnetisierung mit zunehmendem angelegten Feld und eine Sättigung ist noch nicht zu erkennen. Entlang \mathbf{a} und \mathbf{c} ist der Verlauf im ganzen Messbereich linear, Nebenbild von Abbildung 6.8 a). Die inversen Suszeptibilitäten der verschiedenen Richtungen folgen bei hohen Temperaturen im Vergleich zu $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ eher dem linearen paramagnetischen Verlauf, was sich in leicht reduzierten χ_0 -Werten widerspiegelt, Abbildung 6.8 b).

Tabelle 6.5 listet die Curie-Weiss-Fit-Parameter. Die Parameter sind robust gegenüber kleineren Variationen des Fit-Bereichs, aber leicht verschieden zu Referenz [95]. Für ein angelegtes Feld entlang \mathbf{a} und \mathbf{b} sind die effektiven Momente nahe $\mu_{\text{eff}} = 1,73 \mu_B$ für Spin 1/2 Systeme. Für ein Feld in \mathbf{c} ist der Wert mit $\mu_{\text{eff},c} = 1,99 \mu_B$ etwas erhöht.

Der errechnete Wert χ_0 enthält bei $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ zwei temperaturunabhängige Beiträge. Zum einen den des negativen Kern-Diamagnetismus mit $\chi_{\text{Kern}} \approx -8,41 \cdot 10^{-10} [\text{m}^3/\text{mol}]$ [112]. Zum anderen trägt ein positiver van Vleck-Paramagnetismus bei, welcher sich für $\mu_0 H || \mathbf{a}, \mathbf{b}$ zu $\chi_{\text{VV}} \approx 1,1 \cdot 10^{-9}$ berechnen lässt und größer als $|\chi_{\text{Kern}}|$ ist. Für $\mu_0 H || \mathbf{c}$ müsste ein weiterer negativer Beitrag existieren, um auf das erlangte Ergebnis zu kommen. Hier ist die Robustheit des Fit-Parameters nicht ganz gegeben, da die Änderung des Fit-Bereichs auf 350 K-400 K χ_0 zu einem positiven Wert verändern würde. Wie auch bei $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ wären Messungen > 400 K hilfreich, welche allerdings wegen der geringen Probengröße nicht möglich waren.

Es war möglich, die Magnetisierung am β -Li₂IrO₃ Pulver im Hochfeld-Magnetlabor Dresden (HLD) bis 55 T zu messen, Abbildung 6.8 c). Hierzu wurde eine Pulverprobe einem gepulsten Magnetfeld ausgesetzt, welches eine Dauer von 20 ns hatte. Eine genauere Beschreibung der Messung ist in Referenz [113] zu finden.

Auch hier sieht man den Knick bei $\approx 2,8$ T, welcher durch den Anteil der **b**-Achse im Pulver verursacht wird. Bei weiterer Betrachtung der Kurve ist approximiert ein lineares Verhalten zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass auch die einzelnen Komponenten linear in $\mu_0 H$ bis 55 T sind und keine Sättigung der Magnetisierung einsetzt oder eine weitere feldinduzierte Transformation auftritt.

Im Gegensatz zu α -Li₂IrO₃ konnten Anisotropieeffekte entlang der drei gemessenen kristallographischen Richtungen detektiert werden, Abbildung 6.8. Deutlich zeigt sich die **b**-Achse als magnetisch leicht. Die magnetische Suszeptibilität von **a** und **c**-Achse ist demgegenüber erheblich reduziert. Dies ist allerdings nur für Temperaturen $\lesssim 100$ K korrekt, da sich dort χ_b und χ_c kreuzen und für höhere Temperaturen die **c**-Achse die magnetisch leichtere Richtung ist.

Eine mögliche Erklärung zur leichten Polarisierung der **b**-Achse liegt in der spiralen Form des magnetischen Grundzustandes, wie er in Kapitel 6.4.2 und Abbildung 6.27 beschrieben wird. Da die Rotation der Momente in der *ac*-Ebene erfolgt, ist es schwieriger die Momente innerhalb dieser Ebene zu Polarisieren. Dies gilt nicht für die **b**-Achse. Die Momente können hier aus der *ac*-Ebene durch ein äußeres Feld gedreht werden und die Suszeptibilität ist erhöht.

Im Falle von β -Li₂IrO₃ ist die Stärke der magnetischen Anisotropie richtungs-, feld- und temperaturabhängig. Abbildung 6.9 a) zeigt die feldabhängige Anisotropie. Hier werden die

Tabelle 6.5: β -Li₂IrO₃: Curie-Weiss-Fit Parameter für unterschiedliche Feldrichtungen. Die Anpassung erfolgte zwischen 250 K–400 K.

Richtung	Θ_W [K]	μ_{eff} [μ_B]	χ_0 [m^3/mol]
$\mu_0 H \parallel \mathbf{a}$	-60,4	1,77	$2,75 \cdot 10^{-10}$
$\mu_0 H \parallel \mathbf{b}$	23,6	1,75	$2,15 \cdot 10^{-10}$
$\mu_0 H \parallel \mathbf{c}$	12,5	1,99	$-1,2 \cdot 10^{-9}$

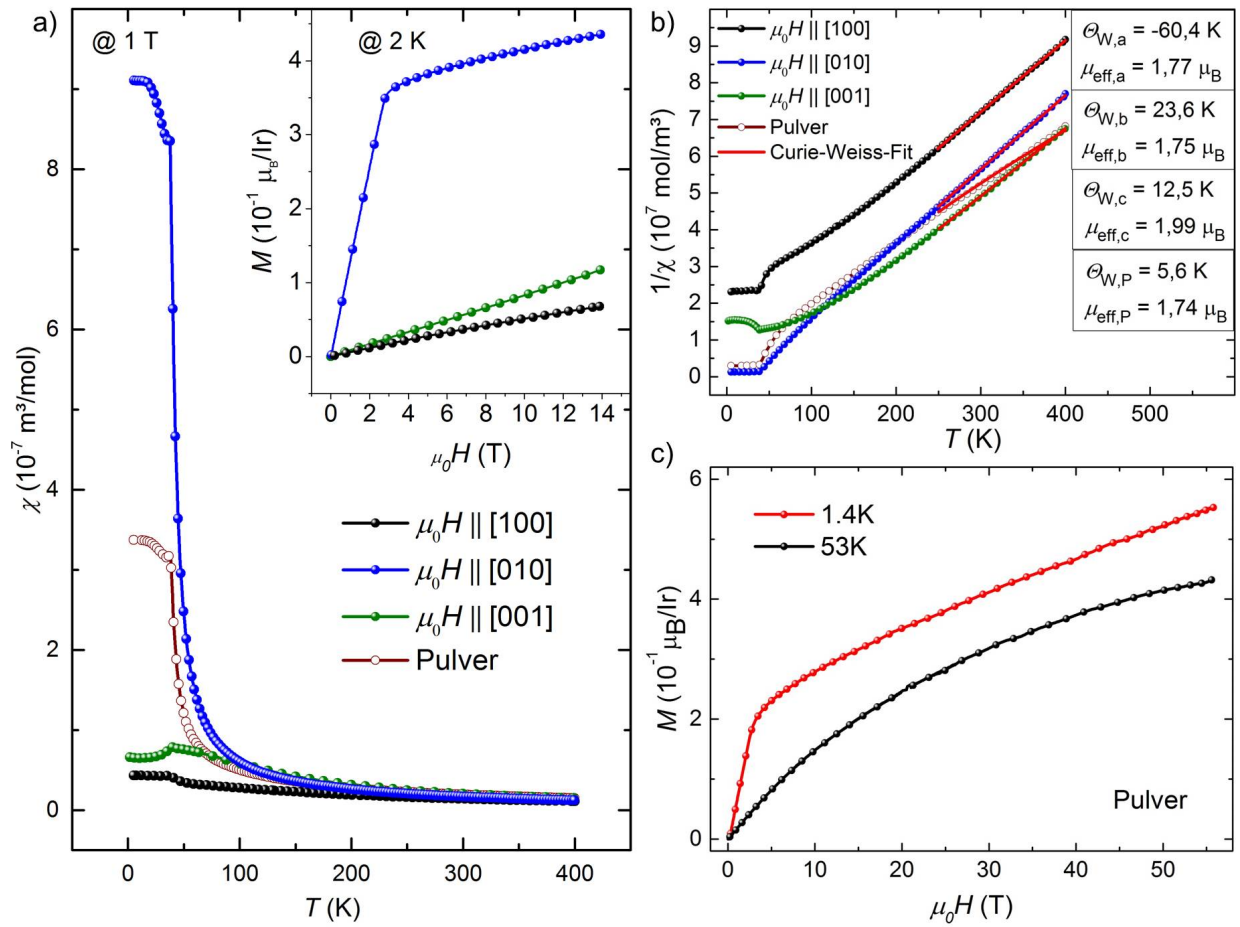


Abbildung 6.8: $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$: a), magnetische Suszeptibilität unterschiedlicher Orientierungen mit Magnetisierungskurve im Nebenbild [108]. b), inverse magnetische Suszeptibilität mit Curie-Weiss-Fit. c), Hochfeldmagnetisierung am Pulver, durchgeführt von Manuel Fix.

Magnetisierungskurven der einzelnen Richtungen im Verhältnis betrachtet. Bei $2,8 \text{ T}$ sinkt das Verhältnis bei Werten in denen die \mathbf{b} -Achse involviert ist, auf Grund der Steigungsänderung von M_b . Hingegen ist M_c/M_a linear mit einer leicht positiven Steigung. Die Verhältnisse betragen $M_b : M_c : M_a = 15,2 : 22,6 : 1,7$ im Maximum. Im Vergleich zu $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ oder Na_2IrO_3 sind die Anisotropieverhältnisse stark erhöht. Diese Verhältnisse ändern sich mit steigender Temperatur, Abbildung 6.9 b). Selbst bei 400 K ist noch ein anisotropes Verhalten sichtbar. Im Nebenbild von Abbildung 6.9 b) zeigt die gestrichelte, horizontale Linie bei $\chi_i/\chi_j = 1$ an, wann die \mathbf{c} -Achse die magnetische leichte Richtung wird. Man erkennt eine leichte Diskrepanz der Verhältnisse von M_i/M_j und χ_i/χ_j , da bei 2 K und 1 T in beiden Abbildungen die identischen Werte abzulesen seien sollten. Dies hat seinen Ursprung in einer erneuten Präparation der Probe und einer geringen Fehlorientierung in der $\chi(T)$ Messung, da dort die Werte leicht reduziert sind. Bei hohen Temperaturen wird

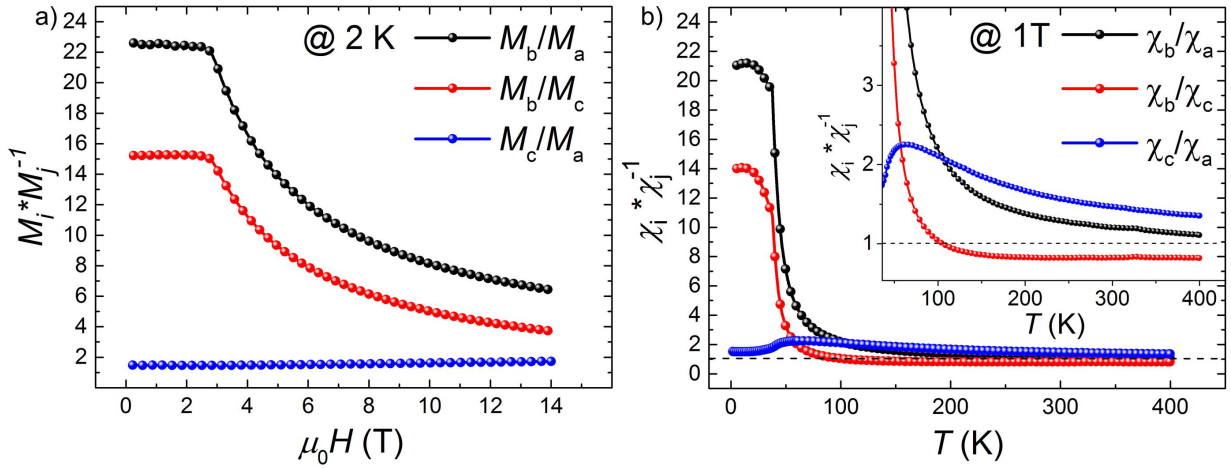


Abbildung 6.9: β - Li_2IrO_3 : a), isotherme Anisotropie als Funktion des angelegten äußeren Magnetfeldes. b), Temperaturverlauf der Anisotropie mit Vergrößerung im Nebenbild. Im Falle von $\chi_b/\chi_c = 1$ wird die Anisotropie bei ≈ 100 K invertiert. Die gestrichelte Linie für $\chi_i/\chi_j = 1$ dient der Orientierung.

die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität vornehmlich durch die unterschiedlichen Curie-Weiss Temperaturen bestimmt, wie es auch bei den planaren Honigwaben-Iridaten der Fall ist [45].

Bei β - Li_2IrO_3 lässt sich im Gegensatz zu α - Li_2IrO_3 eine Feldabhängigkeit der Ordnungstemperatur T_N ausmachen, welche für die jeweiligen Richtungen unterschiedlich stark ist, Abbildung 6.10. Ist das Feld parallel zur \mathbf{a} -Achse angelegt, schiebt der Übergang von 38 K bis ≈ 35 K bei Erhöhung der Feldstärke von 1 T auf 14 T. Die Schärfe des Übergangs wird mit wachsendem Feld zunehmend breiter.

Für die \mathbf{b} -Richtung haben bereits vergleichsweise kleine Felder Auswirkungen auf die Übergangstemperatur, Abbildung 6.10 b). So reichen schon 2 T, um eine Verschiebung von T_N auf ≈ 35 K zu bewirken. Zudem ist es immer schwieriger, einen festen Ordnungspunkt zu erkennen, da keine klare charakteristische Anomalie zur Festlegung der Übergangstemperatur auszumachen ist. Ab 2,5 T ist dies auch nicht mehr möglich, da der Übergang kontinuierlich in die Sättigung übergeht. Da sich in $M(H)$ bei 2,8 T die Steigung ändert, ist die hier verwendete Methode der Berechnung von $\chi(T)$ für größere Felder nicht mehr aussagekräftig. Die Berechnung von $\chi(T)$ mittels Division von Magnetisierung durch Magnetfeld ist in der Regel nur bei konstanter Steigung von M sinnvoll.

Die \mathbf{c} -Achse ist wiederum nicht sehr sensitiv auf ein äußeres Magnetfeld, Abbildung 6.10 c). Im Gegenteil, zu beiden anderen Richtungen ist der Verlauf von $\chi(T)$ bis 14 T nahezu unverändert. Es besteht immer noch eine klare Identifikation des Übergangs und die Verschiebung ist nicht sehr ausgeprägt.

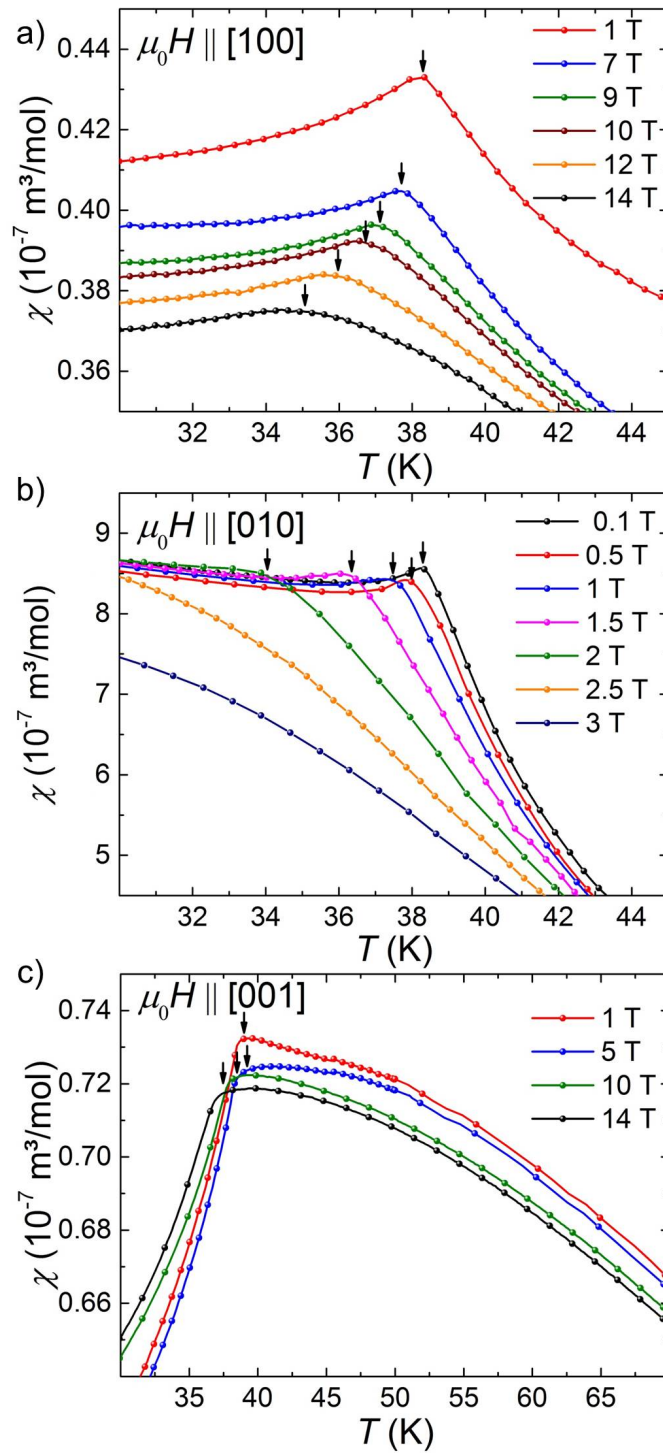


Abbildung 6.10: β - Li_2IrO_3 : Feldabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität unterschiedlicher Orientierungen [108].

Abbildung 6.11 zeigt die Magnetisierung von $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen entlang \mathbf{b} . Der Knick wird mit steigender Temperatur zunehmend abgerundeter, bis der Verlauf nahezu linear erscheint. Die Anomalie verschiebt außerdem zu kleineren Feldern. Dieser Effekt tritt schon bei Temperaturen deutlich unterhalb von 38 K auf.

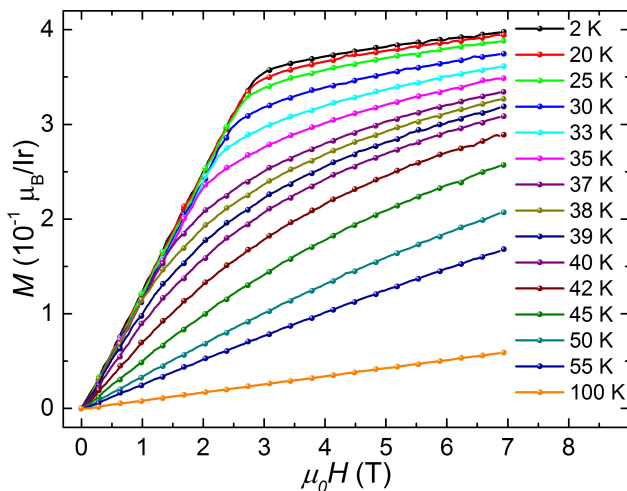


Abbildung 6.11: $M(H, T)$ $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ mit Feld parallel der \mathbf{b} -Achse.

Zur weiteren Untersuchung des magnetischen Verhaltens entlang der \mathbf{b} -Richtung, wurden $M(H, \phi)$ Kurven im geordneten Zustand in Abhängigkeit des Rotationswinkels aufgenommen, (Abbildung 6.12 a).

Motiviert wurde dies durch die Möglichkeit eines zusätzlichen feldinduzierten Phasenübergangs, welcher für den Knick in der $M(H)$ Kurve bei 2,8 T verantwortlich sein könnte.

Dies sollte sich in einer anomalen Winkelabhängigkeit widerspiegeln. Die Probe wurde hierzu mit \mathbf{b} parallel zum Feld orientiert (0° : $\mu_0 H \parallel \mathbf{b}$) und anschließend um die \mathbf{c} -Achse gedreht bis das Feld parallel \mathbf{a} war (90° : $\mu_0 H \parallel \mathbf{a}$). Hierzu wurde die Rotatoroption des MPMS-3 genutzt. Die Steigungsänderung der Magnetisierung schiebt mit wachsendem Winkel zu höheren Feldern. Hier ist zu erkennen, dass diese Abhängigkeit mit der Projektion des Feldes auf die \mathbf{b} -Achse verläuft, wobei diese 2,8 T entspricht. (Abbildung 6.12 b) zeigt die Winkelabhängigkeit der Magnetisierung farbcodiert. Aus den einzelnen Magnetisierungskurven lässt sich die magnetische Suszeptibilität über deren Ableitung bestimmen, Gleichung 6.5.

$$\chi_{mol} = \frac{\partial M}{\partial H} \cdot \frac{M_{mol}}{m} \cdot 4\pi \cdot 10^{-6} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right] \quad (6.5)$$

Über die Darstellung $\chi(H)$ ist die Bestimmung der Steigungsänderung eindeutiger, siehe (Abbildung 6.12 c). Eine stufenartige Änderung in der magnetischen Suszeptibilität ist typisch für einen Phasenübergang zweiter Ordnung. Hier wurden die Wendepunkte als kritisches Feld H_c interpretiert und im Nebenbild als Funktion des Winkels aufgetragen. Dieser Verlauf lässt sich mit einer einfachen Kosinusfunktion beschreiben, was wiederum die Projektion von 2,8 T auf die \mathbf{b} -Achse bedeutet.

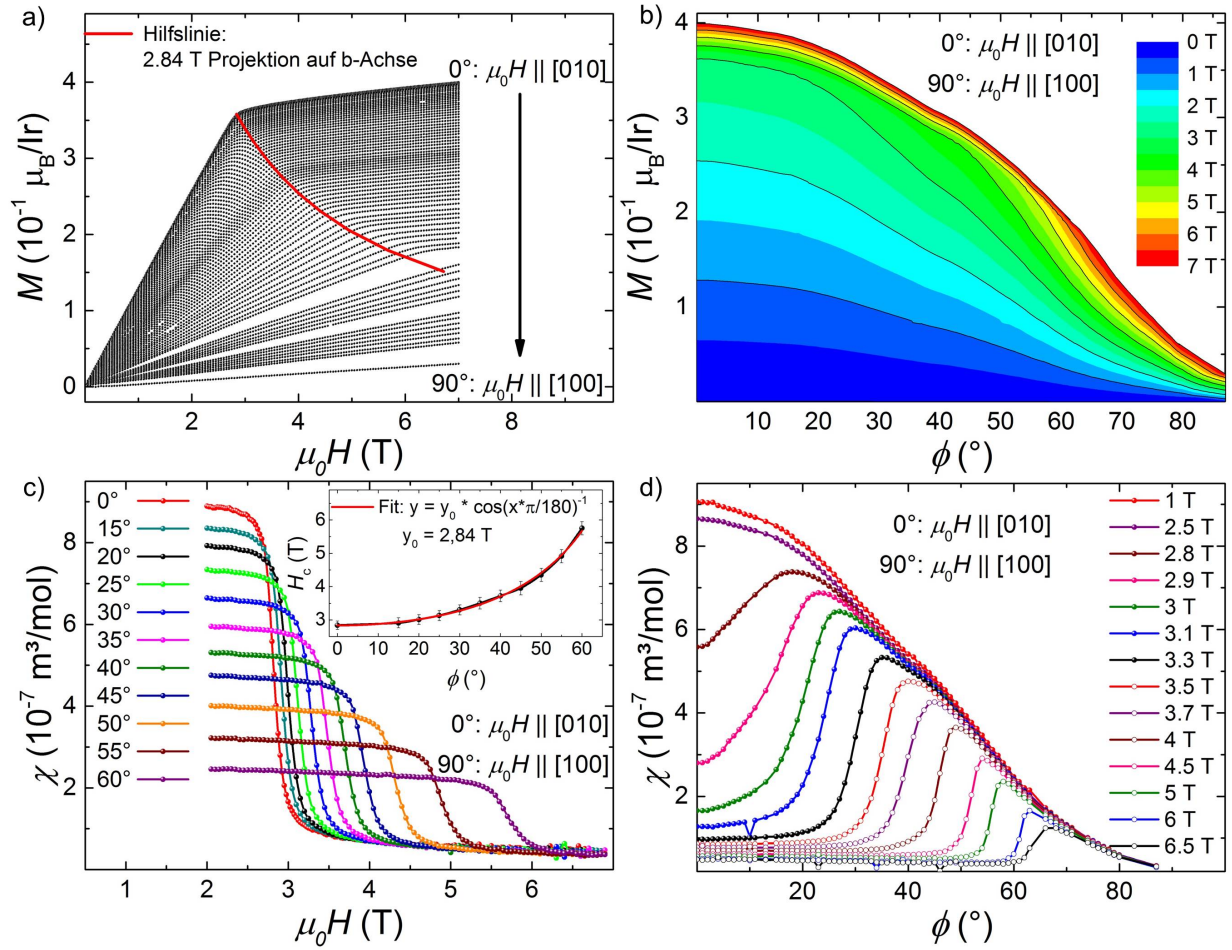


Abbildung 6.12: β - Li_2IrO_3 : Rotationsmessungen in der ab -Ebene [108]. a), der Knick der Magnetisierung schiebt zu höheren Winkel im Einklang mit einer 2,8 T Feldprojektion auf die b -Achse. b), Farbcodierung $M(\phi)$ zeigt die magnetische Anisotropie bei unterschiedlichen Feldern. c), Ableitung der Magnetisierung zeigt die Änderung der Steigung und Evolution des kritischen Feldes. d), Winkelabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität.

Die Fehlerangaben basieren auf der Ungenauigkeit der Bestimmung des Übergangs, welcher sich mit wachsendem Feld verbreitert. Die Winkelabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität zeigt, dass der feldinduzierten Phasenübergang rein durch die b -Komponente und deren Projektion verursacht wird, Abbildung 6.12 d).

Die Austauschmatrizen 6.6 beschreiben den einfachsten Fall richtungsabhängiger Wechselwirkung zwischen ausschließlich nächsten Nachbarn im $(J\text{-}K\text{-}\Gamma)$ -Modell [65].

$$\mathcal{J}_x = \begin{pmatrix} J + K & 0 & 0 \\ 0 & J & \Gamma \\ 0 & \Gamma & J \end{pmatrix} \quad \mathcal{J}_y = \begin{pmatrix} J & 0 & \Gamma \\ 0 & J + K & 0 \\ \Gamma & 0 & J \end{pmatrix} \quad \mathcal{J}_z = \begin{pmatrix} J & \Gamma & 0 \\ \Gamma & J & 0 \\ 0 & 0 & J + K \end{pmatrix} \quad (6.6)$$

Außerdem wird angenommen, dass die jeweiligen Austauschparameter richtungsunabhängig sind ($J_x = J_y = J_z$, $K_x = K_y = K_z$, $\Gamma_x = \Gamma_y = \Gamma_z$). Die Messungen der Magnetisierung erfolgten im kristallografischen Koordinatensystem (a, b, c), welches nicht mit dem Koordinatensystem der Austauschparameter (x, y, z) übereinstimmt. Zur weiteren Analyse werden nach Gleichung 6.7 die Koordinatensysteme ineinander überführt und normiert:

$$\mathbf{x} = \mathbf{a} + \mathbf{c}, \mathbf{y} = \mathbf{a} - \mathbf{c}, \mathbf{z} = \mathbf{b} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{a} = \frac{\mathbf{x} + \mathbf{y}}{2}, \mathbf{b} = \mathbf{z}, \mathbf{c} = \frac{\mathbf{x} - \mathbf{y}}{2}. \quad (6.7)$$

Die normierte Richtung des angelegten äußeren Feldes lautet nach der Koordinatentransformation wie folgt:

$$\mathbf{h}_a = (1, 1, 0) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \mathbf{h}_b = (0, 0, 1) \quad \mathbf{h}_c = (1, -1, 0) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (6.8)$$

Den Zusammenhang zwischen den Austauschmatrizen 6.6 und den richtungsabhängigen Weiss-Temperaturen liefert Gleichung 6.9 [65] und deren Lösungen 6.10.

$$\Theta_\alpha = \frac{1}{4} \cdot \sum_i \mathbf{h}_\alpha^* \mathcal{J}_i \mathbf{h}_\alpha \quad (6.9)$$

$$\Theta_a = \frac{1}{4}(3J + K + \Gamma) \quad \geq \quad \Theta_b = \frac{1}{4}(3J + K) \quad \geq \quad \Theta_c = \frac{1}{4}(3J + K - \Gamma) \quad (6.10)$$

Dieses Gleichungssystem lässt sich aufgrund der linearen Abhängigkeit nicht lösen, jedoch kann eine Rangordnung der Weiss-Temperaturen bestimmt werden. Es folgt $\Theta_a \geq \Theta_b \geq \Theta_c$ für $\Gamma \geq 0$, was nicht im Einklang mit den experimentell ermittelten Weiss-Temperaturen aus Tabelle 6.5 ist ($\Theta_b \geq \Theta_c \geq \Theta_a$).

Dies kann mehrere Gründe haben. Die Annahme, dass die einzelnen Austauschparameter in alle Richtungen isotrop sind wird durch Referenz [62, 94] unterstützt. Dies basiert jedoch auf einer Reihe weiterer Annahmen, deren Gültigkeit nicht zweifelsfrei feststehen. Des Weiteren kann der Einfluss von Wechselwirkungen über nächste Nachbarn hinaus von Relevanz sein, wie es in Referenz [62] in Betracht gezogen wird.

Der Einfluss eines externen, hydrostatischen Druckes auf magnetische Suszeptibilität und Magnetisierung von β -Li₂IrO₃ wurde von M. Majumder et al. genauer untersucht [114]. Hierzu wurde eine β -Li₂IrO₃ Pulverprobe in einer CuBe Druckzelle gemessen, welche in einem SQUID Magnetometer platziert wurde. Bei Umgebungsdruck zeigt die Kurve den schon bekannten Verlauf der Suszeptibilität mit einem starken Anstieg unterhalb 50 K

und dem folgenden Knick der Ordnungstemperatur bei 38 K, siehe Abbildung 6.13 a). Bei Anlegen eines externen Druckes steigt die Suszeptibilität zunächst an und T_N wächst mit einer Rate von $\frac{dT_N}{dp} \approx 0,9 \frac{\text{K}}{\text{GPa}}$ [114]. Auch die Magnetisierung reagiert unterhalb 1,1 GPa mit einer wachsenden Steigung und der Verschiebung des Knickes zu niedrigeren Feldern. Doch diese Effekte in Magnetisierung und Suszeptibilität schwinden mit höheren Drücken und beide Werte sinken bei 1,9 GPa bis zur Messgrenze des Versuchsaufbaus. Die geordnete Phase von $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ ist ab 1,4 GPa nicht mehr stabil. In Kombination dieser Messungen mit Ergebnissen der thermischen Ausdehnung, Magnetostriktion, μSR und Röntgenuntersuchungen am Einkristall unter Druck an $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ finden M. Mayumder et al. Hinweise einer druckinduzierten Spinflüssigkeit [114].

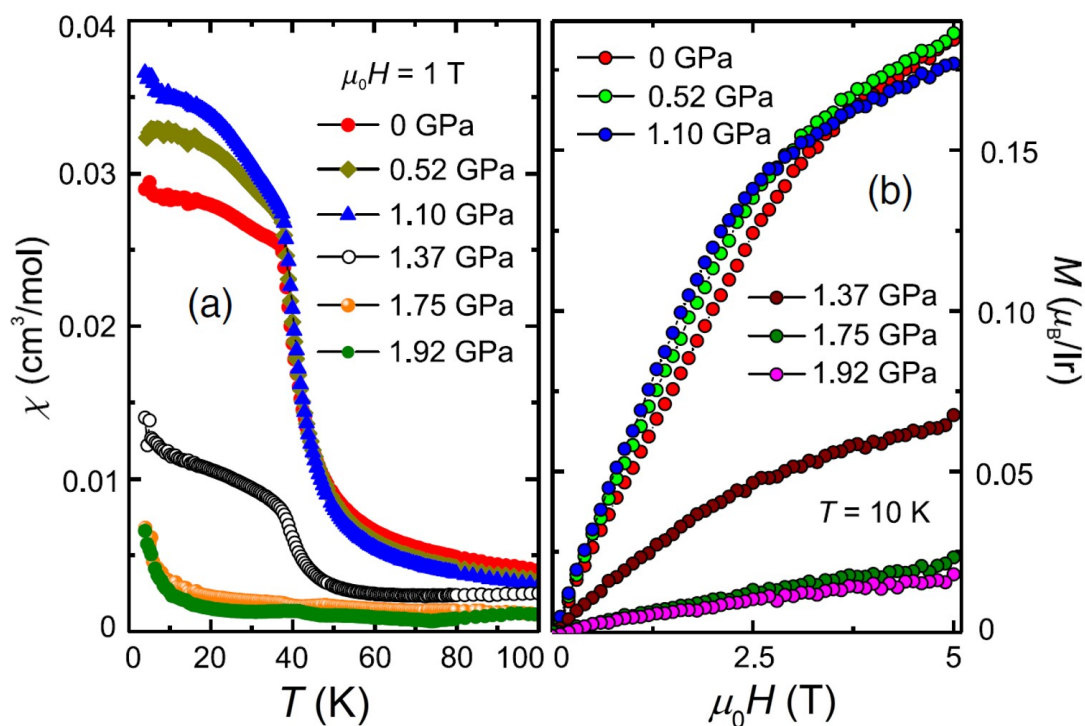


Abbildung 6.13: $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$: a) magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur in Abhängigkeit eines externen, hydrostatischen Druckes. b) Magnetisierung bei 10 K und unterschiedlichen Drücken [114].

Neben den bereits gezeigten Messungen der longitudinalen Magnetisierung, ist es gelungen die transversale Komponente der isothermen Magnetisierung an mehreren $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ Kristallen zu messen, Abbildung 6.14. Hierzu wird die Magnetisierung in der Ebene orthogonal zum angelegtem Feld in einem SQUID-Magnetometer detektiert, wie es in Abschnitt 3.5.3

beschrieben ist. Aufgrund der Spulengeometrie kann nicht entlang einer definierten Achse gemessen, sondern es muss über die Mantelfläche eines Zylinders gemittelt werden.

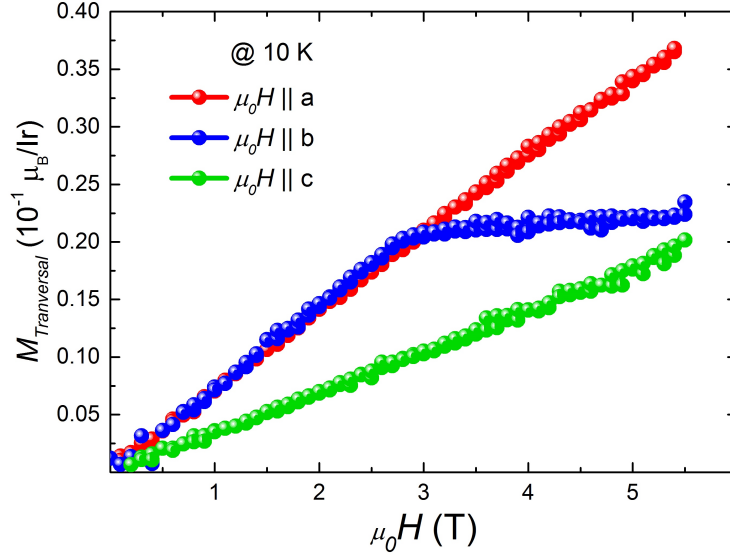


Abbildung 6.14: $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$: Transversale, isotherme Magnetisierung bei 10 K unterschiedlicher Orientierungen. Ist das Feld entlang \mathbf{b} angelegt, zeigt sich eine Steigungsänderung, wie sie schon in der longitudinalen Komponente der Magnetisierung zu sehen war, siehe Nebenbild in Abbildung 6.8. Bei angelegtem Feld parallel \mathbf{a} und \mathbf{c} ist die transversale Magnetisierung bis 5,5 T linear. Die Magnetisierung wird über die zum Feld orthogonale Ebene gemittelt. Die Farbkodierung von Abbildung 6.14 und der Magnetisierungsmatrix 6.11 ist aufeinander abgestimmt, um die zugehörigen Matrixeinträge der Messung leichter zuordnen zu können.

In der Magnetisierungsmatrix 6.11 sind die jeweils überlagert gemessenen Komponenten farblich markiert:

$$\chi_{ij} = \frac{\partial M_i}{\partial H_j} = \begin{pmatrix} \frac{\partial M_a}{\partial H_a} & \frac{\partial M_a}{\partial H_b} & \frac{\partial M_a}{\partial H_c} \\ \frac{\partial M_b}{\partial H_a} & \frac{\partial M_b}{\partial H_b} & \frac{\partial M_b}{\partial H_c} \\ \frac{\partial M_c}{\partial H_a} & \frac{\partial M_c}{\partial H_b} & \frac{\partial M_c}{\partial H_c} \end{pmatrix} \quad (6.11)$$

Wird beispielsweise die Magnetisierung in der ab -Ebene gemessen (grüne Einträge), ist das Feld entlang \mathbf{c} angelegt. Existiert solch eine transversale Magnetisierung, haben anisotrope Austauschparameter einen großen Einfluss auf die intrinsischen, magnetischen Wechselwirkungen.

6.3 Spezifische Wärmekapazität

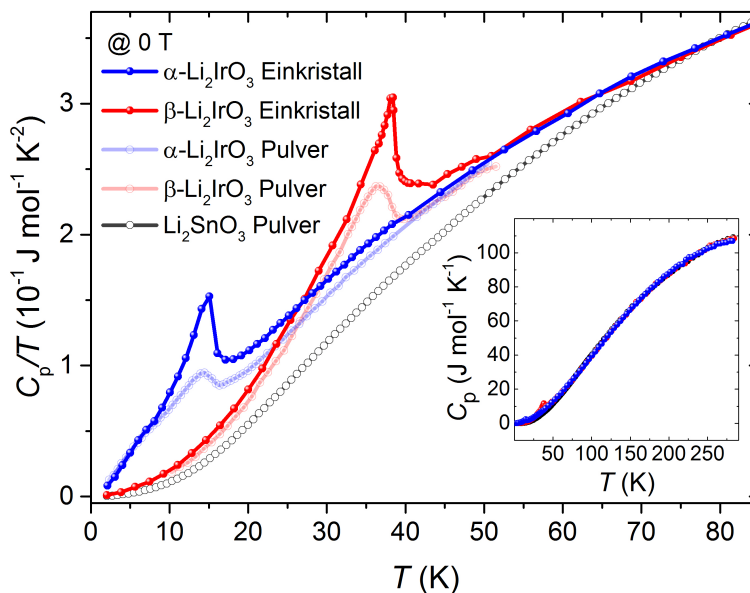


Abbildung 6.15: Spezifische Wärmekapazität von α - Li_2IrO_3 und β - Li_2IrO_3 Einkristallen im Nullfeld. Zum Vergleich sind α - Li_2IrO_3 und β - Li_2IrO_3 Pulverdaten beigelegt, wobei die Werte für α - Li_2IrO_3 aus Referenz [75] übernommen wurden. Als nicht magnetische Phononenreferenz dient Li_2SnO_3 . Im Nebenbild ist die spezifische Wärmekapazität von α - Li_2IrO_3 , β - Li_2IrO_3 und Li_2SnO_3 bis 290 K gezeigt.

Messungen der spezifischen Wärmekapazität zeigen eine ausgeprägte λ -förmige Anomalie von α - Li_2IrO_3 (15 K) und β - Li_2IrO_3 (38 K) Einkristallen im Nullfeld, welche jeweils durch Einsetzen der langreichweitigen, magnetischen Ordnung verursacht wird, Abbildung 6.15. Für beide Verbindungen wurden mehrere Kristalle genutzt, um ein messbares Signal zu erlangen. Im Vergleich zu Messungen am Pulver ist das Signal bei T_N durch eine verbesserte strukturelle Ordnung verstärkt. Als Referenz für den phononischen Beitrag an der spezifischen Wärmekapazität kann Li_2SnO_3 als erste Näherung verwendet werden. Die Kurven von α - Li_2IrO_3 , β - Li_2IrO_3 und Li_2SnO_3 laufen ab ≈ 80 K zusammen und zeigen fortan die gleiche Temperaturabhängigkeit bis Raumtemperatur, Nebenbild 6.15.

Die magnetische Wärmekapazität ($C_{p,\text{mag}}$) wurde durch Subtraktion der Phononenreferenz Li_2SnO_3 errechnet. Der Gitterbeitrag ist hier allerdings nur eine Näherung, da die Phononen der einzelnen Verbindungen aufgrund von unterschiedlichen Gitterstrukturen (im Vergleich zu β - Li_2IrO_3 kristallisiert Li_2SnO_3 wie α - Li_2IrO_3 in Raumgruppe $C2/m$) und anderen Ionen nicht identisch sind. Ein messbarer elektronischer Beitrag zur Wärmekapazität liegt bei elektrischen Isolatoren nicht vor. In Abbildung 6.16 ist $C_{p,\text{mag}}/T(T)$ gezeigt.

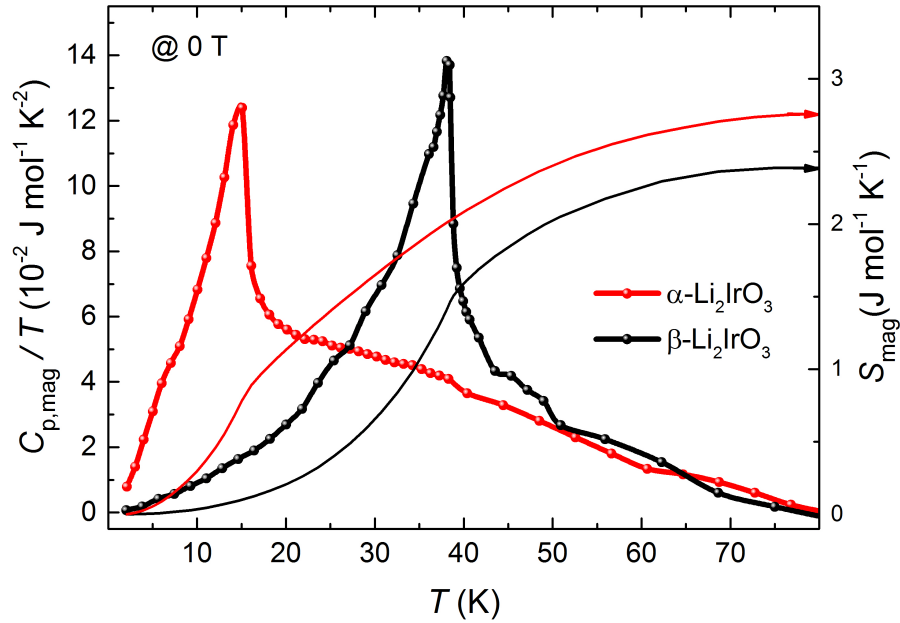


Abbildung 6.16: Magnetischer Anteil an $C_p/T(T)$ von α - Li_2IrO_3 und β - Li_2IrO_3 nach Phononensubtraktion (links) mit jeweils magnetischer Entropie (rechts).

Zusätzlich ist durch Integration dieser Größe von 2 K bis 80 K über die Temperatur der magnetische Anteil der Entropie zu sehen. Bei der Annahme eines $S = 1/2$ Systems wird die frei werdende magnetische Entropie mit $R \ln(2) = 5,76$ [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$] erwartet. Bei T_N beträgt die magnetische Entropie für α - Li_2IrO_3 $S_{\text{mag}}^\alpha = 0,8$ [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$] und für β - Li_2IrO_3 $S_{\text{mag}}^\beta = 1,4$ [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]. Dies entspricht in etwa 14% und 24% von $R \ln(2)$. Mit steigender Temperatur fällt $C_{p,\text{mag}}$ für beide Verbindungen und erreicht bei ≈ 80 K wieder die Nulllinie. Die magnetische Entropie sättigt bei $S_{\text{mag}}^\alpha = 2,76$ [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$] und $S_{\text{mag}}^\beta = 2,39$ [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$] mit 48% und 41% $R \ln(2)$. Dies kann mehrere Gründe haben. Zum einen gibt es eine Unsicherheit im Phononenbeitrag, welcher durch das unmagnetische Li_2SnO_3 in der Subtraktion der spezifischen Wärme zustande kommt. Zum anderen wird der Wert $R \ln(2)$ nur erreicht, wenn das $S = 1/2$ System in einem Zustand komplett geordnet und im anderen Zustand komplett ungeordnet ist. Hier könnte ein Hinweis auf einen gewissen Anteil einer magnetischen Frustration liegen, da nicht alle Momente zur Ordnung beitragen. Hinzukommend kann durch die Messung der spezifischen Wärme Entropie verloren gehen, da diese eine molare Größe ist und eine Ungenauigkeit in der tatsächlich beitragenden Iridium Anzahl liegt.

Die Feldabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität unterscheidet sich für α - Li_2IrO_3 und β - Li_2IrO_3 , ist aber in beiden Fällen richtungsabhängig, Abbildung 6.17.

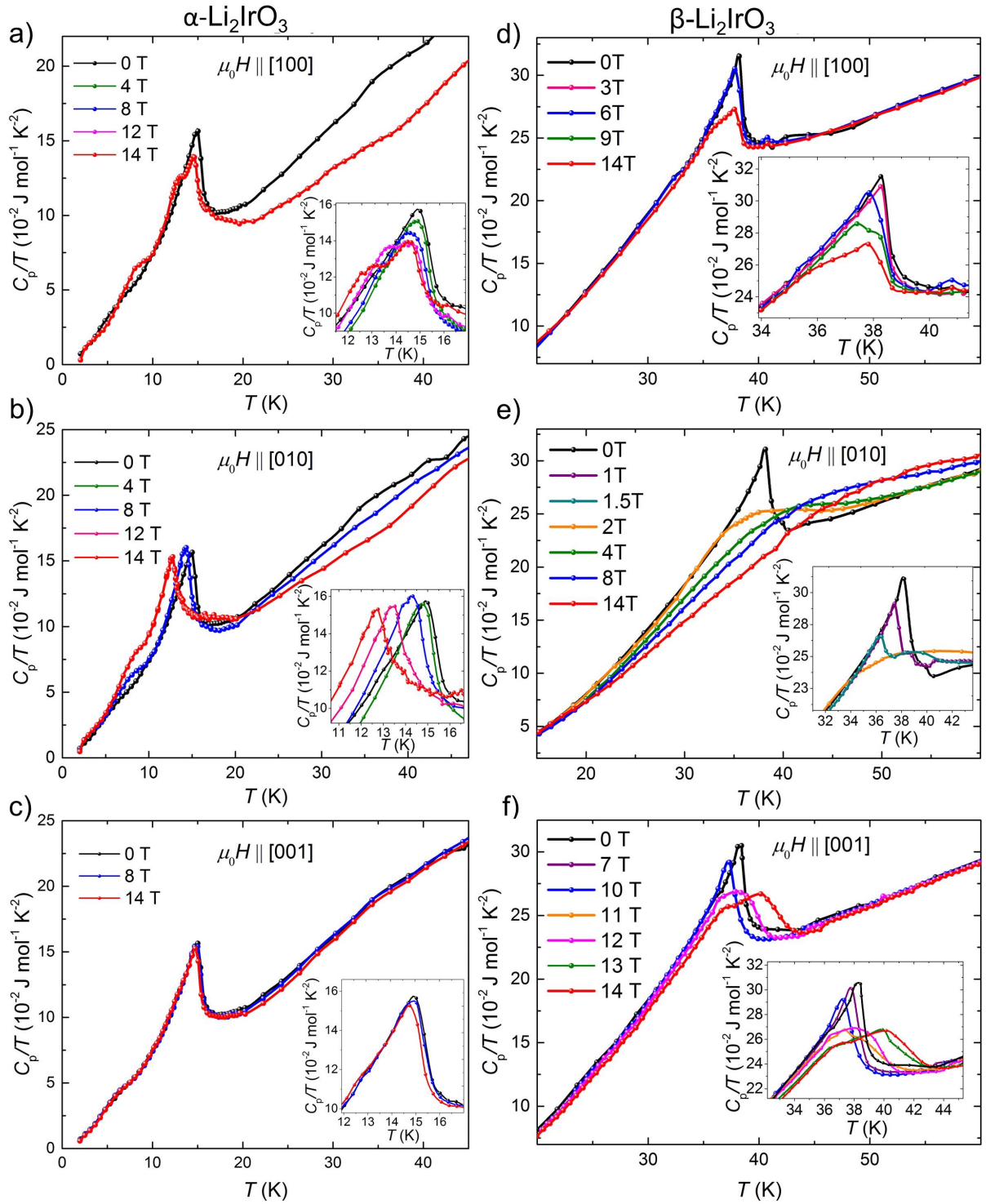


Abbildung 6.17: $C_p/T(T, H)$ von α - Li_2IrO_3 (links) und β - Li_2IrO_3 (rechts) [108] mit angelegtem Feld parallel verschiedener Richtungen. Der Temperaturbereich des magnetischen Übergangs ist jeweils vergrößert im Nebenbild gezeigt.

α -Li₂IrO₃: Im Falle von α -Li₂IrO₃ wurden die Messungen an einem Kristall mit einer Masse von 1,72 mg durchgeführt, siehe α -Li₂IrO₃ Kristall in Abbildung 6.2. Wie in Abschnitt 6.1 schon erwähnt, ist dieser Kristall nicht monodomän, sondern weist (vornehmlich C[±] Verzwilligungen) auf. Dies bedeutet, dass **a**- und **b**-Achse nicht separat, sondern nur als Linearkombination gemessen werden können. Allerdings sind die jeweiligen Domänen-größen nicht bekannt. Erkennbar ist die Ausbildung einer zweiten Anomalie ab 8 T, wenn das Feld parallel **a** gerichtet ist, Abbildung 6.17 a). Der Hauptpeak verschiebt sich bei 14 T leicht um etwa 0,5 K zu niedrigeren Temperaturen. Hingegen liegt das zweite Maximum bei \approx 13 K. Dieses kann unter Betrachtung von Abbildung 6.17 b) einer Domäne mit **b**-Komponente im Feld zugeordnet werden. Bei Orientierung des Kristalls mit angelegtem Feld parallel **b** ist der Effekt der Feldabhängigkeit eindeutiger. Eintretend bei 8 T verlagert das Maximum deutlich seine Position bis zu 12,5 K. Im Gegensatz dazu ist die **c**^{*}-Achse wiederum nahezu unbeeindruckt von einem äußeren Feld, Abbildung 6.17 c).

β -Li₂IrO₃: Die spezifische Wärmekapazität von orientierten β -Li₂IrO₃ wurde wegen der geringen Masse an mehreren Kristallen durchgeführt. Die Anordnung ist in Abbildung 6.18 gezeigt. Selbst bei bester Sorgfalt kann dies zu Orientierungsfehlern führen. Allerdings betrifft dies nur **a**- und **b**-Richtung, da durch den Habitus der Kristalle die **ab**-Ebene ausgezeichnet und die Orientierung entlang **c** vorgegeben ist. Wie auch bei α -Li₂IrO₃ ist der Verlauf von $C_p(T)$ für die einzelnen Raumrichtungen unterschiedlich. Ist das Feld entlang **a** angelegt, erkennt man eine kontinuierliche Reduktion des Maximums in seiner Höhe, Abbildung 6.17 d). Die Position verschiebt sich nicht sonderlich. Jedoch ändert sich die Form des Maximums und es scheint sich ein Plateau auszubilden. Ganz anders scheint das Verhalten entlang **b**, da selbst geringe Felder einen Einfluss auf die Position des Maximums haben, Abbildung 6.17 e). Bis \approx 2 T verschiebt sich der magnetische Übergang bis auf ungefähr 35 K, im Einklang mit Referenz [95]. Die Form bleibt scharf und eindeutig. Ab 2 T jedoch ist dieser scharfe Übergang nicht mehr zu erkennen und es bildet sich mit steigendem Feld

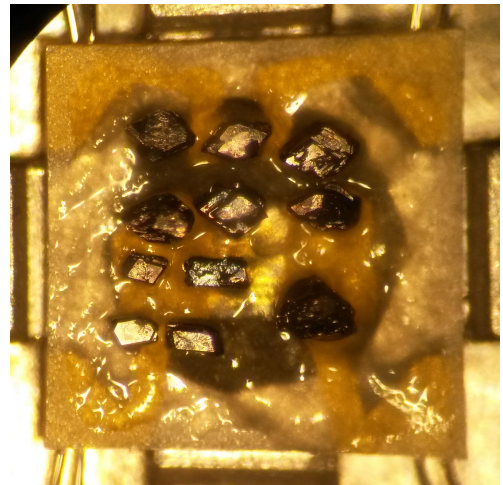


Abbildung 6.18: β -Li₂IrO₃ Kristalle orientiert auf Plattform, die zur Messung der Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen zum Einsatz kam.

ein zunehmend verbreitertes Übergangsregime aus, bei dem kein eindeutiges T_N mehr zu erkennen ist. Das Verhalten bei Feld parallel \mathbf{c} ist wiederum verschieden im Vergleich zu den beiden erstgenannten Richtungen. Wie auch entlang \mathbf{a} wird der magnetische Übergang bis 14 T nicht sonderlich unterdrückt. Bis 14 T verschiebt sich das Maximum um einen geringen Betrag von ≈ 1 K zu niedrigeren Temperaturen, wobei die Form nicht stark verbreitert. Doch bei Feldern > 10 T stoppt dieser Trend und der Übergang schiebt zu höheren Temperaturen bei zunehmend breiter werdendem Signal. Zudem bildet sich ein Plateau aus.

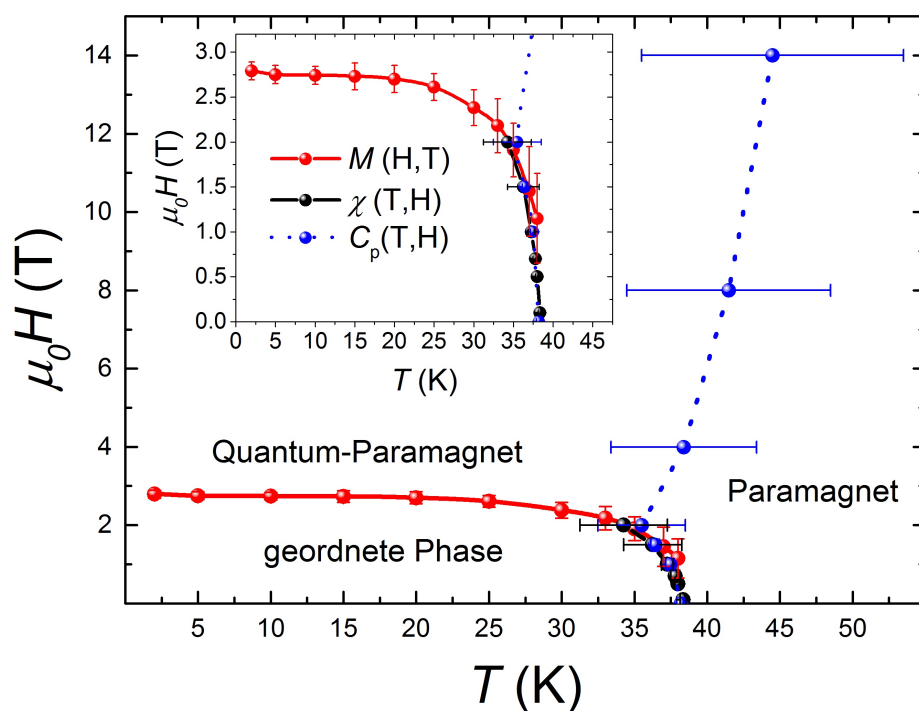


Abbildung 6.19: $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$: Phasendiagramm für $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ mit Feld parallel der \mathbf{b} -Achse. Die Phasenübergänge sind aus Messungen der spezifischen Wärmekapazität, der Magnetisierung und magnetischen Suszeptibilität ermittelt worden. Die Fehlerbalken deuten die Breite des Übergangs an.

Aus den ermittelten Daten lässt sich nun ein Temperatur-Feld-Phasendiagramm erstellen, Abbildung 6.19. Hier wurde der Fokus auf die Orientierung mit Feld parallel der \mathbf{b} -Achse gelegt. Aufgetragen sind die Anomalien der Messungen von spezifischer Wärmekapazität bei unterschiedlichen Feldern ($C_p(T,H)$ Abb. 6.17 e), der Magnetisierung bei unterschiedlichen Temperaturen ($M(H,T)$ Abb. 6.11) und der magnetischen Suszeptibilität bei verschiedenen Feldern ($\chi(T,H)$ Abb. 6.10 b).

Die Bestimmung der Übergänge erfolgte über die Ableitung der jeweiligen Kurven, wobei die Fehlerabschätzung der Breite des Übergangs entspricht. Für Felder $< 2,8 \text{ T}$ ist die Bestimmung der Anomalie relativ exakt. Wohingegen die Messungen der spezifischen Wärme bei Feldern $> 2,8 \text{ T}$ extrem breite Anomalien zeigen. Von hohen Temperaturen kommend, befindet sich das System im paramagnetischen Zustand. Die magnetisch geordnete Phase tritt bei $\sim 38 \text{ K}$ ein. Feldinduzierte Korrelationen bewirken nach Ruiz *et al.* den Zustand des Quanten-Paramagneten [95], welcher durch keine herkömmlichen Phasengrenze zu beschreiben ist, was mit der blauen, gestrichelten Linie dargestellt wird.

Für $\mu_0 H \parallel \mathbf{b}$ sind oberhalb $H_c = 2,8 \text{ T}$ nur Spin-Spin Korrelationen mit $Q = 0$ vorhanden, welche keine Symmetriebrechung mit sich bringen. Dies ist der Bereich geringerer Steigung in der $M(H)$ -Kurve aus Abbildung 6.11. Die inkommensurable, geordnete Phase mit $Q \neq 0$, welche in Kapitel 6.4.1 beschrieben wird, ist durch die feldinduzierte Phase unterdrückt. Es ist jedoch kein abrupter Übergang. Vielmehr ist es eine kontinuierlich wachsende Unterdrückung, welche beide Phasen bei kleinen Feldern koexistieren lässt und als sogenannter „K-State“ beschrieben wird [115]. Dies ist nur für Felder parallel \mathbf{b} der Fall, da hier die longitudinale Komponente der Magnetisierung an das Feld koppelt, den $Q \neq 0$ unterdrückt und T_N reduziert [116]. Für $\mu_0 H \parallel \mathbf{a}, \mathbf{c}$ existiert diese Kopplung nicht.

Interessanterweise scheint zwischen der feldinduzierten Phase [95] und der druckinduzierten Phase [114] kein eindeutiger Zusammenhang zu bestehen. Die Entstehung lokaler Felder unterhalb von T_N sind Merkmal der feldinduzierten Phase, wohingegen unter Druck die Abwesenheit lokaler Felder den Hinweis auf eine Spinnflüssigkeit gibt.

6.4 Magnetische Ordnung

6.4.1 α -Li₂IrO₃

Der magnetische Grundzustand von α -Li₂IrO₃ wurde mittels Kombination von magnetischer Neutronenstreuung am Pulver und magnetisch resonanter Röntgenstreuung (MRXD, Magnetic Resonant X-ray Diffraction) am Einkristall bestimmt [91]. Diese Experimente wurden in Kollaboration mit Radu Coldea *et al.* des Clarendon Laboratory der Universität Oxford durchgeführt. Zur Verwendung kamen 1,2 g α -Li₂IrO₃ Pulver synthetisiert aus Li₂CO₃ und Ir mittels Kalzinierung und ein 200 μ g schwerer α -Li₂IrO₃ Einkristall aus einer Gasphasensynthese separierter Edukte, wie sie in Kapitel 5.3 beschrieben ist. Im Folgenden stehen die kartesischen Koordinaten (x, y, z) zu den monoklinen Achsen im Verhältnis $x \parallel \mathbf{a}$, $y \parallel \mathbf{b}$ und $z \parallel \mathbf{c}^*$ ($\mathbf{c}^* \perp \mathbf{a}, \mathbf{b}$).

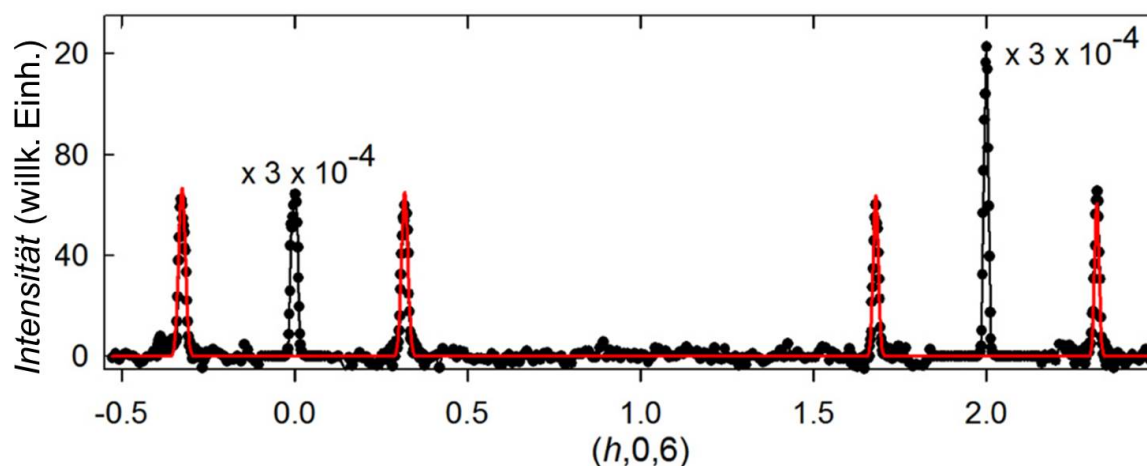


Abbildung 6.20: MRXD Messung entlang der $(h,0,6)$ Richtung mit strukturellen Reflexen bei $h = 0$ und $h = 2$. Deren Intensitäten sind mit 3×10^{-4} zur besseren Betrachtung skaliert. Magnetische Satellitenreflexe erscheinen bei $h = 0 \pm q$ und $h = 2 \pm q$. Die rote Linie ist die theoretische magnetische Streuintensität für das magnetische Strukturmodell von α -Li₂IrO₃, wie es in Abbildung 6.23 gezeigt ist [91].

Die Bestimmung der magnetischen Struktur im Realraum erfordert Informationen über die magnetischen Basisvektoren, deren Amplituden und relativen Phasen. Basisvektoren und Phasen werden mit Hilfe der MRXD Messung bestimmt und die Neutronenstreuung am Pulver liefert deren Amplituden. Prinzipiell wäre dies auch aus den MRXD Daten abzuleiten, jedoch ist die absolute Größe des geordneten Moments aufgrund der schwierigen Skalierung von magnetischen und strukturellen Reflexen nicht genau.

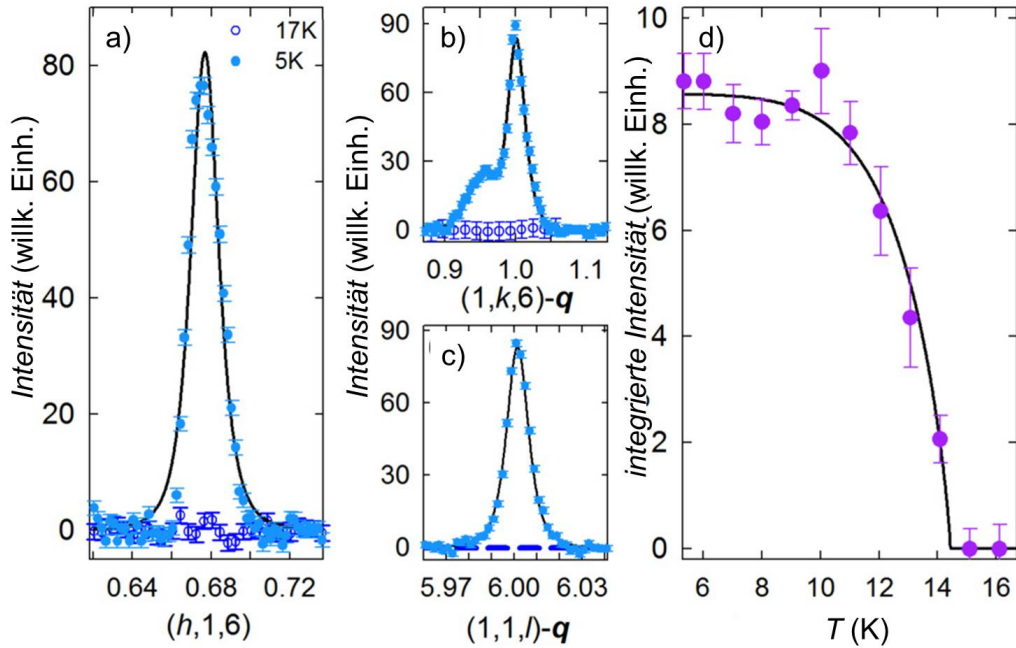


Abbildung 6.21: a)-c), MRXD Bragg-Reflexe bei $(1,1,6)$ - \mathbf{q} entstehen unterhalb von T_N entlang der drei verschiedenen reziproken Raumrichtungen. d), Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität [91].

Zur MRXD Messung wurde am Versuchsaufbau I16 der Diamond Light Source in Oxfordshire die Photonenergie auf 11,217 keV eingestellt, was nahe der L_3 -Absorptionskante von Iridium liegt. Als Probenträger diente eine Si(111) Scheibe, wobei der Kristall mit der c^* -Achse orthogonal zum Probenträger orientiert wurde. Streuexperimente fanden bei 5 K deutlich unterhalb $T_N \approx 15$ K und 17 K oberhalb von T_N statt.

Magnetische Bragg-Reflexe sind in strukturell erlaubten Satellitpositionen $\boldsymbol{\tau} \pm \mathbf{q}$ unterhalb der Ordnungstemperatur zu erkennen. Abbildung 6.20 zeigt die Satellitenreflexe durch die periodische magnetische Ordnung der Ir Momente. Hierbei ist $\boldsymbol{\tau} = (h, k, l)$ mit der Randbedingung $h + k = \text{gerade}$.

Der Propagationsvektor konnte mit $\mathbf{q} = (0, 32(1), 0, 0)$ bestimmt werden. Dieser Wert liegt nahe dem kommensurablen Wellenvektor $\mathbf{q} = (1/3, 0, 0)$, was einer exakten Wiederholung der magnetischen Struktur nach jeder dritten Einheitszelle entlang der a -Achse entspricht. Dies ist allerdings nicht der Fall. Die Abwesenheit einer Komponente entlang c^* kann mit der Schichtstruktur von α - Li_2IrO_3 erklärt werden, denn aufeinanderfolgende Schichten koppeln ferromagnetisch entlang c . Weitere repräsentative Messungen sind in Abbildung 6.21 a-c gezeigt. Die magnetischen Streureflexe sind nur unterhalb von T_N vorzu-

finden. Über die Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensitäten kann das Einsetzen der magnetischen Ordnung mit $14,4(2)$ K bestimmt werden, siehe Abbildung 6.21 d). Diese stimmt hervorragend mit der Ordnungstemperatur überein, welche separat durch Messungen der spezifischen Wärme und magnetischer Suszeptibilität bestimmt wurden.

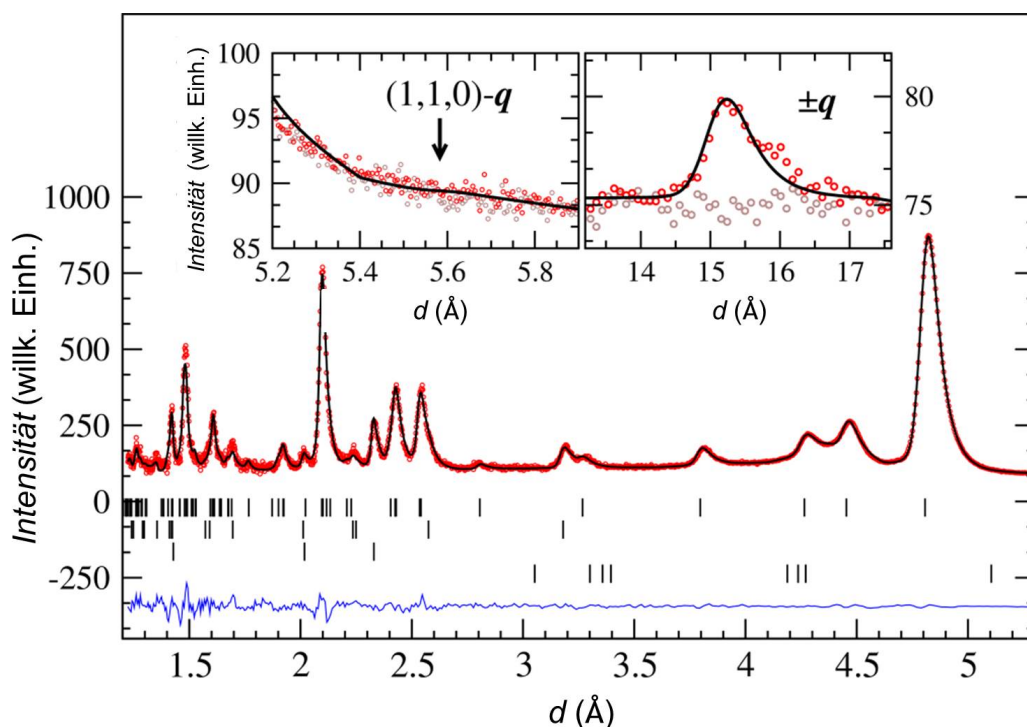


Abbildung 6.22: Neutronenstreuung am Pulver ober- und unterhalb von T_N (rote Kreise Messung bei 5,9 K und braune Kreise bei 30 K). Die vier Reihen unterhalb der Reflexionslinie zeigen die theoretischen Positionen von strukturellen α -Li₂IrO₃ Reflexen, IrO₂ Fremdphasenreflexen, Aluminiumreflexen des Probenbehälters und magnetischen α -Li₂IrO₃ Reflexen (Listung von oben nach unten). Die untere blaue Linie ist die Differenz von Messdaten und Simulation. Die Nebenbilder zeigen die Vergrößerung eines magnetischen Bragg-Reflexes [91].

Die magnetischen Reflexe der MRXD Messung sind vergleichbar scharf in allen drei Raumrichtungen, wie auch die strukturellen Reflexe. Dies zeugt von einer einheitlichen, dreidimensionalen magnetischen Ordnung. Zudem zeigt sich eine Abhängigkeit der Reflexintensität von der Energie des einfallenden Röntgenstrahls. Die resonante Röntgenenergie ist vergleichbar mit denen anderer Iridate [74, 86, 102]. Die magnetische Ordnung kann vollständig durch Fourierkomponenten in der strukturellen primitiven Einheitszelle beschrieben werden. Bereits bekannt ist nun der magnetische Wellenvektor \mathbf{q} . In Frage kommende

Basisvektoren müssen, passend zu einem Wellenvektor $\mathbf{q} = (q, 0, 0)$, zusätzlich Fourierkomponenten an den beiden Iridiumpositionen in der Einheitszelle aufweisen. In der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ sind diese bei Ir1 (0,y,0) und Ir2 (0,-y,0). Um diese zu bestimmen, wurde sich die azimutale Winkelabhängigkeit der Reflexintensität in Abhängigkeit des einfallenden σ -polarisierten Röntgenstrahls zu Nutze gemacht. Die Probe wird in diesem Fall während der Messung um die Flächennormale (001) gedreht. Zur Reflexintensität trägt nur die Projektion der magnetischen Momente in gestreuter Strahlrichtung bei. Eine Verfeinerung dieser periodischen Reflexintensitäten liefert die magnetischen Basisvektoren der Form $(-iA_x, iF_y, -iA_z)$ und ein Größenverhältnis der magnetischen Momente von $M_x : M_y : M_z = 0, 12(2) : 1 : 0, 74(4)$ [91].

Abbildung 6.22 zeigt das Ergebnis der Neutronenstreuung am Pulver, welches mit dem Laufzeitmessverfahren (time-of-flight, TOF) aufgenommen wurde. Die Durchführung erfolgte am Diffraktometer “WISH” der Neutronenquelle ISIS in Oxfordshire, UK. Zur Verringerung des Untergrunds bei der Messung wurde die Probe vorher unter Vakuum bei einer Temperatur von 110 °C für 48 h geheizt. Dies reduziert den Wasseranteil im Pulver, welcher durch Absorption aus der Luft entsteht. Wasserstoff in der Probe würde eine zusätzliche, diffuse Neutronenstreuung und ein schlechteres Messsignal bewirken. Ein Aluminiumzylinder diente als Probenhalter und es wurden Messungen im geordneten (5,9 K) und paramagnetischen Zustand (30 K) durchgeführt. Das Diffraktogramm setzt sich zusammen aus strukturellen Reflexen von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$, IrO_2 und Aluminium. Zusätzlich erscheinen bei tiefen Temperaturen magnetische Reflexe von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$. Aufgrund der starken Neutronenabsorption durch Iridium sind die relativen Reflexintensitäten verschoben, was eine Verfeinerung der Kristallstruktur mit den Neutronendaten unmöglich machte. Aus diesem Grund wurden die Atompositionen von bereits bekannten Röntgendaten am Pulver übernommen [111]. Mit diesen Werten konnten Gitterparameter und Temperaturfaktoren verfeinert werden, wodurch es möglich wurde, die Magnitude des geordneten magnetischen Momentes zu bestimmen. Sie beträgt $0,40(5) \mu_B$ entlang der b -Achse. Der Propagationvektor ermittelt aus den Neutronendaten beträgt $\mathbf{q} = (0, 319(5), 0, 0)$.

Aus den erlangten Daten kann nun die magnetische Ordnung im Realraum mittels Fouriertransformation berechnet werden. Abbildung 6.23 zeigt die inkommensurable Ordnung mit gegenläufiger Rotation benachbarter Iridiummomente. Diese Gegenläufigkeit existiert sowohl entlang der zigzag Ketten in a -Richtung als auch vertikaler Verbindungsachsen entlang b . Die Rotationsebene ist beinahe orthogonal zur ab -Honigwabenschicht mit einem Öffnungswinkel von $\tan^{-1}(\frac{M_z}{M_x}) = 80^\circ \pm 1,5^\circ$ rotiert um die b -Achse. Die grau schattierte

Rotationsebene in Abbildung 6.23 ist ein Ellipsoid mit einem Achsenverhältnis von 3:4 mit der längeren Achse entlang b . Für die jeweiligen Ir1 und Ir2 Positionen einer Einheitszelle bedeutet die gegenläufige Rotation, dass deren y -Komponenten parallel ausgerichtet sind. Hingegen sind die orthogonalen Komponenten in der xz -Ebene antiparallel orientiert.

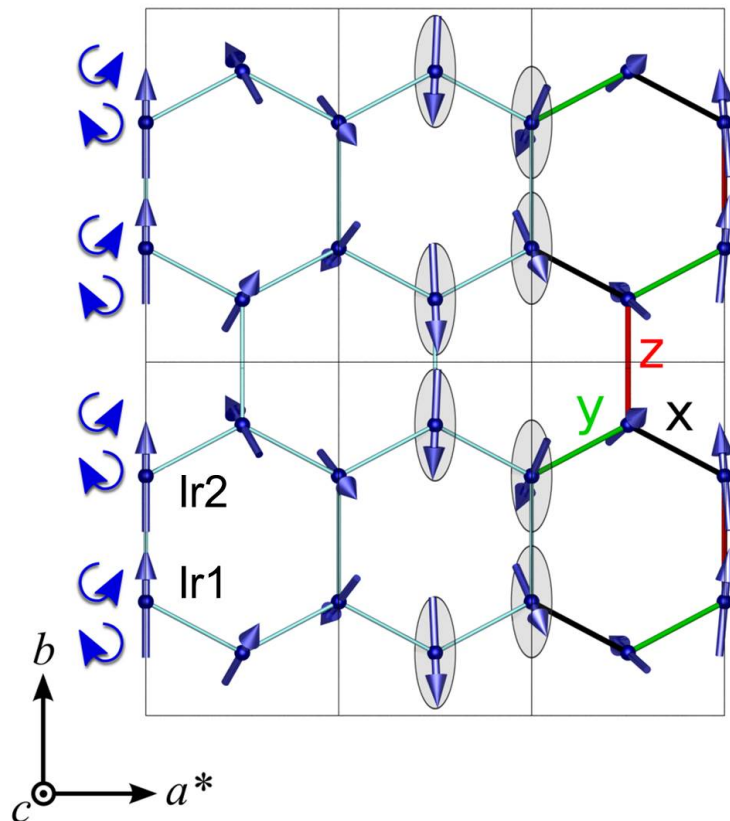


Abbildung 6.23: Magnetische Struktur von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ in einer Honigwabenschicht mit Blickrichtung entlang der monoklinen c -Achse. Insgesamt sind sechs Einheitszellen gezeigt. Pfeile am linken Rand beschreiben die gegenläufige Rotation aufeinanderfolgender magnetischer Momente bezogen auf die Richtung entlang b . Hellgraue Ellipsen markieren die Rotationsfläche der Momente. Schwarze, grüne und rote Verbindungen der Momente illustrieren die Anisotropieachsen der Kitaev-Wechselwirkung für x , y und z [91].

6.4.2 β -Li₂IrO₃

Zur Bestimmung der magnetischen Ordnung von β -Li₂IrO₃ im Grundzustand wurden, wie auch bei α -Li₂IrO₃, MRXD Messungen mit Neutronenstreuexperimenten am Pulver kombiniert [74]. Das verwendete Pulver (0,71 g) wurde durch mehrfaches Heizen von α -Li₂IrO₃ hergestellt, wie es in Abschnitt 5.1 beschrieben ist. Wie auch bei der Einkristalldiffraktometrie, diente der aus dem Pulver entnommene 17 μ m große Einkristall den MRXD Messungen.

Unterhalb von $T_N = 38$ K bildet sich eine komplexe, inkommensurable magnetische Ordnung mit gegenläufig rotierenden, nicht koplanarer Iridiummomente. Diese langreichweitige Ordnung hat eine erhebliche Ähnlichkeit mit jener von γ -Li₂IrO₃ [102] und scheint gegen geringfügige Veränderungen der globalen Kristallstruktur stabil zu sein.

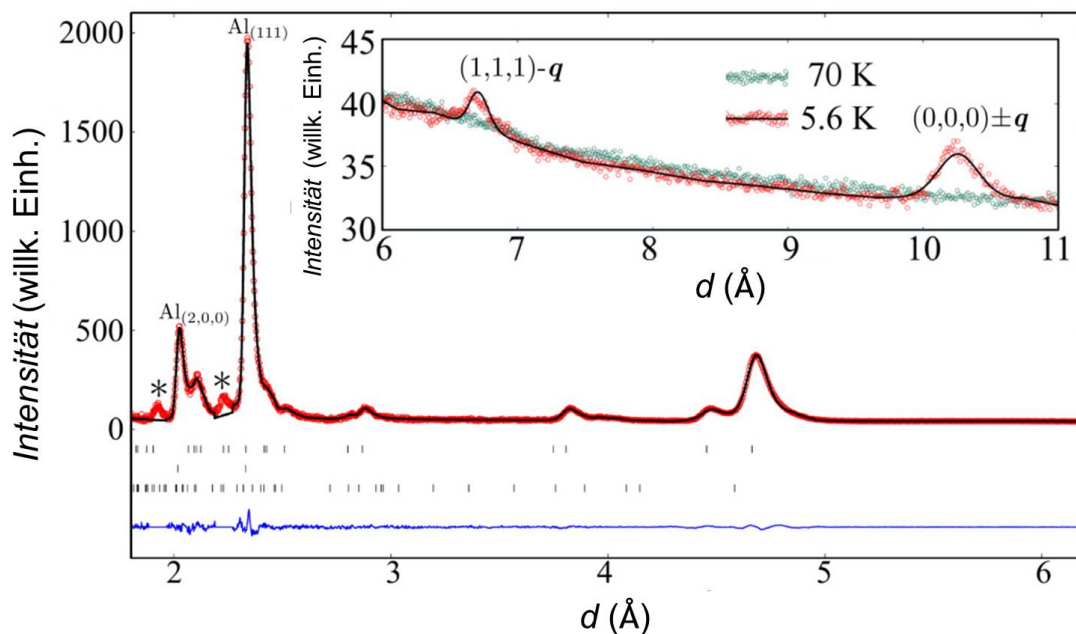


Abbildung 6.24: Neutronenstreuung bei 5,6 K (rot) und 70 K (grün). Die schwarze Linie beschreibt die magnetische und strukturelle Verfeinerung des Diffraktogramms. Zu erkennen ist ein Beitrag von strukturellen β -Li₂IrO₃ Reflexen, Aluminiumreflexen des Probenhalters (Al) und magnetischen Bragg-Reflexen von β -Li₂IrO₃. Die Positionen der Reflexe sind unterhalb des Diffraktogramms in genannter Reihenfolge von oben nach unten markiert. In blau am unteren Rand der Abbildung befindet sich die Differenzkurve von aufgenommenen Daten und Verfeinerung. Eine im Pulver enthaltene Iridium Fremdphase wurde aus der Verfeinerung entfernt, welche mit einem (*) gekennzeichnet ist. Im Nebenbild erscheinen zwei magnetische Bragg-Reflexe im geordneten Grundzustand, welche im paramagnetischen Regime fehlen [74].

Die Durchführung der Neutronenstreuung erfolgte am Flugzeitdiffraktometer WISH der ISIS Forschungseinrichtung (Rutherford Appleton Laboratory, Oxfordshire, UK). Zur Messung wird die Probe in einen Aluminium Zylinder gefüllt. Diese Geometrie reduziert die starke Neutronenabsorptionen der Iridiumkerne. Die Streuexperimente wurden bei 5,6 K und 70 K unter- und oberhalb der Ordnungstemperatur durchgeführt. Zur Kontrolle der Kristallqualität und strukturellen Verfeinerung wurde zusätzlich Röntgendiffraktometrie am Einkristall durchgeführt, da die Neutronenstreuung keine genaue Verfeinerung der atomaren Struktur erlaubte. Ein kleiner Einkristall, entnommen aus demselben polykristallinen Material, wurde auf 100 K abgekühlt und mit einer Mo-Quelle am “Oxford Diffraction Supernova” Röntgendiffraktometer unter Stickstoffspülung vermessen. Die erlangten strukturellen Daten stimmen mit bereits veröffentlichten Werten überein [93].

Abbildung 6.24 zeigt die Neutronenstreuung bei kleinen Netzebenenabständen und größeren d im Nebenbild. Im Hauptbild sind ausschließlich Strukturreflexe von β -Li₂IrO₃, Aluminium (Al) und einer geringen Ir Fremdphase (*) vorhanden. Magnetische Bragg-Reflexe entstehen in der geordneten Phase bei $(1,1,1) - \mathbf{q}$ und $(0,0,0) - \mathbf{q}$. Die strukturelle Verfeinerung der Neutronendaten konnte mit fixierten Atompositionen und freien Gitterparametern in guter Übereinstimmung an die Datenpunkte erstellt werden. Zur Bestimmung des magnetischen Propagationsvektors und der magnetischen Ordnung reichen zwei Bragg-Reflexe allerdings nicht aus. Anhaltspunkt einer langreichweitigen magnetischen Ordnung gibt die geringe Reflexbreite, welche vergleichbar mit den strukturellen Signalen ist. So liefern die Daten Hinweise auf mögliche Ordnungsvektoren, da diese meist in Punkten, Linien oder Ebenen hoher Symmetrie in der Brillouin-Zone liegen.

Die weiter benötigten Informationen konnten, wie im Folgenden beschrieben, den MRXD Messungen entnommen werden. Analog zur MRXD Messung an α -Li₂IrO₃ wurde der Versuchsaufbau I16 der Diamond Light Source in Oxfordshire genutzt. Der monodomäne Einkristall wurde auf einem Si (1,1,1] Probenhalter mit dem reziproken Gittervektor $(-6,5,7)$ flächennormal aufgeklebt. Die Röntgenenergie wurde der L_3 -Absorptionskante von Iridium angepasst und betrug 11,215 keV. Unterhalb von T_N erscheinen magnetische Bragg-Reflexe bei $(h, k, l) \pm \mathbf{q}$ (h, k, l ganzzahlig). Der inkommensurable Ordnungswellenvektor kann mit $\mathbf{q} = (0, 57(1), 0, 0)$ bestimmt werden. Diese Ausbreitung passt auch zu den in der Neutronenstreuung ermittelten Kandidatenvektoren. Abbildung 6.25 a)-c) zeigt einen beispielhaften magnetischen Reflex. Es ist zu erkennen, dass die Ausbreitung entlang h erfolgt und nicht abhängig von k oder l ist. Auch bei der MRXD Messung sind die Reflexe sehr scharf und können mit einer Lorentzfunktion verfeinert werden.

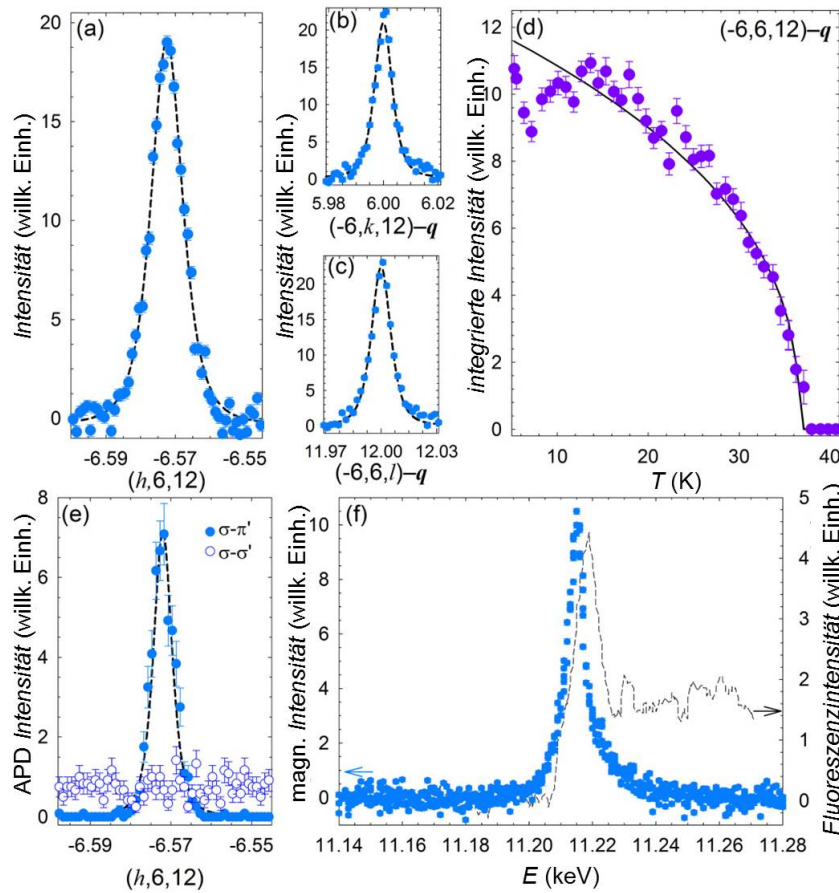


Abbildung 6.25: Magnetische Bragg-Reflexe der MRXD Messung bei $(-6,6,12) - \mathbf{q}$. a)-c), Bragg-Reflexe erscheinen bei inkommensurabler Position entlang h und ganzzahligen k und l . Die gestrichelte Linie ist die Lorentzverfeinerung der Datenpunkte. d), Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität. e), Messung mit Polarisator im gestreuten Röntgenstrahl. Es treten nur Reflexe im polarisierten ($\sigma - \pi'$) Kanal auf, wie es für resonante magnetische Streuung zu erwarten ist. f), Abhängigkeit der Streuintensität von der eintreffenden Röntgenenergie (blau). Das Signal ist resonant an der Fluoreszenzkante von Iridium (grau) [74].

Über die Halbwertsbreite der Reflexe kann eine Abschätzung der richtungsabhängigen Korrelationslängen erfolgen. Diese betragen 100 \AA , 200 \AA und 300 \AA für die a, b und c -Richtung, was jeweils mehr als ≈ 20 Einheitszellen entspricht. Die magnetische Ordnung ist sehr gut ausgeprägt und langreichweitig, wie auch die strukturelle Ordnung. Die kritische Ordnungstemperatur wird mit Hilfe der integrierten Intensitäten des $(-6,6,12) - \mathbf{q}$ Reflexes in Abhängigkeit der Temperatur auf $T_{\text{fit}} = 36,7 \text{ K}$ bestimmt, wie es in Abbildung 6.25 d) zu sehen ist. Der Unterschied zu Werten von T_N , bestimmt aus Messungen der spezifischen

Wärme, kann durch den Messaufbau erklärt werden, da hier die Temperaturabnahme nicht direkt am Ort der Probe erfolgt, sondern an der Aufhängung des Probenhalters. Zudem führt die hohe Röntgenintensität zu lokalen Heizeffekten an der Probe. Messungen mit polarisiertem Röntgenlicht (hier σ polarisiert) bekräftigen den magnetischen Ursprung der Reflexe. Magnetische Streuung rotiert die Polarisierung des einfallenden Strahls um 90° . In Abbildung 6.25 e) ist somit ein Signal im $(\sigma - \pi')$ Kanal zu erwarten, wobei kein Signal im $(\sigma - \sigma')$ Kanal erscheint. Läge eine rein strukturelle Streuung vor, würde dieser Effekt nicht auftreten. Ein weiterer Beweis des magnetischen Ursprungs ist die Abhängigkeit der Intensität von der Röntgenenergie. Magnetische Streuung ist resonant an Absorptionskanten der Atome (hier die L_3 Kante von Ir). Dies ist auch der Fall, da die Reflexintensität bei 11,215 keV signifikant erhöht ist und dies mit der Fluoreszenzkante von Iridium übereinstimmt, siehe Abbildung 6.25 f). Zur Bestimmung der Orientierung der magnetischen Momente an den jeweiligen Gitterplätzen wurden Azimutmessungen durchgeführt. In der elektrischen Dipolnäherung ist die Intensität der magnetischen Röntgenreflexe bei Resonanz proportional zu

$$L(\theta)\mathcal{A}|(\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) \cdot \mathcal{F}(\mathbf{Q})|^2, \quad (6.12)$$

mit dem Lorentzfaktor $L(\theta)$ beim Streuwinkel 2θ , der Absorptionskorrektur \mathcal{A} , den Einheitsvektoren der polarisierten elektrischen Feldkomponente von gestreutem und einfallendem Röntgenstrahl $(\hat{\epsilon}', \hat{\epsilon})$ und dem magnetischen Strukturfaktor $\mathcal{F}(\mathbf{Q})$. Die Azimutabhängigkeit der gemessenen Intensität rührt daher, dass nur die Komponente des Strukturfaktors parallel zur Richtung des gestreuten Röntgenstrahls beiträgt ($\mathcal{F}_{\parallel} = \mathcal{F} \cdot \hat{\mathbf{k}}'$). Der Einfallswinkel wird nun in Reflexion gestellt und die Probe um den Reflexionswellenvektor $\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ gedreht, Abbildung 6.26. Zudem ist eine beispielhafte Azimutmessung gezeigt, bei welcher die Beschreibung des Signals durch einen magnetischen Basisvektor mit C-Charakter erfolgt (Erläuterung der Basisvektorencharakteristik in Referenz [74]). Durch eine Reihe solcher Messungen kann eine Linearkombination von Basisvektoren der Form (iA_x, iC_y, F_z) ermittelt werden, welche das gemessene Intensitätsmuster wiedergeben.

Weitere Verfeinerungsparameter sind die relativen magnetischen Momente $M_x : M_y : M_z = 0,45(1) : 0,65(1) : 1$. Die absoluten Werte können nicht den MRXD Messungen entnommen werden, da eine Skalierung von magnetischen zu strukturellen Reflexen einen großen Fehler aufweist (strukturelle Reflexe sind um einen Faktor von $10^5 - 10^6$ intensiver). Dies trifft für die Neutronenstreuung allerdings nicht zu, da hier die Intensitäten von magnetischer und struktureller Streuung im selben Bereich liegen. Das geordnete magnetische Moment beträgt $0,47(1)\mu_B$ entlang der b -Achse. Die magnetischen Momente sind gegen-

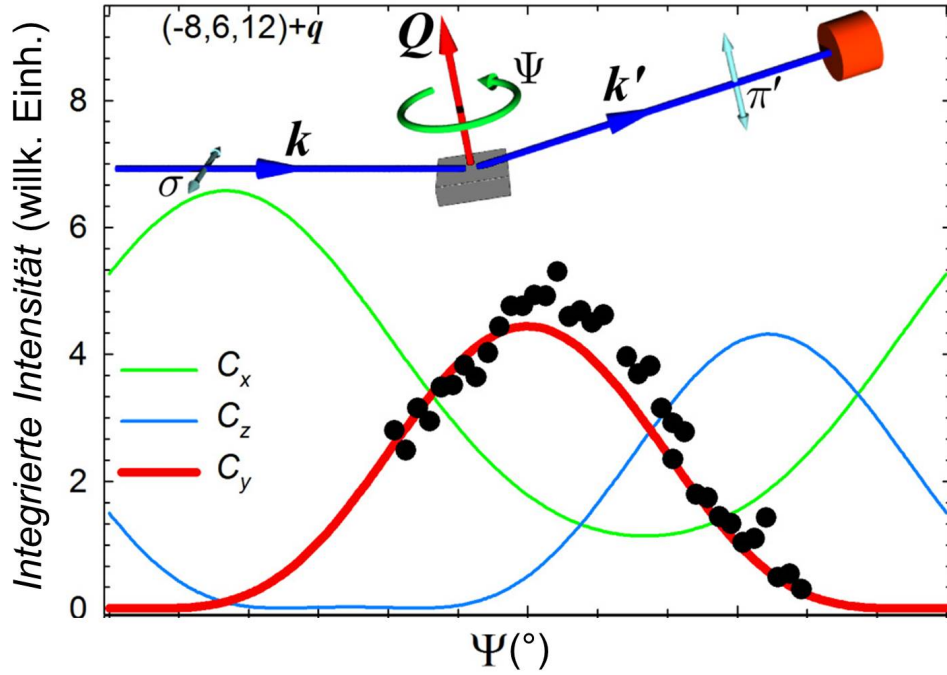


Abbildung 6.26: Integrierte Intensität als Funktion des Azimuts für einen exemplarischen Bragg-Reflex. Die C_y -Komponente eines charakteristischen magnetischen Basisvektors beschreibt den Intensitätsverlauf. Im oberen Teil ist die Versuchsanordnung skizziert. Für $\Psi = 0$ ist die $[0,1,0]$ Achse in der Reflexionsebene $(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ [74].

läufig rotierend zwischen allen nächsten Nachbarn, Abbildung 6.27 a). Die Rotationsebene alterniert zwischen nächsten Nachbarn entlang c . Der Öffnungswinkel beträgt $\pm\phi$, mit $\phi = \tan^{-1} \frac{M_y}{M_x} = 55(1)^\circ$ bei einer Drehung um die c -Achse. Entlang a bilden sich zigzag Ketten mit gleicher Rotationsebene. Bei allen Ketten sind jeweils die unteren und oberen Positionen gleichsinnig drehend und entlang c gestapelt. Die Richtung der Kettenbindung wechselt zwischen $\mathbf{a} \pm \mathbf{b}$, wobei die Besetzung einmal aus Iridium (2,4) und Iridium (1,3) Positionen besteht. Entlang c sind die Ketten über die Positionen 1-2 und 3-4 verknüpft. Für diese Bindung gilt, dass ihre b -Komponenten ferromagnetisch gekoppelt sind und denselben Betrag aufweisen, wobei sie gegenläufig gedreht sind, Abbildung 6.27 b). Die Rotationsfläche der einzelnen Momente ist nicht rotationssymmetrisch, sondern elliptisch. Dies bedeutet, dass das magnetische Moment in der ab -Ebene um $\approx 20\%$ verringert ist im Vergleich zu einer Orientierung entlang c , $\frac{\sqrt{M_x^2 + M_y^2}}{M_z} = 0,80(1)$. Eine Erklärung könnte in einem größeren g-Faktor entlang der c -Achse liegen gegenüber $\hat{\mathbf{a}} \cos(\phi) \pm \hat{\mathbf{b}} \sin(\phi)$. Die Relation von Kitaev- und Kristallachsen lautet $\hat{\mathbf{x}} = \frac{(\hat{\mathbf{a}} + \hat{\mathbf{c}})}{\sqrt{2}}$, $\hat{\mathbf{y}} = \frac{(\hat{\mathbf{a}} - \hat{\mathbf{c}})}{\sqrt{2}}$ und $\hat{\mathbf{z}} = \hat{\mathbf{b}}$.

Die magnetische Suszeptibilität χ zeigt bei Messungen am β -Li₂IrO₃ Einkristall, wie auch

bei $\gamma\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ [102], eine ausgeprägte Anisotropie entlang der kristallographischen Achsen. Im Hochtemperaturbereich ist zu erwarten, dass $\chi \propto g^2$ entlang des angelegten Feldes ist. Jedoch zeigen die Messungen $\chi_c > \chi_a$ und χ_b , was ein anisotroper g -Tensor erklären würde. Eine zweite Ursache könnte in Quantenfluktuationen liegen, welche magnetische Momente variabler Länge bevorzugen. Die c -Achse ist die einzige, welche für alle Rotationsebenen identisch ist und könnte daher ein größeres magnetisches Moment aufweisen. Zudem weicht die Größe des geordneten Moments mit $0,47 \mu_B$ erheblich von dem theoretisch zu erwartenden vollen Moment $g \mu_B J_{\text{eff}} \cong 1 \mu_B$ ab, mit $g \approx 2$.

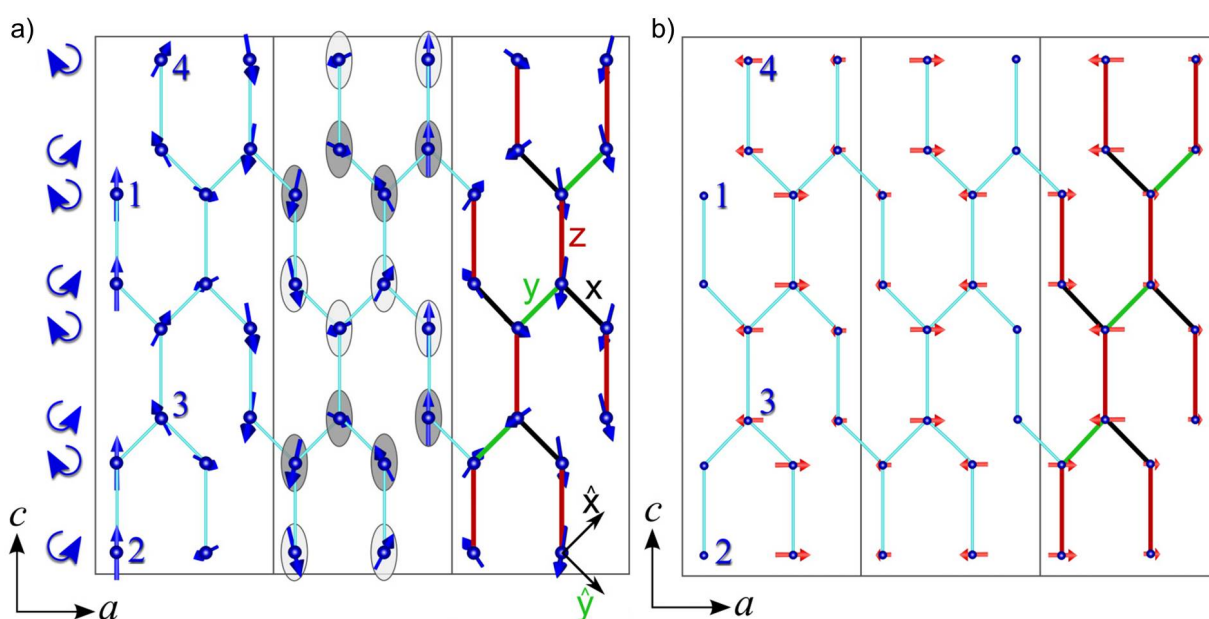


Abbildung 6.27: Simulation der magnetischen Ordnung im Grundzustand mit Blick auf die ac -Ebene von jeweils drei primitiven Einheitszellen und den vier Ir-Positionen. a), Pfeile am linken Bildrand beschreiben die gegenläufige Drehrichtung der Momente entlang c . In der mittleren Einheitszelle sind die Rotationsebenen der Momente gezeigt. Die hellen und dunklen Ellipsoide stehen jeweils für unterschiedliche Verkippungen der Rotationsebenen in Bezug auf die ac -Fläche. In Einheitszelle drei sind die Anisotropieachsen des Kitaev-Modells in schwarz (x), grün (y) und rot (z) skizziert. b), es sind nur die Komponenten der magnetischen Momente entlang b gezeigt. Die b -Komponente ist zur besseren Veranschaulichung entlang der a -Richtung gedreht. Die Länge der Pfeile gibt die Größe der b -Komponente wieder. Bei Paaren mit einer Bindung entlang c besteht eine ferromagnetische Kopplung [74].

7 | Fazit

Die Synthese von Kitaev-Honigwabeniridaten, insbesondere der Verbindungen α - Li_2IrO_3 und β - Li_2IrO_3 , nahm eine besondere Stellung in dieser Arbeit ein. Zu Beginn des Forschungsprojektes existierten bereits Einkristalle von Na_2IrO_3 und gut geordnetes, feines Pulver von α - Li_2IrO_3 sowie β - Li_2IrO_3 . Jedoch ist für viele physikalische Untersuchungen die Verfügbarkeit von selbst kleinsten Einkristallen essentiell. Hierzu zählen unter anderem richtungsabhängige Messungen zur Detektion der magnetischen Anisotropie, präzisere strukturelle Untersuchungen durch Röntgendiffraktometrie oder magnetische, resonante Röntgenmessungen zur Bestimmung der magnetischen Ordnung einer Verbindung. Trotz schwierigen Züchtungsverhaltens der Iridate, ist es nach großer Anstrengung gelungen, beide Verbindungen in einkristalliner Form zu synthetisieren.

Für β - Li_2IrO_3 konnten erste Erfolge durch mehrfaches Sintern von Pulver bei erhöhten Temperaturen erzielt werden. Kristalle von bis zu $100\ \mu\text{m}$ wuchsen mit dieser Technik in einem polykristallinen Verbund. Diese zwar noch winzigen Kristalle ermöglichen schon eine Vielzahl an physikalischen Untersuchungen. So gelang es Biffin *et al.* mit Hilfe eines $17\ \mu\text{m}$ großen Einkristalls durch magnetische, resonante Röntgenstreuung in Kombination mit Neutronenstreuexperimenten am Pulver die magnetische Struktur von β - Li_2IrO_3 zu entziffern [74]. α - Li_2IrO_3 hingegen versperrte sich jedem Zugriff auf Einkristalle. Die Problematik bestand in der Transformation der Phase in den Polytypen β - Li_2IrO_3 bei Temperaturen ab $\approx 1000\ ^\circ\text{C}$. So konnten für eine Festkörperreaktion keine Bedingungen geschaffen werden, welche die Formation von Einkristallen erlaubten, wie es zuvor für β - Li_2IrO_3 und Na_2IrO_3 der Fall war. Weitere konventionelle Züchtungsmethoden, wie ein Gasphasentransport oder die Flusszucht brachten nicht den gewünschten Erfolg.

Erst durch die Entwicklung einer neuartigen Kristallzuchtmethode, dem isothermen Gasphasentransport separierter Edukte an Luft, ist es gelungen diese Problematik zu überwinden [90]. Diese Methode verfügt über mehrere Alleinstellungsmerkmale. Für einen Gasphasentransport untypisch ist die Abwesenheit eines Temperaturgradienten in dem Prozess. Zudem existiert üblicherweise keine räumliche Trennung verschiedener Edukte. Doch genau diese Voraussetzungen ermöglichten es den Edukten Iridium und Lithium sich als α - Li_2IrO_3

zu formieren. In der Luft enthaltenes Wasser und Sauerstoff dienen als Transportagenten und Reaktionspartner. Die Methode ist nicht auf eine Verbindung beschränkt. Zusätzlich konnten durch Variation der Züchtungstemperatur β - Li_2IrO_3 Einkristalle von über 1 mm erlangt werden. Auch die Verwendung von Ruthenium als Übergangsmetall lieferte Einkristalle der Verbindung Li_2RuO_3 .

Die Kontrolle der umgebenden Atmosphäre und somit der Transportagenten zur Verbesserung der Zuchtmethode war ein nächster Gedanke, um das Kristallwachstum zu unterstützen. Dies wurde in einer folgenden Masterarbeit von Theodor Grünwald näher erforscht [117]. Die Verlagerung in einen Rohofen mit regelbarer Gaszufuhr verbesserte die Anfangsbedingungen. Der modifizierte Versuchsaufbau ermöglichte auch die kontrollierte Hinzugabe von Wasser während der Zucht. Das Hauptaugenmerk in dieser Arbeit lag bei der Synthese mit separierten Edukten auf der Verbindung Li_2RuO_3 . Jedoch konnte über die Kontrolle der Gasumgebung kein entscheidender Durchbruch in der Kristallzucht im Vergleich zur offenen Zucht an Luft erreicht werden.

Eine weitere, zukünftige Aufgabe könnte in der Implementierung von Dotierungen liegen. Auch hier müssten physikalische und chemische Voraussetzungen geschaffen werden, um dem System ein weiteres Edukt zum Einbau in das Kristallgitter wirkungsvoll anzubieten. Der Einfluss der neuen Zuchtmethode für Iridate war schnell zu erkennen.

Kurz nach der Verfügbarkeit von α - Li_2IrO_3 Einkristallen gelang es Williams *et al.* mit ähnlicher Vorgehensweise wie bei β - Li_2IrO_3 , die magnetische Struktur zu lösen [91]. Beide Verbindungen verfügen über eine komplexe, inkommensurable Spinstruktur im Grundzustand. Aufgrund dieser Erfolge war es auch für andere Arbeitsgruppen möglich, weitere Erkenntnisse über diese Materialien zu erlangen. Zum Beispiel dienen die Spinstrukturen Berechnungen der vorhandenen Austauschwechselwirkungen [65]. Ein besonderes Augenmerk wird hier auf den Einfluss der Kitaev-Wechselwirkung gelegt.

Aufgrund der Präsenz einer magnetischen Ordnung konnte schon früh durch Pulvermessungen ausgeschlossen werden, dass α - Li_2IrO_3 und β - Li_2IrO_3 einen reinen Kitaev-Spinflüssigkeitszustand besitzen.

Eine detaillierte, strukturelle Analyse von Einkristallen, gezüchtet bei unterschiedlichen Temperaturen, brachte wichtige Erkenntnisse über die Bildung und Vermeidung von Stapelfehlern und Verzwilligungen bei α - Li_2IrO_3 .

Untersuchungen zum magnetisch-anisotropen Verhalten wurden in Augsburg selbständig durchgeführt. Hierzu zählen richtungsabhängige Messungen von magnetischen und thermodynamischen Größen, die ohne Einkristalle nicht möglich gewesen wären.

Dies trifft auch auf optische Messungen und weiteren strukturellen Analysen unter hydrostatischen Druck durch Hermann *et al.* zu [118]. Das Spektrum der optischen Leitfähigkeit von α -Li₂IrO₃ im Vergleich zum Na₂IrO₃ lässt vermuten, dass der Kitaev Einfluss auf das System reduziert ist und eher mit einer quasimolekül Orbitaltheorie beschrieben werden kann. Synchrotron-Röntgenuntersuchungen zeigen einen druckinduzierten, strukturellen Phasenübergang bei dem α -Li₂IrO₃ von seiner monoklinen in eine triklinen Ordnung bei 3,8 GPa übergeht, was zu einer Ir-Ir Dimerisierung in der *ab*-Ebene führt [119].

Ein druckinduzierter struktureller Phasenübergang war bei β -Li₂IrO₃ nicht festzustellen, jedoch hat ein externer Druck einen entscheidenden Einfluss auf das magnetische Verhalten von β -Li₂IrO₃. Einkristalle, gezüchtet aus separierten Edukten, dienen Messungen der Magnetisierung, thermischen Ausdehnung, Magnetostraktion, Myon-Spin-Rotationsmessungen und Röntgenuntersuchungen unter Druck zur Erstellung eines Temperatur-Druck Phasendiagramms durch M. Majumder *et al.* [114]. Bei 1,4 GPa wird die geordnete, inkommensurable, magnetische Phase von β -Li₂IrO₃ instabil und es entsteht ein neuer Grundzustand. Dieser ist durch die Koexistenz von dynamisch korrelierten und gefrorenen Spins charakterisiert. Unter Druck bestehen in β -Li₂IrO₃ konkurrierende Energieeinflüsse auf das System [116]. Die Ir-Ir Abstände werden verringert, was direkte Austauschwechselwirkungen unterstützt und ein zunächst steigendes T_N bewirkt. Andererseits wird H_c reduziert und somit die inkommensurable Phase destabilisiert. Die äußeren Bedingungen nehmen entscheidenden Einfluss auf den Zustand von β -Li₂IrO₃. Ohne externen Druck und im Nullfeld befindet sich β -Li₂IrO₃ im $Q \neq 0$ Zustand der inkommensurablen Ordnung, wie in 6.4.2 beschrieben. Durch Anschalten eines externen Feldes entlang \mathbf{b} wird ein $Q = 0$ Zustand favorisiert, welcher unterhalb von $H_c = 2,8$ T zunächst koexistierend mit dem $Q \neq 0$ Zustand ist und diesen oberhalb H_c vollkommen unterdrückt [95].

Unter externem, hydrostatischem Druck wird der $Q = 0$ Zustand ebenso, wie im externen Feld, unterstützt [114]. Ab 1,4 GPa kann die Unterdrückung des inkommensurablen Zustandes mit einem Phasenübergang erster Ordnung beschrieben werden [114]. Der entstehende druckinduzierte Spinflüssigkeitszustand ist nicht nur mit der $Q = 0$ Phase gemischt, sondern zudem höchst instabil mit einer Tendenz zum Einfrieren der Spins. Die feldinduzierte Phase wird somit als Quanten-Paramagnet beschrieben, wohingegen die druckinduzierte Phase Hinweise einer Spinflüssigkeit beinhaltet. Durch die Erlangung von Einkristallen von α -Li₂IrO₃ und β -Li₂IrO₃ konnte diese Arbeit einen Beitrag zum Verständnis einer besonderen Materialklasse der Festkörperphysik leisten und die Grundlage für eine umfassendere Forschung an Kitaev-Honigwabeniridaten liefern.

Literatur

1. A. Kitaev: „Anyons in an exactly solved model and beyond“. *Ann. Phys.* 321(1) (2006), S. 2. DOI: 10.1016/j.aop.2005.10.005.
2. G. Jackeli und G. Khaliullin: „Mott Insulators in the Strong Spin-Orbit Coupling Limit: from Heisenberg to a Quantum Compass and Kitaev Models“. *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), S. 017205. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.017205.
3. Y. Singh und P. Gegenwart: „Antiferromagnetic Mott insulating state in single crystals of the honeycomb lattice material Na_2IrO_3 “. *Phys. Rev. B* 82 (2010), S. 064412. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.064412.
4. W. Massa: *Kristallstrukturbestimmung*. Teubner, 2007.
5. M. I. Aroyo: *International tables for crystallography. Volume A, Space-group symmetry*. John Wiley & Sons, 2016. DOI: 10.1107/97809553602060000114.
6. B. D. Cullity und C. D. Graham: *Introduction to Magnetic Materials*. 2. Aufl. Wiley-IEEE Press, 2008.
7. J. Klaproth: *Lettre Á M. le Baron A. von Humboldt sur l'invention de la Boussole*. 1834.
8. W. Gilbert: *De Magnete*. Dover Publications, 2013.
9. P. Schiffer: „Condensed-matter physics: Magnetic frustration squeezed out“. *Nature* 420(6911) (2002), S. 35. DOI: 10.1038/420035a.
10. G. Toulouse: „The frustration model“. *Modern Trends in the Theory of Condensed Matter: Proceedings of the XVI Karpacz Winter School of Theoretical Physics, February 19 – March 3, 1979 Karpacz, Poland*. Hrsg. von A. Piekalski und J. A. Przystawa. Berlin, Heidelberg: Springer, 1980, S. 195. DOI: 10.1007/BFb0120136.
11. G. H. Wannier: „Antiferromagnetism. The Triangular Ising Net“. *Phys. Rev.* 79 (1950), S. 357. DOI: 10.1103/PhysRev.79.357.
12. A. P. Ramirez: „Strongly Geometrically Frustrated Magnets“. *Annual Review of Materials Science* 24(1) (1994), S. 453. DOI: 10.1146/annurev.ms.24.080194.002321.

13. P. Anderson: „Resonating valence bonds: A new kind of insulator?“ *Mater. Res. Bull.* 8(2) (1973), S. 153. DOI: 10.1016/0025-5408(73)90167-0.
14. C. Lacroix, P. Mendels und F. Mila: *Introduction to Frustrated Magnetism: Materials, Experiments, Theory*. Springer Series in Solid-State Sciences. Springer Berlin Heidelberg, 2011. DOI: 10.1007/978-3-642-10589-0.
15. B. Normand: „Frontiers in frustrated magnetism“. *Contemp. Phys.* 50(4) (2009), S. 533. DOI: 10.1080/00107510902850361.
16. J. E. Greedan: „Geometrically frustrated magnetic materials“. *J. Mater. Chem.* 11 (2001), S. 37. DOI: 10.1039/B003682J.
17. K. Schmidt und S. Trebst: „Topologische Spinflüssigkeiten“. *Physik Journal* 14(4) (2015).
18. W. Voigt: *Allgemeine und anorganische Chemie*. Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2005.
19. G. Wang et al.: „Identification of an iridium-containing compound with a formal oxidation state of IX“. *Nature* 514(7523) (2014). Letter, S. 475. DOI: 10.1038/nature13795.
20. P. Cox: *Transition Metal Oxides: An Introduction to Their Electronic Structure and Properties*. International series of monographs on chemistry. Clarendon Press, 1995.
21. F. Cotton: *Chemical applications of group theory*. A Wiley interscience publication. Wiley, 1990.
22. R. G. Burns: *Outline of crystal field theory*. 2. Aufl. Cambridge Topics in Mineral Physics and Chemistry. Cambridge University Press, 1993, S. 7. DOI: 10.1017/CBO9780511524899.004.
23. S. Blundell: *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics. OUP Oxford, 2001.
24. M. Imada, A. Fujimori und Y. Tokura: „Metal-insulator transitions“. *Rev. Mod. Phys.* 70 (1998), S. 1039. DOI: 10.1103/RevModPhys.70.1039.
25. J. Hubbard: „Electron correlations in narrow energy bands“. *Proceedings of the royal society of london a: mathematical, physical and engineering sciences*. Bd. 276. 1365. The Royal Society. 1963, S. 238. DOI: 10.1098/rspa.1963.0204.
26. S. Maekawa et al.: *Physics of Transition Metal Oxides*. Springer Series in Solid-State Sciences. Springer Berlin Heidelberg, 2004.
27. B. R. Pumphin: *Crystal Growth*. Pergamon Press, 1980.

28. H. Mehrer: *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. 1. Aufl. Springer Series in Solid-State Sciences 155. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
29. O. Levenspiel: *Chemical Reaction Engineering*. 3. Aufl. John Wiley & Sons, 1999.
30. Z. S. Li, P. T. Liang und N. S. Cai: „A rate equation theory for the pore size distribution of calcined CaCO₃ in calcium looping“. *Faraday Discuss.* 192 (2016), S. 197. DOI: 10.1039/C6FD00019C.
31. E. L. Cussler: *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. 3. Aufl. Cambridge University Press, 2009.
32. M. Binnewies et al.: *Chemical Vapor Transport Reactions*. de Gruyter, Berlin/Boston, 2012.
33. P. C. Canfield und Z. Fisk: „Growth of single crystals from metallic fluxes“. *Philos. Mag. B* 65(6) (1992), S. 1117. DOI: 10.1080/13642819208215073.
34. Z. Fisk und J. Remeika: „Growth of single crystals from molten metal fluxes“. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* 12 (1989). Chapter 81, S. 53. DOI: 10.1016/S0168-1273(89)12005-4.
35. S. Hunklinger: *Festkörperphysik*. Oldenbourg, 2011.
36. *Magnetic Property Measurement System: MPMS 3 User's Manual*. Part Number 1500-100, F0. 6325 Lusk Boulevard San Diego, CA 92121 USA: Quantum Design, 2014.
37. M. McElfresh: *Fundamentals of magnetism and magnetic measurements featuring Quantum Design's magnetic property measurement system*. Quantum Design, 1994.
38. *Transverse Detection System*. MPMS Application Note 1014-202. 6325 Lusk Boulevard San Diego, CA 92121 USA: Quantum Design, 2000.
39. *Physical Property Measurement System: Heat Capacity Option User's Manual*. Part Number 1085-150, Rev. M6. 6325 Lusk Boulevard San Diego, CA 92121 USA: Quantum Design, 2015.
40. D. Elwell und H. J. Scheel: *Crystal growth from high-temperature solutions*. Überarbeitete Version von 1975. Academic Press, 2011.
41. K. Niederauer und W. Schäfer: „Das Rasterelektronenmikroskop“. *Physik in unserer Zeit* 16(6) (1985), S. 180.
42. W. Witczak-Krempa et al.: „Correlated Quantum Phenomena in the Strong Spin-Orbit Regime“. *Annu. Rev. Conden. Ma. P.* 5(1) (2014), S. 57. DOI: 10.1146/annurev-conmatphys-020911-125138.

43. M. R. Norman: „Colloquium“. *Rev. Mod. Phys.* 88 (2016), S. 041002. DOI: 10.1103/RevModPhys.88.041002.
44. B. J. Kim et al.: „Phase-Sensitive Observation of a Spin-Orbital Mott State in Sr_2IrO_4 “. *Science* 323(5919) (2009), S. 1329. DOI: 10.1126/science.1167106.
45. S. M. Winter et al.: „Models and materials for generalized Kitaev magnetism“. *J. Phys. Condens. Matter* 29(49) (2017), S. 493002. DOI: 10.1088/1361-648X/aa8cf5.
46. Z. Nussinov und J. van den Brink: „Compass models: Theory and physical motivations“. *Rev. Mod. Phys.* 87 (2015), S. 1. DOI: 10.1103/RevModPhys.87.1.
47. B. J. Kim et al.: „Novel $J_{\text{eff}} = 1/2$ Mott State Induced by Relativistic Spin-Orbit Coupling in Sr_2IrO_4 “. *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), S. 076402. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.076402.
48. J. Chaloupka, G. Jackeli und G. Khaliullin: „Kitaev-Heisenberg Model on a Honeycomb Lattice: possible Exotic Phases in Iridium Oxides A_2IrO_3 “. *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010), S. 027204. DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.027204.
49. J. Knolle: *Dynamics of a Quantum Spin Liquid*. 1. Aufl. Springer Theses. Springer, 2016.
50. O. F. Schirmer et al.: „Paramagnetic resonance and near-infrared optical absorption of $\text{SrTiO}_3 : \text{Ir}^{4+}$ “. *J. Phys. C Solid State* 17(7) (1984), S. 1321. DOI: 10.1088/0022-3719/17/7/024.
51. J. Chaloupka, G. Jackeli und G. Khaliullin: „Zigzag Magnetic Order in the Iridium Oxide Na_2IrO_3 “. *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013), S. 097204. DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.097204.
52. D. Gotfryd et al.: „Phase diagram and spin correlations of the Kitaev-Heisenberg model: Importance of quantum effects“. *Phys. Rev. B* 95 (2017), S. 024426. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.024426.
53. J. Reuther, R. Thomale und S. Trebst: „Finite-temperature phase diagram of the Heisenberg-Kitaev model“. *Phys. Rev. B* 84 (2011), S. 100406. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.100406.
54. C. Price und N. B. Perkins: „Finite-temperature phase diagram of the classical Kitaev-Heisenberg model“. *Phys. Rev. B* 88 (2013), S. 024410. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.024410.
55. H.-C. Jiang et al.: „Possible proximity of the Mott insulating iridate Na_2IrO_3 to a topological phase: Phase diagram of the Heisenberg-Kitaev model in a magnetic field“. *Phys. Rev. B* 83 (2011), S. 245104. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.245104.
56. L. Janssen, E. C. Andrade und M. Vojta: „Honeycomb-Lattice Heisenberg-Kitaev Model in a Magnetic Field: Spin Canting, Metamagnetism, and Vortex Crystals“. *Phys. Rev. Lett.* 117 (2016), S. 277202. DOI: 10.1103/PhysRevLett.117.277202.

57. J. Chaloupka und G. Khaliullin: „Hidden symmetries of the extended Kitaev-Heisenberg model: Implications for the honeycomb-lattice iridates $A_2\text{IrO}_3$ “. *Phys. Rev. B* 92 (2015), S. 024413. DOI: 10.1103/PhysRevB.92.024413.
58. I. Rousochatzakis et al.: „Phase Diagram and Quantum Order by Disorder in the Kitaev $K_1 - K_2$ Honeycomb Magnet“. *Phys. Rev. X* 5 (2015), S. 041035. DOI: 10.1103/PhysRevX.5.041035.
59. I. Kimchi und Y.-Z. You: „Kitaev-Heisenberg- J_2 - J_3 model for the iridates $A_2\text{IrO}_3$ “. *Phys. Rev. B* 84 (2011), S. 180407. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.180407.
60. V. M. Katukuri et al.: „Kitaev interactions between $j = 1/2$ moments in honeycomb Na_2IrO_3 are large and ferromagnetic: insights from ab initio quantum chemistry calculations“. *New J. Phys.* 16(1) (2014), S. 013056. DOI: 10.1088/1367-2630/16/1/013056.
61. S. Nishimoto et al.: „Strongly frustrated triangular spin lattice emerging from triplet dimer formation in honeycomb Li_2IrO_3 “. *Nat. Commun.* 7(1) (2016), S. 10273. DOI: 10.1038/ncomms10273.
62. V. M. Katukuri et al.: „The vicinity of hyper-honeycomb β - Li_2IrO_3 to a three-dimensional Kitaev spin liquid state“. *Scient. Rep.* 6 (2016). Article, S. 29585. DOI: 10.1038/srep29585.
63. V. M. Katukuri et al.: „Strong magnetic frustration and anti-site disorder causing spin-glass behavior in honeycomb Li_2RhO_3 “. *Scient. Rep.* 5 (2015). Article, S. 14718. DOI: 10.1038/srep14718.
64. R. Yadav et al.: „Kitaev exchange and field-induced quantum spin-liquid states in honeycomb α - RuCl_3 “. *Scient. Rep.* 6 (2016). Article, S. 37925. DOI: 10.1038/srep37925.
65. S. M. Winter et al.: „Challenges in design of Kitaev materials: Magnetic interactions from competing energy scales“. *Phys. Rev. B* 93 (2016), S. 214431. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.214431.
66. S. Bhattacharjee, S.-S. Lee und Y. B. Kim: „Spin-orbital locking, emergent pseudo-spin and magnetic order in honeycomb lattice iridates“. *New J. Phys.* 14(7) (2012), S. 073015. DOI: 10.1088/1367-2630/16/1/013056.
67. J. Chaloupka und G. Khaliullin: „Magnetic anisotropy in the Kitaev model systems Na_2IrO_3 and RuCl_3 “. *Phys. Rev. B* 94 (2016), S. 064435. DOI: 10.1103/PhysRevB.94.064435.
68. J. G. Rau, E. K.-H. Lee und H.-Y. Kee: „Generic Spin Model for the Honeycomb Iridates beyond the Kitaev Limit“. *Phys. Rev. Lett.* 112 (2014), S. 077204. DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.077204.

69. Y. Sizyuk et al.: „Importance of anisotropic exchange interactions in honeycomb iridates: Minimal model for zigzag antiferromagnetic order in Na_2IrO_3 “. *Phys. Rev. B* 90 (2014), S. 155126. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.155126.
70. H.-S. Kim et al.: „Kitaev magnetism in honeycomb RuCl_3 with intermediate spin-orbit coupling“. *Phys. Rev. B* 91 (2015), S. 241110. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.241110.
71. E. K.-H. Lee und Y. B. Kim: „Theory of magnetic phase diagrams in hyperhoneycomb and harmonic-honeycomb iridates“. *Phys. Rev. B* 91 (2015), S. 064407. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.064407.
72. H.-S. Kim, Y. B. Kim und H.-Y. Kee: „Revealing frustrated local moment model for pressurized hyperhoneycomb iridate: Paving the way toward a quantum spin liquid“. *Phys. Rev. B* 94 (2016), S. 245127. DOI: 10.1103/PhysRevB.94.245127.
73. K. Foyevtsova et al.: „Ab initio analysis of the tight-binding parameters and magnetic interactions in Na_2IrO_3 “. *Phys. Rev. B* 88 (2013), S. 035107. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.035107.
74. A. Biffin et al.: „Unconventional magnetic order on the hyperhoneycomb Kitaev lattice in $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$: full solution via magnetic resonant x-ray diffraction“. *Phys. Rev. B* 90 (2014), S. 205116. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.205116.
75. Y. Singh et al.: „Relevance of the Heisenberg-Kitaev Model for the Honeycomb Lattice Iridates $A_2\text{IrO}_3$ “. *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012), S. 127203. DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.127203.
76. F. Ye et al.: „Direct evidence of a zigzag spin-chain structure in the honeycomb lattice: A neutron and x-ray diffraction investigation of single-crystal Na_2IrO_3 “. *Phys. Rev. B* 85 (2012), S. 180403. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.180403.
77. I. I. Mazin et al.: „Origin of the insulating state in honeycomb iridates and rhodates“. *Phys. Rev. B* 88 (2013), S. 035115. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.035115.
78. S. Manni et al.: „Effect of isoelectronic doping on the honeycomb-lattice iridate $A_2\text{IrO}_3$ “. *Phys. Rev. B* 89 (2014), S. 245113. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.245113.
79. R. Comin et al.: „ Na_2IrO_3 as a Novel Relativistic Mott Insulator with a 340-meV Gap“. *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012), S. 266406. DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.266406.
80. F. Lüpke et al.: „Highly unconventional surface reconstruction of Na_2IrO_3 with persistent energy gap“. *Phys. Rev. B* 91 (2015), S. 041405. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.041405.
81. A. Shitade et al.: „Quantum Spin Hall Effect in a Transition Metal Oxide Na_2IrO_3 “. *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), S. 256403. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.256403.

82. H. Gretarsson et al.: „Crystal-Field Splitting and Correlation Effect on the Electronic Structure of $A_2\text{IrO}_3$ “. *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013), S. 076402. DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.076402.
83. B. H. Kim, G. Khaliullin und B. I. Min: „Electronic excitations in the edge-shared relativistic Mott insulator: Na_2IrO_3 “. *Phys. Rev. B* 89 (2014), S. 081109. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.081109.
84. S. Manni: „Synthesis and investigation of frustrated Honeycomb lattice iridates and rhodates“. Diss. Georg-August-Universität Göttingen, 2014.
85. K. Mehlawat, A. Thamizhavel und Y. Singh: „Heat capacity evidence for proximity to the Kitaev quantum spin liquid in $A_2\text{IrO}_3$ ($A = \text{Na}, \text{Li}$)“. *Phys. Rev. B* 95 (2017), S. 144406. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.144406.
86. X. Liu et al.: „Long-range magnetic ordering in Na_2IrO_3 “. *Phys. Rev. B* 83 (2011), S. 220403. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.220403.
87. S. H. Chun et al.: „Direct evidence for dominant bond-directional interactions in a honeycomb lattice iridate Na_2IrO_3 “. *Nat. Phys.* 11(6) (2015), S. 462. DOI: 10.1038/nphys3322.
88. J. Fouet, P. Sindzingre und C. Lhuillier: „An investigation of the quantum $J_1 - J_2 - J_3$ model on the honeycomb lattice“. *Eur. Phys. J. B* 20(2) (2001), S. 241. DOI: 10.1007/s100510170273.
89. Y. Yamaji et al.: „First-Principles Study of the Honeycomb-Lattice Iridates Na_2IrO_3 in the Presence of Strong Spin-Orbit Interaction and Electron Correlations“. *Phys. Rev. Lett.* 113 (2014), S. 107201. DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.107201.
90. F. Freund et al.: „Single crystal growth from separated educts and its application to lithium transition-metal oxides“. *Scient. Rep.* 6 (2016). DOI: 10.1038/srep35362.
91. S. C. Williams et al.: „Incommensurate counterrotating magnetic order stabilized by Kitaev interactions in the layered honeycomb $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ “. *Phys. Rev. B* 93 (2016), S. 195158. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.195158.
92. I. Kimchi, R. Coldea und A. Vishwanath: „Unified theory of spiral magnetism in the harmonic-honeycomb iridates α, β , and $\gamma\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ “. *Phys. Rev. B* 91 (2015), S. 245134. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.245134.
93. T. Takayama et al.: „Hyperhoneycomb Iridate $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ as a Platform for Kitaev Magnetism“. *Phys. Rev. Lett.* 114 (2015), S. 077202. DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.077202.
94. H.-S. Kim, E. K.-H. Lee und Y. B. Kim: „Predominance of the Kitaev interaction in a three-dimensional honeycomb iridate: From ab initio to spin model“. *Europhys. Lett.* 112(6) (2015), S. 67004. DOI: 10.1209/0295-5075/112/67004.

95. A. Ruiz et al.: „Correlated states in β -Li₂IrO₃ driven by applied magnetic fields“. *Nat. Commun.* 8(1) (2017), S. 961. DOI: 10.1038/s41467-017-01071-9.
96. E. K.-H. Lee, J. G. Rau und Y. B. Kim: „Two iridates, two models, and two approaches: A comparative study on magnetism in three-dimensional honeycomb materials“. *Phys. Rev. B* 93 (2016), S. 184420. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.184420.
97. K. A. Modic et al.: „Robust spin correlations at high magnetic fields in the harmonic honeycomb iridates“. *Nat. Commun.* 8(1) (2017), S. 180. DOI: 10.1038/s41467-017-00264-6.
98. H. Kobayashi et al.: „Structure and charge/discharge characteristics of new layered oxides: Li_{1.8}Ru_{0.6}Fe_{0.6}O₃ and Li₂IrO₃“. *J. Power Sources* 68(2) (1997), S. 686. DOI: 10.1016/S0378-7753(96)02597-9.
99. H. Kobayashi et al.: „Structure, and magnetic and electrochemical properties of layered oxides, Li₂IrO₃“. *J. Mater. Chem.* 13 (2003), S. 957. DOI: 10.1039/B207282C.
100. J. F. Dulac: „Synthesis and crystallographic structure of a new ternary compound Li₂RuO₃“. *C. R. l'Acad. Sci., Ser. B* 270(3) (1970), S. 223.
101. C. L. McDaniel: „Phase relations in the systems Na₂O-IrO₂ and Na₂O-PtO₂ in air“. *J. Solid State Chem.* 9(2) (1974), S. 139. DOI: 10.1016/0022-4596(74)90065-6.
102. K. A. Modic et al.: „Realization of a three-dimensional spin-anisotropic harmonic honeycomb iridate“. *Nat. Commun.* 5(4203) (2014). DOI: 10.1038/ncomms5203.
103. R. E. Honig und D. A. Kramer: „Vapor pressure data for solid and liquid elements“. Englisch. *RCA Rev.* 30(2) (1969), S. 285.
104. A. Jesche und P. C. Canfield: „Single crystal growth from light, volatile and reactive materials using lithium and calcium flux“. *Phil. Mag.* 94(21) (2014), S. 2372. DOI: 10.1080/14786435.2014.913114.
105. T. B. Massalski, H. Okamoto und P. R. Subramanian: *Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edition (Volume 3)*. A. S. M. International, Materials Park, OH, 1990.
106. M. Asadian: „Thermodynamic Analysis of ZnO Crystal Growth from the Melt“. *J. Cryst. Process Technol. B* 3 (2013), S. 75. DOI: 10.4236/jcpt.2013.33012.
107. P. C. Canfield und I. R. Fisher: „High-temperature solution growth of intermetallic single crystals and quasicrystals“. *J. Cryst. Growth* 225(2) (2001). Proceedings of the 12th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy, S. 155. DOI: 10.1016/S0022-0248(01)00827-2.

108. M. Majumder et al.: „Anisotropic temperature-field phase diagram of single crystalline β – Li_2IrO_3 : Magnetization, specific heat, and ^7Li NMR study“. *Phys. Rev. Materials* 3 (2019), S. 074408. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.3.074408.
109. S. K. Choi et al.: „Spin Waves and Revised Crystal Structure of Honeycomb Iridate Na_2IrO_3 “. *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012), S. 127204. DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.127204.
110. R. D. Johnson et al.: „Monoclinic crystal structure of α - RuCl_3 and the zigzag antiferromagnetic ground state“. *Phys. Rev. B* 92 (2015), S. 235119. DOI: 10.1103/PhysRevB.92.235119.
111. M. J. O'Malley, H. Verweij und P. M. Woodward: „Structure and properties of ordered Li_2IrO_3 and Li_2PtO_3 “. *J. Solid State Chem.* 181(8) (2008), S. 1803. DOI: 10.1016/j.jssc.2008.04.005.
112. G. A. Bain und J. F. Berry: „Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants“. *Journal of Chemical Education* 85(4) (2008), S. 532. DOI: 10.1021/ed085p532.
113. A. A. Tsirlin et al.: „Exploring the spin- $\frac{1}{2}$ frustrated square lattice model with high-field magnetization studies“. *Phys. Rev. B* 80 (2009), S. 132407. DOI: 10.1103/PhysRevB.80.132407.
114. M. Majumder et al.: „Breakdown of Magnetic Order in the Pressurized Kitaev Iridate β – Li_2IrO_3 “. *Phys. Rev. Lett.* 120 (2018), S. 237202. DOI: 10.1103/PhysRevLett.120.237202.
115. I. Rousochatzakis und N. B. Perkins: „Magnetic field induced evolution of intertwined orders in the Kitaev magnet β – Li_2IrO_3 “. *Phys. Rev. B* 97 (2018), S. 174423. DOI: 10.1103/PhysRevB.97.174423.
116. S. Ducatman, I. Rousochatzakis und N. B. Perkins: „Magnetic structure and excitation spectrum of the hyperhoneycomb Kitaev magnet β – Li_2IrO_3 “. *Phys. Rev. B* 97 (2018), S. 125125. DOI: 10.1103/PhysRevB.97.125125.
117. T. Grünwald: „Metathesereaktionen in Honigwaben - Ruthenaten und Iridaten“. *Masterthesis*, Zentrum für Elektronische Korrelationen und Magnetismus, Universität Augsburg, 2018.
118. V. Hermann et al.: „High-pressure versus isoelectronic doping effect on the honeycomb iridate Na_2IrO_3 “. *Phys. Rev. B* 96 (2017), S. 195137. DOI: 10.1103/PhysRevB.96.195137.
119. V. Hermann et al.: „Competition between spin-orbit coupling, magnetism, and dimerization in the honeycomb iridates: α – Li_2IrO_3 under pressure“. *Phys. Rev. B* 97 (2018), S. 020104. DOI: 10.1103/PhysRevB.97.020104.