

Fakultät für Physik und Astronomie

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Masterarbeit

Im Studiengang Physik

vorgelegt von

Kiryl Batvinyeu

geboren in Mirnij

2015



# Synthese und magnetische Charakterisierung von

## $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$ )

Die Masterarbeit wurde von Kiryl Batvinyeu  
ausgeführt am  
Kirchhoff Institut für Physik  
unter der Betreuung von  
Prof. Dr. Rüdiger Klingeler



## **Synthese und magnetische Charakterisierung von $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ (M = Mn, Fe, Ni):**

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Verfahren zur Festkörpersynthese von  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  (M=Fe, Mn, Ni) untersucht und optimiert und deren magnetische und strukturelle Eigenschaften studiert. Dabei wurden Pulver-Röntgendiffraktometrie und Rietveld-Analyse sowie SQUID-Magnetometrie eingesetzt. Für die Festkörpersynthese waren die Zusammensetzung der Synthesegase, die Synthesetemperatur und die Aufheizrate besonders wichtig. Hinsichtlich der magnetischen Eigenschaften zeigt das  $\gamma_{II}$  Polymorph von  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  unterhalb von  $T_N = 16,5 \pm 0,5$  K langreichweitige antiferromagnetische Ordnung, deren Einsetzen durch eine  $\lambda$ -artige Anomalie in der magnetischen spezifischen Wärme gekennzeichnet ist. Ein Maximum der magnetischen Suszeptibilität bei  $T \approx 24$  K und die Weiss-Temperatur  $\theta = -30 \pm 7$  K deuten auf ein niedrigdimensionales oder frustriertes magnetisches System hin. Das effektive magnetische Moment  $\mu_{eff} = 5,3 \pm 0,15 \mu_B$  bzw. der g-Faktor von  $2,16 \pm 0,06$  nimmt typische Werte für  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen in einem tetragonalen Kristallfeld an. Messungen am Einkristall bestätigen diese Werte, wobei die Anisotropie des g-Faktors und die leichte Magnetisierungsrichtung in der kristallographischen  $a$ -Achse bestimmt wurden. Im Fall des polycrystallinen  $\gamma_{II}$  Polymorph von  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  ist die Anomalie bei  $T_N$  durch magnetische Fremdphasen überdeckt, die mithilfe einer Molekularfeldbeschreibung analysiert und identifiziert wurden. Die Curie-Weiss-Analyse ergibt  $\theta = -35 \pm 1$  K,  $\mu_{eff} = 6,24 \pm 0,03 \mu_B$  und  $g = 2,11 \pm 0,01$ .

## **Synthesis and magnetic characterization of $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ (M =Mn, Fe, Ni):**

In this thesis, solid state synthesis routes to obtain  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  dilithium-silicates with M=Fe, Mn, Ni have been studied. Relevant synthesis parameters are the gas atmosphere, the synthesis temperature and the heating rates. The resulting materials have been characterized regarding their structural and magnetic properties by means of powder X-ray diffraction and Rietveld-analysis as well as by SQUID-magnetometry. The  $\gamma_{II}$  polymorph of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  shows long-range antiferromagnetic order below  $T_N = 16,5 \pm 0,5$  K as indicated by a  $\lambda$ -like anomaly in the magnetic specific heat. A maximum of the magnetic susceptibility well above  $T_N$  at  $T \approx 24$  K and the Weiss temperature  $\theta = -30 \pm 7$  K suggest low-dimensional or frustrated magnetism. The effective magnetic moment  $\mu_{eff} = 5,3 \pm 0,15 \mu_B$  and the g-factor of  $2,16 \pm 0,06$  agree with the expected values for the  $\text{Fe}^{2+}$ -ions in the tetragonal ligand environment. Measurements on a  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  single crystal yield the anisotropy of the g-factor. The magnetic easy axis is the crystallographic a-axis. In case of the polycrystalline  $\gamma_{II}$  polymorph of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  the anomaly at  $T_N$  is obscured by impurity phases which have been analysed by means of a mean field theory. The obtained Curie-Weiss parameters are  $\theta = -35 \pm 1$  K,  $\mu_{eff} = 6,24 \pm 0,03 \mu_B$  and  $g = 2,11 \pm 0,01$ .



# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretischer Hintergrund</b>	<b>3</b>
2.1 Der Dirac-Spinor . . . . .	3
2.2 Das elektromagnetische Potential . . . . .	3
2.3 Magnetische Wechselwirkungen . . . . .	4
2.4 Paramagnetische Momente . . . . .	6
2.5 Der diamagnetische Beitrag . . . . .	7
2.6 Das atomare Moment . . . . .	7
2.7 Einfluss der Nachbaratomen . . . . .	8
2.7.1 Das Ligandenfeld . . . . .	8
2.7.2 Die Austauschwechselwirkung . . . . .	9
2.7.3 Die Molekularfeldtheorie . . . . .	11
<b>3 Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub></b>	<b>13</b>
3.1 Die Polymorphie . . . . .	13
3.2 Die Elektronenkonfiguration . . . . .	14
<b>4 Festkörpersynthese</b>	<b>17</b>
4.1 Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub> . . . . .	18
4.1.1 Dehydrierung und Mahlvorgang . . . . .	18
4.1.2 Syntheseprotokoll und Ergebnisse . . . . .	19
4.1.3 Diskussion der Syntheseparameter . . . . .	30
4.1.4 Reinigung von Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub> durch das Zonenschmelzverfahren .	32
4.1.5 Zusammenfassung . . . . .	33
4.2 Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub> . . . . .	35
4.2.1 Dehydrierung und Mahlvorgang . . . . .	35
4.2.2 Syntheseprotokoll und Ergebnisse . . . . .	36
4.2.3 Diskussion der Syntheseparameter . . . . .	40
4.2.4 Kristallzucht bei Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub> . . . . .	41
4.2.5 Zusammenfassung . . . . .	43
4.3 Li <sub>2</sub> NiSiO <sub>4</sub> . . . . .	43
4.3.1 Dehydrierung und Mahlvorgang . . . . .	43
4.3.2 Syntheseprotokoll und Ergebnisse . . . . .	44
4.3.3 Zusammenfassung . . . . .	46

<b>5 Strukturelle Charakterisierung</b>	<b>47</b>
5.1 Die Rietveld Methode . . . . .	47
5.2 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ . . . . .	52
5.3 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ . . . . .	55
<b>6 Magnetische Charakterisierung</b>	<b>59</b>
6.1 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ . . . . .	59
6.1.1 Magnetische Suszeptibilität . . . . .	59
6.1.2 Magnetisierung . . . . .	64
6.2 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Einkristall . . . . .	69
6.2.1 Magnetische Suszeptibilität . . . . .	70
6.2.2 Magnetisierung . . . . .	73
6.3 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ . . . . .	77
6.3.1 Magnetische Suszeptibilität . . . . .	77
6.3.2 Magnetisierung . . . . .	78
<b>7 Zusammenfassung</b>	<b>81</b>
<b>8 Herleitung zu Abschnitt 2.1</b>	<b>85</b>
<b>Anhang</b>	<b>85</b>
<b>9 Literatur</b>	<b>87</b>
<b>Danksagung</b>	<b>93</b>

# 1 Einleitung

Magnetismus der Festkörper war Jahrhunderte lang eine faszinierende unerklärte Naturerscheinung. Erst gegen Ende des 19. Jahrhunderts wurden die magnetischen Eigenschaften der Atome einer tiefgehenden Untersuchung unterzogen. Mit dem Einreichen seiner experimentellen Ergebnisse am 31. Oktober 1896 leitete Pieter Zeeman eine Reihe von experimentellen und theoretischen Anstrengungen ein, die schließlich zur Entdeckung der gebundenen Elektronen und des Elektronenspins führten. Durch die Arbeiten von Wolfgang Pauli wurde der Spinfreiheitsgrad des Elektrons auf eine theoretische Basis gestellt [1]. Eine vollständige Theorie erhielt das Elektron samt des Spins jedoch erst durch die Dirac Theorie im Jahre 1928 [2]. Durch das Spin-Statistik-Theorem ist der theoretische Beweis des Pauli-Ausschließungsprinzips [3] und der Tatsache, dass der Elektronenspin für die Stabilität von Festkörpern wichtig ist, gelungen [4]. Damit war die theoretische Basis des Magnetismus gesichert. Es stellte sich indes heraus, dass die magnetischen Eigenschaften der Festkörper erst im Rahmen der Quantenmechanik erklärt werden können und dass die „Seele“ eines Festkörpermagneten in der Quantenfeldtheorie zu suchen ist. Spätere Entwicklungen in der Festkörperphysik zeigten einen engen Zusammenhang zwischen den magnetischen Eigenschaften eines Festkörpers und den modernen Phänomenen der Tieftemperaturphysik wie die Supraleitung und kollektive Ordnung auf.

Bei der wichtigen Aufgabe unserer Zeit, funktionelle Materialien für Energieanwendungen gezielt zu entwickeln und der damit verbundenen Herausforderung, die Vorgänge auf mikroskopischem Niveau nachzuvollziehen, bieten magnetische Untersuchungen ein wirkungsvolles Werkzeug. Dabei können magnetische Tieftemperaturuntersuchungen auch Hinweise über Materialeigenschaften bei Raumtemperaturen geben, was Degradierung und Strukturumwandlungsprozesse sowie Optimierung der Materialeigenschaften anbelangt. Oft sind sie auch die einzige Möglichkeit, Fortschritte in dem oft heuristischen Syntheseprozess zu erzielen. Durch die röntgendiffraktometrische Untersuchungen können geordnete Fremdphasen nur ab einem Phasenanteil im Prozentbereich nachgewiesen werden, es sind dabei keine Aussagen über ungeordnete Phasen möglich. Die Messung von Magnetisierungskurven kann komplementäre Informationen zu den vorhandenen magnetischen Phasen geben. Die Suszeptibilitätsmessungen können helfen, Fragen der Ordnung, der Phasenübergänge und der Stabilität zu beantworten. Die Untersuchungen des effektiven magnetischen Momentes  $\mu_{eff}$  können Hinweise auf Cluster und Bereiche unterschiedlicher Valenz geben.

$\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ , ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$ ), ist ein Material mit interessanten strukturellen und magnetischen Eigenschaften. Es hat eine vielgestaltige Polymorphie und seine Struktur ist für komplexe magnetische Wechselwirkungen bei tiefen Temperaturen verantwortlich. Darüberhinaus ist  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ein neuartiges Batteriematerial, das vielversprechende Eigenschaften für die Batterieforschung aufweist [5]. In dieser Arbeit wurden daher  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  Polymorphe mit der Feskörpermethode in polykristalliner und kristalliner Form synthetisiert und untersucht. Die Reinigung der synthetisierten Proben mit der Methode des Zonenschmelzverfahrens sowie die Züchtung von einkristallinen Proben wurde mit der Hochdruckkristallzüchtungsanlage verwirklicht. Die polykristallinen Syntheseprodukte wurden durch die Röntgendiffraktometrie strukturell untersucht. Für die anschließende Analyse wurde die Rietveld Methode benutzt. Die magnetische Untersuchung wurde mit einem Magnetometer mit einer supraleitenden Quanteninterferenzeinheit durchgeführt.

Diese Arbeit ist wie folgt strukturiert:

- Im Kapitel 2 wird die theoretische Basis für die nachfolgenden charakterisierenden Diskussionen in den Kapiteln 3 und 6 gelegt. Die magnetischen Wechselwirkungsterme werden hergeleitet und der Zusammenhang mit den statistischen, sowie molekularen Systemen wird hergestellt.
- Im Kapitel 3 werden die theoretischen Überlegungen auf elektronische und strukturelle Eigenschaften der zu untersuchenden Verbindungen angewandt.
- Im Kapitel 4 wird der gewählte Weg zur Herstellung der polykristallinen und einkristallinen Form von gewünschten Verbindungen beschrieben. Ein besonderer Augenmerk wird auf die reproduzierbare Darlegung der Synthesevorgänge und eine Diskussion der Syntheseparameter gelegt.
- Im Kapitel 5 werden die Proben strukturell charakterisiert. Dabei wird auf die Modellierung durch die Rietveld Methode eingegangen.
- Im Kapitel 6 werden die Magnetisierungsmessungen dargestellt und die magnetischen Eigenschaften diskutiert.
- Das Kapitel 7 schließt die Arbeit mit der Diskussion der Ergebnisse sowie einem Ausblick ab.

## 2 Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Der Dirac-Spinor

Bei magnetischen Festkörpersystemen handelt es sich um korrelierte Elektronen. Elektronen sind *Dirac-Spinore* mit Spin 1/2 und werden durch das Dirac-Feld  $\Psi(x)$  beschrieben. Die Wirkung des Dirac-Feldes ist gegeben durch:

$$S = \int d^4x \bar{\Psi}(x) [i\gamma^\mu \partial_\mu - m] \Psi(x) \quad (2.1)$$

Dabei ist  $\bar{\Psi} = \Psi^\dagger \gamma^0$  das konjugierte Dirac-Feld.

Durch Variation nach  $\Psi^\dagger$  erhält man die *Dirac-Gleichung*, die Bewegungsgleichungen für freie Dirac-Spinore, die mit der Feynman-Schreibkonvention  $\not{d}_\mu = \gamma^\mu \partial_\mu$  lauten:

$$(i\not{d}_\mu - m)\Psi(x) = 0 \quad (2.2)$$

$\gamma^\mu$  sind in der *nicht-relativistischen Standarddarstellung* die Matrizen:

$$\gamma^0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \gamma^i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^i \\ -\sigma^i & 0 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

$\sigma^i$  sind die *Pauli-Matrizen*, die den Spin-Freiheitsgrad des Elektrons beschreiben:

$$\sigma^1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma^2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma^3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

Der Spinoperator eines Dirac-Fermions ist definiert durch:

$$\boldsymbol{S} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} \quad (2.5)$$

### 2.2 Das elektromagnetische Potential

Magnetismus ist durch seine in der Quantenphysik fußenden Eigenschaften für einige der interessantesten Erscheinungen in Festkörperphysik verantwortlich. Das magnetische sowie das elektrische Felder werden einheitlich durch das *elektromagnetische*

*Eichpotential*  $A_\mu = (\phi, \mathbf{A})$  beschrieben. Mithilfe dessen wird ein *Feldstärketensor* definiert, welcher eine verallgemeinerte Form der elektromagnetischen Felder darstellt:

$$F_{\mu\nu} = \partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu \quad (2.6)$$

Die Wirkung des freien elektromagnetischen Feldes ist dabei ein Lorentz-Skalar:

$$S = \int d^4x - \frac{1}{4} F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} \quad (2.7)$$

Die daraus durch Minimierung gewonnenen Bewegungsgleichungen lauten:

$$\partial_\mu F^{\mu\nu} = 0 \quad (2.8)$$

Man definiert weiterhin:

$$\tilde{F}^{\mu\nu} = \frac{1}{2} \epsilon^{\mu\nu\rho\sigma} F_{\rho\sigma} \quad (2.9)$$

Auch hier gilt:

$$\partial_\mu \tilde{F}^{\mu\nu} = 0 \quad (2.10)$$

Diese beide Gleichungen implizieren die vier freien Maxwell-Gleichungen.

Die Dirac-Fermionen werden an das elektromagnetische Feld durch die Eichung der globalen  $U(1)$  Symmetrie des Dirac-Feldes gekoppelt (Herleitung s. Anhang 8). Die wechselwirkende Lagrange-Dichte für die Dirac-Spinore lautet:

$$\mathcal{L}_D = \bar{\Psi} (i\gamma^\mu \partial_\mu - m) \Psi - q A_\mu \bar{\Psi} \gamma^\mu \Psi \quad (2.11)$$

Der Term  $-q A_\mu \bar{\Psi} \gamma^\mu \Psi$  beschreibt die dabei möglichen elektromagnetischen Wechselwirkungen.

## 2.3 Magnetische Wechselwirkungen

Die Lagrange-Funktion eines wechselwirkenden Elektrons im elektromagnetischen Feld ist gegeben durch:

$$\mathcal{L}_{QED} = \bar{\Psi} (i\cancel{\partial} - m) \Psi - \frac{1}{4} F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} - \frac{1}{2\xi} (\partial_\mu A^\mu)^2 - e A_\mu \bar{\Psi} \gamma^\mu \Psi \quad (2.12)$$

Dabei ist  $F^{\mu\nu} = \partial^\mu A^\nu - \partial^\nu A^\mu$  der Feldstärketensor,  $\frac{1}{2\xi} (\partial_\mu A^\mu)^2$  ein Eichterm und  $e A_\mu \bar{\Psi} \gamma^\mu \Psi$  der Wechselwirkungsterm.

Der Elektronenspin und seine Kopplung an das elektromagnetische Feld sind relativistischen Ursprungs, während für Festkörpersysteme oft eine quantenmechanische oder semi-klassische Betrachtung besser geeignet ist. Für die Wahl der richtigen Theorie, müssen typische Geschwindigkeit in magnetischen Festkörpersystemen abgeschätzt werden. In einer klassischen Betrachtung sind die Geschwindigkeiten gegeben durch:

1. gebundene Elektronen:  $v \sim \alpha c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \approx 2,19 \times 10^6 m/s$
2. freie Elektronen:  $v \sim v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m_e}} \approx 1,7 \times 10^6 m/s$

Somit können Festkörper in erster Näherung als nicht-relativistische Systeme angesehen werden. Eine geeignete Näherung der wechselwirkenden relativistischen Dirac-Gleichung, die die Behandlung von Elektronen als Wellenfunktionen ermöglicht und dabei die Kopplung des Spins an das Magnetfeld sowie den *gyromagnetischen Faktor*  $g$  korrekt wiedergibt, ist durch die Pauli-Gleichung gegeben:

$$\hat{\mathcal{H}}\psi(x) = \left( \frac{[\mathbf{p} - e\mathbf{A}]^2}{2m} + e\phi(x) \right) \psi(x) + g\mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} \psi(x) \quad (2.13)$$

Dabei ist  $\mathbf{p} = -i\hbar\partial_x$  der Impulsoperator und  $\psi(x)$  ist die zweikomponentige Ortswellenfunktion des Dirac-Spinors.

Magnetische Wechselwirkungen sind in der Eichung  $\phi(x) = 0$ ,  $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{B} \times \mathbf{r}}{2}$  und mit der Beobachtung  $\hbar\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$  somit durch den folgenden Hamilton-Operator gegeben:

$$\hat{\mathcal{H}}_{ww} = \mu_B (\mathbf{L} + g\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2}{8m_e} (\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2 \quad (2.14)$$

Dieser Hamiltonian beschreibt zwei Arten von magnetischen Wechselwirkungen:

1. Die Kopplung der *paramagnetischen* Momente in Form von Spin oder Bahnmoment an das magnetische Feld ist gegeben durch:

$$\hat{\mathcal{H}}_{para} = \mu_B (\mathbf{L} + g\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} = \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (2.15)$$

2. Der *diamagnetische* Kopplungsterm ist von der Form:

$$\hat{\mathcal{H}}_{dia} = \frac{e^2}{8m_e} (\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2 \quad (2.16)$$

## 2.4 Paramagnetische Momente

Das Drehmoment einer Einheitszelle wird aus den Beiträgen der einzelnen Atome bestimmt und erlaubt eine statistische Betrachtung der makroskopischen magnetischen Eigenschaften. Ein Teilchen mit der Drehimpulsquantenzahl  $J$  hat in einem magnetischen Feld die Energie:

$$E_B = \mu_B g_J J B \quad (2.17)$$

Seine mittlere thermische Energie ist:

$$E_T = k_B T \quad (2.18)$$

In einem  $\text{cm}^3$  eines  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  Kristalls sind näherungswise  $10^{22}$  molekulare Momente. Die Zustandssumme eines solchen Systems ist gegeben durch:

$$Z = \frac{\sinh\left(\frac{2J+1}{2J}\left(\frac{E_B}{E_T}\right)\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2J}\left(\frac{E_B}{E_T}\right)\right)} \quad (2.19)$$

Daraus können alle anderen makroskopischen Größen errechnet werden: Mit der Definition  $\beta = 1/E_T$  gewinnt man den Ausdruck für die mittlere Energie und die Entropie:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (2.20)$$

$$S = k_B \ln Z + \frac{\langle E \rangle}{T} \quad (2.21)$$

Die Magnetisierung  $M = \frac{\sum \mu}{V}$  und die magnetische Suszeptibilität sind gegeben durch:

$$M = Nk_B T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial B} \right)_{T,V} \quad (2.22)$$

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (2.23)$$

Mit der Substitution  $\frac{E_B}{E_T} = y$  und der *Sättigungsmagnetisierung*  $M_S = g_J \mu_B J$  findet man, dass die Magnetisierung der freien magnetischen Momente der *Brillouin Funktion* folgt:

$$B_J(y) = M/M_S = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \coth\frac{y}{2J} \quad (2.24)$$

## 2.5 Der diamagnetische Beitrag

Mit der Geometrie des SQUID-Magnetometers gilt:  $\mathbf{B} = \mathbf{B}_z$ . Damit lautet  $\hat{\mathcal{H}}_{dia}$ :

$$\hat{\mathcal{H}}_{dia} = \frac{e^2}{8m_e} \sum_i^Z (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 = \frac{e^2}{8m_e} \sum_i^Z B_z^2 (x_i^2 + y_i^2) \quad (2.25)$$

Der erste Beitrag der Störungstheorie zum  $\hat{\mathcal{H}}_{dia}$  lautet:

$$\Delta E_0 = \langle 0 | \hat{\mathcal{H}}_{dia} | 0 \rangle = \frac{e^2 B_z^2}{12m_e} \sum_i^Z \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle \quad (2.26)$$

Mit der Beziehung:

$$M = \frac{\partial F}{\partial B} = -\frac{N}{V} \frac{\partial \Delta E_0}{\partial B} \quad (2.27)$$

lautet das Ergebnis für die magnetische Suszeptibilität:

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{e^2 \mu_0}{6m_e} \sum_i^Z \langle r_i^2 \rangle \quad (2.28)$$

Mit der Annahme  $\sum_i^Z \langle r_i^2 \rangle \sim Zr^2$  des gleichen Abstands der äußeren Elektronen von dem Kern, ist die molare diamagnetische Suszeptibilität in cgs Einheiten gegeben durch:

$$\chi_{dia,mol}^{cgs} = -N_A \frac{e^2}{6m_e} Zr^2 \quad (2.29)$$

Für ein kristallines Material ist  $r$  der Ionenradius und  $Z$  die Anzahl der Valenzelektronen des Ions.

## 2.6 Das atomare Moment

Bei einem Atom, welches ein komplexes magnetisches System darstellt, setzt sich das magnetische Moment aus dem Spin und dem Bahndrehimpuls der Elektronen sowie dem Spin des Kerns zusammen. Alle in dieser Arbeit betrachteten Spinsysteme haben eine niedrige Ordnungszahl  $Z$ , somit dominiert die *Russell-Souunders L-S Kopplung*. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung wird dabei als ein schwacher Störungsterm behandelt, da sie mit  $Z^4$  skaliert. Der Kernbeitrag wird vernachlässigt.

Die Hund'schen Regeln geben vereinfachte Überlegungen zu den Drehimpulsquantenzahlen im Grundzustand. Die Drehimpulsquantenzahlen eines freien Atoms im

L-S Kopplungsregime im Grundzustand mit p Elektronen in der äußeren Schale mit dem Moment 1 betragen demnach:

$$S = \frac{2l + 1 - |2l + 1 - p|}{2} \quad (2.30)$$

$$L = S|2l + 1 - p|$$

$$J = S|2l - p|$$

In einem allgemeinen Fall können die Gesamtdrehimpulsquantenzahlen in der Basis des Gesamtdrehimpulses als Eigenwert des entsprechenden Drehimpulsoperators bestimmt werden:

$$\mathbf{J}^2 |J, M_J, j_1, j_2\rangle = J(J+1)\hbar^2 |J, M_J, j_1, j_2\rangle \quad (2.31)$$

$$J_z |J, M_J, j_1, j_2\rangle = M\hbar |J, M_J, j_1, j_2\rangle$$

Dabei vermitteln die *Clebsch-Gordan Koeffizienten* den Übergang aus der Basis der Einzeldrehimpulse:

$$|J, M_J, j_1, j_2\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \langle j_1, m_1; j_2, m_2| J, M_J, j_1, j_2\rangle \quad (2.32)$$

Das Gesamtdrehmoment eines Atoms wird in dem Termsymbol  $^{2S+1}L_J$  kodiert, wobei  $2S+1$  den Spinentartungsgrad kennzeichnet.

## 2.7 Einfluss der Nachbaratomen

Wechselwirkungen zwischen den Elektronenorbitalen der benachbarten Atome und zwischen den magnetischen Momenten sind für viele der komplexen Erscheinungen in magnetischen Materialien verantwortlich und werden in diesem Abschnitt qualitativ vorgestellt. Es handelt sich dabei um Wechselwirkungen zwischen den lokalisierten magnetischen Momenten.

Kurzreichweite Wechselwirkungen sind für die Änderung der atomaren Drehimpulsquantenzahlen und langreichweite Wechselwirkungen wie die Austauschwechselwirkung sind für die Entstehung einer magnetischen Fernordnung verantwortlich.

### 2.7.1 Das Ligandenfeld

Die Umgebung der magnetischen Atome, insbesondere die Elektronenorbitale der direkten Nachbarn, bestimmen die Quantenzahlen der Elektronenkonfiguration mit. Zum Beispiel beeinflussen sie das Absorptionsverhalten der Übergangsmetalle und bestimmen somit die Farbe vieler kristalliner Verbindungen.

Für eine genaue Beschreibung des Systems, das aus mehreren Atomen besteht, müssen die Molekülorbitale betrachtet werden. Es existiert jedoch eine Reihe von einfacheren Modellen. *Das Ligandenfeld* in der elektrostatischen Näherung der *Kristallfeldtheorie* ist die Summe der das Atom umgebenden Punktladungen. Diese gehören oft zu den Sauerstoffatomen und üben ein in erster Näherung elektrostatisches ortsabhängiges Potential auf die äußeren d-Elektrone des Übergangsmetallions aus.

Somit wird die Entartung der d-Orbitale durch die Kristallfeld aufgehoben. Das zieht eine Umverteilung der besetzten Zustände nach sich und beeinflusst die Dreihimpulsquantenzahlen.

Falls die Kristallfeldaufspaltung stärker als die Spin-Bahn Kopplung ausfällt, werden die Hund'schen Regeln teilweise aufgehoben und das Ion zieht einen energetisch günstigeren Zustand mit einem unterdrückten Bahndrehimpuls  $L=0$  vor. Somit ist der Gesamtdrehimpuls  $J=S$  und der Landé-Faktor  $g_J=2$ .

## 2.7.2 Die Austauschwechselwirkung

Die Austauschwechselwirkung spielt eine kritische Rolle für die Herausbildung von mehreren Arten magnetischer Fernordnung, wie Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus. Sie ist dort wichtig, wo sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen überlappen. Die Wellenfunktion des Elektrons setzt sich aus dem Ortsbeitrag  $\psi(\mathbf{r})$  und dem Spinbeitrag  $\chi$  zusammen:

$$\xi = \psi(\mathbf{r})\chi \quad (2.33)$$

Ein Mehrteilchenzustand im Hilbertraum ist der Produktzustand der einzelnen Fermione:

$$\Psi = \xi_1 \xi_2 \quad (2.34)$$

Die Antisymmetrisierung der Gesamtwellenfunktion zweier Elektronen nach Spin-Statistik-Theorem stellt eine Bedingung an die Symmetrie der Ortswellenfunktion abhängig von der Kopplung der Spins dar. Es sind zwei Spinzustände möglich, der antisymmetrische Singletzustand  $\chi_S$  und der symmetrische Trippletzustand  $\chi_T$ . Damit die Ortswellenfunktion eine richtige Symmetrie aufweist, werden die einzelnen Ortswellenfunktionen durch eine lineare Kombination miteinander verschränkt:

$$\begin{aligned} \Psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) + \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)]\chi_S \\ \Psi_T &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)]\chi_T \end{aligned} \quad (2.35)$$

Die Gesamtenergie dieser Zustände ist definiert als:

$$\begin{aligned} E_S &= \int \Psi_S^* \hat{\mathcal{H}} \Psi_S d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ E_T &= \int \Psi_T^* \hat{\mathcal{H}} \Psi_T d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (2.36)$$

Es wird der Zustand mit der niedrigsten Energie eingenommen. Die Energieersparnis des wechselwirkenden Systems gegenüber dem System der freien Elektronen ist gleich einem Offsetterm und der Energieaufspaltung durch die Spinkonfiguration:

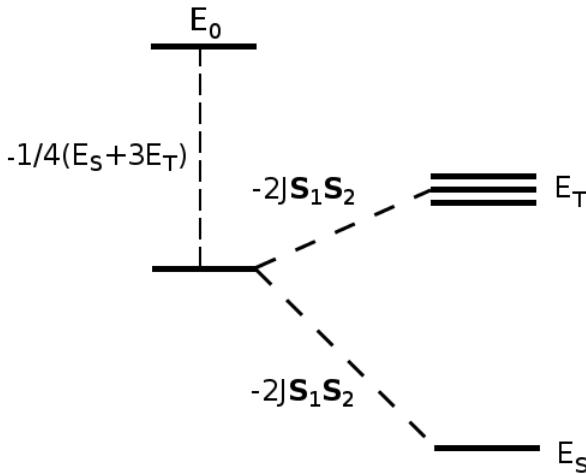
$$\hat{\mathcal{H}}_{ww} = \hat{\mathcal{H}}_0 - \text{const.} - (E_S - E_T) \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (2.37)$$

Somit lässt sich der Spin-Hamiltonian definieren als:

$$\hat{\mathcal{H}}_{Spin} = -(E_S - E_T) \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = -2J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (2.38)$$

mit dem Austauschintegral  $J := \frac{E_S - E_T}{2}$ . Der Austauschintegral kann ausgedrückt werden als:

$$J = \int \psi_1^*(\mathbf{r}_1) \psi_2^*(\mathbf{r}_2) \hat{\mathcal{H}} \psi_1(\mathbf{r}_2) \psi_2^*(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.39)$$



**Abbildung 2.1:**  $\hat{\mathcal{H}}_{ww}$  parametrisiert durch den Term  $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$  mit  $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$  (Triplet) =  $\frac{1}{4}$ ,  $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$  (Singlet) =  $-\frac{3}{4}$ .

Die Beschreibung der langreichweiten Ordnung im Rahmen des Ising oder des Heisenberg Modells setzt an dieser Stelle mit der Wechselwirkung

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.40)$$

an. Durch die *direkte Austauschwechselwirkung* können die Spins benachbarter Atome miteinander korrelieren. Die *indirekte Austauschwechselwirkung* zwischen magnetischen Momenten wird durch den Überlapp mit deren Liganden vermittelt. Oft handelt es sich bei dem Ligandenfeld eines Ions mit einem magnetischen Moment um Sauerstoffatome.

Beide Arten von Wechselwirkungen können symmetrische und antisymmetrische Spinkopplungen nach sich ziehen. Diese können sich in zahlreichen Arten magnetischer Fernordnung entfalten.

### 2.7.3 Die Molekularfeldtheorie

Molekularfeldtheorie ist eine erfolgreiche Symbiose von statistischer und quantenmechanischer Betrachtungsweisen. Sie ist fähig, qualitative Aussagen zu ferro- und antiferromagnetischen Systemen, die Gegenstand dieser Arbeit sind, zu machen. Ein wechselwirkendes System, bestehend aus paramagnetischen Momenten mit  $L=0$ , wird durch die folgende Hamilton-Funktion beschrieben:

$$\hat{\mathcal{H}} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \mu_B \sum_j \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{B} \quad (2.41)$$

Dabei gilt für gleichartige Spins unter Vernachlässigung der Randbedingungen:

$$\sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = \mathbf{S}_i \cdot \sum_j J_{ij} \mathbf{S}_j + \mathbf{S}_j \cdot \sum_i J_{ji} \mathbf{S}_i = 2 \mathbf{S}_i \cdot \sum_j J_{ij} \mathbf{S}_j \quad (2.42)$$

In der Molekularfeldtheorie wird der Überlapp mit den wechselwirkenden Spins durch ein einfaches homogenes Magnetfeld modelliert, so dass aus dem Austauschterm ein Zeemann-Term wird:

$$\sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = g \mu_B \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}_{mf} \quad (2.43)$$

Daraus resultiert die effektive Hamilton-Funktion:

$$\hat{\mathcal{H}} = g \mu_B \sum_i \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{B} + \mathbf{B}_{mf}) \quad (2.44)$$

Das ist ein System von paramagnetischen Momenten in einem effektiven Magnetfeld. Das Molekularfeld wird in der Brillouinfunktion additiv berücksichtigt werden. Eine mögliche realistische Annahme ist  $\mathbf{B}_{mf} = \lambda \mathbf{M}$ , ein zur Ordnung des Systems proportionales Molekularfeld. Damit und für geringe Feldstärken folgt die magnetische Suszeptibilität dem *Curie-Weiss Gesetz*:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.45)$$

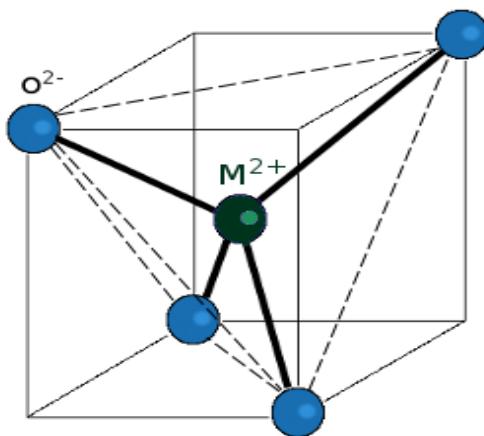
mit der *Curie-Konstante* C und der *Weiss-Temperatur*  $\theta$ . Für  $\theta < 0$  erwartet man antiferromagnetische und für  $\theta > 0$  ferromagnetische Korrelationen.



# 3 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$

## 3.1 Die Polymorphie

$\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  Verbindungen kondensieren in einer hohen Anzahl von Polymorphen, von denen alle eine tetraedrische Subsymmetrie aufweisen. Diese Symmetrie ist dadurch gekennzeichnet, dass das Übergangsmetallion, das Lithiumion und das Siliziumion jeweils einen Tetraeder mit seinen Sauerstoffliganden bilden. Dabei besetzen die Sauerstoffatome die Ecken des Tetraeders und das jeweilige Ion befindet sich in der Mitte.



**Abbildung 3.1:** Die tetragonale Symmetrie des Ligandenfeldes des  $\text{M}^{2+}$ -Ions ( $\text{M} = \text{Fe, Mn, Ni}$ ).

Damit stellt sich eine verzerrte Variante der dichtesten Kugelpackung heraus (s.Abb. 5.5) [6]. Systematisch werden die Polymorphe von  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  Verbindungen in Anlehnung an  $\text{Li}_2\text{MPO}_4$  in zwei Gruppen unterteilt, die  $\beta$  und die  $\gamma$  Familie, die sich in der relativen Orientierung der Tetraeder unterscheiden. Die  $\beta$  Tetraeder zeigen alle in eine Richtung, senkrecht zu den Ebenen der dichtesten Kugelpackung. Jedes Tetraeder teilt ein Sauerstoffatom mit seinem Nachbar. Zur  $\beta$  Familie zählen die  $\beta_I$  und  $\beta_{II}$  Polymorphe. Das  $\beta_I$  Polymorph ist dadurch gekennzeichnet, dass die Übergangsmetall-Tetraeder und die Silizium-Tetraeder mit den  $\text{Li}$ -Tetraedern alternieren, während in einer  $\beta_{II}$  Struktur die  $\text{Li}$ -Tetraeder eindimensionale Ketten bilden. Die Kristallstruktur des  $\beta_I$  Polymorphs ist die  $Pbn2_1$  orthorombische Hermann-Mauguin Raumgruppe, die des  $\beta_{II}$  Polymorphs ist  $Pmn2_1$  orthorombisch.

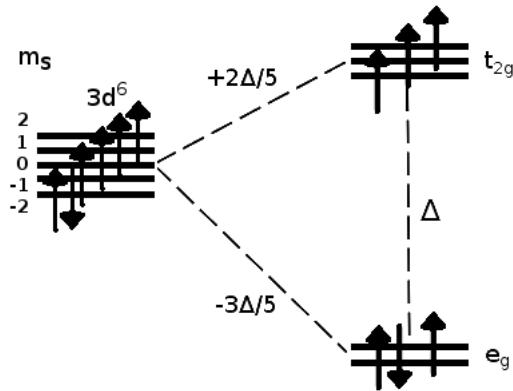
In der  $\gamma$  Familie zeigt jedes zweite oder dritte Tetraeder in die entgegengesetzte Richtung relativ zu seinem Nachbarn. Diese Familie besteht aus den  $\gamma_0$ ,  $\gamma_s$  und  $\gamma_{II}$  Polymorphen. Bei dem  $\gamma_0$  Polymorph teilen dreier Gruppen von Tetraedern jeweils zwei Sauerstoffatome mit seinem Nachbar. Die Anordnung ist  $\text{Li} - \text{Li} - M$ . Bei dem  $\gamma_s$  Polymorph teilen sich zwei Tetraedern zwei Liganden jeweils in der  $\text{Li} - \text{Li}$  und der  $\text{Li} - M$  Konfiguration. Das  $\gamma_{II}$  Polymorph besteht aus dreier Gruppen von Tetraedern in der Anordnung  $\text{Li} - M - \text{Li}$ , von denen jeder mit seinem Nachbar zwei Sauerstoffliganden teilt. Die Kristallstruktur des  $\gamma_0$  Polymorphs ist die  $P2_1/n$  monoklinische Raumgruppe, die des  $\gamma_s$  Polymorphs ist  $P2_1$  monoklinisch. Das  $\gamma_{II}$  Polymorph bildet eine orthorombische  $Pmnb$  Raumgruppe.

## 3.2 Die Elektronenkonfiguration

Die magnetischen Eigenschaften der  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M=\text{Fe, Mn, Ni}$ ) Verbindungen sind durch die äußeren d-Elektronen der Übergangsmetallionen bestimmt. Um die Spinquantenzahl zu bestimmen, muss der Effekt des Kristallfeldes berücksichtigt werden. Durch die Coulomb-Wechselwirkung mit den p-Orbitalen der Sauerstoffionen wird die Entartung der Energieniveaus der Fe-Elektronen aufgehoben. In einer tetraedrischen Umgebung der Sauerstoffliganden haben die zwei axial ausgerichteten  $e_g$ -Orbitale einen Energievorteil gegenüber den äußeren Elektronen eines freien Eisenions. Die restlichen drei  $t_{2g}$ -Orbitale werden im Vergleich zu den Orbitalen eines freien Ions in ihrer Energie angehoben.

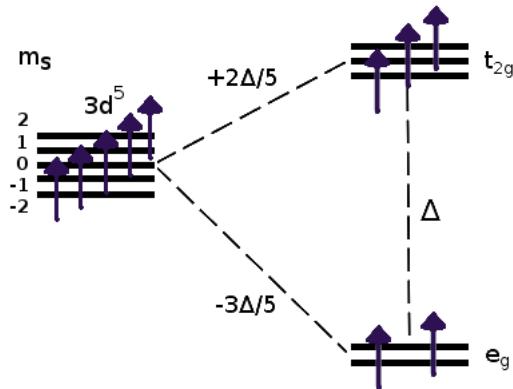
Diese Wechselwirkungen können semi-quantitativ im Rahmen der Ligandenfeldtheorie beschrieben werden. Jedoch auch eine qualitative Betrachtung ist ausreichend, um zu erklären, wie dieser Effekt zu den experimentell beobachteten Drehimpulsquantenzahlen S, L und J eines  $M^{2+}$  führt. Die Diskussion wird am Beispiel eines  $\text{Fe}^{2+}$  Ions mit der Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}]3\text{d}^6$  geführt.

Die Energieabschätzung der Kristallfeldaufspaltung zwischen den  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Orbitalen gegenüber der Pauli-Abstoßung zwischen den Elektronen gleichen Spins zeigt, dass die 6 äußeren Elektronen des  $\text{Fe}^{2+}$  Ions einen *high-spin* Zustand eingehen. Für zwei von diesen Elektronen ist die Energie der Pauli-Abstoßung mit den restlichen 4  $t_{2g}$  Elektronen hoch genug, um den  $e_g$  Zustand zu besetzen. Durch die 1. Hundsche Regel ergibt sich damit der Gesamtspin  $S = 2$  für vier ungepaarte Elektronen und zwei Elektronen mit dem entgegengesetzten Spin.



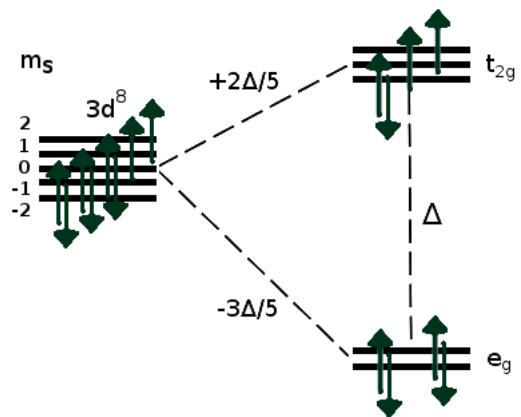
**Abbildung 3.2:** Die sich durch die Kristallfeldaufspaltung ergebende high-spin Konfiguration mit  $S = 2$  für die  $3d^6$  Elektronen des  $\text{Fe}^{2+}$ -Ions in seiner Umgebung der Liganden.

Zudem lassen sich experimentelle Ergebnisse dadurch am besten beschreiben, dass die Drehimpulsquantenzahl unterdrückt ist. Dies wird als "Quenching" des Bahndrehimpulses bezeichnet, dessen Erwartungswert im Falle von Übergangsmetall-Ionen in Kristallfeldern unterdrückt wird bzw. ganz verschwindet. Diese Überlegungen können auch auf das  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  Ion angewendet werden. Für die fünf  $3d^5$  Elektronen des  $\text{Mn}^{2+}$  Ions ergibt sich eine *high-spin* Elektronenkonfiguration mit der resultierenden Spinquantenzahl  $S = 5/2$  und der Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J = S$ . Die halbvolle Schale des  $\text{Mn}^{2+}$  Ions hat ohnehin die Bahndrehimpulsquantenzahl  $L = 0$  und ist daher nicht von dem Kristallfeld betroffen.



**Abbildung 3.3:** Die sich durch die Kristallfeldaufspaltung ergebende high-spin Konfiguration mit  $S = \frac{5}{2}$  für die  $3d^5$  Elektronen des  $\text{Mn}^{2+}$ -Ions in seiner Umgebung der Liganden.

Für die 8 Elektronen des  $\text{Ni}^{2+}$  ergibt sich eine high-spin Konfiguration mit  $S = 1$ , dem gequenchten Bahndrehimpuls  $L = 0$  und  $J = S$ .



**Abbildung 3.4:** Die sich durch die Kristallfeldaufspaltung ergebende high-spin Konfiguration mit  $S = \frac{5}{2}$  für die  $3d^8$  Elektronen des  $\text{Ni}^{2+}$ -Ions in seiner Umgebung der Liganden.

## 4 Festkörpersynthese

Das langfristige Ziel aller in diesem Kapitel beschriebenen Synthesen liegt auf der Herstellung einer für die Kristallzucht geeigneten polykristallinen Probe. Diese sollte weder ungeordnete noch geordnete Fremdphasen und ein hinreichendes Volumen aufweisen. Um die erforderliche Masse des sogenannten „Feeds“ für die Kristallsynthese im Spiegelofen von mindestens 10 g zu erreichen, wurde der Weg der Festkörpersynthese gewählt. Bei dieser Methode gehen die Ausgangsverbindungen durch Diffusion in ihrer kondensierten Form die gewünschte Verbindung ein. Im Vergleich zu Methoden, die auf der Kristallisation aus Lösung beruhen, wie die Hydrothermalmethode oder die Pechini Methode, weist die Festkörpersynthese eine höhere Synthesetemperatur und eine längere Synthesedauer auf. Dagegen zeichnet sich die Festkörpermethode positiv durch eine gute Skalierbarkeit aus.

Die thermodynamischen Syntheseparameter der Festkörpermethode sind die Temperatur, der Druck und eine kontrollierte Atmosphäre, deren Zusammensetzung und Dynamik dazu dienen, die Oxidation der Probe zu unterdrücken, die Verflüchtigung von Lithium zu verhindern und Synthesenebenprodukte abzutransportieren. Weitere Parameter werden in den nachfolgenden Abschnitten diskutiert.

Der Forderung einer isolierten und kontrollierten Syntheseumgebung wurde in einem Rohrofen Rechnung getragen [7]. Dabei findet die Synthese in einem evakuier-ten Quarzrohr statt, was kontrollierte Bedingungen bei Temperaturen bis zu 1000 °C und einem Druck von 0,9 bis 1000 mbar erlaubt. Die Temperatursteigungen sind frei wählbar, um einen möglichst genauen Temperaturverlauf zu gewährleisten. Der Argonatmosphäre kann das Wasserstoffgas in einem Verhältnis von bis zu 5% beige-mischt werden, um überschüssige Sauerstoffmoleküle zu binden. Bei allen Synthesen wird die Quartzglaskammer nach der Evakuierung auf 0,9 mbar mit Argongas ge-flutet und für die Synthese auf einen Druck von 1000 mbar gebracht.

Neben dem Rohrofen stehen weitere Öfen zur Verfügung. Das sind ein Hochtemperaturofen (*Nabertherm P310*) mit einer maximalen Temperatur von 1650 °C und ein Niedrigtemperaturofen (*Carbolite CWF 1200*) mit einer maximalen Temperatur von 1100 °C und der Möglichkeit, die Synthese unter einer Argonatmosphäre mit variablen Beimischungen von Wasserstoffgas durchzuführen. Für die anfänglichen Synthesen wurden diese Öfen mitbenutzt, für spätere Synthesen allerdings allein der Rohrofen, da er eine optimale Kontrolle über die Syntheseatmosphäre bietet.

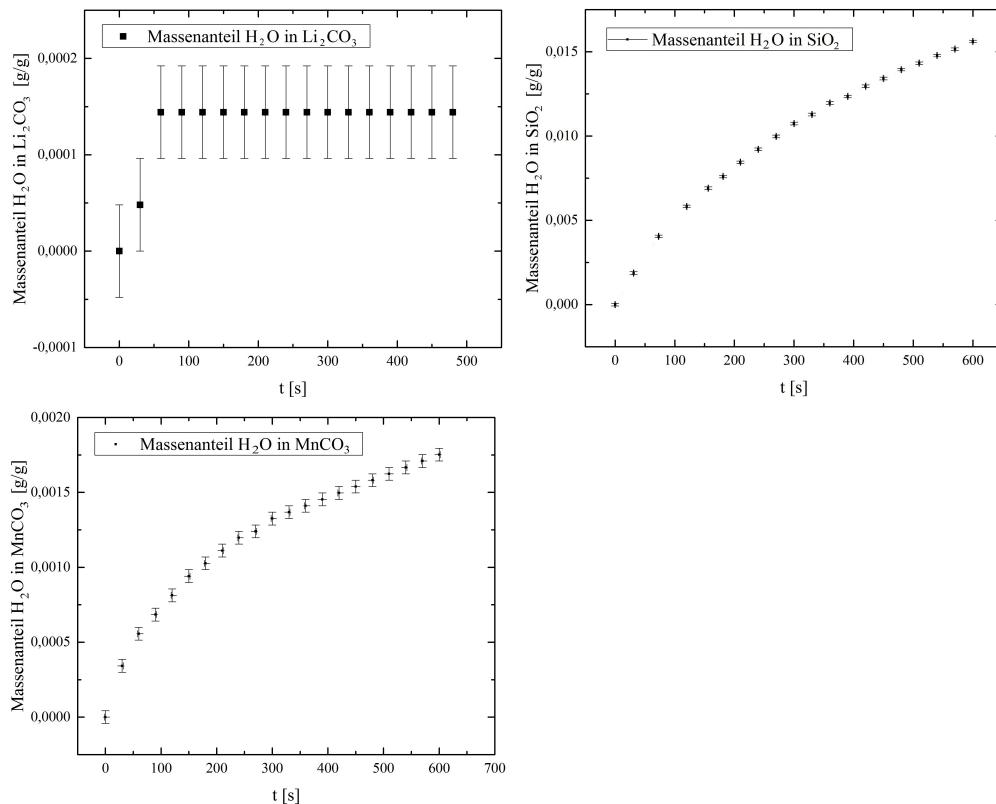
## 4.1 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$

### 4.1.1 Dehydrierung und Mahlvorgang

Als Ausgangschemikalien für die  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  Synthese dienten Lithiumcarbonat  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Sigma-Aldrich, 99%, Molmasse 73,89g/mol), Siliziumdioxid  $\text{SiO}_2$  (Chempur, 99,9% Nanopulver, APS 20-60nm SSA 400-600m<sup>2</sup>/g, spherical, Molmasse 60,1g/mol) und Mangan(II)-carbonat  $\text{MnCO}_3$  (Sigma-Aldrich, 99,9% trace metal basis, Molmasse 114,95g/mol). Die Reaktionsgleichung lautet:



Die Chemikalien wurden in einem Vakuumofen bei 60 °C und 2 mbar dehydriert und in einem stochiometrischen Verhältnis gemischt. Dabei wurde die unterschiedliche  $\text{H}_2\text{O}$ -Affinität der Ausgangsmaterialien berücksichtigt. Es wurde vermutet, dass die Massenzunahme durch die Wasserabsorption stattfindet, zusätzliche Beiträge wären allerdings denkbar. Zu diesem Zweck wurden erst die Zeitskalen der Massenzunahme der Ausgangsstoffe an der Luft gemessen.



**Abbildung 4.1:** Relative Massenänderung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{MnCO}_3$  durch die  $\text{H}_2\text{O}$ -Einlagerung.

In der Abbildung ist die Änderung des Massenanteils  $m_{H_2O}/M_{ges}$  für die Ausgangsstoffe direkt nach der Dehydrierung über die für das Einwiegen erforderliche Zeit

dargestellt.

Aus den Messungen ist ersichtlich, dass die Wassereinlagerung in  $\text{SiO}_2$  und  $\text{MnCO}_3$  während des Abwiegens erheblich höher ist, als in  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Durch diesen Unterschied wird die Stochiometrie verfälscht. Die Stochiometrie wurde korrigiert, indem die unterschiedliche  $\text{H}_2\text{O}$ -Affinität der Ausgangsmaterialien bei der Reihenfolge des Wägens berücksichtigt wurde. Die Reihenfolge ist aufsteigend:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$  und  $\text{SiO}_2$ . Danach wurde die Mischung in einem Lösungsmittel suspendiert und in einer Kugelmühle mit Achatkugeln gemahlen. Anschließend wurde die Suspension unter einer Argonatmosphäre von 500 mbar 300 min lang getrocknet und zur Synthese in ein Schiffchen aus Aluminiumoxid geladen. Der Fehler durch die Wasserabsorption beträgt etwa 0,6%. Beim Umfüllen des gewogenen Materials entsteht ein Fehler in der selben Größenordnung durch Rückstände auf dem Glass.

#### 4.1.2 Syntheseprotokoll und Ergebnisse

Die Festkörpersynthese von  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  stellt ein System mit mehr als zehn unbekannten Parametern dar. Zu diesen gehören die thermodynamischen, chemischen und technischen Parameter. Da die Literaturangaben nicht über die Plateautemperatur und die Mahldauer hinausgingen, mussten alle diese Parameter erschlossen werden. Die Strategie zu einer besseren Synthese war, diese Syntheseparameter so zu variieren, dass der Zusammenhang mit der Qualität der Probe ersichtlich wird. Parameter, die in diesem Abschnitt konstant gehalten werden, werden nicht wiederholt erwähnt, nur solche, die verändert werden, werden ausführlich besprochen.

Für die strukturelle Auswertung der Ergebnisse, siehe Abschnitt 5, wurde eine eigene ICSD Bibliothek erschaffen (Anhang ??), die alle Kombinationen von Elementen H, O, C, M, Mg, Al, Si und Li beinhaltet. Das M steht für das Übergangsmetallion, in diesem Fall Mn. Für jedes M = Mn, Fe, Ni wurde eine eigene Bibliothek erschaffen. Die Elemente Li, O, Si sind in der Strukturformel enthalten. C, H, Mg, Al sind die zu berücksichtigenden Verunreinigungen und eventuelle Dopings. Anhand dieser Bibliothek wurden die Proben mittels Rietveld Analyse ausgewertet. Die XRD Messungen wurden von [8] durchgeführt.

**LMnS-01/P** Nach einer Mahldauer von 3 Stunden in der Kugelmühle und einer einstündigen Trockenzeit bei 65 °C wurde die erste Probe in Pulverform bei 400 °C 4 Stunden lang decarboniert [9]. Danach wurde die Probe mit einer Heizrampe von von 300 °C/min auf 800 °C gebracht [10], 12 Stunden lang unter der Argonatmosphäre mit einem Druck von 1000 mbar und Flussgeschwindigkeit von 300 sccm gesintert und mit 150 °C/min wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Ergebnis erhielt die  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  Pmn<sub>b</sub> Phase mit 10%  $\text{Mn}_1\text{O}_1$  und einer  $\text{Li}_1$  Verunreinigung. Gleichzeitig wurde diese Synthese auch mit einer Probe in Pelletform durchgeführt, was jedoch zusätzliche  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_{0.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{LiMnO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  Verunreinigungen enthielt.

**LMnS-02/P** Bei der nächsten Synthese wurde das Pulver statt in der Kugelmühle 1 Stunde mit einem Achatmörser und Achatpistill gemahlen [11]. Da dabei kein Lösungsmittel benutzt wurde, wurde auf den Decarbonierungsvorgang verzichtet. Der Argongasfluss wurde nur für die erste Heizrampe auf 250 sccm eingestellt und danach ausgeschaltet, mit der Intention, alle Nebenprodukte in der ersten Phase der Synthese abzutransportieren und danach eine kontrollierte statische Atmosphäre von 1000 mbar zu erreichen. Die Temperatur wurde für mehr Reaktionsenergie auf 850 °C erhöht. Das per XRD analysierte Syntheseproduct enthielt keine Hauptphase. Stattdessen waren  $\text{Li}_{0.956}\text{Mn}_{2.044}\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_7\text{O}_{12}\text{Si}$  und  $\text{Si}_1$  Verbindungen vorhanden. Die pelletierte Variante dieser Synthese [10] wies ebenfalls keine Hauptphase und  $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_7\text{O}_{12}\text{Si}$  sowie  $\text{SiO}_2$  Verbindungen auf. Dies lässt darauf schließen, dass  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{MnCO}_3$  miteinander reagiert haben,  $\text{SiO}_2$  jedoch unvollständig.

**LMnS-03** Anschließend wurde die Mahldauer auf 1,5 Stunden erhöht, die erste Rampe für mehr Reaktionszeit auf 150 °C/h verlangsamt, die Plateautemperatur auf 750 °C gesetzt und ein leichter kontinuierlicher Gasfluss von 70 sccm eingestellt. Der Überdruck von 1010 mbar sollte verhindern, dass die Umgebungsluft bei schwachem Gasfluss in die Kammer eindringt. Das Ergebnis enthielt keine Hauptphase und stattdessen  $\text{HLi}$ ,  $\text{Mn}_7\text{O}_{12}\text{Si}$  sowie Variationen von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Verbindungen.

**LMnS-04** Für diese Synthese wurde wieder die in der Kugelmühle gemahlene und getrocknete Restprobe LMnS-01 benutzt. Die Plateautemperatur wurde auf 700 °C gesetzt [11], die erste Rampe auf 233 °C/h erhöht, der Druck wieder auf 1000 mbar gesetzt und der Fluss unverändert gelassen. Das Syntheseproduct enthielt keine Hauptphase, stattdessen  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  Verunreinigungen.

**LMnS-05** Diese Probe wurde auch per Hand 1,5 Stunden gemörser. Die Temperatur habe ich auf 650 °C gesetzt. Somit wurden bereits alle Temperaturen zwischen 650 und 850 °C in 50 °C Schritten ausprobiert. Der Fluss wurde auf 140 sccm erhöht und die erste Rampe wieder niedriger gemacht, 130 °C/h. Das Ergebnis wies einen geringen Anteil an Pmn<sub>b</sub> Hauptphase und einen hohen Anteil an  $\text{Li}_{0.94}\text{Mn}_{2.034}\text{O}_4$  auf.

**LMnS-06 - LMnS-09** Da bereits mehrere Rampeneinstellungen und Temperaturen ausprobiert wurden, lag die Vermutung nahe, dass die Mischzeit noch nicht ausreicht, sodass der Diffusionsweg für einen Teil der Ausgangsstoffe während der Synthesezeit zu groß ist und sie nicht zueinander finden. Die Probe LMnS-06 wurde erst 1,5 Stunden lang gemörser und dann 19 Stunden lang [10] in der Kugelmühle in Ethanol gemahlen. Anschließend wurde die Probe durch den höheren Siedepunkt von Ethanol eine etwas längere Zeit von 5h getrocknet. Die erste Heizrampe wurde bei 150 °C/h belassen, die Synthese wegen der guten Durchmischung um 2 Stunden verkürzt und die Plateautemperatur auf 800 °C gesetzt. Somit ist diese Synthese

durch eine sehr gute Durchmischung und eine energiereiche thermodynamische Reaktion gekennzeichnet. Wie wichtig eine lange Durchmischung für die Synthese von  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  ist, lässt sich im Ergebnis beobachten. Die Rietveld Analyse ergab 57% der Pmnb Hauptphase, 25% der  $\text{P}_{121}/\text{n}$  Hauptphase und 17% der  $\text{Mn}_1\text{O}_1$  Verunreinigung.

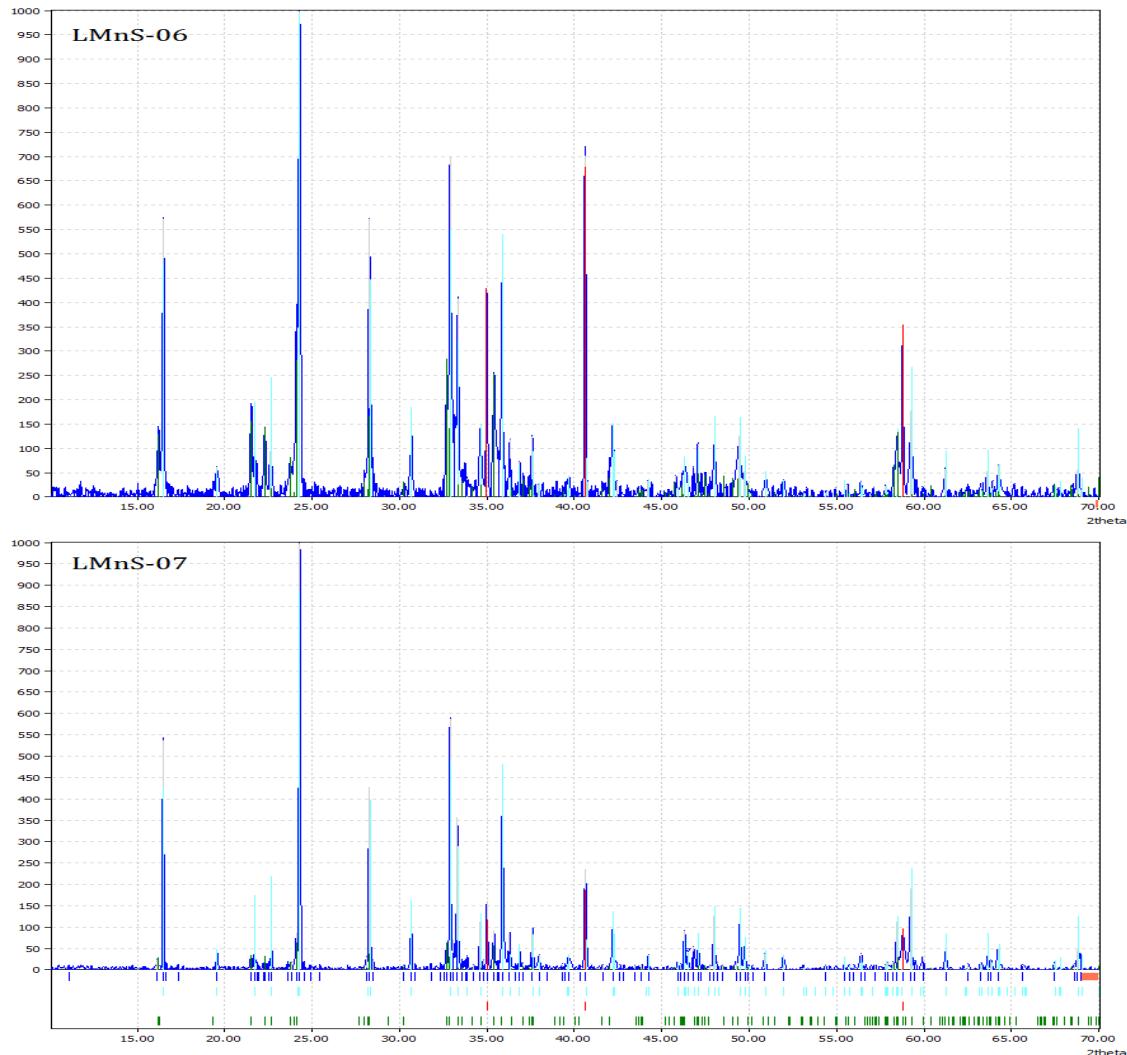
Da die vorhergehenden Synthesen gemahlen mit einem Mörser keine Hauptphase enthielten, wurde für die nachfolgenden Synthesen ausschließlich die Kugelmühle benutzt und die eventuelle Verunreinigung durch das Ethanol in Kauf genommen. Die Mahlzeit wurde durchgehend auf 19 Stunden gesetzt, um Inhomogenitäten auszuschließen. Um die Synthese zu intensivieren, wurde für die Synthese LMnS-07 eine Temperatur von 900 °C [12] gewählt, nahe an der Grenze des Aufbaus von 1000 °C. Dadurch war es möglich, die Pmnb Phase mit 8% an  $\text{Mn}_1\text{O}_1$  Verunreinigung zu gewinnen, bis dahin das beste Ergebnis. Möglich wäre ein zusätzlicher geringer Anteil an  $\text{P}_{22}/\text{n}$  Hauptphase. Die Probe LMnS-08 wurde bei einer Plateautemperatur von 700 °C synthetisiert, die Probe LMnS-09 bei 850 °C. Die Ergebnisse sind in der Tabelle aufgeführt.

Verbindung	700°C	800°C	850°C	900°C
$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ pmnb	90%	25%	85%	91%
$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ $\text{P}_{121}/\text{n}_1$	-	57%	-	-
$\text{Mn}_1\text{O}_1$	10%	17%	14%	8%

**Tabelle 4.1:** Aufgeführt ist die temperaturabhängige Zusammensetzung der Syntheseprodukte. Der Fehler der via Rietveld-Analyse gewonnenen Prozentangaben beträgt 3 bis 4 %.

Für die magnetische Analyse der Probe ist der immer noch sehr hohe Anteil am magnetischen Manganoxid störend. Daher muss die Qualität der Proben verbessert werden, indem man weitere Parameter in die Variation miteinbezieht.

**LMnS-10, LMnS-11** Der erste Versuch, den Anteil der störenden Manganoxid Fremdphase zu reduzieren, war eine Variation des stochiometrischen Mischungsverhältnisses der Ausgangschemikalien. Da die beste Probe bis jetzt immer noch 8%  $\text{Mn}_1\text{O}_1$  enthielt, wurde das stochiometrische Verhältnis so angepasst, dass dieser Überschuss ausgeglichen wird. Der Anteil des Mangan(II)-carbonats beträgt 8% weniger bezüglich der Gesamtmasse der Verbindung. Für die Synthesen LMnS-10 und LMnS-11 wurde der Niedrigtemperaturofen benutzt, die Plateautemperatur variiert und die Plateudauer auf 12 Stunden erhöht. Die übrigen Parameter wurden unverändert gelassen. Es wurde eine Probe bei 800 °C und eine Probe bei 700 °C synthetisiert. Die erste Synthese enthielt wieder keine Hauptphase, stattdessen  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und  $\text{Mn}_7\text{O}_1\text{Si}$  Oxide. Die zweite Synthese enthielt ebenfalls nur Fremdphasen in Form von  $\text{Li}_{1.12}\text{Mn}_2\text{O}_4$  und  $\text{Li}_2\text{MnO}_4$  Oxiden. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Synthese



**Abbildung 4.2:** Die winkelabhängige Intensitätsverteilung der Röntgendiffraktionsmessungen. Die Intensität ist auf der y-Achse in beliebigen Einheiten angegeben. Der Winkel  $2\theta$  ist auf der x-Achse aufgetragen. Eingezeichnet ist das gemessene Signal (blau), die Peakpositionen (kurze Striche, nur Proben mit wenig Verunreinigung) und die gefiteten Peakintensitäten. Der Farbcode für die Peakpositionen der  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ -Synthesen ist einheitlich: Hauptphasen - pmnb (hellblau),  $\text{P}2_1/\text{n}$  (dunkelgrün), Verunreinigungen - Mn-Oxide (rot), Li-,  $\text{Li}_x\text{Si}_y$ -Oxide (orange).

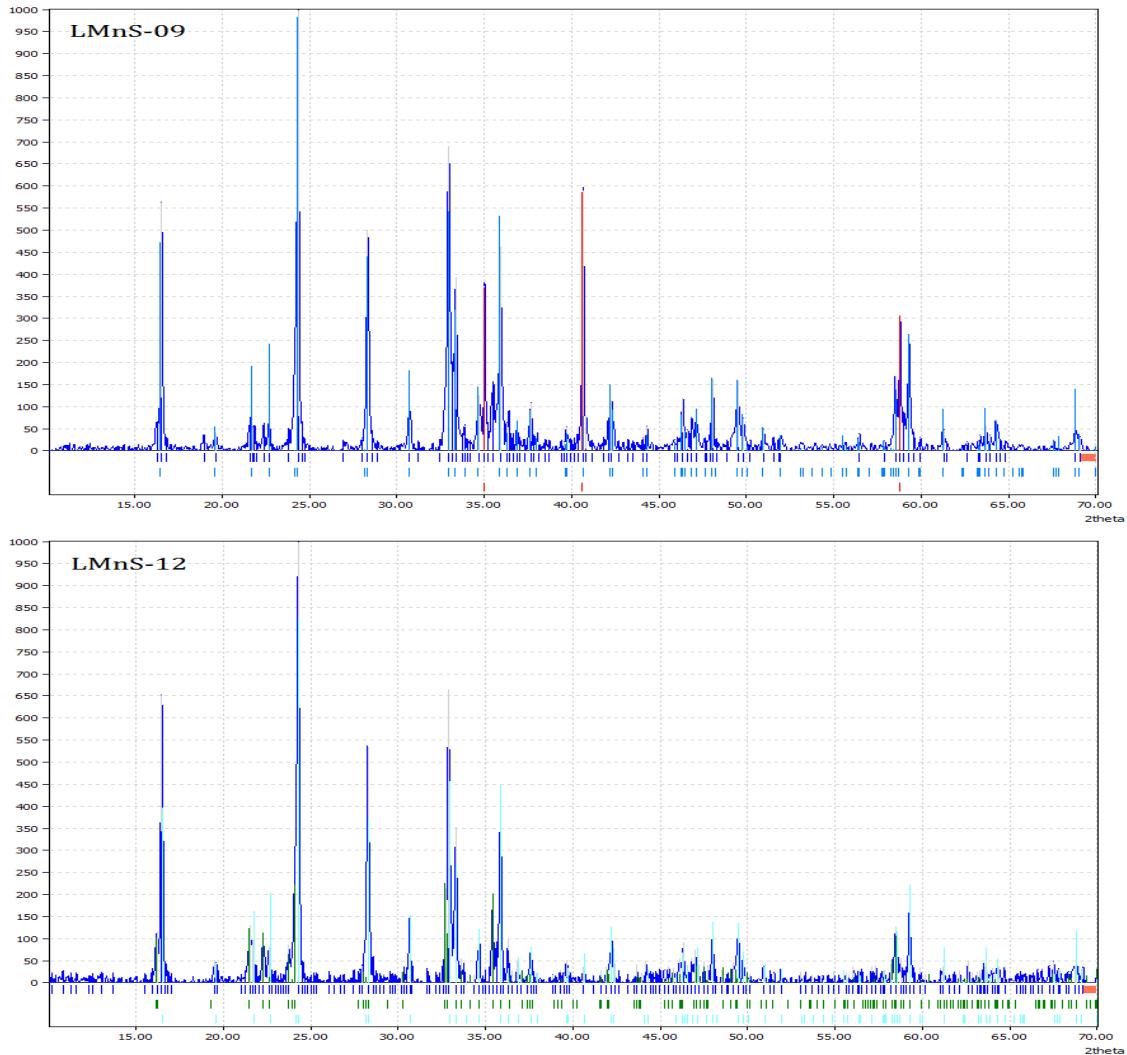
sehr auf den Sauerstoffgehalt in der Luft sensitiv ist. Der Niedrigtemperaturofen kann nicht evakuiert werden und weist trotz des einstellbaren Argonflusses bei der Synthese immer noch einen großen Anteil an Fremdphasen auf. Daher wurde für die nachfolgenden Synthesen ausschließlich der Rohrofen benutzt.

**LMnS-12 - LMnS-18** Als nächstes wurde die Leistung der Heizvorrichtung variiert. Die vorangehenden Proben wurden bei einer Leistung von 35% synthetisiert. Die Leistung für die Probe LMnS-12 wurde auf 15% eingestellt, das Mischungsverhältnis von -8% Mangan(II)-carbonat beibehalten. Die Plateautemperatur wurde auf 800 °C eingestellt, jedoch wurden durch die geringe Leistung nur 733 °C erreicht. Auch wurde durch die geringe Leistung die Heizrampe über die eingestellten 150 °C/h verlängert und die Plateauphase um die entsprechende Zeit verkürzt. Man beobachtet eine Ausbildung von zwei Polymorphen der Hauptphase. Man sieht weiterhin noch einige Verunreinigungspeaks im Hintergrund, jedoch kein starkes Manganoxid Peak mehr. Mit der Rietveld Analyse beträgt das relative Verhältnis der beiden Phasen 60% zu 40% mit einem höheren Anteil an  $\gamma_{II}$  Polymorph. Somit ist ein entscheidender Durchbruch in der Synthese gelungen und ist einer geringeren Heizleistung zu verdanken.

Da die Heizleistung die Plateautemperatur beeinträchtigt, wurden in den nachfolgenden Synthesen beide Parameter variiert. Man kann beobachten, dass unabhängig von der Synthesetemperatur, die Proben aus diesen Synthesen mit einer Leistung zwischen 15% und 25% kein Mn<sub>1</sub>O<sub>1</sub> mehr beinhalten. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

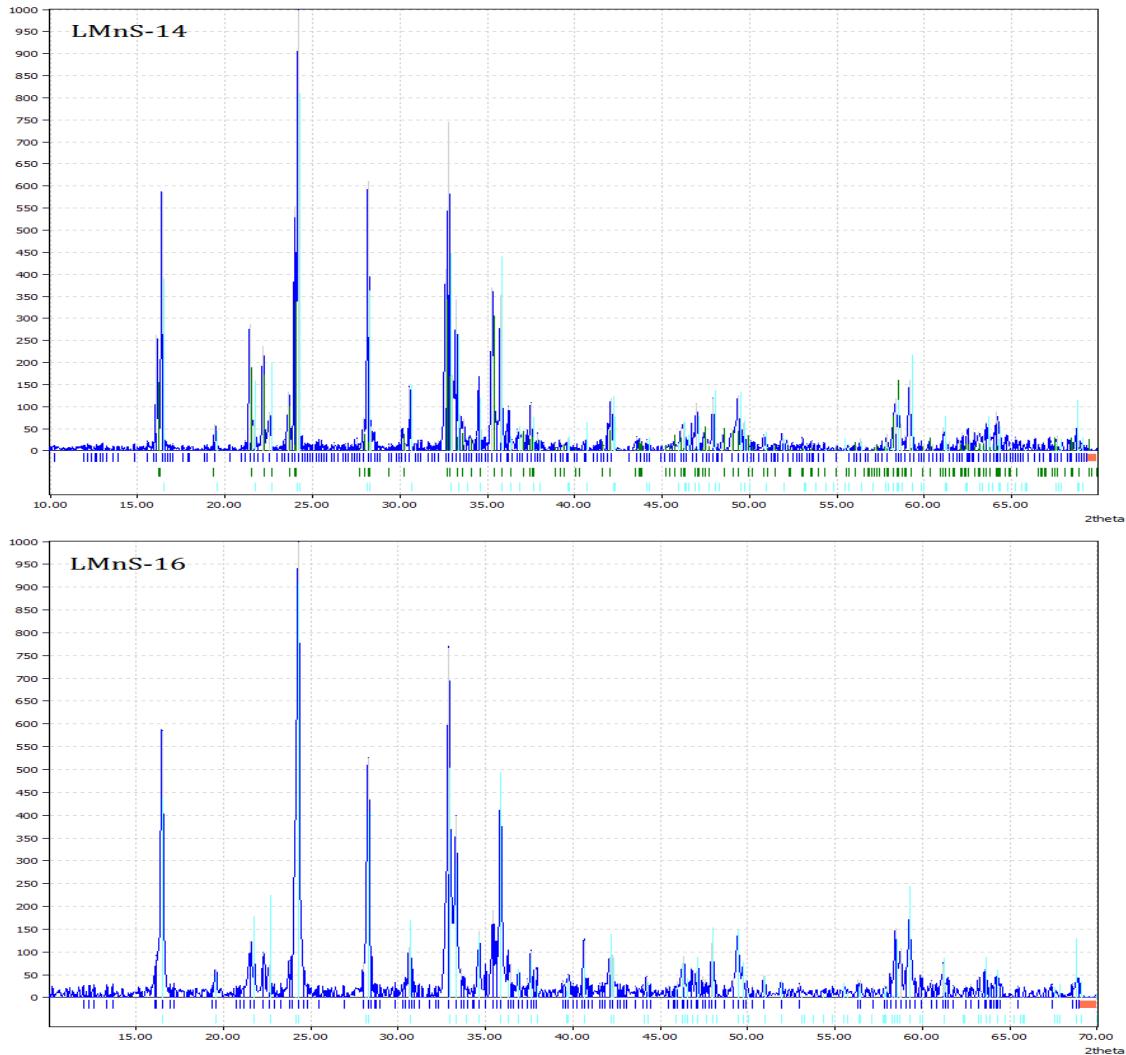
T [°C]	P[%]	Verbindung		
		P <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> /n <sub>1</sub>	Pmnb	Mn <sub>1</sub> O <sub>1</sub>
733	15	63%	37%	-
800	35	55%	35%	10%
870	35	60%	30%	10%
870	35	60%	30%	10%
700	15	60%	40%	-
780	20	60%	40%	-
830	25	58%	42%	-

**Tabelle 4.2:** Aufgeführt ist die temperatur- und leistungsabhängige Zusammensetzung der Syntheseprodukte. Der Fehler der via Rietveld-Analyse gewonnenen Prozentangaben beträgt 3 bis 4 %.

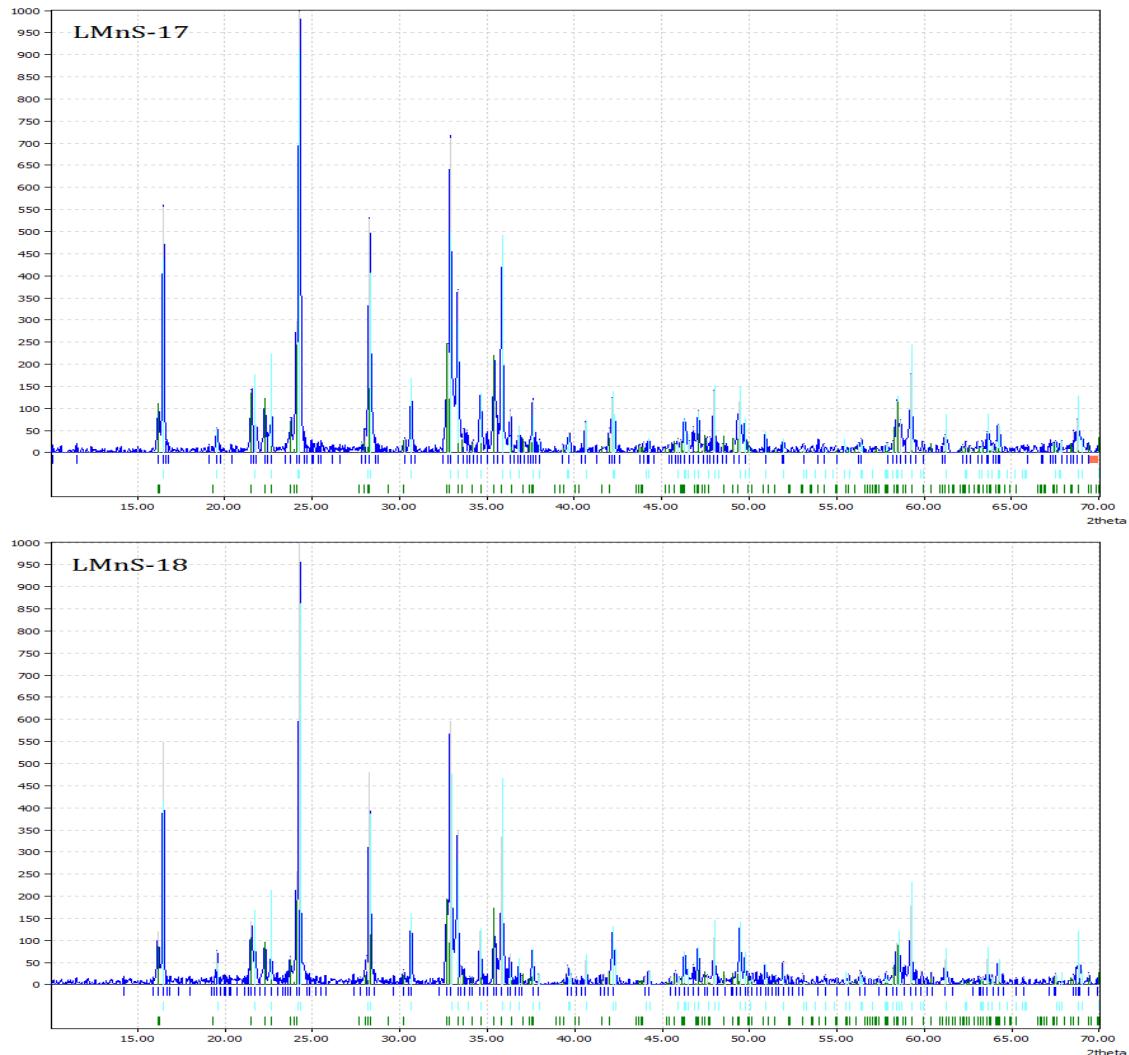


**Abbildung 4.3:** Die winkelabhängige Intensitätsverteilung der Röntgendiffraktionsmessungen. Die Intensität ist auf der y-Achse in beliebigen Einheiten angegeben. Der Winkel  $2\theta$  ist auf der x-Achse aufgetragen. Eingezeichnet ist das gemessene Signal (blau), die Peakpositionen (kurze Striche, nur Proben mit wenig Verunreinigung) und die gefiteten Peakintensitäten. Der Farbcode für die Peakpositionen der  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ -Synthesen ist einheitlich: Hauptphasen - pmnb (hellblau),  $\text{P}2_1/\text{n}$  (dunkelgrün), Verunreinigungen - Mn-Oxide (rot), Li-,  $\text{Li}_x\text{Si}_y$ -Oxide (orange).

**LMnS-19 - LMnS-20** Um die Frage zu beantworten, ob die Geschwindigkeit der Kühlrampe auch einen Einfluss auf die Synthese hat, wurde die Probe LnS-19 synthetisiert. Die Heizrampe wurde auf  $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$  gesetzt, die Kühlrampe auf  $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$  in dem relevanten Bereich der Synthese bis  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  und auf  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  von  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  abwärts gesetzt. Die Synthese verlief bei einer Plateautemperatur von  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Das Ergebnis enthielt den Pmnb Polymorph und 10%  $\text{Mn}_1\text{O}_1$ . Bei der Synthese LMnS-20 wurde die Heizrampe auf  $150\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$  erhöht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle



**Abbildung 4.4:** Die winkelabhängige Intensitätsverteilung der Röntgendiffraktionsmessungen. Die Intensität ist auf der y-Achse in beliebigen Einheiten angegeben. Der Winkel  $2\theta$  ist auf der x-Achse aufgetragen. Eingezeichnet ist das gemessene Signal (blau), die Peakpositionen (kurze Striche) und die gefiteten Peakintensitäten. Der Farbcode für die Peakpositionen der  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ -Synthesen ist einheitlich: Hauptphasen - pmnb (hellblau),  $\text{P}2_1/\text{n}$  (dunkelgrün), Verunreinigungen - Mn-Oxide (rot), Li-,  $\text{Li}_x\text{Si}_y$ -Oxide (orange).



**Abbildung 4.5:** Die winkelabhängige Intensitätsverteilung der Röntgendiffraktionsmessungen. Die Intensität ist auf der y-Achse in beliebigen Einheiten angegeben. Der Winkel 2theta ist auf der x-Achse aufgetragen. Eingezeichnet ist das gemessene Signal (blau), die Peakpositionen (kurze Striche, nur Proben mit wenig Verunreinigung) und die gefiteten Peakintensitäten. Der Farbcode für die Peakpositionen der  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ -Synthesen ist einheitlich: Hauptphasen - Pmnb (hellgrün, hellblau), P<sub>21/n</sub> (braun), Pmn2<sub>1</sub> (grau), Verunreinigungen - Fe-, Fe<sub>x</sub>Li<sub>y</sub>-Oxide (rot), Li-, Li<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>-Oxide (orange).

aufgeführt:

Synthese	P[%]	Rampen1 [°C/h]	Rampen2 [°C/h]	Verbindung		
				$P_12_1/n_1$	Pmnb	$Mn_1O_1$
LMnS-19	25	100	100	-	90%	10%
LMnS-20	15	150	300	-	88%	12%

**Tabelle 4.3:** Aufgeführt ist die parameterabhängige Zusammensetzung der Syntheseprodukte. Der Fehler der via Rietveld-Analyse gewonnenen Prozentangaben beträgt 3 bis 4 %.

Somit lässt eine langsamere Kühlrampe das Syntheseergebnis nahezu unverändert.

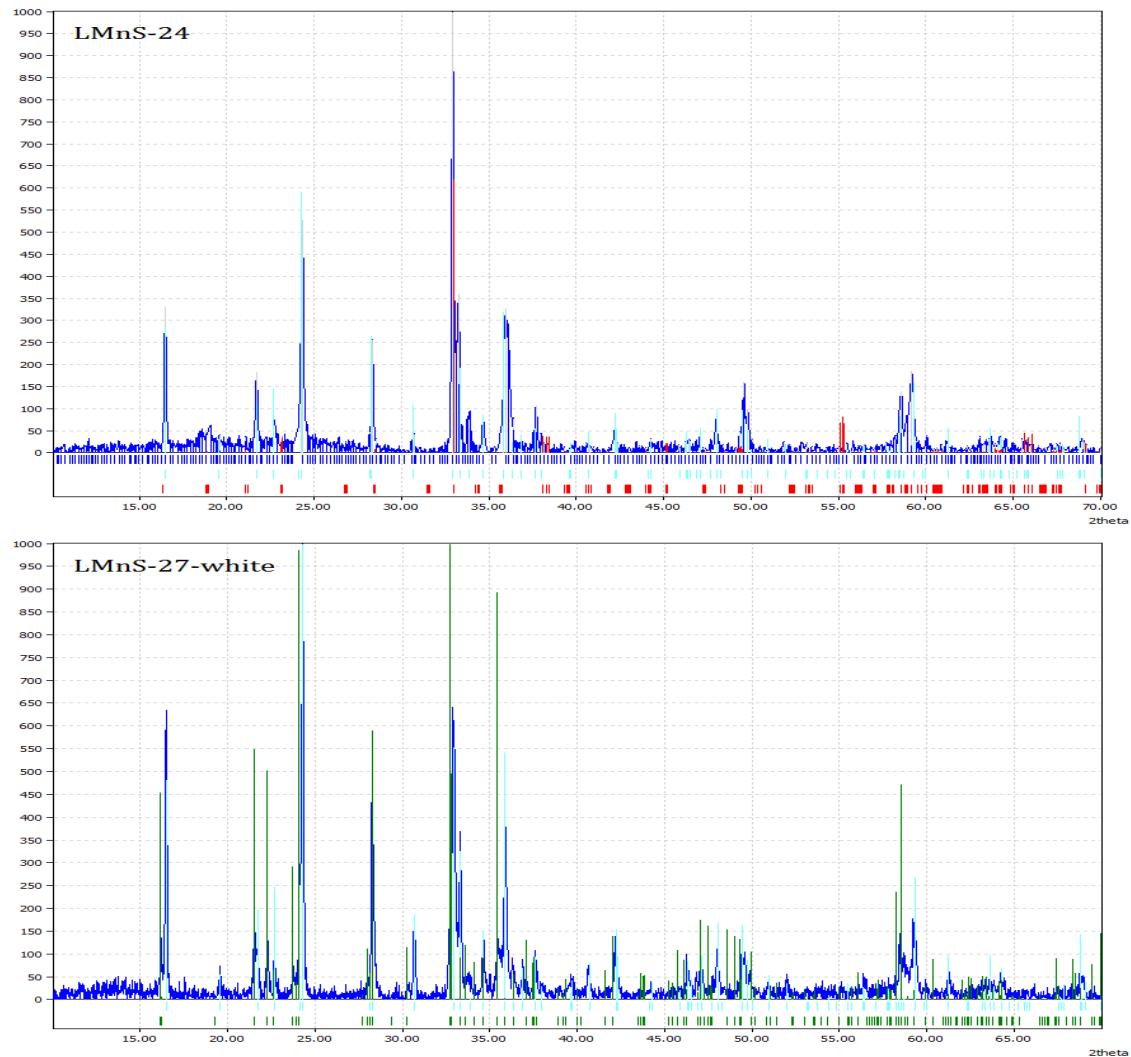
**LMnS-21 - 23** Aus den letzteren Synthesen beobachtet man, dass die Ergebnisse der Heizleistungvariation mit denen der Rampensteigungsvariation korrelieren. Da die Plateutemperatur durch die geringe Leistungseinstellung beeinträchtigt wird, wurde für weitere Synthesen die Rampensteigung als Variationsparameter bei einer konstanten Leistung von 35% gewählt. Einen Hinweis auf den Zusammenhang zwischen der Verunreinigung und der Heizrampe geben die Synthesen LMnS-19 und LMnS-20. Eine geringere Heizrampe weist etwas weniger  $Mn_1O_1$  auf. Es wurden drei Proben mit einer langsameren Heizrampe synthetisiert. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

T [°C]	Rampen1 [°C/h]	Rampen2 [°C/h]	Verbindung		
			$P_12_1/n_1$	Pmnb	$Mn_1O_1$
780	75	300	60%	40%	<2%
780	75	300	55%	45%	<2%
850	60	150	60%	40%	<2%

**Tabelle 4.4:** Aufgeführt ist die parameterabhängige Zusammensetzung der Syntheseprodukte. Der Fehler der via Rietveld-Analyse gewonnenen Prozentangaben beträgt 3 bis 4 %.

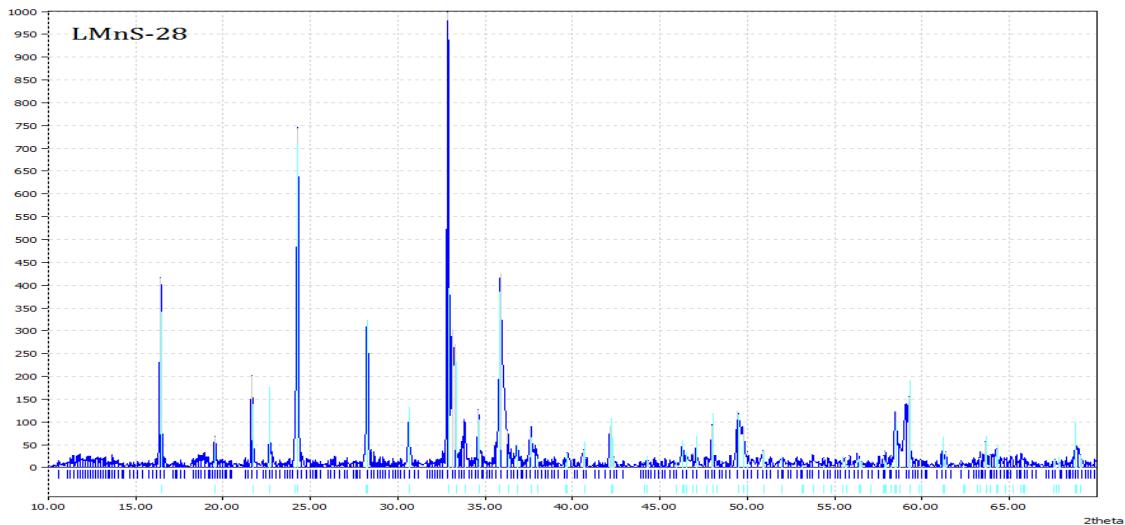
Somit beeinflusst die Heizrampe das Syntheseergebnis entscheidend und sollte zwischen 75 °C/h und 60 °C/h gewählt werden.

**LMnS-24, LMnS-27 - LMnS-30** In den vorangegangenen Synthesen gelang es, durch eine angepasste Stochiometrie und eine gute Parameterwahl die Herausbildung der Verunreinigungen zu unterdrücken und auf ein von XRD nicht mehr nachweisbares Niveau zu bringen. Für die Kristallzucht, die in der Arbeitsgruppe Elektronische Korrelationen und Magnetismus von Christoph Neef gemacht wird, ist allerdings ein



**Abbildung 4.6:** Die winkelabhängige Intensitätsverteilung der Röntgendiffraktionsmessungen. Die Intensität ist auf der y-Achse in beliebigen Einheiten angegeben. Der Winkel 2theta ist auf der x-Achse aufgetragen. Eingezeichnet ist das gemessene Signal (blau), die Peakpositionen (kurze Striche) und die gefitteten Peakintensitäten. Der Farbcod für die Peakpositionen der  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ -Synthesen ist einheitlich: Hauptphasen - pmnb (hellblau),  $\text{P}2_1/\text{n}$  (dunkelgrün), Verunreinigungen - Mn-Oxide (rot), Li-,  $\text{Li}_x\text{Si}_y$ -Oxide (orange).

stochiometrisch genaues Ergebnis erstrebenswert. Auch muss die Frage beantwortet werden, wie die einzelnen Hauptphasen voneinander isoliert werden können, um ein reinphasiges Ergebnis zu bekommen. In Anlehnung an [13], wurde die Methode des Quenchings ausprobiert. Dabei wurde die Probe aus dem Ofen rausgenommen und in einem Wasserbad in 10-15 Sekunden auf die Raumtemperatur gebracht. Falls die Probe dabei von einer Temperatur quencht wurde, bei der sich eine einzelne Hauptphase ausbildet, bestand die Aussicht, diese Phase einzufrieren, so dass das System keinen Gleichgeichtzustand erreichen konnte. Es wurde angenommen, dass sich bei 900 °C eine einzelne Hochtemperaturphase ausbildet. Alle Proben wurden nach dem stochiometrischen Verhältnis gemischt, getrocknet, mit einer Heizrampe von 75 °C/h auf eine Temperatur von 900 °C gebracht und gequencht. Es wurden unterschiedliche Quenching Temperaturen ausprobiert. Die Probe LMnS-24 wurde bei 500 °C gequencht. Es wurde zum letzten Mal ein angepasstes stochiometrisches Verhältnis genommen. Das Ergebnis enthielt eine einzelne pmnb Phase und die  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  Verunreinigung.



**Abbildung 4.7:** Die winkelabhängige Intensitätsverteilung der Röntgendiffraktionsmessungen. Die Intensität ist auf der y-Achse in beliebigen Einheiten angegeben. Der Winkel  $2\theta$  ist auf der x-Achse aufgetragen. Eingezeichnet ist das gemessene Signal (blau), die Peakpositionen (kurze Striche) und die gefitteten Peakintensitäten. Der Farbcode für die Peakpositionen der  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ -Synthesen ist einheitlich: Hauptphasen - pmnb (hellblau),  $\text{P}2_1/\text{n}$  (dunkelgrün), Verunreinigungen - Mn-Oxide (rot), Li-,  $\text{Li}_x\text{Si}_y$ -Oxide (orange).

Die Probe LMnS-27 wurde bei 300 °C gequencht. Das Ergebnis war eine Mischung aus der  $\text{P}12_1/\text{n}_1$  und der Pmnb Phase mit Verunreinigungen unterhalb des nachweisbaren Niveaus.

Die Probe LMnS-28 wurde bei 450 °C gequencht. Die Probe LMnS-29 wurde bei 500 °C gequencht. Das XRD Ergebnis enthielt eine einzelne Pmnb Phase mit ei-

ner deutlichen  $Mn_2O_3$  Verunreinigung. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese beim Quenching, durch den Kontakt mit der Umgebungsluft, entstand.

Die Probe LMnS-30 wurde bei 500 °C gequencht. Die XRD Analyse ergab zwei Hauptphasen: die  $Pmn$  Phase (13%), die  $Pmn_2$  Phase (87%) und einen geringen Anteil an  $H_8Al_2Mn_9O_32Si_8$  Verunreinigungen.

### 4.1.3 Diskussion der Syntheseparameter

#### Mischdauer

Die Mischdauer betrug zunächst 3 Stunden. Als Lösungsmittel wurde zunächst reines Aceton benutzt, da es wenig  $H_2O$  enthält, somit also weniger Verunreinigungen nach dem Trocknen hinterlässt, und während der kurzen Mahldauer nicht verdampft. Nach dem Mahlen wurde die Suspension in einer Argonatmosphäre unter einem Druck von 500 mbar 300 min lang getrocknet und zur Synthese in ein Schiff aus Aluminiumoxid geladen. Da das Lösungsmittel potentiell zusätzliche Fremdphasen in die Synthese bringen kann, wurden auch Proben hergestellt, die 2 Stunden lang mit Mörser und Schale gemahlen wurden. Diese anfänglichen Proben beinhalteten viele Oxide und nicht die Hauptphase, so dass ein grundlegendes Problem vermutet wurde. Die Mahlzeit wurde auf 19 Stunden bei 350 rpm erhöht. Höhere Mahldauer bedeutet direkt eine bessere Durchmischung, aber auch längere Zeiten für die Probenherstellung. Da die Probe in dem Lösungsmittel suspendiert ist, fällt die Oxidation geringer aus. Die Atmosphäre im Malbecher leistet allerdings einen Beitrag. Um das Austrocknen der Probe beim längeren Mahlen von 19 Stunden zu verhindern, wurde Ethanol (99% vergällt mit 1% Petrolether) als Lösungsmittel benutzt, da es nicht so schnell verdampft wie Aceton.

#### Decarbonierung

In der Literatur ist selten eine Variation der Synthese anzutreffen, bei welcher das Ausgangsmaterial erst bei einer Temperatur unterhalb der Maximaltemperatur der Synthese zuerst decarboniert [9] und dann auf die Plateautemperatur gebracht wurde. Es wurden zwei Proben mit einer vierstündigen Decarbonierung bei 400 °C hergestellt. Dieser Schritt ist optional und kann ausgelassen werden, da auch ohne Decarbonierung alle Proben nach der Synthese keine Kohlenstoffverbindungen mehr enthielten.

#### Pelletierung

Für einen kürzeren Diffusionsweg der Moleküle und Ionen wurden einige Proben pelettiert. Dabei wurden aus dem getrockneten, noch nicht gesinterten Pulver Pelett-Tabletten mit einer Dicke zwischen 1 mm und 4 mm hergestellt und gesintert. Die Korrelation mit der Probenqualität war jedoch nicht ersichtlich.

## Synthesetemperatur und Plateaudauer

Die Synthesetemperatur orientierte sich an den Literaturwerten [10] [12] [11]. Diese reichen bei Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> von 700 °C bis 900 °C. Durch die hohe Anzahl der Polymorphe, die bei verschiedenen Temperaturen entstehen, schien der Parameter der Plateautemperatur zunächst vielversprechend, um verschiedene Phasen zu isolieren. Es wurden systematisch Synthesen bei Temperaturen zwischen 650 °C und 900 °C in Schritten von 30 °C durchgeführt. Für einige dieser Temperaturen war die Koexistenz von mehreren Phasen kennzeichnend. Es scheint sich um ein stabiles thermodynamisches Gleichgewicht zu handeln, das bei den Synthesen bis zu einer Plateautemperatur von 900 °C besteht. Da diese Temperatur fast an die Grenzen des Aufbaus stößt, mussten andere Methoden hinzugezogen werden, um ein reinphasiges Material zu erhalten. In diesem Zusammenhang wird auf das Quenching in einem späteren Abschnitt dieses Kapitels 4.1.4 näher eingegangen. Weiter spielt die Dauer des Plateauregime eine Rolle. Da die ersten Proben bei vergleichbar niedriger Dauer von 4-5 Stunden zahlreiche Verunreinigungen aufwiesen, wurde die Plateaudauer höher angesetzt, zunächst auf 10 - 12 Stunden und später auf 24 Stunden. Somit wurde dieser Parameter direkt in ein optimales Regime gebracht, um andere Parameter besser optimieren zu können.

## Heizleistung

Es wurden unterschiedliche Leistungseinstellungen des Rohrofens ausprobiert. Die Leistung ist dafür verantwortlich, in welchen Raten dem System Energie zugeführt wird, denn sie steht für die Dauer der Heizpulse. Somit kontrolliert sie die Korrelationen der molekularen Vorgänge auf Zeitskalen von  $10^{-2}$  -  $10^{-1}$ s. Diese Korrelationen spielen allerdings wegen der Trägheit des Systems eine untergeordnete Rolle, so dass die Heizleistung sich eher als mittlere thermische Leistung auswirkt. Die Proben wurden bei Heizleistungen zwischen 35% und 15% synthetisiert. Die Ergebnisse der Heizleistungsvariation korrelieren mit denen der Rampensteigungsvariation, sodass für weitere Synthesen die Letztere als Variationsparameter bei einer konstanten Leistung von 35% gewählt wurde.

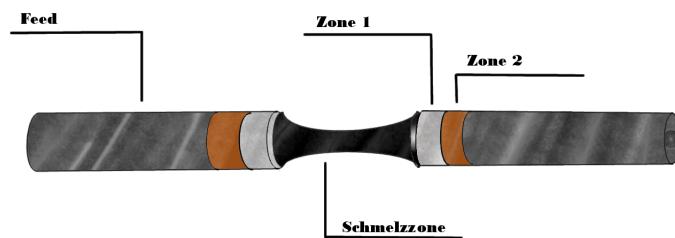
## Stoichiometrie

Dem hohen Anteil von Manganoxiden wurde durch eine angepasste Stoichiometrie Rechnung getragen. Es wurden Proben mit einer Konzentration des MnCO<sub>3</sub> von 8% weniger, bezogen auf die Gesamtmasse, und 5% weniger, bezogen auf die eigene Masse, synthetisiert. Somit konnte die Ausbildung von Mn-Oxiden teilweise unterdrückt werden. Bei einer abweichenden Stoichiometrie nimmt der Anteil an ungeordneten Verbindungen zu. Diese können in der XRD Analyse nicht nachgewiesen werden, sind jedoch für die Kristallzucht störend.

### Heizrampen

Die Heiz- und Kühlrampen sind dafür verantwortlich, wie viel Energie dem System über die Zeit des Erhitzen und Abkühlens zugeführt wird. Es erwies sich für die nachfolgenden Synthesen als entscheidend, die Heizrampe um das 2- bis 3-fache zu reduzieren. Ab 60 ° C/h wurde die Reinheit der Proben von  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  wesentlich besser.

#### 4.1.4 Reinigung von $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ durch das Zonenschmelzverfahren



**Abbildung 4.8:** Die bei der Reinigung der Probe LMnS-28 im Rahmen des Zonenschmelzverfahrens entstandenen Zonen. Sichtbar ist eine Aufteilung in vier Bereiche: das Feed, die Schmelzone und die Zonen 1 und 2. Eine XRD Untersuchung der aufgeschmolzenen Bereiche ergab eine Umwandlung der Hauptphase in Manganoxide und Siliziumoxide.

Es wurde ein Versuch unternommen, das Material durch das Zonenschmelzverfahren weiter zu reinigen. Dafür wurde die Probe zuerst entsprechend präpariert. Aus der fertig synthetisierten Probe mit dem geringsten Anteil an Verunreinigungen (LMnS-28) wurden ein sogenanntes „Feed“ und ein „Rod“ gemacht. Diese werden bei dem Zonenschmelzverfahren gegeneinander rotiert und müssen genügend Festigkeit sowie eine geeignete Form aufweisen. Dafür wurde die Probe homogen in geringen Raten in einen Luftballon in einer Metallhülse eingefüllt und in eine Stiftform mit einer Länge von 7 cm gebracht. Die Hülse wurde evakuiert, wasserdicht versiegelt und durch einen isotropen Wasserdruk von 1500 bar gepresst. Anschließend wurde die Probe wieder zermahlen und der Vorgang wurde für eine dichtere Packung wiederholt. Anschließend wurde die Probe gesynthert. Dabei wurden die selben Parametern gewählt, wie bei dem ersten Sinthervorgang. Allerdings musste diese Synthese, deren Zweck eine Festigung des Stiftes bei hohen Temperaturen ohne Veränderung der Materialeigenschaften ist, sich nur 5-6 Stunden in dem Plateauregime befinden. Die

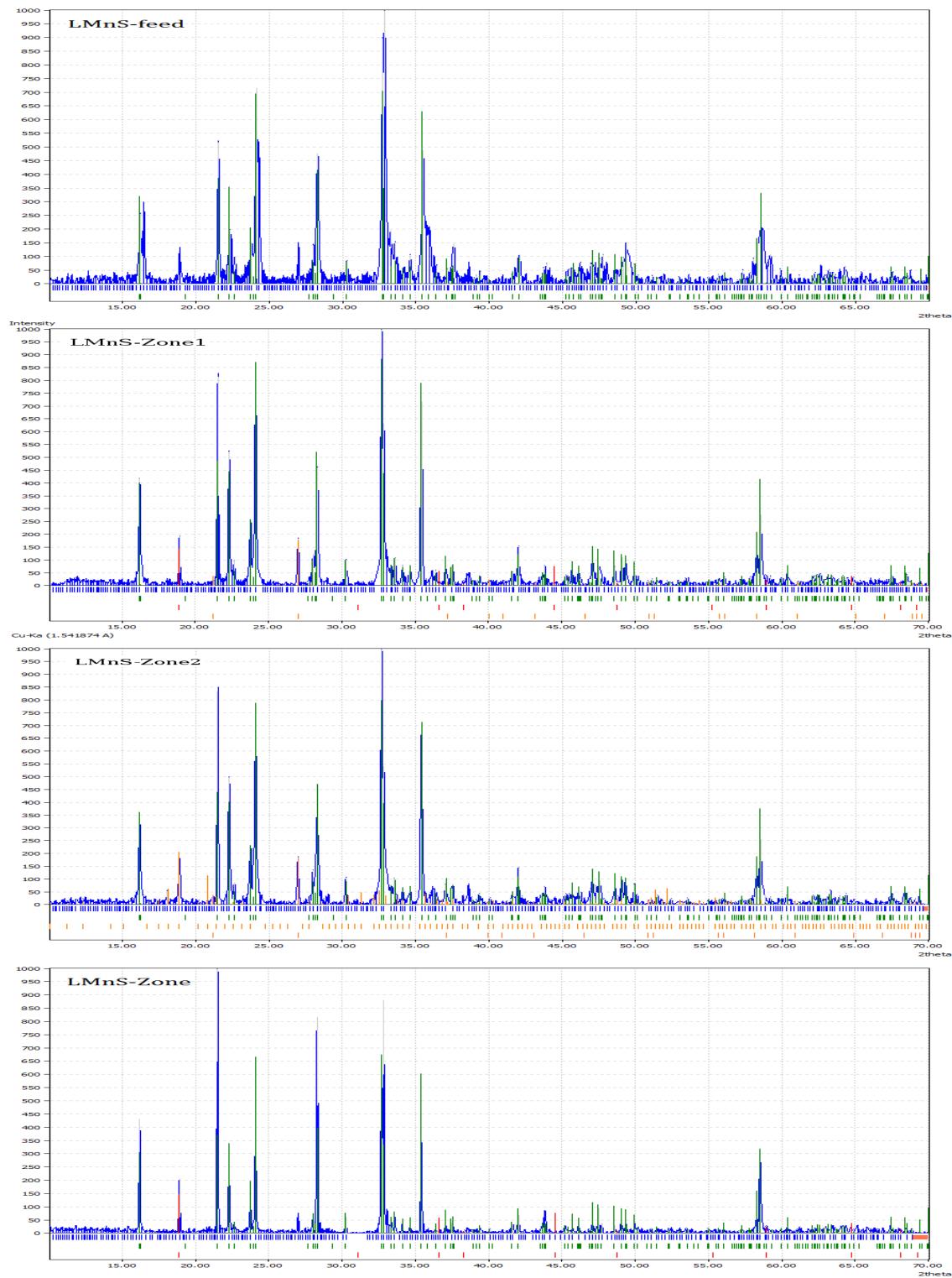
so präparierte Probe wurde in einem Spiegelofen im Rahmen des Zonenschmelzverfahrens bei 1350 °C gereinigt [14]. Die Verbindung scheint inkongruent zu schmelzen, denkbar ist auch ein Zersetzen vor dem Schmelzen durch das Ausbilden von gasförmigen Phasen (s. Abb. 4.9). Da sich die Molekularstruktur durch unterschiedliche Schmelzpunkte der einzelnen Verbindungen verändert hat, war die Reinigung durch die entstandenen Fremdphasen und Zonen unterschiedlicher Zusammensetzung nicht mehr möglich. Dieses Ergebnis ist inhärent mit den Eigenschaften der Hauptphase verbunden, somit wurde auch kein weiterer Versuch unternommen. Die Schmelzpunkte der sich bei 1350 °C zersetzenen Verbindungen sind in der Tabelle aufgeführt.

Mn	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
1246°C	940°C	1201°C

#### 4.1.5 Zusammenfassung

Charakteristisch für die Synthese von Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> ist das Ausbilden eines stabilen thermodynamischen Gleichgewichts zwischen dem  $\gamma_{II}$  Polymorph und dem  $\gamma_0$  Hochtemperaturpolymorph bei einer Plateautemperatur zwischen 700 °C und 900 °C. Das isolierte  $\gamma_{II}$  Polymorph lässt sich bei einer Plateautemperatur bis 700 °C und einer Heizrampe von 75 °C/h synthetisieren. Allerdings ist in diesem Fall der Anteil an Manganoxid-Verunreinigungen hoch. Es ist zu beobachten, dass gleiche Synthesetemperaturen bei unterschiedlicher Rampengeschwindigkeit verschiedene Ergebnisse bezüglich der Verunreinigungen liefern: kleine Heizleistung wandelt die Ausgangsstoffe nahezu vollständig in die Dilithiummangansilikat Phase um, während höhere Leistung Mn- und MnSi-Oxide entstehen lässt. Als erfolgreich erwies sich eine Kombination aus langer Mahldauer, einer geringen Heizrampe und einer langen Synthesedauer. Im Bereich zwischen 700 °C und 900 °C nimmt mit einer höheren Plateautemperatur der Anteil des  $\gamma_0$  Polymorphs leicht zu und des  $\gamma_{II}$  Polymorphs leicht ab.

Aus den Synthesen lässt sich vermutet, dass ab einer Temperatur von über 900 °C sich das  $\gamma_{II}$  Polymorph vollständig in das  $\gamma_0$  Polymorph umwandelt, so dass allein das Hochtemperaturpolymorph vorhanden ist. Ein Indiz dazu findet man beim Ergebnis des Zonenschmelzverfahrens. Trotz der vielen entstandenen Verunreinigungen, konnte dabei durch das rasche Abkühlen die Hochtemperaturphase isoliert werden. Bei der Festkörpersynthese dagegen bildet sich beim Abkühlen wieder das zweiphasige Gleichgewicht aus. Möchte man die Hochtemperaturphase isolieren, muss die Probe bei hohen Temperaturen und luftdichten Bedingungen gequencht werden.



**Abbildung 4.9:** Die winkelabhängige Intensitätsverteilung der Röntgendiffraktionsmessungen. Die Intensität ist auf der y-Achse in beliebigen Einheiten angegeben. Der Winkel 2theta ist auf der x-Achse aufgetragen. Dargestellt sind absteigend: Feed, Zone 1, Zone 2 und Schmelzzone (Zone). Eingezeichnet ist das gemessene Signal (blau), die Peakpositionen (kurze Striche, nur Proben mit wenig Verunreinigung) und die gefitteten Peakintensitäten. Der Farbcod für die Peakpositionen der  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ -Synthesen ist einheitlich: Hauptphasen - pmnb (hellblau),  $\text{P}2_1/\text{n}$  (dunkelgrün), Verunreinigungen - Mn-Oxide (rot),  $\text{Li-}$ ,  $\text{Li}_x\text{Si}_y$ -Oxide (orange).

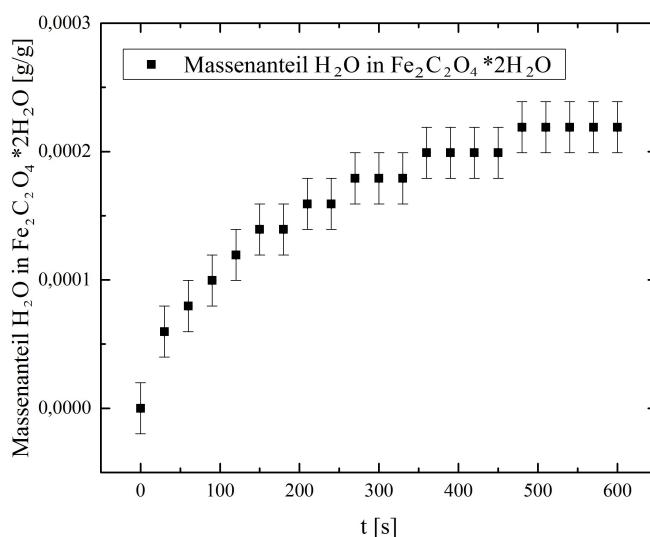
## 4.2 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$

### 4.2.1 Dehydrierung und Mahlvorgang

Für die Synthese von  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  wurde die Festkörpersynthese im Rohrofen benutzt. Als Ausgangsstoffe für die  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  Festkörpersynthese dienten Dilithiumcarbonat  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Molmasse 73,89g/mol), Siliziumdioxid  $\text{SiO}_2$  (Molmasse 60,1g/mol), und Eisen(II)-oxalat Dihydrat  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 99%, Molmasse 179,895g/-mol). Die Reaktionsgleichung lautet:



Die Zeitskalen der Wassereinlagerung für das Eisenoxalat sind in der Grafik aufgeführt.



**Abbildung 4.10:**  $\text{H}_2\text{O}$  Einlagerung in  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Für  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  siehe die Abbildung 4.1.

Die unterschiedliche  $\text{H}_2\text{O}$ -Affinität der Ausgangsmaterialien wurde auch hier bei der Reihenfolge des Wägens berücksichtigt. Die Mischung wurde in Ethanol gelöst und in einer Kugelmühle bei 350 rpm 19 Stunden lang gemahlen. Anschließend wurde die Suspension unter einer Argonatmosphäre von 500 mbar 300 min lang getrocknet und unter Vermeidung von langen Kontaktzeiten mit der Umgebungsluft zur Synthese in ein Schiffchen aus Aluminiumoxid geladen.

Charakteristisch für die  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  Synthese ist, dass die Probe nur kurze Kontaktzeiten mit dem Atmosphärensauerstoff toleriert. Zusätzlich steigt die Sauerstoffaffinität der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen wesentlich bei höheren Temperaturen, was auch zum Einfang der geringen Sauerstoffverunreinigungen aus dem Argongas führt. Zu diesem Zweck wurde ein zusätzliches Schiffchen mit der Probe in den Gasfluss platziert, um die Sauerstoffmoleküle abzufangen. Diese Strategie war erfolgreich, die vollständige Extraktion der

O<sub>2</sub> Moleküle aus der Atmosphäre geschah auf einer Strecke von 2,5\*10<sup>-2</sup> m, sodass die eigentliche Probe nach der Synthese keine Oxidationsspuren mehr aufwies.

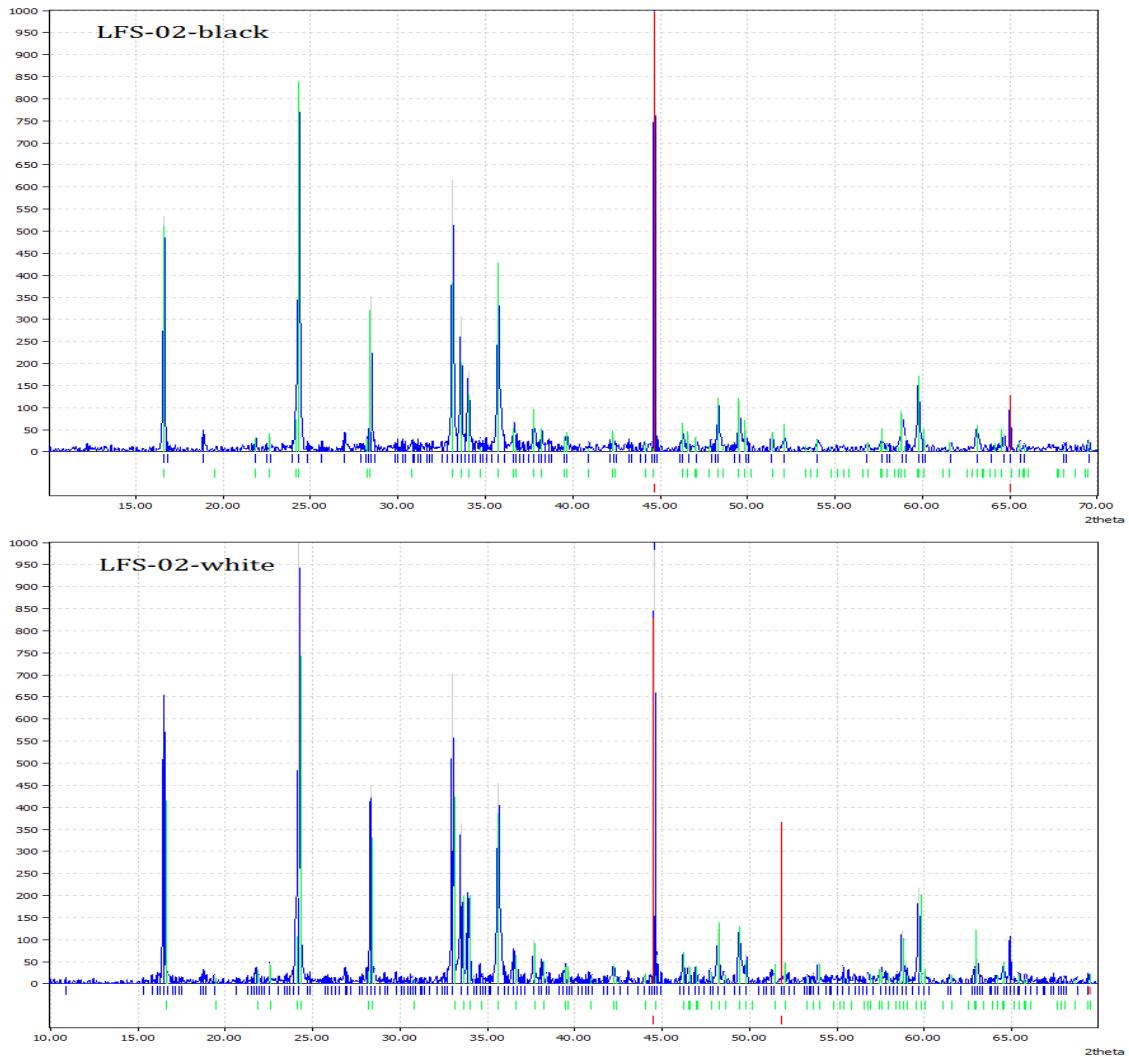
#### 4.2.2 Syntheseprotokoll und Ergebnisse

Bei der XRD Analyse können oft die Hauptphasen P<sub>1</sub>2<sub>1</sub>/n<sub>1</sub> und P<sub>1</sub>2<sub>1</sub>1 des Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> nicht voneinander unterschieden werden. Dasselbe gilt für die Pmnb und Pmn2<sub>1</sub> Phasen. Somit wird in dem Syntheseprotokoll und in der Diskussion stattdessen auf die erste Strukturgruppe (Pmnb und Pmn2<sub>1</sub>) und die zweite Strukturgruppe (P<sub>1</sub>2<sub>1</sub>/n<sub>1</sub> und P<sub>1</sub>2<sub>1</sub>1) Referenz genommen. Wie bei der Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> Synthese werden einzelne Parameter variiert, die anderen Parameter werden konstant gehalten und nicht wiederholt erwähnt.

**LFS-01/P-0/2,5** Die ersten Proben wurden nach einer Mahlzeit von 3 Stunden unter einer Argonatmosphäre mit einem Druck von 1 bar und einer Flussgeschwindigkeit von 250 sccm synthetisiert. Die Plateutemperatur betrug 700 °C [15] [16] [17]. Die Heiz- und Kühlrampe betrugen 300 °C/h und 150 °C/h. Für den Zweck des Sauerstoffabfangs aus dem Argongasfluss wurde ein Schiffchen mit Eisenpulver dazu gestellt. Die Dauer des Temperaturplateus betrug 10 Stunden. Das Ergebnis der Synthese wies eine Hauptphase von Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> der ersten Strukturgruppe und Fe<sub>1</sub>-, Fe<sub>3</sub>Li<sub>1,16</sub>O<sub>4</sub>-Verunreinigungen. Sehr wahrscheinlich ist, dass es sich bei der Fe<sub>1</sub> Verunreinigung um eine allgemeinere Fe<sub>1-x</sub>O Form handelt. Das pelletierte Syntheseprodukt, hergestellt unter den selben Synthesebedingungen, wies dazu noch die Si<sub>1</sub>-Verunreinigung auf.

Um den Verunreinigungen beizukommen, wurde in den Gasfluss 2.5% Wasserstoffgas beigemischt. Diese Probe in der Pulverform wies jedoch einen sehr signifikanten Fe<sub>1</sub> Peak von 62%, 38% an L<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si und keine Hauptphase auf. Die Probe in Pelletform enthielt 37% an Hauptphase der ersten Strukturgruppe, 42% an Fe<sub>1-x</sub>O, und 20% an Li<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si. Somit lässt es sich klar beobachten, dass die Wasserstoffbeimischung sich klar negativ auf die Probenqualität, weniger in der pelletierten Form, auswirkt. In der Literatur wurde für den Einfang der Sauerstoffmoleküle eine CO<sub>2</sub>/CO Atmosphäre erfolgreich benutzt [18].

**LFS-02** Diese Probe wurde 19 Stunden lang gemahlen, getrocknet und bei 750 °C und einer Plateudauer von 10 Stunden gesynthetisiert. Die Heizrampe betrug 150 °C, die Kühlrampe betrug 300 °C. Nach der Synthese wies die Probe eine inhomogene schwarze Färbung an der Oberfläche auf. Diese Färbung nahm entlang des Gasflusses auf einer halben Schiffslänge ab. Die dunkle Region wies 16% Fe<sub>1-x</sub>O Verunreinigung und 85% an Hauptphase der ersten Strukturgruppe auf. Die helle Region wies 13% Fe<sub>1-x</sub>O Verunreinigung und 87% an Hauptphase auf. Aus dieser Synthese lassen sich folgende Schlüsse ziehen. Der Sauerstoff im Gasfluss unterdrückt die Ausbildung der Hauptphase und fördert die Entstehung von Fe<sub>1-x</sub>O. Die Tatsache, dass die Oberfläche des Pulvers in der zweiten Hälfte des Schiffes noch hell ist, deutet darauf



**Abbildung 4.11:** Die winkelabhängige Intensitätsverteilung der Röntgendiffraktionsmessungen. Die Intensität ist auf der y-Achse in beliebigen Einheiten angegeben. Der Winkel  $2\theta$  ist auf der x-Achse aufgetragen. Eingezeichnet ist das gemessene Signal (blau), die Peakpositionen (kurze Striche) und die gefitteten Peakintensitäten. Der Farbcode für die Peakpositionen der  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -Synthesen ist einheitlich: Hauptphasen - Pmn<sub>2</sub>1 (hellgrün, hellblau), P2<sub>1</sub>/n (braun), Pmn<sub>2</sub>1 (grau), Verunreinigungen - Fe-,  $\text{Fe}_x\text{Li}_y$ -Oxide (rot), Li-,  $\text{Li}_x\text{Si}_y$ -Oxide (orange).

hin, dass bei der gewählten Einstellung des Gasflusses die Sauerstoffverunreinigung des Argongases auf einer Länge von 3 cm vollständig gebunden wird. Somit ließe sich die Verunreinigung der Probe vermeiden, indem man ein weiteres Abfangschiffchen mit dem selben Material in den Gasfluss stellt.

**LFS-03** Die Temperatur wurde auf 700 °C niedriger gesetzt, die Plateudauer auf 12 Stunden erhöht. Es wurde immer noch das Eisenpulver für die O<sub>2</sub>-Extraktion benutzt. Das Ergebnis fiel ähnlich auf, mit 17% Fe<sub>1-x</sub>O Verunreinigung und 83% an Hauptphase der ersten Strukturgruppe.

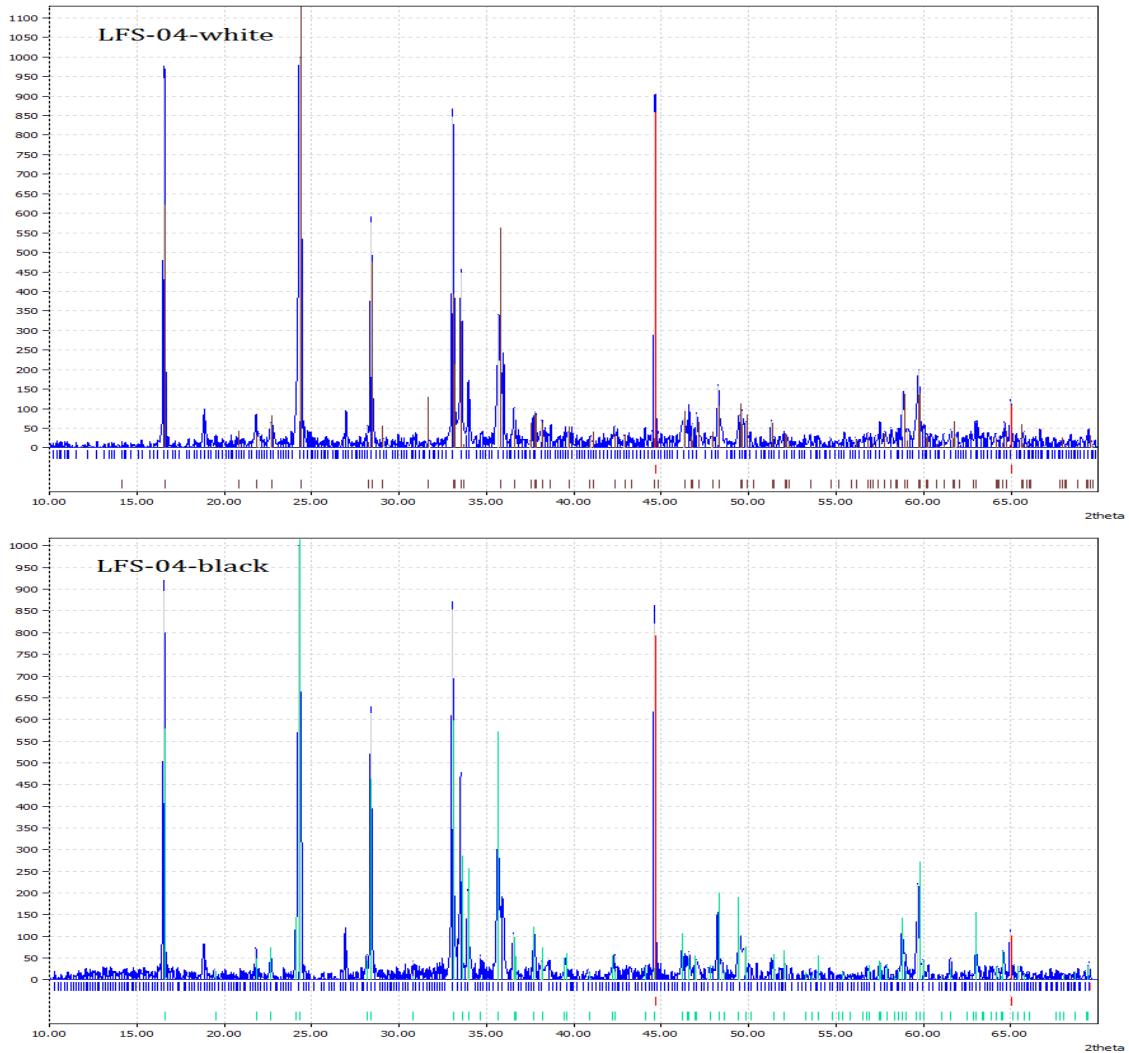
**LFS-04** Um der Eisenoxidverunreinigung beizukommen, wurde eine Probe mit einer Stochiometrie von -8% FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\*2H<sub>2</sub>O bezogen auf die Eigenmasse hergestellt. Die Temperatur wurde dafür wieder auf 750 °C gesetzt. Diesmal wurde kein Schiff mit Eisenpulver in den Gasfluss gestellt. Bei der dunklen Region der Probe fiel der Anteil an Fe<sub>1-x</sub>O Verunreinigung auf 10%. Es hat sich die Hauptphase der ersten Strukturgruppe herausgebildet. Bei der hellen Region betrug dieser 13% und ist vermutlich der Ungenauigkeit der Bestimmung des Mischungsverhältnisses zuzu-rechnen. Diesmal kann es sich um eine synthetisierte Pmn21 Hauptphase handeln. Der Zusammenhang der Oberflächenoxidation der Probe mit der Herausbildung von Fe<sub>1-x</sub>O scheint noch nicht gesichert zu sein.

**LFS-05 - LFS-12** Die Heizrampe wurde auf 60 °C/h gesetzt. Es wurde wieder das genaue stochiometrische Mischungsverhältnis der Ausgangsstoffe benutzt. Ein O<sub>2</sub>-Abfangschiff mit nicht gesynthetisiertem Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> wurde in den Gasfluss gestellt. In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse aufgeführt.

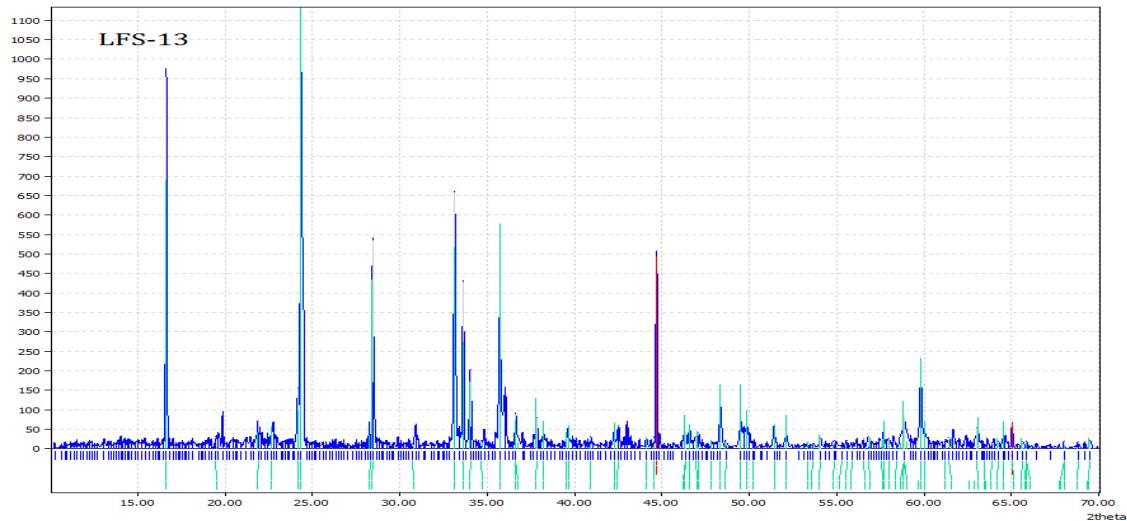
Rampe1 [°C/h]	Zeit [t]	T [°C]	Rampe2 [°C/h]	Verbindung		
				Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	Fe <sub>1-x</sub> O	Fe <sub>3</sub> LiO <sub>4</sub>
60	10	700	300	88%	4%	8%
75	24	750	300	90*	-	-
75	10	750	150	81%	9%	-
60	12	750	150	94%	6%	-
60	10	750	300	95%	5%	-
60	10	800	300	88%	-	8%

**Tabelle 4.5:** \*Die mit dem Stern versehene Probe enthielt 10% SiO<sub>2</sub> Verunreinigungen. Der Fehler der via Rietveld-Analyse gewonnenen Prozentangaben beträgt 3 bis 4 %.

**LFS-13** Diese Probe wurde erst pelletiert und dann gesynthetisiert. Die Pelletdicke beträgt ungefähr 2mm. Durch die Pellets wurde eine dichtere Packung der Körner erwartet, was Verbesserungen bei der Herstellung der Rods für die Kristallzucht und



**Abbildung 4.12:** Die winkelabhängige Intensitätsverteilung der Röntgendiffraktionsmessungen. Die Intensität ist auf der y-Achse in beliebigen Einheiten angegeben. Der Winkel  $2\theta$  ist auf der x-Achse aufgetragen. Eingezeichnet ist das gemessene Signal (blau), die Peakpositionen (kurze Striche) und die gefitteten Peakintensitäten. Der Farbcod für die Peakpositionen der  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -Synthesen ist einheitlich: Hauptphasen - Pmnb (hellgrün, hellblau), P2<sub>1</sub>/n (braun), Pmn2<sub>1</sub> (grau), Verunreinigungen - Fe-, Fe<sub>x</sub>Li<sub>y</sub>-Oxide (rot), Li-, Li<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>-Oxide (orange).



**Abbildung 4.13:** Die winkelabhängige Intensitätsverteilung der Röntgendiffraktionsmessungen. Die Intensität ist auf der y-Achse in beliebigen Einheiten angegeben. Der Winkel  $2\theta$  ist auf der x-Achse aufgetragen. Eingezeichnet ist das gemessene Signal (blau), die Peakpositionen (kurze Striche) und die gefitteten Peakintensitäten. Der Farbcode für die Peakpositionen der  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -Synthesen ist einheitlich: Hauptphasen - Pmnb (hellgrün, hellblau), P2<sub>1</sub>/n (braun), Pmn2<sub>1</sub> (grau), Verunreinigungen - Fe-,  $\text{Fe}_x\text{Li}_y$ -Oxide (rot), Li-,  $\text{Li}_x\text{Si}_y$ -Oxide (orange).

eine Verkürzung der Synthesezeit nach sich ziehen kann. Aus diesem Grund wurde die Plateudauer auf 6 Stunden gesetzt, die Temperatur auf 800 °C, die Rampen unverändert gelassen. Das Ergebnis enthielt 7%  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  und 93%  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  der ersten Strukturgruppe. Somit gehört diese Synthese nicht zu den besten Ergebnissen. Positiv hervorzuheben ist jedoch die kurze Synthesezeit von 20 Stunden.

### 4.2.3 Diskussion der Syntheseparameter

#### Atmosphäre

Die ersten Proben von  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  wurden unter 2,5% und 5% Beimischungen von Wasserstoffgas synthetisiert. Für diese Proben war eine starke Eisenoxid-Verunreinigung kennzeichnend. Für eine reine Argon Atmosphäre dagegen war die Eisenoxidverunreinigung geringer. Deswegen wurde für die meisten Proben eine reine Argon Atmosphäre benutzt. Man kann sich vorstellen, statt des zusätzlichen Schiffes mit  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ , die Menge der Wasserstoffbeimischung auf unter 1% zu setzen und damit die Oxidierung zu unterdrücken. Das Ergebnis der benutzten Methode für die Atmosphärenreinigung war jedoch zufriedenstellend.

## Mischdauer, Decarbonierung und Heizleistung

Die Mischdauer wurde erst auf 3, dann auf 19 Stunden gesetzt, damit konnte man andere Parameter besser optimieren. Die lange Mischdauer orientierte sich an den Literaturwerten. Diese variieren zwischen 6 Stunden mit Pistill und Mörser [19] und 24 Stunden in einer Kugelmühle. Die Decarbonierung wurde für diese Synthesen nicht benutzt, da alle Proben keine Kohlenstoffverunreinigungen aufwiesen. Die Heizleistung wurde auf 35% gesetzt und unverändert gelasse.

## Pelletierung

Für einen kürzeren Diffusionsweg der Moleküle und Ionen wurden einige Proben pelletiert. Dabei wurden aus dem getrockneten, noch nicht gesintertem Pulver Pelett-Tabletten mit einer Dicke zwischen 1 mm und 4 mm hergestellt und gesintert. Die Korrelation der Pelletierung mit der Probenqualität war nicht ersichtlich.

## Synthesetemperatur und Plateaudauer

Die Synthesetemperatur orientierte sich an den Literaturwerten [19] [20] [5]. Diese reichen bei  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  von 700 °C bis 800 °C. Es wurden Synthesen bei Temperaturen zwischen 700 °C, und 800 °C in Schritten von 50 °C durchgeführt. Die Plateaudauer wurde, sich an den Literaturwerten orientierend, zuerst auf 10 Stunden bis 12 Stunden und später auf 24 Stunden gesetzt. Somit wurde dieser Parameter direkt in ein optimales Regime gebracht, um andere Parameter besser optimieren zu können.

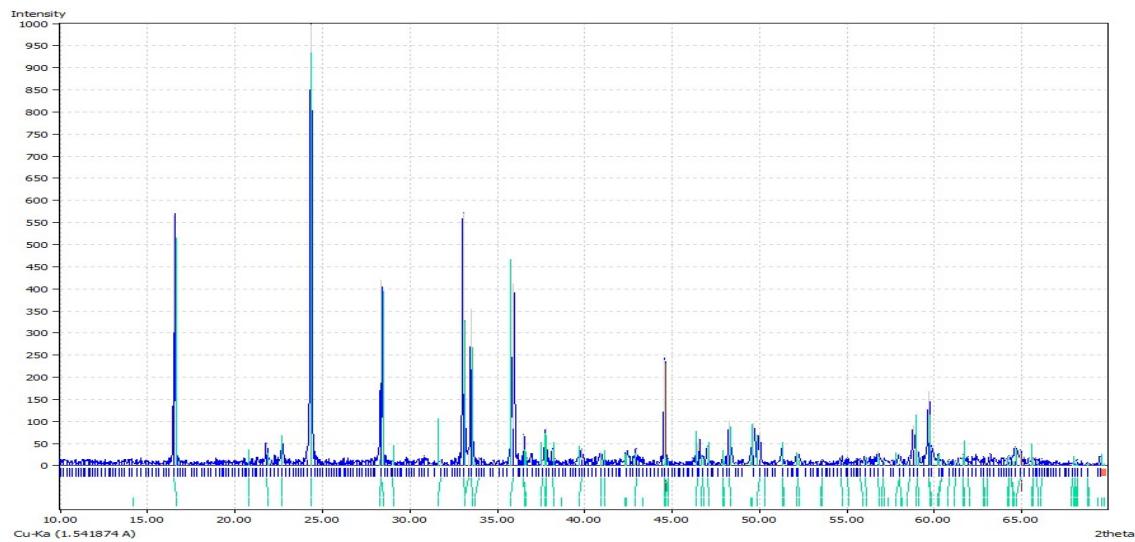
## Stoichiometrie

Die Veränderungen der Stoichiometrie konnten die Ausbildung von der  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  Verunreinigung nicht positiv beeinflussen. Daher wurde bei späteren Synthesen die Stoichiometrie nicht verändert, da die Proben mit dem Ziel der Kristallzucht synthetisiert wurden. Eine Änderung der Stoichiometrie begünstigt die Entstehung von ungeordneten Phasen. Diese würden den Zuchtvorgang erheblich erschweren und die Qualität des Kristalls mindern.

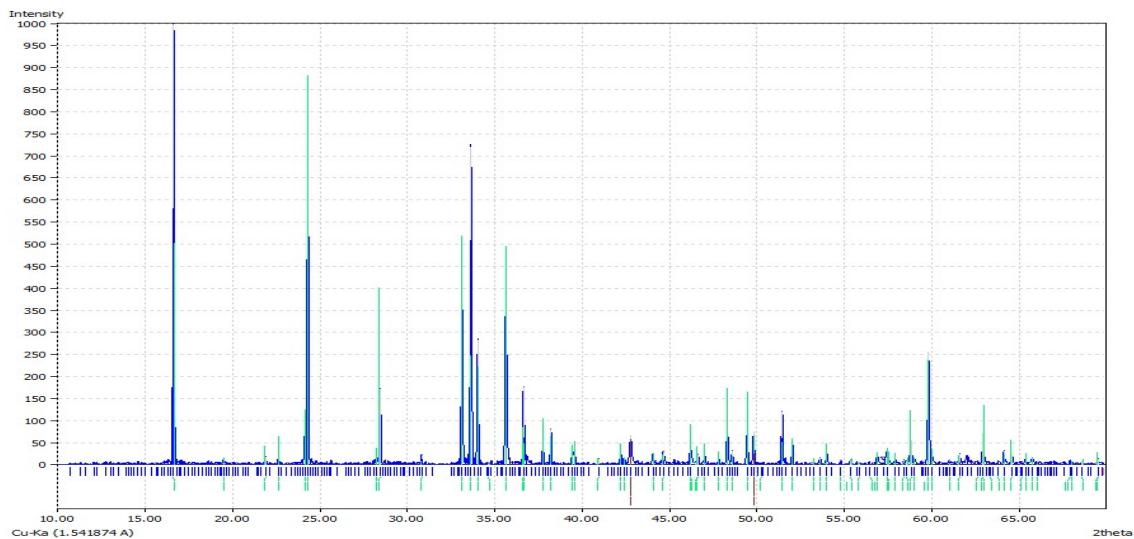
### 4.2.4 Kristallzucht bei $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$

Die Probe LFS-07 wurde für die Reinigung via Zonenschmelzverfahren gewählt und entsprechend präpariert. Aus der fertig synthetisierten Probe mit dem geringsten Anteil an Verunreinigungen wurde ein Feed und ein Rod gemacht. Dafür wurde die Probe homogen in geringen Raten in eine Metallhülse eingefüllt und in eine Stiftform mit einer Länge von 7 cm gebracht. Die Hülse wurde evakuiert, wasserdicht versiegelt und durch einen isotropen Wasserdruck von 1500 bar gepresst. Anschließend wurde die Probe wieder zermahlen und der Vorgang wurde für eine dichtere Packung wiederholt. Anschließend wurde die Probe gesintert. Dabei wurden die selben Parameter gewählt, wie bei dem ersten Sintern. Allerdings musste diese

Synthese, deren Zweck eine Festigung des Stiftes bei hohen Temperaturen ohne Veränderung der Materialeigenschaften ist, sich nur 5-6 Stunden in dem Plateauregime befinden. Anscheinend geschah dabei eine Umwandlung in die Phase der zweiten Strukturgruppe,  $P2_1/n$ , die 3%  $Fe_xO$  Verunreinigungen aufwies. Die somit präparierten „Feed“ und „Rod“ wurden C. Neef für die Reinigung via das Zonenschmelzverfahren übergeben. Durch das Zonenschmelzverfahren wurde wieder eine Pmnb Probe der ersten Strukturgruppe gewonnen, mit 1% an  $Fe_xO$  Verunreinigungen. Im Rahmen des Zonenschmelzverfahrens wurde ein Kristall gewonnen [14].



**Abbildung 4.14:** Das Diffraktionsspektrum der Probe vor der Reinigung mit dem Zonenschmelzverfahren. Dargestellt ist das gemessene Spektrum (dunkelblau), die  $P2_1/n$  Hauptphase der zweiten Strukturgruppe (hellblau) und die 3%-ige  $Fe_xO$  Verunreinigung (braun).



**Abbildung 4.15:** Das Diffraktionsspektrum der Schmelzone nach der Reinigung mit dem Zonenschmelzverfahren. Dargestellt ist das gemessene Spektrum (dunkelblau), die Pmnb Hauptphase der ersten Strukturgruppe (hellblau) und die 1%-ige  $\text{Fe}_x\text{O}$  Verunreinigung (braun). Auffällig ist eine Strukturumwandlung der Hauptphase.

Der gewonnene Kristall enthielt somit nur geringe Verunreinigungen und konnte auf magnetische Eigenschaften in einem SQUID Magnetometer untersucht werden, siehe Abschnitt 6.

#### 4.2.5 Zusammenfassung

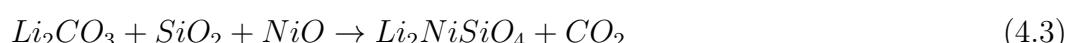
Es gelang die Synthese der ersten Strukturgruppe 4.2.2 von  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  mit einem Anteil an Verunreinigungen von 5%. Die  $\text{Fe}_x\text{-Oxid}$  und  $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{-Oxid}$  Verunreinigungen traten gemeinsam oder vereinzelt auf und waren typisch für alle Synthesen.

### 4.3 $\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$

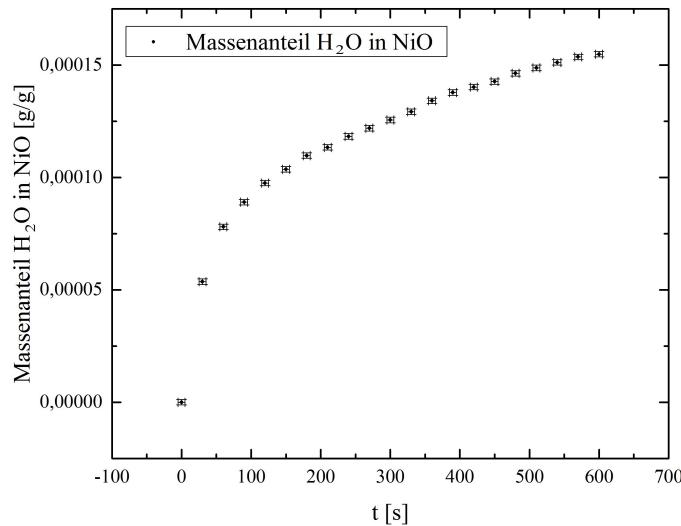
Es wurden Versuche unternommen,  $\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$  zu synthetisieren. Die Synthese ist durch eine hohe Synthesentemperatur gekennzeichnet.

#### 4.3.1 Dehydrierung und Mahlvorgang

Für die Synthese von  $\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$  wurde ebenfalls die Festkörperpermethode benutzt. Als Ausgangsstoffe dienten das Dilithiumcarbonat  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Molmasse 73,89g/mol), das Siliziumdioxid  $\text{SiO}_2$  (Molmasse 60,1g/mol), und das Nickeloxid  $\text{NiO}$  (Molmasse 74,69g/mol). Die Reaktionsgleichung lautet:



Die Zeitskalen der Wassereinlagerung für das Nickeloxid sind in der Grafik (Ref) aufgeführt.



**Abbildung 4.16:** H<sub>2</sub>O Einlagerung in NiO. Für Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> siehe die Abbildung 4.1.

Die Mischung wurde in Ethanol gelöst und in einer Kugelmühle bei 350 rpm 19 Stunden lang gemahlen. Anschließend wurde die Suspension unter einer Argonatmosphäre von 500 mbar 300 min lang getrocknet und unter Vermeidung von langen Kontaktzeiten mit der Umgebungsluft zur Synthese in ein Schiffchen aus Aluminiumoxid geladen.

### 4.3.2 Syntheseprotokoll und Ergebnisse

**LNS-01/P** Die erste Probe von Li<sub>2</sub>NiSiO<sub>4</sub> wurde in dem Rohrofen bei einer Platteutemperatur von 800 °C synthetisiert. Die erste Rampe betrug 300 °C/h, die Kühlrampe 100 °C/h. Die Synthese verlief unter einer Argonatmosphäre bei 1000 mbar und einem Fluss von 250 sccm. Um die Oxidation der Probe zu verhindern, wurde ein Schiff mit Eisenspänen dazugestellt. Die Probe wurde in Pulverform und in Pelletform synthetisiert. Die Synthesedauer betrug 4 Stunden. Das Produkt der Pulversynthese enthielt keine Hauptphase, stattdessen NiO, NiSi, Si, H<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub> sowie O<sub>2</sub>Si Verunreinigungen.



**Abbildung 4.17:** Die winkelabhängige Intensitätsverteilung der Röntgendiffraktionsmessungen. Die Intensität ist auf der y-Achse in beliebigen Einheiten angegeben. Der Winkel  $2\theta$  ist auf der x-Achse aufgetragen. Eingezeichnet ist das gemessene Signal (blau), die Peakpositionen (kurze Striche) und die gefitteten Peakintensitäten. Der Farbcode für die Peakpositionen der  $\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$ -Synthesen ist der folgende: Verunreinigungen - Ni-Oxide (rot), Li-,  $\text{Li}_x\text{Si}_y$ -Oxide (orange).

Die XRD Analyse der pelettierten Probe enthielt ebenfalls keine Hauptphase sowie CNi, NiO, Li, Si und  $\text{Li}_2\text{NiO}_3$  Verunreinigungen. Die weitgehende Abwesenheit der Hauptphase wurde auf die niedrige Plateutemperatur zurückgeführt, sodass sie in den folgenden Synthesen erhöht wurde.

**LNS-02/P** Die Synthesen LNS-02 und LNS-02-P wurden in dem Hochtemperaturofen bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Kühlrampe wurde auf  $200\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$  erhöht, die Synthesedauer auf 5 Stunden gesetzt. Die Puverprobe enthielt keine Hauptphase

und LiNiO, LiO sowie Si Verunreinigungen. Das XRD Ergebnis der Pelletprobe wies LiNiO, Si, H<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub> Verunreinigungen und ebenfalls keine Hauptphase auf.

**LNS-03** Die Probe LNS-03 wurde in dem Hochtemperaturofen bei 1350 °C synthetisiert. Die Synthesendauer, die Dauer der Heizrampe und der Kühlrampe betrugen jeweils 5 Stunden. Das Ergebnis enthielt NiO, Si und AlNiO Verunreinigungen. Die Anwesenheit von Aluminium stammt von dem Schiff aus Aluminiumoxid selbst. Trotz der hohen Temperatur gelang keine Synthese der Hauptphase.

**LNS-04** Diese Synthese wurde in dem Tieftemperaturofen durchgeführt. Die Temperatur war 1050 °C bei einer Heizrampe von 150 °C/h und einer Kühlrampe von 300 °C/h. Die Probe wurde bei 830 °C gequencht. Das Ergebnis enthielt keine Hauptphase, stattdessen NiO, Si, H<sub>2</sub>NiO sowie SiO Oxide, die entweder bei der Synthese oder bei dem Quenching entstanden sind. In den beiden Fällen konnten keine luftdichten Bedingungen geschaffen werden. Die Synthese von Li<sub>2</sub>NiSiO<sub>4</sub> stellt durch eine hohe Temperatur bei luftdichten Bedingungen zu hohe Forderungen an den Aufbau. Auf weitere Synthesen von diesem Material wurde daher verzichtet.

### 4.3.3 Zusammenfassung

Aufgrund der hohen Synthesetemperatur, findet die Reaktion der Ausgangsprodukte in einer Schmelze statt. Anhand der Ergebnisse lässt sich vermuten, dass die Temperatur über 1000 °C liegen sollte. Der Rohrofenaufbau ist für Temperaturen bis 1000 °C ausgelegt und kann damit nicht genutzt werden. Die Hoch- und Tieftemperaturofensynthese lies viele Oxide entstehen, dies ist ein Indiz dafür, dass die Reaktion dabei unter sauerstoffarmen Bedingung stattfinden sollte. Die bei den Synthesen entstandenen Verunreinigungen sind Li, Si, NiO, LiO, NiSi, CNi, O<sub>2</sub>Si, H<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>NiO<sub>3</sub>, LiNiO, AlNiO sowie H<sub>2</sub>NiO.

# 5 Strukturelle Charakterisierung

## 5.1 Die Rietveld Methode

Der Rietveld Methode liegt ein physikalisches Modell zugrunde, welches das beobachtete XRD Signal, insbesondere die Intensitäten der Peaks und deren Positionen mit den relevanten Parametern des Systems, insbesondere der Geometrie, der Röntgenquelle, der Morphologie und der molekularen Struktur der Probe in eine Beziehung zueinander setzt[21] [22]. Das Modell wird an die Daten angepasst, wobei die Parameter mit der Methode der kleinsten Quadrate durch den Gauss-Newton Algorithmus optimiert werden. Dabei wird das gewichtete Chi-Quadrat minimiert:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \omega_i \{y_i - y_{calc,i}(\vec{\alpha})\}^2 \quad (5.1)$$

mit  $y_i$  den beobachteten Intensitäten,  $y_{calc}$  den errechneten Intensitäten, den Parametern des Fits  $\vec{\alpha}$  und den Gewichten  $\omega_i = y_i^{-1}$ . Das Modell wird ausgedrückt durch:

$$y_{calc,i} = \sum_H k(\theta)_H * |F_H|^2 + y_{bi} \quad (5.2)$$

mit dem Hintergrundsignal  $y_{bi}$ , den Formfaktoren  $F_H$ ,  $H = \{h, k, l\}$  den Miller'schen Indizes und einem Proportionalitätsfaktor  $k(\theta)_H$ . Der Proportionalitätsfaktor lautet:

$$k(\theta)_H = c \cdot LP \cdot M_H \cdot \phi(2\theta_i - 2\theta_h) \cdot P_H \cdot A \quad (5.3)$$

wobei  $c$  eine Konstante ist,  $LP$  den Lorentz- und den Polarisationskoeffizient beinhaltet,  $M_H$  die Multiplizität,  $\phi$  die Profilfunktion der Intensitätspeaks,  $P_H$  eine Funktion, die die Vorzugsrichtung der Probe beschreibt und  $A$  der Absorptionskoeffizient sind.

**Lorentzkoeffizient** Der Lorentzkoeffizient beschreibt, wie lange ein Punkt des reziproken Gitters auf der Ewald-Kugel während der Messung bleibt. Der Lorentzfaktor ist gegeben durch:

$$L = \frac{1}{4 \sin^2 \theta \cos \theta} \quad (5.4)$$

**Polarisationskoeffizient** Der Polarisationskoeffizient berücksichtigt die Winkelabhängigkeit der Strahlung eines Dipols:

$$I_{refl} \approx E_{\perp}^2 + E_{||}^2 \cdot \cos^2(2\theta) = I_{eing} \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \quad (5.5)$$

**Multiplizität** Gegenüber der kubischen ( $a=b=c$ ) Multiplizität mit  $M(100) = 6$ ,  $M(110) = 12$ ,  $M(111) = 8$  wird bei einem tetraedrischen System die Entartung für die Richtungen 100 und 110 aufgehoben. In einer tetragonalen Symmetrie ( $a=b$ ,  $c$ ) ist die Multiplizität wie folgt:

$$\begin{aligned} M(100) &= 4 \\ M(001) &= 2 \\ M(110) &= 4 \\ M(101) &= 8 \\ M(111) &= 8 \end{aligned}$$

**Absorptionskoeffizient** Für die Beschreibung der Absorption wurde das Lambert-Beer'sche Gesetz benutzt:

$$A = I/I_0 \exp(-\mu d) \quad (5.6)$$

wobei  $\mu$  der lineare Absorptionskoeffizient und  $d$  die Eindringtiefe der Strahlung ist.

### Die Röntgenquelle

Das Emissionsspektrum der Kupfer-Anode beinhaltet die charakteristische  $K\alpha_1 = 0,15406\text{nm}$ ,  $K\alpha_2 = 0,154439\text{nm}$  und  $K\beta_1 = 0,139222\text{nm}$  Strahlung, sowie das kontinuierliche Bremsspektrum. Durch den Nickel-Filter werden die  $K\beta_1$ - und die Bremsstrahlung rausgefiltert, sodass das Beugungsbild nur durch die  $K\alpha$  Strahlung gebildet wird, mit der relativen Intensität der beiden Komponenten von 0,5.

### Die Geometrie

Der XRD Aufbau am Institut für Geowissenschaften in Heidelberg weist eine Bragg-Brentano Geometrie auf. Der Messbereich beträgt  $10^\circ - 70^\circ 2\theta$ , die Schrittweite beträgt  $0,02^\circ 2\theta$ . Die Messdauer beträgt 32s.

### Die Profilform und FWHM

Die Peakform wird durch zahlreiche Mechanismen der Peakverbreiterung auf dem Weg der Röntgenstrahlung durch den XRD Aufbau bestimmt. Zu den instrumentalen Mechanismen der Peakverbreiterung zählen:

- 1 Der Emissionsprofil der Strahlungsquelle - leicht asymmetrische Lorentzkurven

- 2 Die Blenden - Vergrößerung der Linienbreite
- 3 Die axiale Divergenz durch die konzentrische Symmetrie der reflektierten Strahlung - Verbreiterung bei  $\theta$  nahe  $0^\circ$  und Asymmetrie

Die Scherer Formel ist in der Pulverdiffraktometrie bis zu einer Partikelgröße von  $0.2 \mu\text{m}$  anwendbar und setzt die Verbreiterung der Peaks durch die Korngröße bei FWHM und  $2\theta$  in folgender Weise in eine Beziehung zueinander:

$$\Delta(2\theta) = k\lambda/(\tau \cos \theta) \quad (5.7)$$

Die Probe selbst leistet noch weitere Beiträge durch:

- 1 Absorptionseffekte - schwache Absorption verursacht eine Verschiebung der Peaks in Richtung der niedrigen  $\theta$
- 2 Effekte der Kristallinität der Probe -  $1/\cos \theta$  Verbreiterung
- 3 Verbreiterung durch verformende Spannung -  $\tan \theta$  Abhängigkeit

Alle Effekte tragen zur Linienverbreiterung als eine Faltung des Originalsignals bei. Der zentrale Grenzwertsatz besagt, dass die resultierende Form einer Gaußkurve nahe kommen sollte. Jedoch in der Realität ist die Peakform keine Gaußkurve und dazu leicht asymmetrisch. Um diese Effekte zu berücksichtigen kann die Voigt-Funktion, welche eine Faltung der Gauß- und Lorentzkurve darstellt, gewählt werden:

$$V(x; \sigma, \gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} G(x'; \sigma) L(x - x'; \gamma) dx' \quad (5.8)$$

Diese Faltung kann zwar numerisch im Fourier-Raum als Multiplikation effizient gelöst werden, ist jedoch gegenüber der Pseudo-Vogt Funktion, einer Näherung, numerisch im Nachteil, da diese eine einfache Addition darstellt:

$$V_p = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x), 0 < \eta < 1 \quad (5.9)$$

Als Profil der Beugungspeaks wird daher die pseudo-Voigt Funktion genommen.

Im Allgemeinen nimmt H unterschiedlich für die Lorentz- und Gauß-Komponente mit  $2\theta$  zu:

$$H_h^G = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta - W} \quad (5.10)$$

$$H_h^L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad (5.11)$$

### Vorzugsrichtung

Die Vorzugsrichtung ist schwer zu modellieren und sollte bei der Probenpräparation vermieden werden. Für die Modellierung der Vorzugsrichtung kann das March-Dollase Modell, wie in [23] [24], genommen werden.

### Asymmetrie

Die Assymmetrie wird hauptsächlich durch die axiale und equatoriale Divergenz und die Transparenz der Probe verursacht. In der Praxis wird jedoch ein mathematisches Modell der Assymmetriekorrektur benutzt, welches auf einer linearen Kombination von ausdrucksstarken asymmetrischen Basisfunktionen aufbaut:

$$A(d\theta) = A_0(d\theta) \left( 1 + A(\theta)F_a(d\theta/FWHM) + B(\theta)F_b(d\theta/FWHM) \right) \quad (5.12)$$

wo  $FWHM$  die Peakbreite ist. Als Basisfunktionen können die asymmetrischen Ableitungen der Gaußfunktion gewählt werden:

$$F_a(z) = 2z \exp(-z^2) \quad F_b(z) = (8z^3 - 12z)\exp(-z^2) \quad (5.13)$$

wo  $z = d\theta/FWHM$ .

Die Koeffizienten  $A(\theta)$  und  $B(\theta)$  berücksichtigen beide den führenden physikalischen Beitrag der axialen Divergenz bei niedrigen Winkeln  $\theta$ . Dieser weist eine  $1/\tan(\theta)$  Abhängigkeit auf:

$$A(\theta) = A_0/\tan(\theta) + B_0/\tan(2\theta) \quad (5.14)$$

Diese Gleichung kann mit vier Parametern umgeschrieben werden, wobei die  $\tan(\theta)$ ,  $\tan(2\theta)$ ,  $F_a$  und  $F_b$  Beiträge einzeln gewichtet werden. Auf diese Weise wird in Fullprof der Asymmetrie der Intensitätspeaks mit vier Parametern Rechnung getragen. Siehe auch [25].

### Temperaturkoeffizient

Weiterhin kann in das Modell der Temperaturkoeffizient einbezogen werden, der beschreibt, wie die Intensität der Beugungspeaks mit der Temperatur abnimmt und die Intensität des Untergrunds zunimmt. Ein weiterer Effekt der thermischen Fluktuationen ist die Peakverbreiterung. Durch die Fluktuationen der Größe der Einheitszelle werden auch die Winkelpositionen der Beugungspeaks verändert.

### Qualität des Fits

Die Qualität des Rietveld Fits wird anhand einiger Residual-Werte bestimmt:

1) Residual-Wert:

$$R_p = 100 \frac{\sum_{i=1,n} |y_i - y_{calc,i}|}{\sum_{i=1,n} |y_i|} \quad (5.15)$$

2) gewichteter Residual-Wert:

$$R_{wp} = 100 \frac{\sum_{i=1,n} w_i |y_i - y_{calc,i}|}{\sum_{i=1,n} w_i |y_i|^2}^{1/2} \quad (5.16)$$

3) erwarteter gewichteter Residual-Wert:

$$R_{exp} = 100 \left( \frac{n-p}{\sum_i w_i y_i^2} \right)^{1/2} \quad (5.17)$$

wo  $n - p = f$  ist die Anzahl der Freiheitsgrade,  $n$  ist die Anzahl der Datenpunkte und  $p$  ist die Anzahl der Parameter. Der  $R_{exp}$  ist...

4) Indikator der Qualität des Fits:

$$S = R_{wp}/R_{exp} \quad (5.18)$$

5) Reduziertes Chi Quadrat:

$$\chi_v^2 = S^2 \quad (5.19)$$

6) Bragg R-Wert, der Mittelwert der relativen Abweichungen der Intensitäten der Bragg-Reflexionen:

$$R_B = 100 \frac{\sum_h |I_h - I_{calc,h}|}{\sum_h |I_h|} \quad (5.20)$$

6) kristallographischer Bragg R, der Mittelwert der relativen Abweichungen der Strukturfaktoren  $F_{hkl}$ ,  $I \propto |F_{hkl}|^2$ :

$$R_F = 100 \frac{\sum_h |I_h - I_{calc,h}|}{\sum_h |I_h|} \quad (5.21)$$

Es gibt weitere Koeffizienten mit einer größeren statistischen Aussagekraft, die in dem Programm Fullprof mitberechnet werden. Die Devianz hat die Form:

$$D = 2 \sum_i \{y_i \ln(y_i/y_{calc,i}) - (y_i - Y_{calc,i})\} \quad (5.22)$$

daraus können mächtigere Kriterien entwickelt werden, die sowie die Qualität des Fits als auch die Anzahl der Parameter berücksichtigen und somit die Auskunft über die Kompatibilität des Modells erlauben. Somit können sie als eine Hilfe für die Wahl des richtigen Models genutzt werden. Dazu zählen das Akaike Informationskriterium (AIC):

$$Q_A = D + 2 \cdot p \quad (5.23)$$

und das Schwarz'sche Informationskriterium (BIC):

$$Q_S = D + \ln(p) \cdot p \quad (5.24)$$

Diese Informationskriterien haben keinen absoluten Aussagewert. Jedoch unter mehreren Modellen beschreibt jenes Modell die Messung "am besten", welches den niedrigsten Wert aufweist.

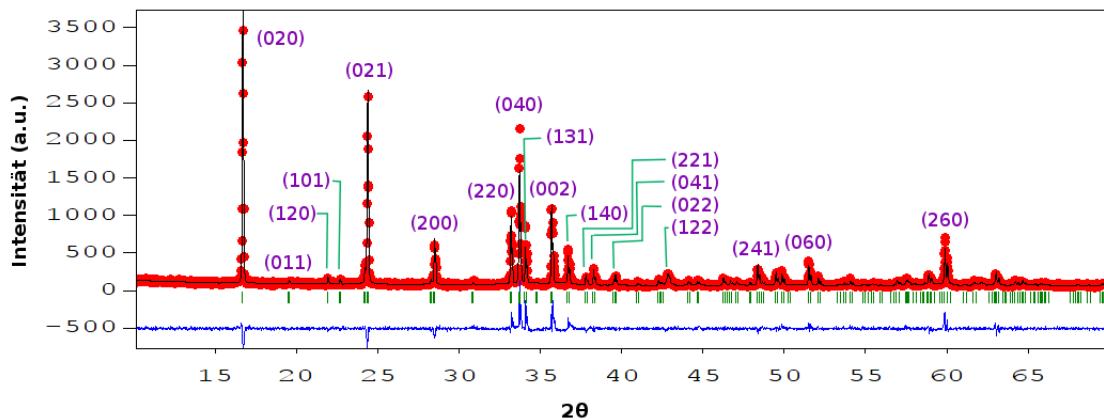
### Reihenfolge der Parameterverfeinerung

Die Parameter des Rietveld-Fits wurden zum überwiegenden Teil in dieser Reihenfolge verfeinert:

- 1 Verfeinerung von Ursprung und Skalierung für alle Phasen
- 2 Verfeinerung der a,b,c Strukturparameter
- 3 Verfeinerung von Parametern U,V,W einzeln, für alle Wellenlängen
- 4 Verfeinerung des thermischen Koeffizienten
- 5 Verfeinerung der h,k,l Parameter der Vorzugsorientierung
- 6 Verfeinerung des Untergrunds
- 7 weitere Verfeinerung der h,k,l Parameter der Vorzugsorientierung
- 8 Wiederholung der Verfeinerungen bis zu einem guten Ergebnis und Analyse des Differenzplots

## 5.2 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$

Der im Rahmen der Kristallzucht gereinigte LFS-07 Feed wurde für die Parameterbestimmung durch einen Rietveld Fit via das Programm Fullprof genommen. Die Probe besteht aus der Pmn<sub>2</sub> Phase und wenigen Prozent an  $\text{Li}_2\text{Fe}_3\text{O}_4$  Verunreinigungen. Die Intensitätspeaks konnten eindeutig den einzelnen Phasen zugeordnet werden. Für eine einphasige Rietveldverfeinerung wurde die  $\text{Li}_2\text{Fe}_3\text{O}_4$  Phase in den Untergrund absorbiert. Es wurden beide Wellenlängen berücksichtigt. Für die Profilfunktion wurde die pseudo-Voigt Funktion gewählt. Die Verfeinerung ergab einen  $\chi^2_v$  Wert von 2,8.



**Abbildung 5.1:** Rietveld Analyse des gereinigten LFS-07 Feeds. Dargestellt ist das gemessene Diffraktionsspektrum (rote Punkte), das berechnete Spektrum (schwarze Linie), die Bragg Positionen der Intensitätsmaxima (grün) und das Residuum (blaue Linie). Weiterhin sind die (hkl) Indizes für die Pmnb Hauptphase (violett) angegeben.

Auffällig sind die großen Abweichungen der Peaks bei  $2\theta = 16.6^\circ$ ,  $24.3^\circ$  und  $33.6^\circ$ :

Position [2θ]	16.6°	24.3°	33.6°
Miller'sche Indizes h,k,l	020	021	040
relative Abweichung	0.38	0.22	0.42

**Tabelle 5.1:** Aufgeführt sind die Intensitätsmaxima des XRD-Spektrums von Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> mit dem größten Unterschied zum berechneten Spektrum.

Daraus lässt es sich auf zwei Vorzugsrichtungen des untersuchten polykristallinen Materials schließen. Um diese Vorzugsrichtungen zu modellieren, wurde das March-Dollase Modell benutzt. Die Rietveld-Analyse ergab folgende r-Koeffizienten:

Orientierung	100	010	001
Fraction	0,34	0,34	0,32
r-Koeffizient	1,67	0,58	1,31

**Tabelle 5.2:** Aufgeführt sind die relativen Anteile der Vorzugsrichtungen der Orientierung, sowie die zugehörigen r-Koeffizienten für Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>.

Somit sticht die 010 Richtung als die dominante Vorzugsrichtung hervor. Dies wird gewöhnlich durch eine grobkörnige Struktur der Probe mit einer Vorzugsrichtung verursacht. Die Differenzlinie wies eine starke Asymmetrie der Peaks bei niedrigen Winkeln auf. Die Asymmetrie wurde mit folgenden Parametern berücksichtigt:

<b>Asymmetrie</b>	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	P <sub>4</sub>
	0,032	0,020	0,063	0,019

**Tabelle 5.3:** Aufgeführt sind die Asymmetriekoeffizienten für Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>.

Der Fit mit der Pseudo-Voigt Peakform, mit dem March-Dollase Modell für die Vorzugsrichtung und mit der Asymmetriekorrektur ergab folgende Gütefaktoren:

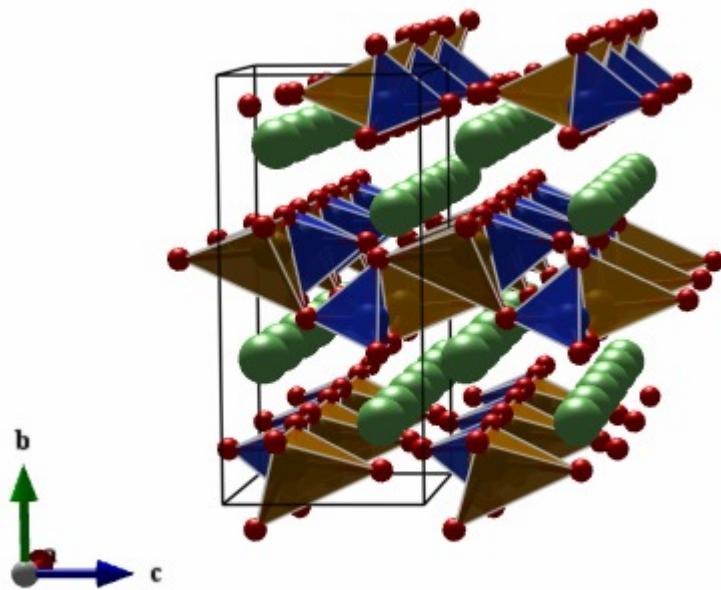
<b>Qualitätsfaktoren</b>	R <sub>p</sub>	R <sub>wp</sub>	R <sub>exp</sub>	χ <sub>v</sub> <sup>2</sup>	AIC
	43,5	32,3	20,9	2,403	7890

**Tabelle 5.4:** Aufgeführt sind die Qualitätsfaktoren für Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>.

Der Fit ergab folgende Strukturparameter, die mit den Literaturwerten verglichen werden:

<b>Parameter I</b>	<b>Literatur(Pmnb)</b>		<b>Verfeinerung</b>		<b>rel. Abw.</b>	
a	6,2726(3)		6,2717(3)		1,4e-4	
b	10,6582(2)		10,6461(8)		1,1e-3	
c	4,9997(3)		5,0346(5)		7,0e-3	
<b>Parameter II</b>	<b>Pos. Li</b>	<b>Pos. Fe</b>	<b>Pos. Si</b>	<b>Pos. O1</b>	<b>Pos. O2</b>	<b>Pos. O3</b>
x	0,002	0,250	0,250	0,250	0,250	0,035
y	0,332	0,581	0,416	0,407	0,505	0,343
z	0,223	0,204	0,699	0,364	0,778	0,806

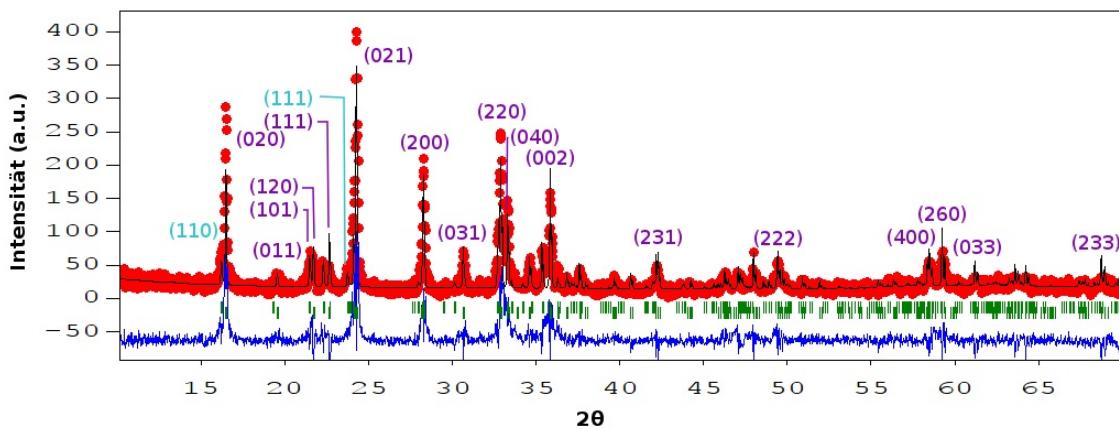
**Tabelle 5.5:** Aufgeführt sind die Einheitsvektoren a,b,c, sowie die Atompositionen für Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>. Die gemessenen Werte werden mit den Literaturwerten anhand der relativen Abweichung verglichen.



**Abbildung 5.2:** Der Pmnb Polymorph von  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ . Dargestellt sind die  $\text{FeO}_4$  (braun) und  $\text{SiO}_4$  (blau) Tetraeder, die Sauerstoffionen (rot) und Lithiumionen (grün). Die  $\text{LiO}_4$  Tetraeder wurden nicht eingezeichnet, um die Übersichtlichkeit zu erhalten und um die Mobilität der Li-Ionen hervorzuheben. Deutlich sichtbar ist die alternierende Orientierung der Tetraeder der  $\gamma$ -Familie.

### 5.3 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$

Das Syntheseergebnis LMnS-12 mit dem kleinsten Anteil an Verunreinigungen wurde für die Parameterbestimmung durch einen Rietveld Fit via das Programm Fullprof genommen. Die Probe besteht via Rietveld Analyse aus 35% der Pmnb und 65% der  $\text{P}_{121}/\text{n}_1$  Phasen und einigen Prozent an Si und LiSi Verunreinigungen. Durch einen zwei Phasen Rietveld Fit wurde nur eine Röntgen-Wellenlänge berücksichtigt, um die Anzahl der Parameter gering zu halten.

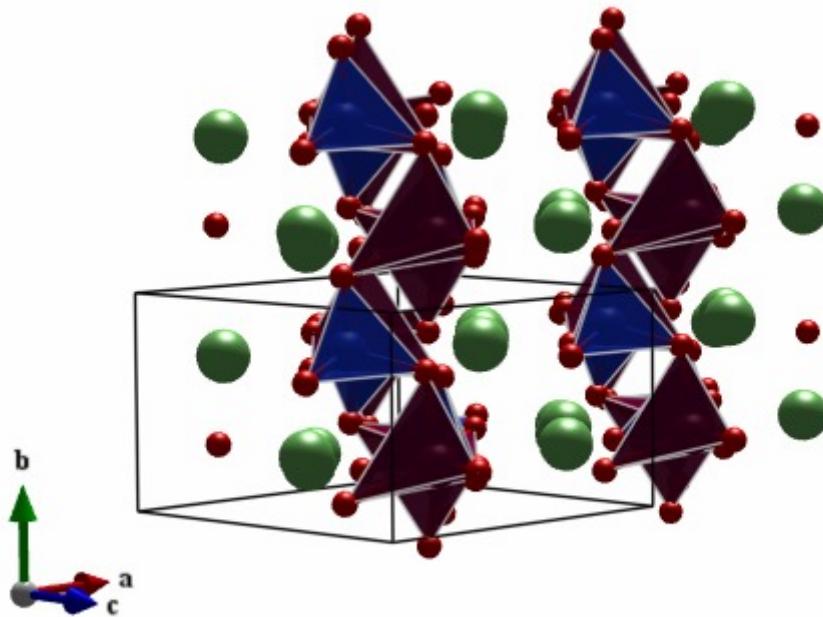


**Abbildung 5.3:** Rietveld Analyse der Probe LMnS-12. Dargestellt ist das gemessene Diffraktionsspektrum (rote Punkte), das berechnete Spektrum (schwarze Linie), die Bragg Positionen der Intensitätsmaxima (grün) und das Residuum (blaue Linie). Weiterhin sind die (hkl) Indizes für die Pmnb (violett) und die P<sub>2</sub>1/n (hellblau) Hauptphasen angegeben.

Der Fit mit einer Güte von  $\chi^2_v = 4,22$  ergab folgende Strukturparameter, die mit den Literaturwerten verglichen werden. Für die P<sub>2</sub>1/n Phase:

Parameter I	Literatur(P <sub>2</sub> 1/n)		Verfeinerung(I)		rel. Abw.	
a	6,3363(1)		6,3051(7)		4,9e-3	
b	10,8940(4)		10,9504(4)		5,1e-3	
c	5,0647(3)		5,0745(6)		1,9e-3	
Parameter II	Pos. Mn1	Pos. Li1	Pos. Si	Pos. Li2	Pos. Li2	Pos. Mn2
x	0,5050	0,5050	0,2538	0,0090	0,2344	0,2344
y	0,1659	0,1659	0,4137	0,1601	0,0770	0,0770
z	0,3019	0,3019	0,3123	0,3000	0,7127	0,7127
	Pos. O1	Pos. O2	Pos. O3	Pos. O4		
x	0,2589	0,2516	0,0392	0,4647		
y	0,4116	0,5556	0,3389	0,3435		
z	0,6371	0,19590	0,2125	0,1981		

**Tabelle 5.6:** Aufgeführt sind die Einheitsvektoren a,b,c, sowie die Atompositionen für die P<sub>2</sub>1/n Phase von Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>. Die gemessenen Werte werden mit den Literaturwerten anhand der relativen Abweichung verglichen.

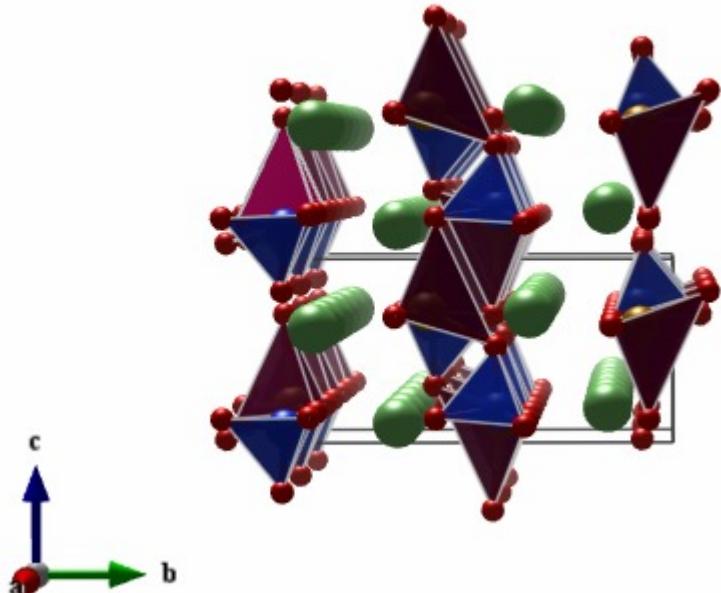


**Abbildung 5.4:** Der P2<sub>1</sub>/n Polymorph von Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>. Dargestellt sind die MnO<sub>4</sub> (lila) und SiO<sub>4</sub> (blau) Tetraeder, die Sauerstoffionen (rot) und Lithiumionen (grün). Die LiO<sub>4</sub> Tetraeder wurden nicht eingezeichnet, um die Übersichtlichkeit zu erhalten und um die Mobilität der Li-Ionen hervorzuheben. Deutlich sichtbar ist die alternierende Orientierung der Tetraeder der  $\gamma$ -Familie.

Für die Pmnb Phase betragen die Strukturparameter:

Strukturparameter I	Literatur(Pmnb)		Verfeinerung(II)		rel. Abw.	
a	6,3079(2)		6,3084(3)		7,9e-5	
b	10,7548(3)		10,7535(5)		1,2e-4	
c	5,0067(3)		5,0071(5)		8,0e-5	
Strukturparameter II	Pos. Li	Pos. Mn	Pos. Si	Pos. O1	Pos. O2	Pos. O3
x	0,5077	0,2500	0,2500	0,2500	0,0366	0,2500
y	0,9129	0,1653	0,3386	0,3433	0,0907	0,1926
z	0,3133	0,1942	0,6790	0,3417	0,2848	0,7574

Aufgeführt sind die Einheitsvektoren a,b,c, sowie die Atompositionen für die Pmnb Phase von Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>. Die gemessenen Werte werden mit den Literaturwerten anhand der Standardabweichung verglichen.



**Abbildung 5.5:** Der Pmnb Polymorph von  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ . Dargestellt sind die  $\text{MnO}_4$  (lila) und  $\text{SiO}_4$  (blau) Tetraeder, die Sauerstoffionen (rot) und Lithiumionen (grün). Die  $\text{LiO}_4$  Tetraeder wurden nicht eingezeichnet, um die Übersichtlichkeit zu erhalten und um die Mobilität der Li-Ionen hervorzuheben. Deutlich sichtbar ist die alternierende Orientierung der Tetraeder der  $\gamma$ -Familie.

Die Übereinstimmung der berechneten Strukturparameter mit den experimentellen Werten ist für die  $P2_1/n$  Phase nicht besonders gut, da die Mischung aus zwei  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  Polymorphen ein eher komplexes XRD Signal liefert und somit eine Herausforderung für den Least-Squares Fit darstellt. Dazu weist die Probe Fremdphasen im Bereich von einigen Prozent auf, was nicht in dem Fit berücksichtigt wurde. Dagegen ist die Übereinstimmung der Werte für die Pmnb Phase sehr gut. Die Massenanteile der beiden Hauptphasen betragen  $63 \pm 4\%$  ( $P2_1/n$ ) und  $37 \pm 2\%$  (Pmnb).

# 6 Magnetische Charakterisierung

## 6.1 Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>

24,57 mg des durch das Zonenschmelzverfahren gereinigten LFS-07 Feeds wurden gemörsert und in Pulverform im SQUID-Magnetometer gemessen. Diese Probe repräsentiert die mittlere Zusammensetzung des Feeds und zeichnet sich durch eine geringe Anzahl an Verunreinigungen aus (s. Abb. 4.15). Die magnetische Charakterisierung der Probe beinhaltet Field Cooled Suszeptibilitätsmessungen und Zero Field Cooled Magnetisierungsmessungen vs. H-Feld.

### 6.1.1 Magnetische Suszeptibilität

Die Suszeptibilitätsmessungen wurden im FC Regime bei einem Magnetfeld von 1T durchgeführt, sowie für tiefe Temperaturen ebenfalls im FC Regime bei 0,1 T und 5 T. Die Suszeptibilitätsdaten zeigen einen Curie-Weiss-artigen Suszeptibilitätsverlauf bei hohen Temperaturen mit Abweichungen unterhalb von 200 K (s. Abb. 6.1). Weiterhin ist ein Suszeptibilitätsmaximum bei  $T_{max} = 23,5 \pm 0,5$  K mit einem Wert von 0,059 erg/G<sup>2</sup>mol zu sehen, gefolgt von einem lokalen Minimum bei  $T_{min} = 11 \pm 0,5$  K. Unterhalb von  $T_{min}$  steigt die Suszeptibilität auf einen Maximalwert von 0,058 erg/G<sup>2</sup>mol bei 2 K an.

Der Suszeptibilitätsverlauf unterhalb von 50 K weist eine konvexe Krümmung auf und ist ein deutliches Zeichen für einen antiferromagnetischen Phasenübergang, welcher für die planare indirekte Austauschwechselwirkung der Eisenionen, vermittelt durch die Sauerstoffliganden, erwartet wird.

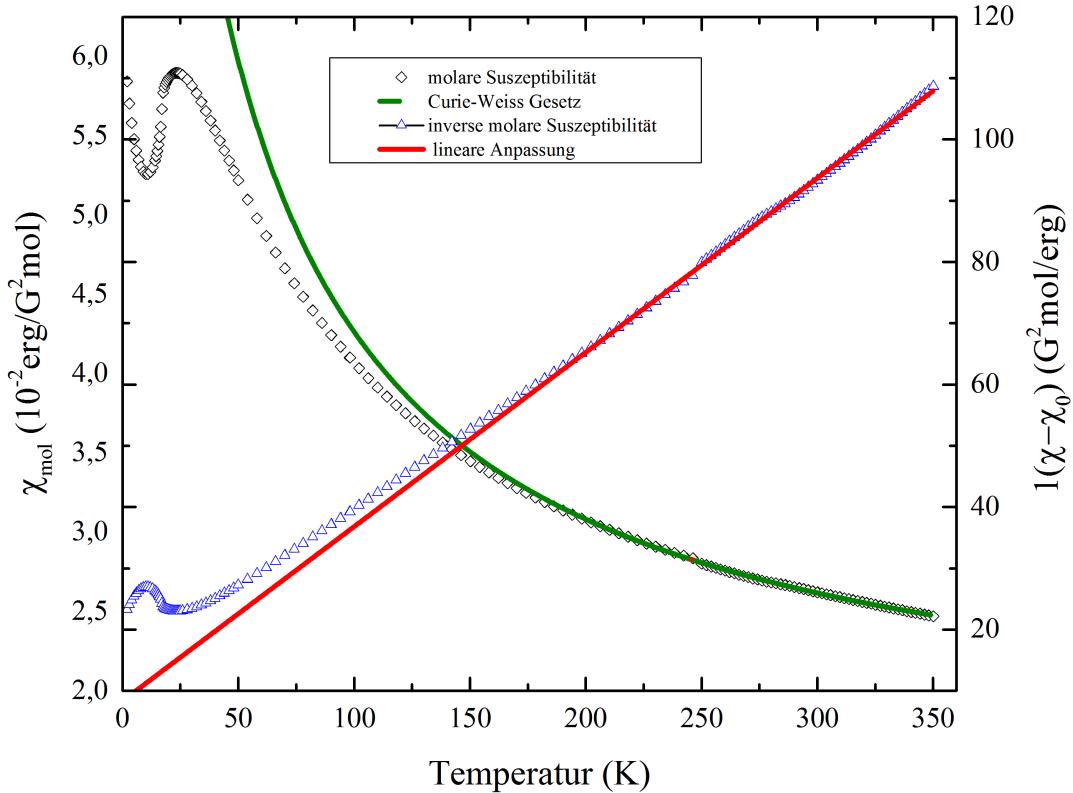
Es wurde das Curie-Weiss Gesetz an den Hochtemperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilität bei 1T gefittet. Aus dem Fit ergaben sich die folgenden Parameter:

Curie-Weiss Parameter	C <sub>mol</sub> [K]	θ [K]	χ <sub>0</sub> [erg/G <sup>2</sup> mol]
	3,5 ± 0,2	-30 ± 7	(15,5 ± 0,3) × 10 <sup>-3</sup>

**Tabelle 6.1:** Curie-Weiss Parameter für die Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> Pulverprobe.

Das Vorzeichen der Curie-Temperatur  $\theta = -30 \pm 7$  K liegt im Einklang mit dem antiferromagnetischen Verhalten bei niedrigen Temperaturen. Das effektive magnetische

Moment aus der Curie-Konstante beträgt  $\mu_{eff} = 5,3 \pm 0,15 \mu_B$  und liegt im Einklang mit dem Literaturwert [26]. Nach anderen Quellen ist dieser Wert etwas zu hoch ( $\mu_{eff,Lit} = 5,15 \mu_B$ ) [27]. Für den theoretischen Wert  $S=2$ , der für  $Fe^{2+}$ -Ionen erwartet wird, bedeutet dies einen g-Faktor von  $g=2,16 \pm 0,06$ . Eine Erklärung dafür könnte das Vorhandensein von Eisenionen in einem von  $Fe^{2+}$  abweichenden Oxidationszustand geben, z.B.  $Fe^{3+}$  in  $Fe^{3+}O_4$  Tetraedern.



**Abbildung 6.1:** Der temperaturabhängige Verlauf der magnetischen Suszeptibilität von  $Li_2FeSiO_4$  bei 1 T mit einem deutlichen Suszeptibilitätsmaximum bei  $T_{max} = 23,5 \pm 0,5$  K, sowie einem Curie-Weiss-Verhalten oberhalb von 200 K.

Anhand von spektroskopischen Mössbauer Untersuchungen in [28] wurde in dem  $\gamma_s$  Polymorph von  $L_2FeSiO_4$  eine Koexistenz von  $Fe^{2+}$  mit einer geringen Anzahl von  $Fe^{3+}$  Ionen beobachtet. Das  $Fe^{3+}O_4$  Tetraeder weist einen hohen Grad an Deformation, die durch den Elektronentransfer induziert wird, auf. Zusätzlich liegt das  $Fe^{3+}$ -Ion unterhalb von 28 K in einer magnetisch geordneten Form vor. Die abweichenden elektronischen Eigenschaften könnten dabei einen Einfluss auf das magnetische Moment haben. Nach [27] könnte das mit einer Änderung der Phasenübergangstemperatur einhergehen.

Der Tieftemperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilität wurde bei den H-Feldern von 1000 Oe, 10000 Oe und 50000 Oe gemessen. Die Verschiebung der Suszeptibilitätskurven entlang der y-Achse und der entsprechende  $\chi_0$ -Offset sind, bis auf diamagnetische und paramagnetische Effekte höherer Ordnung, auf die geordneten Verunreinigungen der Probe zurückzuführen. Nimmt man an, dass die Fremdphasen bereits bei niedrigen Feldern in Sättigung gehen, leisten diese einen konstanten Beitrag zum Suszeptibilitätsverlauf ab einem H-Feld von 0,1 T (s. Abb. 6.4).

Zieht man die aus den feldabhängigen Magnetisierungskurven bei 300K gewonnenen Magnetisierung der Fremdphase von den Suszeptibilitätskurven ab, beträgt der Offset  $\chi_0 = (-2,5 \pm 2,8) \times 10^{-4} \text{ erg}/\text{G}^2\text{mol}$ . Für den Wert der Sättigungsmagnetisierung bei 300K siehe Abschnitt 6.1.2. Denkbar wäre ein zusätzlicher schwacher negativer diamagnetischer Beitrag und ein Van-Vleck Beitrag. Beide Beiträge sind weitgehend temperaturunabhängig. Nach [29] beträgt der diamagnetische Beitrag der Pascal'schen Konstanten:

<b>Ion</b>	<b><i>Si</i><sup>4+</sup></b>	<b><i>O</i><sup>2-</sup></b>	<b><i>Li</i><sup>+</sup></b>	<b><i>Fe</i><sup>2+</sup></b>	<b><i>Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub></i></b>
$\chi_{dia} [\text{erg}/\text{G}^2\text{mol}]$	-1e-6	-12e-6	-1e-6	-13e-6	-6,4e-5

**Tabelle 6.2:** Die diamagnetischen Beiträge ausgerechnet mit den Pascal'schen Konstanten.

Alternativ kann der diamagnetische Beitrag nach 2.29 abgeschätzt werden. Die Werte für die Ionenradien wurden nach den überarbeiteten Ergebnissen von [30] [31] genommen. Die Näherung des gleichen Abstands vom Kern für die äußeren Elektronen stimmt am besten für kugelsymmetrische *s*-Orbitale. Beiträge mehrerer Ionen setzen sich additiv zusammen, sodass sich für  $\chi_{dia,mol}^{cgs}$  von Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> ergibt:

<b>Ion</b>	<b><i>Si</i><sup>4+</sup></b>	<b><i>O</i><sup>2-</sup></b>	<b><i>Li</i><sup>+</sup></b>	<b><i>Fe</i><sup>2+</sup> high spin</b>	<b><i>Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub></i></b>
$r_{Ion} [\text{pm}]$	40	140	76	78	-
$\chi_{dia} [\text{erg}/\text{G}^2\text{mol}]$	-2,7e-6	-11e-6	-3,3e-6	-10e-6	-6,3e-5

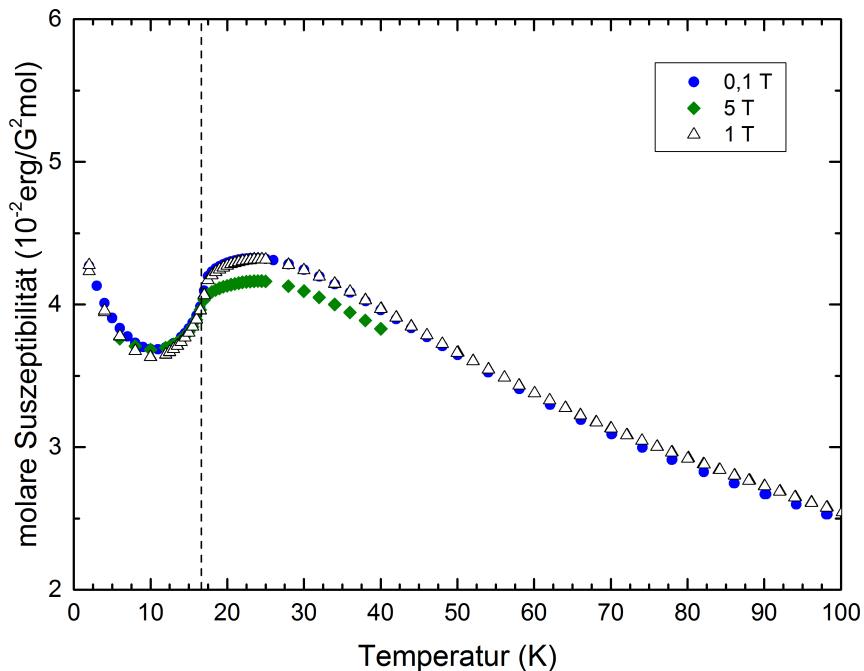
**Tabelle 6.3:** Die Ionenradien und die diamagnetischen Beiträge ausgerechnet als erster Störungsterm der diamagnetischen Kopplung.

Die Störungstheorie zweiter Ordnung des paramagnetischen Beitrags zum Hamilton-Operator, auch *Van-Vleck Paramagnetismus* genannt, berücksichtigt angeregte Zustände, die bei endlichen Temperaturen immer vorhanden sind:

$$\Delta E_0^{vv} = \sum_n \frac{|\langle 0 | (\mathbf{L} + g\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} | n \rangle|^2}{E_0 - E_n} \quad (6.1)$$

Der Van-Vleck Term liefert einen geringen positiven Beitrag und ist gewöhnlich von der Größenordnung des diamagnetischen Beitrags. Der diamagnetische und der Van-Vleck Beitrag zur magnetischen Suszeptibilität können aufgrund des großen Messfehlers nicht experimentell näher bestimmt werden. Somit ist  $\chi_0$  innerhalb der Fehlergrenzen des Messung vollständig durch die ferro-/ferrimagnetische Fremdphase erklärt.

Der Verlauf der magnetischen Suszeptibilität um den Phasenübergang, insbesondere die Position des Suszeptibilitätsmaximums weist eine schwache Magnetfeldabhängigkeit auf (s. Abbildung 6.2). Der Anstieg der Suszeptibilität unterhalb der Néel-Temperatur kann durch einen Beitrag einer geringen Anzahl freier Momente von 1-2% Massenanteil erklärt werden, siehe nachfolgende Diskussion der Magnetisierungsdaten vs. H. im Abschnitt 6.1.2.

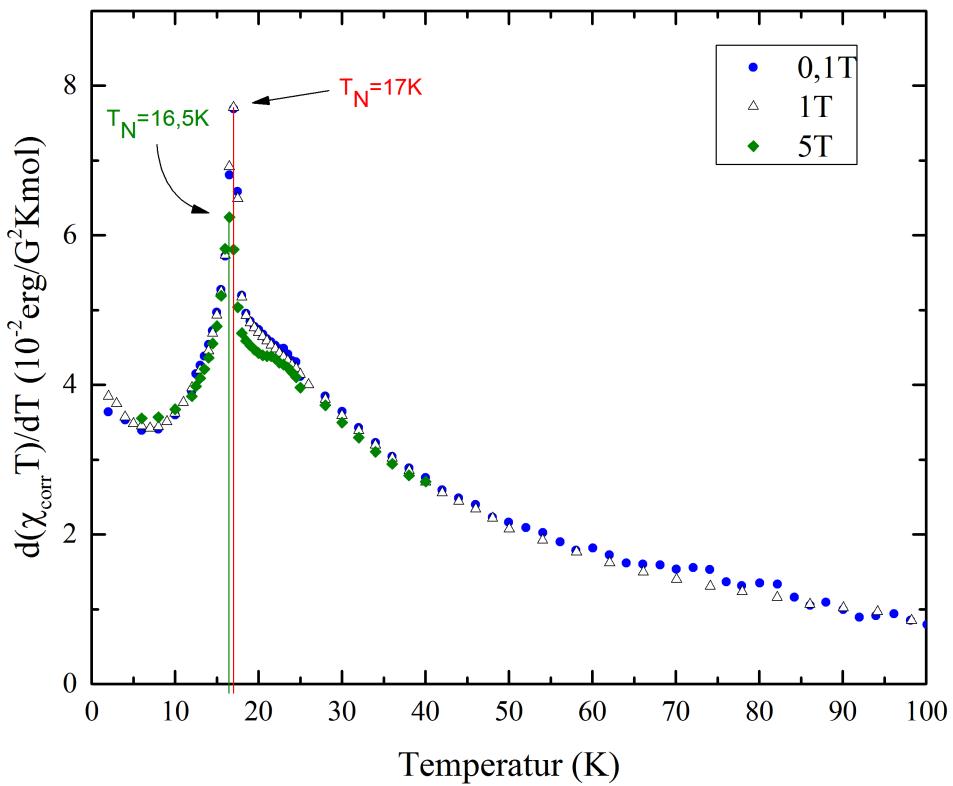


**Abbildung 6.2:** Der temperaturabhängige Verlauf von  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  im Bereich der niedrigen Temperaturen um  $T_N$  für Magnetfelder von 0,1 T, 1 T und 5 T. Die gestrichelte Linie kennzeichnet die Position von  $T_N$ .

Für die Bestimmung der Phasenübergangstemperatur wurde die spezifische Wärmekapazität untersucht. Die Ordnung eines Phasenübergangs ist die Ordnung derjenigen Ableitung der freien Energie, die sich am Phasenübergang unstetig verhält. Da die gemessene Suszeptibilität, die erste Ableitung der freien Energie nach dem

B-Feld, einen stetigen Verlauf aufweist, handelt es sich um einen Phasenübergang zweiter Ordnung. Die spezifische Wärmekapazität ist proportional zu der ersten Ableitung  $\frac{d(\chi^*T)}{dT}$ , was in der Abbildung 6.3 dargestellt ist.

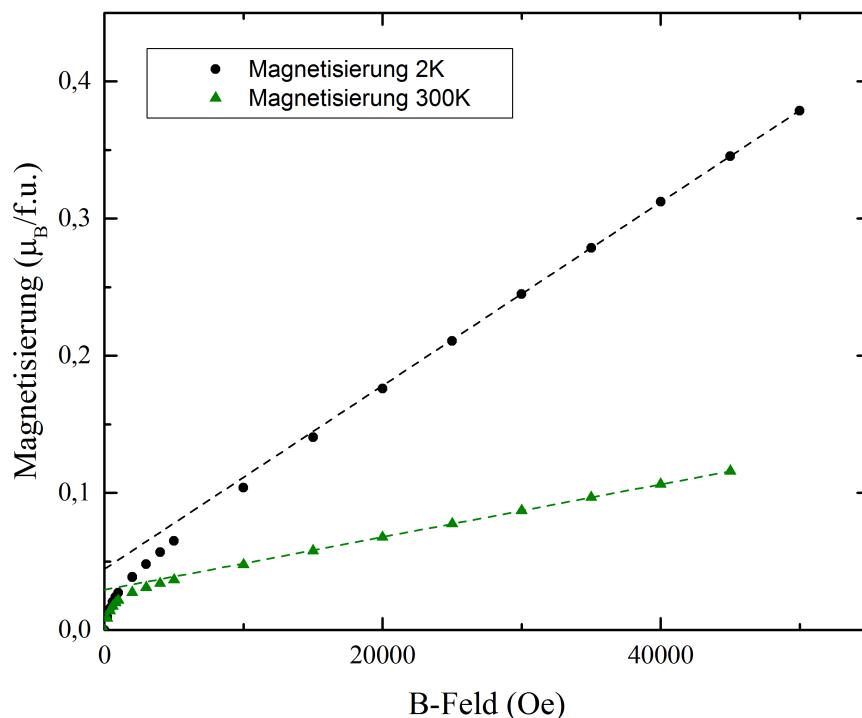
Zu sehen ist eine  $\lambda$ -artige Anomalie. Das Maximum der spezifischen Wärmekapazität ist für den magnetischen Phasenübergang kennzeichnend. Die Phasenübergangstemperatur beträgt  $T_N(0,1 \text{ T}, 1 \text{ T}) = 17 \pm 0,25 \text{ K}$  und  $T_N(5 \text{ T}) = 16,5 \pm 0,25 \text{ K}$ . Somit weist es eine leichte Magnetfeldabhängigkeit auf. Der Wert ist tiefer, als der Literaturwert von  $T_N = 20 \text{ K}$  [27], wobei in [27] das Maximum in  $\chi$  als Temperatur des Phasenübergangs angegeben wurde. Die Phasenübergangstemperatur ist abhängig von der Stärke der Wechselwirkung zwischen den  $\text{Fe}^{2+}$  Ionen.



**Abbildung 6.3:** Der temperaturabhängige Verlauf der magnetischen Wärmekapazität von  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  im Bereich der niedrigen Temperaturen für Magnetfelder von 0,1 T, 1 T und 5 T. In der Abbildung ist die  $\lambda$ -artige Anomalie und die Magnetfeldabhängigkeit der Phasenübergangstemperatur  $T_N$  zu sehen.

### 6.1.2 Magnetisierung

Es wurden Magnetisierungskurven bei 2 K und 300 K im ZFC Regime gemessen. Die Magnetisierungsdaten zeigen keine Hysterese im up- und downsweep auf. Die Magnetisierung  $M(B=0)$  beträgt  $-1,7 \times 10^{-4} \mu_B/f.u.$  bei 2 K und  $-5,8 \times 10^{-4} \mu_B/f.u.$  bei 300 K. Daher ist der Beitrag des remanenten Feldes vernachlässigbar. Die Daten zeigen einen linearen Verlauf bei hohen Magnetfeldern, der für die Hauptphase kennzeichnend ist, und einen Brillouin-artigen Verlauf bei niedrigen Feldern (s. Abb. 6.4).



**Abbildung 6.4:** Der magnetfeldabhängige Verlauf der ZFC Magnetisierung des gereinigten LFS-07 Feeds bei 2 K und 300 K. Die Linien extrapoliieren das lineare Verhalten bei höheren Magnetfeldern bis zu  $H=0$ .

Die Sättigungsmagnetisierung der Fremdphase, bestimmt als der Schnittpunkt des linearen Bereichs mit der y-Achse, beträgt für die beiden gemessenen Temperaturen:

	<b>2K</b>	<b>300K</b>
$M_s[\mu_B/f.u.]$	$4,4 \pm 0,1 \times 10^{-2}$	$2,9 \pm 0,1 \times 10^{-2}$

**Tabelle 6.4:** Die Werte der Sättigungsmagnetisierung aus dem Schnittpunkt mit der y-Achse, normiert auf die Formeleinheit der Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> Hauptphase.

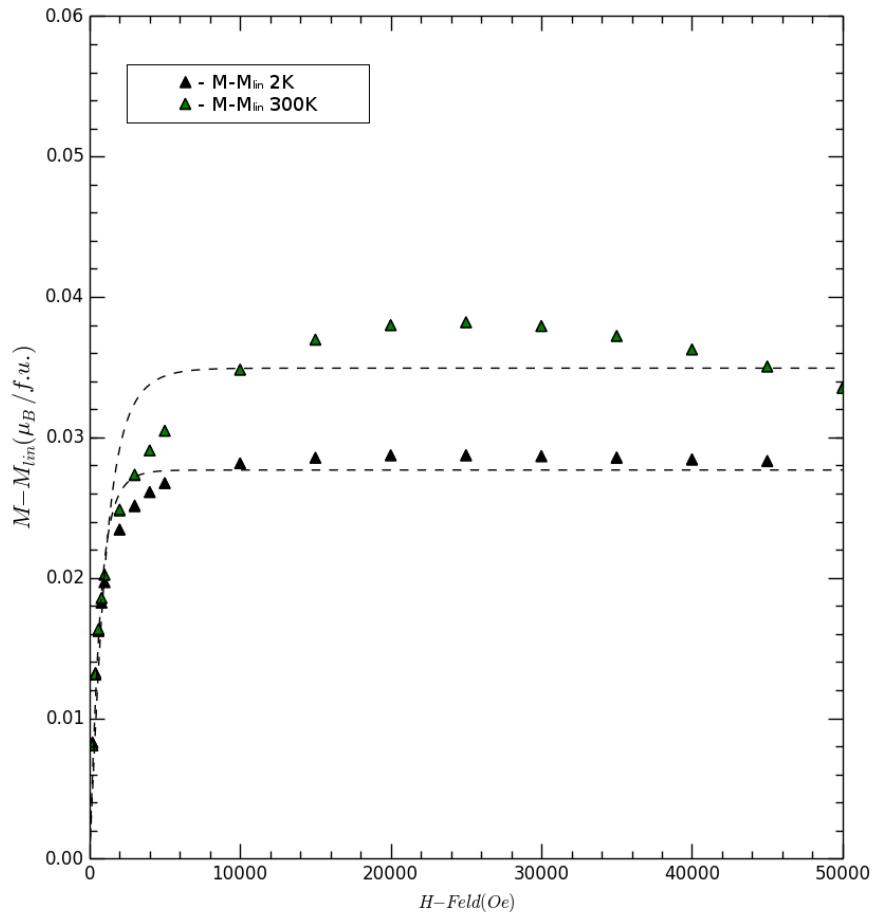
Zieht man die Magnetisierung der Hauptphase mit einem linearen Fit ab, lässt sich die Magnetisierung der Fremdphasen untersuchen. Diese weist bei 2 K und bei 300 K einen Brillouin-artigen Verlauf auf. Die Verlauf der Magnetisierung der Fremdphase bei 300 K lässt auf ferromagnetische Korrelationen schließen. Dazu weist die Magnetisierung der Fremdphase bei niedrigen Feldern starke Abweichungen von der Brillouin-Funktion auf. Diese können auf eine Möglichkeit von mehreren Fremdphasen oder auf magnetische Korrelationen hindeuten.

Die erste einfache Beschreibung der Magnetisierungsdaten ist der Brillouin Fit mit einem zusätzlichen konstanten Molekulafeldbeitrag:  $B_{eff} = B + B_{mf}$ ,  $B_{mf} = const.$  In dieser Näherung beträgt die Sättigungsmagnetisierung:

	<b>2K</b>	<b>300K</b>
$M_s[\mu_B/f.u.]$	$3,7 \pm 0,1 \times 10^{-2}$	$2,9 \pm 0,1 \times 10^{-2}$

**Tabelle 6.5:** Die Sättigungsmagnetisierung der Fremdphase aus dem Fit mit dem konstanten Molekulafeldbeitrag, normiert auf die Formeleinheit der Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> Hauptphase.

Der Mittelwert der Magnetisierungsdaten bei hohen B-Feldern wird korrekt wiedergegeben und stellt einen genaueren Wert für die Sättigungsmagnetisierung als der Steigungswert dar. Aus diesem lässt sich der prozentuale Anteil der Fremdphase ausrechnen. Die Syntheseroutine hebt eine Fremdphase hervor, das FeO (Fe<sup>2+</sup>) Eisenoxid, das erst bei der Reinigung durch das Zonenschmelzverfahren in den Bereich des Untergrundrauschens rückt. Weitere möglichen magnetischen Verunreinigungen sind die  $\gamma$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe<sup>3+</sup>) Verbindung sowie Magnetit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Fe<sup>2+</sup>)(Fe<sup>3+</sup>)<sub>2</sub>. Somit beträgt der Drehimpuls der möglichen eisenhaltigen Verunreinigungen  $J = [2, 4]$ . Damit errechnet man einen prozentualen Anteil der Verunreinigung von 1% bis 2%.



**Abbildung 6.5:** Dargestellt ist der Brillouin Fit mit einem Molekulafeldbeitrag in konstanter Näherung  $\lambda M = const.$  für die nichtlinearen Beiträge  $M - M_{lin}$  zur Magnetisierung von  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  bei Temperaturen von 2 K und 300 K.

Der Verlauf der Magnetisierung bei niedrigen Feldern weicht stark von dem Modell des konstanten Molekularfeldes ab. Ein realistisches Modell für das Verhalten des Molekularfeldes ist  $B_{mf} = |\lambda| M$ . Dabei nimmt die Brillouin-Funktion eine selbstkonsistente Form bezüglich  $M$  an und kann nicht analytisch nach  $M$  umgeformt werden. Um dieses Molekularfeld zu berücksichtigen und den Fit einfach zu halten, kann die Beobachtung genutzt werden, dass bei schwachen Feldern  $y := \frac{g_J \mu_B J B}{k_B T} \ll 1$ , so dass die Taylorreihe der  $\coth(y)$  Funktion konvergiert und eine für einen einfachen Fit geeignete Form annimmt. Somit ist die Magnetisierung bis zur fünften Ordnung

in  $y$  gegeben durch:

$$\begin{aligned}\frac{M}{M_S} &= \left\{ \left( \frac{2J+1}{2J} \right)^2 - \left( \frac{1}{2J} \right)^2 \right\} \left( \frac{1}{3}y + \frac{1}{45}y^3 \right) + \mathcal{O}(y^5) \\ &= \xi(J) \cdot \left( \frac{1}{3}y + \frac{1}{45}y^3 \right) + \mathcal{O}(y^5)\end{aligned}\quad (6.2)$$

Mit der Substitution  $y = g_J\mu_B J(B + |\lambda|M)/k_B T$  bekommt man:

$$\frac{M}{M_S \cdot \xi(J)} \simeq \frac{B + |\lambda|M}{|\lambda|} - \left( \frac{3J(B + |\lambda|M)}{|\lambda|(J+1)M_S} \right)^3 \quad (6.3)$$

Das Molekularfeld kann in der Regel sehr groß sein und bis zu einigen Tausend Tesla betragen. Mit der Annahme  $|\lambda|M \gg B$ , nimmt die Formel für kleine B-Felder die einfache Form einer dritten Wurzel an:

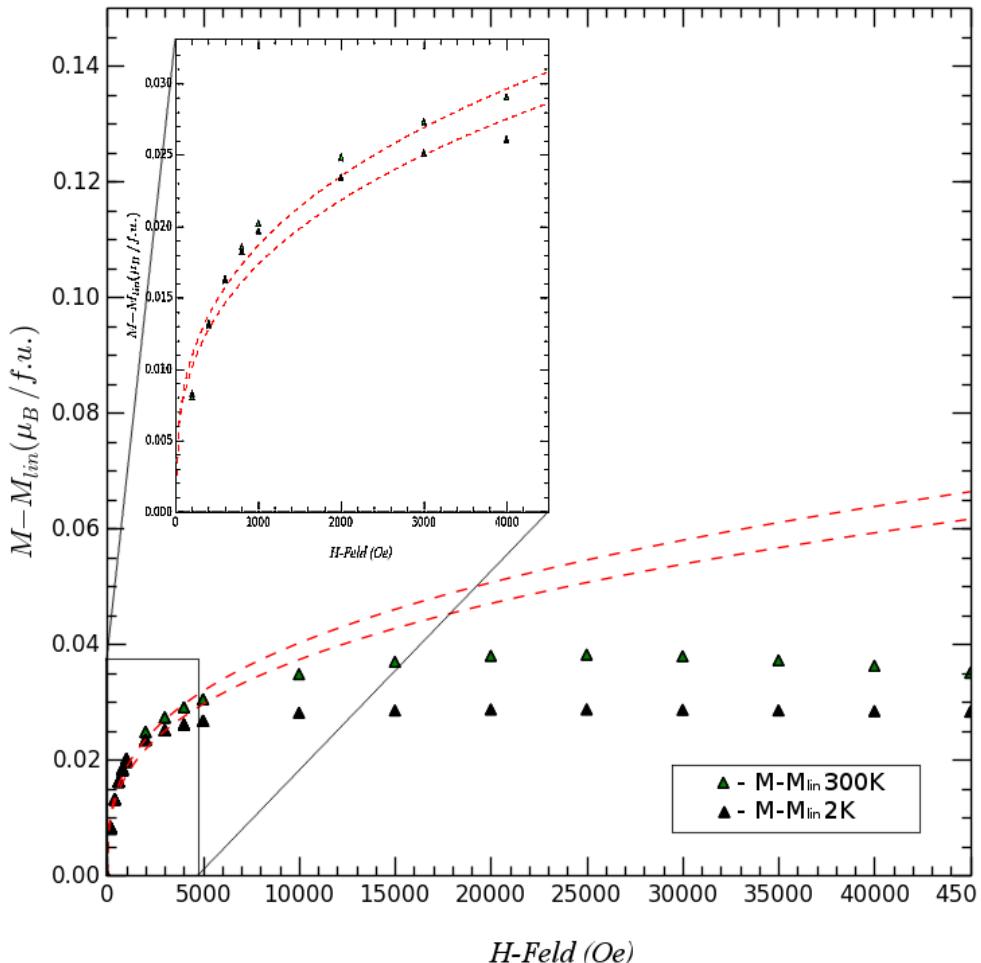
$$M \simeq M_S \frac{(J+1)}{3J} \left( \frac{B}{\lambda} \right)^{1/3} \quad (6.4)$$

Der Fit an die Daten im Niedrigfeldbereich in der Molekularfeldnäherung ergibt das Moment  $J=2$  bei 2 K und  $J=2,5$  bei 300 K. Jedoch sind diese Werte schwierig zu interpretieren, da die ferromagnetischen Entmagnetisierungsfelder der in Frage kommenden Eisen-Verunreinigung, sowie das Ligandenfeld nicht bekannt sind. Ein vollständiger selbstkonstistenter Molekularfeld-Fit mit dem aus der Taylor-Näherung gewonnenen  $J$  liefert die folgenden Parameter:

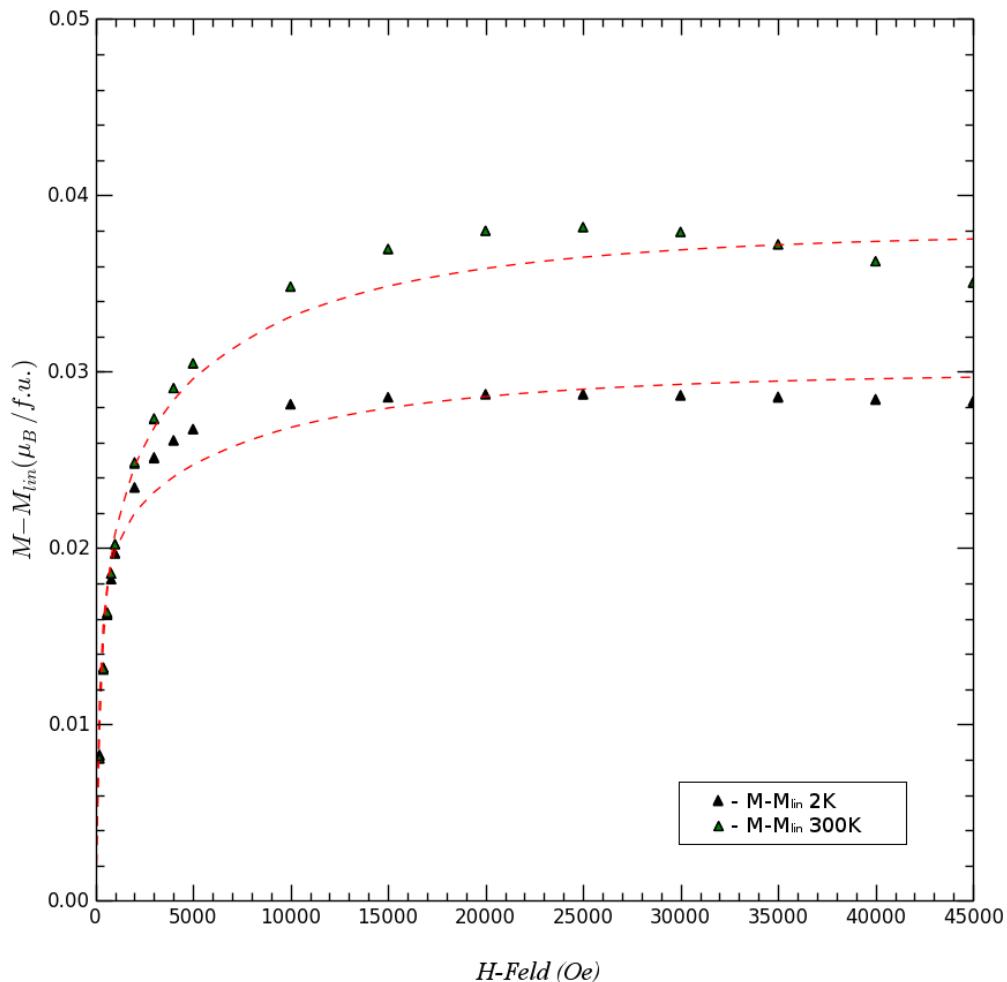
Molekularfeld-Fit	$M_S[\mu_B/\text{f.u.}]$	$\lambda[G\mu_B/\text{f.u.}]$
2K	$3,8 \times 10^{-2}$	$4,2 \times 10^5$
300K	$3 \times 10^{-2}$	$5,1 \times 10^5$

**Tabelle 6.6:** Die Sättigungsmagnetisierungen und der Parameter  $\lambda$  errechnet aus dem Molekularfeld-Fit.

Der Betrag von  $\lambda$  entspricht bei Erreichen der Sättigungsmagnetisierung einem Molekularfeld von 15000 Oe. Das positive Vorzeichen deutet auf ferromagnetische Wechselwirkungen. Somit deutet die Molekularfeld-Untersuchung auf eine Verunreinigung von 0,5-1,5% mit schwachen ferromagnetischen Korrelationen. Eine nähere Auskunft über die Fremdphase könnte die Untersuchung eines einkristallinen Materials geben.



**Abbildung 6.6:** Dargestellt ist der Molekularfeld-Fit in der Näherung der dritten Wurzel im Bereich der niedrigen Magnetfelder für die nichtlinearen Beiträge  $M - M_{lin}$  zur Magnetisierung der  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  Probe bei Temperaturen von 2 K und 300 K.



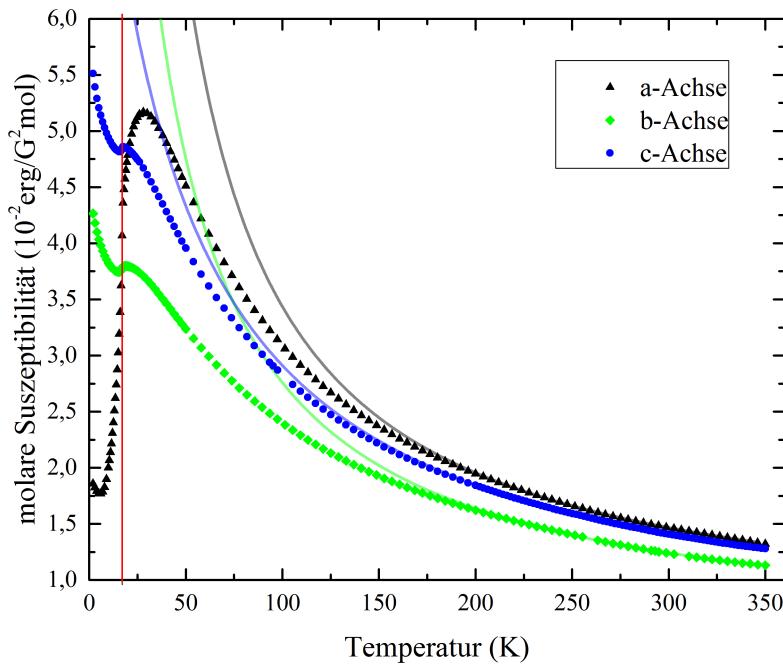
**Abbildung 6.7:** Dargestellt ist der selbstkonsistente Molekularfeld-Fit für die nichtlinearen Beiträge  $M - M_{lin}$  zur Magnetisierung von  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  bei Temperaturen von 2 K und 300 K.

## 6.2 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Einkristall

Es wurde ein  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  Einkristall untersucht (s. Abschnitt 4.2.4). Der Kristall ist eine Komposition aus zwei um ca.  $2^\circ$  gegeneinander verkippten Einkristallen und etwa 1% an Verunreinigungen. Die Abmessungen des orientierten Kristalls betragen  $a = 1,6$  mm,  $b = 1,7$  mm,  $c = 3,0$  mm. Die Masse beträgt 15,48 mg. Für das Kristall wurden FC Suszeptibilitäts- und ZFC Magnetisierungsmessungen durchgeführt.

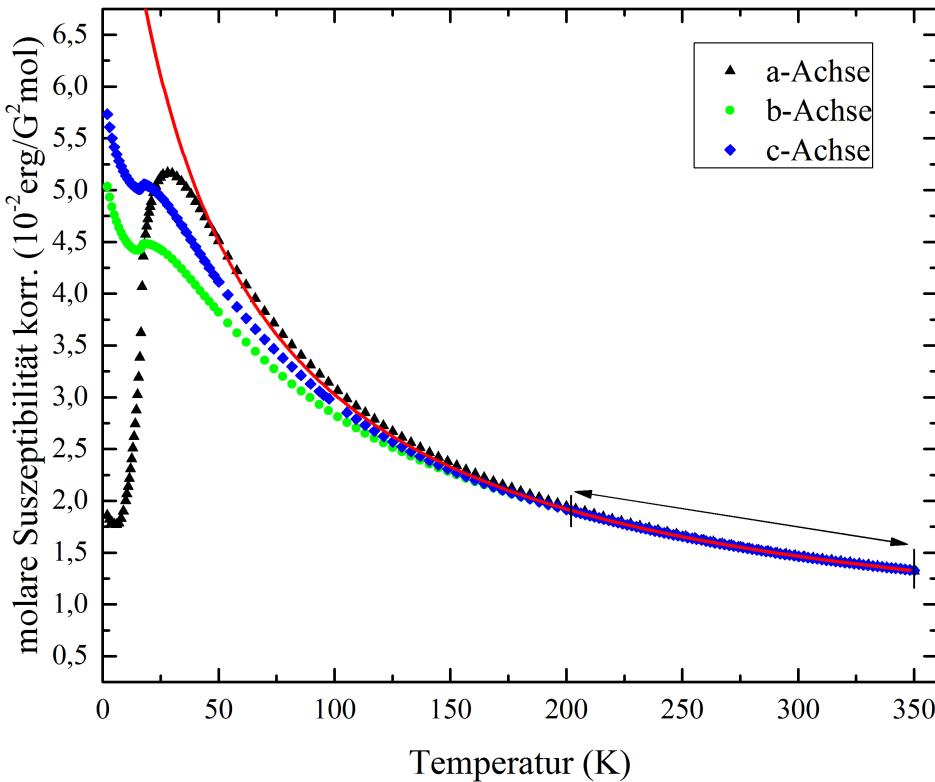
### 6.2.1 Magnetische Suszeptibilität

Die Suszeptibilitätsmessungen wurden im FC Regime bei einem Magnetfeld von 1T durchgeführt. Die Daten zeigen eine Vorzugsrichtung der Orientierung der magnetischen Momente entlang der a-Achse, der easy-axis des orientierten Kristalls. Alle drei Orientierungen des Kristalls lassen auf einen antiferromagnetischen Phasenübergang schließen. Die Suszeptibilitätsmaxima sind richtungsabhängig und betragen  $28, \pm 0,5$  K bei der a-Achse,  $18,5 \pm 0,5$  K bei der b-Achse und  $17,5 \pm 0,5$  K bei der c-Achse.



**Abbildung 6.8:** Dargestellt ist der temperaturabhängige Verlauf der magnetischen Suszeptibilität für die drei  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  Kristallachsen a, b und c. Gefittet ist der Curie-Weiss Gesetz (die halb-durchsichtigen Linien). Mit der roten Linie ist die Phasenübergangstemperatur  $T_N$  gekennzeichnet.

Der Anstieg der magnetischen Suszeptibilität unterhalb der kritischen Temperatur bei allen drei Achsen kann mit einem Beitrag der freien magnetischen Momente von  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  und eventuell noch weiteren ungeordneten Phasen erklärt werden. Die magnetische Suszeptibilität verläuft auch bei hohen Temperaturen unterschiedlich für alle drei Orientierungen und lässt auf einen anisotropen g-Faktor schließen.



**Abbildung 6.9:** Der temperaturabhängige Verlauf der magnetischen Suszeptibilität nach der Korrektur des anisotropen  $g$ -Faktors für die drei  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  Kristallachsen a, b und c. Der isotrope Bereich nach der Korrektur beträgt 210-350 K (Pfeile).

Um einen geeigneten Temperaturbereich fern von magnetischen Korrelationen für den Curie-Weiss-Fit zu bestimmen, wurden die Suszeptibilitätskurven um die unterschiedlichen  $g$ -Faktoren korrigiert und übereinander geplottet. Das Curie-Weiss Modell sagt eine Richtungsunabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität, bis auf den unterschiedlichen  $g$ -Faktor, voraus. Dabei folgte die Korrektur des  $g$ -Faktors den folgenden Überlegungen:

$$C_{mol} \propto g_J^2 J(J+1) \quad (6.5)$$

$$\frac{C_{mol,i}}{C_{mol,j}} = \frac{g_{J,i}^2}{g_{J,j}^2} \quad (6.6)$$

Die korrigierten Daten stimmen ab einer Temperatur von etwa 210K überein. In diesem Bereich gilt die Näherung des Curie-Weiss Gesetzes, wenn man einen unterschiedlichen  $g$ -Faktor für die drei Achsen zulässt. Somit beträgt der geeigne-

te Hochtemperaturbereich für den Curie-Weiss-fit 210 - 350 K. Die Curie-Weiss-Parameter für die Originaldaten betragen:

Curie-Weiss Parameter	$C_{mol}$ [K]	$\theta$ [K]	$\chi_0$ [erg/G <sup>2</sup> mol]
a-Achse	$3,1 \pm 0,1$	$-9 \pm 4$	$(4,3 \pm 0,2) \times 10^{-3}$
b-Achse	$3,05 \pm 0,2$	$-36 \pm 8$	$(3,3 \pm 0,3) \times 10^{-3}$
c-Achse	$3,74 \pm 0,06$	$-48 \pm 2$	$(3,3 \pm 0,1) \times 10^{-3}$

**Tabelle 6.7:** Die Curie-Weiss Parameter für die a, b, c Richtungen des  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  Kristalls.

Der negative Parameter  $\theta$  steht im Einklang mit dem beobachteten antiferromagnetischen Phasenübergang. Das aus der Curie-Konstante gewonnene effektive Moment  $\mu_{eff}$  und der g-Faktor betragen:

	$\mu_{eff} [\mu_B]$	g
a-Achse	$4,98 \pm 0,08$	$2,03 \pm 0,03$
b-Achse	$5,0 \pm 0,16$	$2,01 \pm 0,07$
c-Achse	$5,47 \pm 0,04$	$2,23 \pm 0,02$

**Tabelle 6.8:** Das effektive Moment und der g-Faktor für die a, b, c Orientierungen des  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  Kristalls.

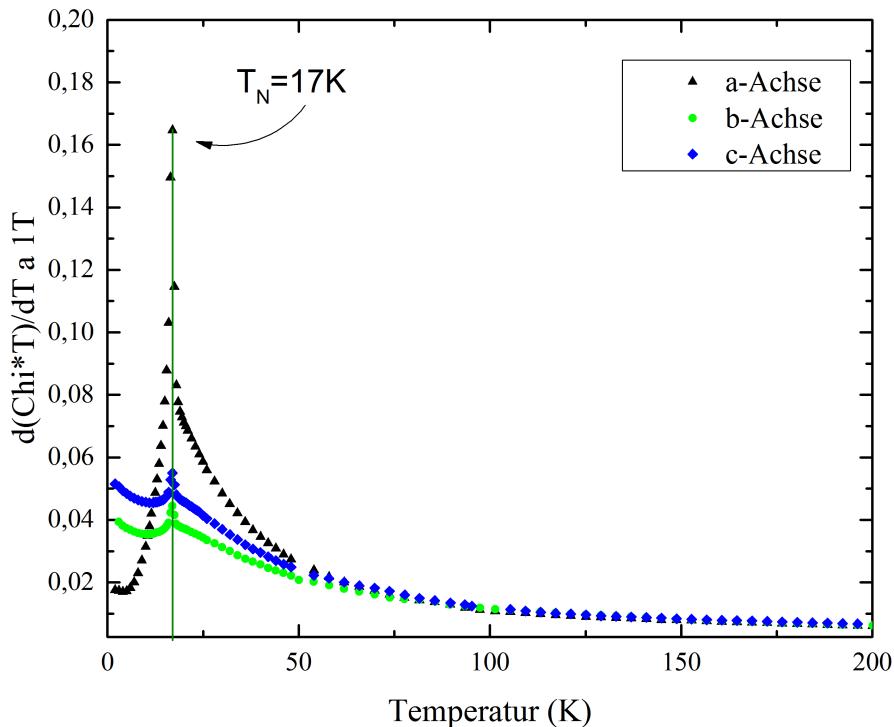
Der erwartete effektive Moment  $\mu_{eff,S}$  für die Spinkonfiguration mit dem gequenchten Bahndrehimpuls und  $g=2$  sowie der Literaturwert für das effektive Moment  $\mu_{eff,Lit}$  nach [27] betragen:

$\mu_{eff,S} [\mu_B]$	$\mu_{eff,Lit} [\mu_B]$
4,90	$\sim 5,15$

**Tabelle 6.9:** Das nur-Spin effektive Moment sowie der Literaturwert nach [27].

Das effektive magnetische Moment für die c-Achse fällt höher aus, die anderen Achsen stimmen mit dem Literaturwert überein.

Um die Phasenübergangstemperatur zu bestimmen, wurde die erste Ableitung  $\frac{d(\chi*T)}{dT}$ , die zur spezifischen Wärmekapazität proportional ist, geplottet. Die Daten zeigen eine  $\lambda$ -förmige Anomalie für alle drei Kristallorientierungen. Die spezifische Wärmekapazität erreicht ihr Maximum bei  $17 \pm 0,5$  K für alle drei Achsen.

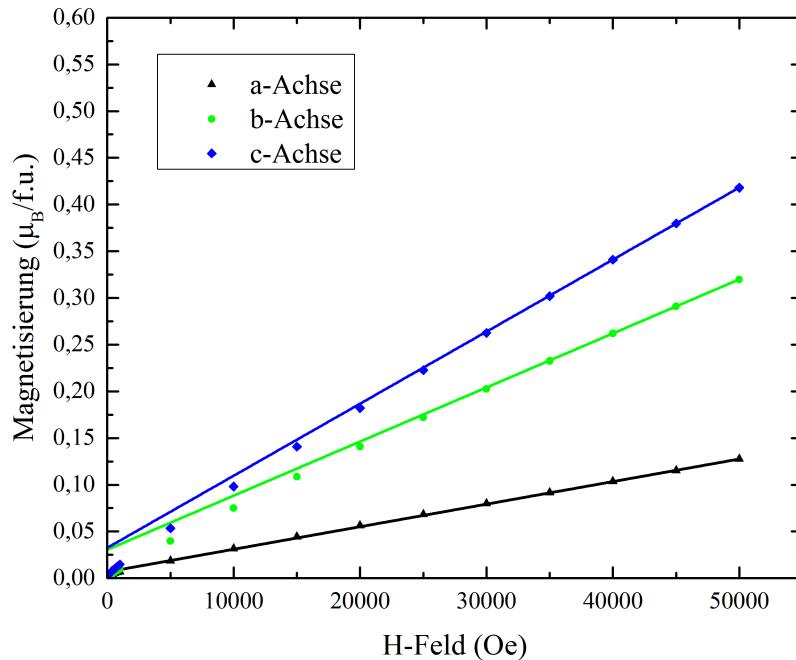


**Abbildung 6.10:** Der temperaturabhängige Verlauf der spezifischen Wärmekapazität für die drei  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  Kristallachsen a, b und c. Mit dem Pfeil und der grünen Linie ist die Position der Temperatur  $T_N$  des Phasenübergangs gekennzeichnet.

### 6.2.2 Magnetisierung

Die Magnetisierung vs. das H-Feld wurde bei 2K im ZFC Regime für alle drei Orientierungen gemessen. Die Magnetisierung zeigt einen linearen Verlauf bei allen drei Achsen ab einem Feld von 5000 Oe.

In dem gesamten Bereich ist die Magnetisierung am geringsten entlang der a-Achse, der easy-axis der antiferromagnetischen Ordnung. Der Verlauf der Magnetisierung zeigt keine Hysterese auf. Die Magnetisierung  $M(B=0)$  ist für alle drei Orientierungen vernachlässigbar.



**Abbildung 6.11:** Dargestellt ist der magnetfeldabhängige Verlauf der ZFC Magnetisierung des  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  Kristalls für die drei Kristallachsen a, b und c. Eingezeichnet sind die linearen Anpassungen für die Abschätzung der Sättigungsmagnetisierung.

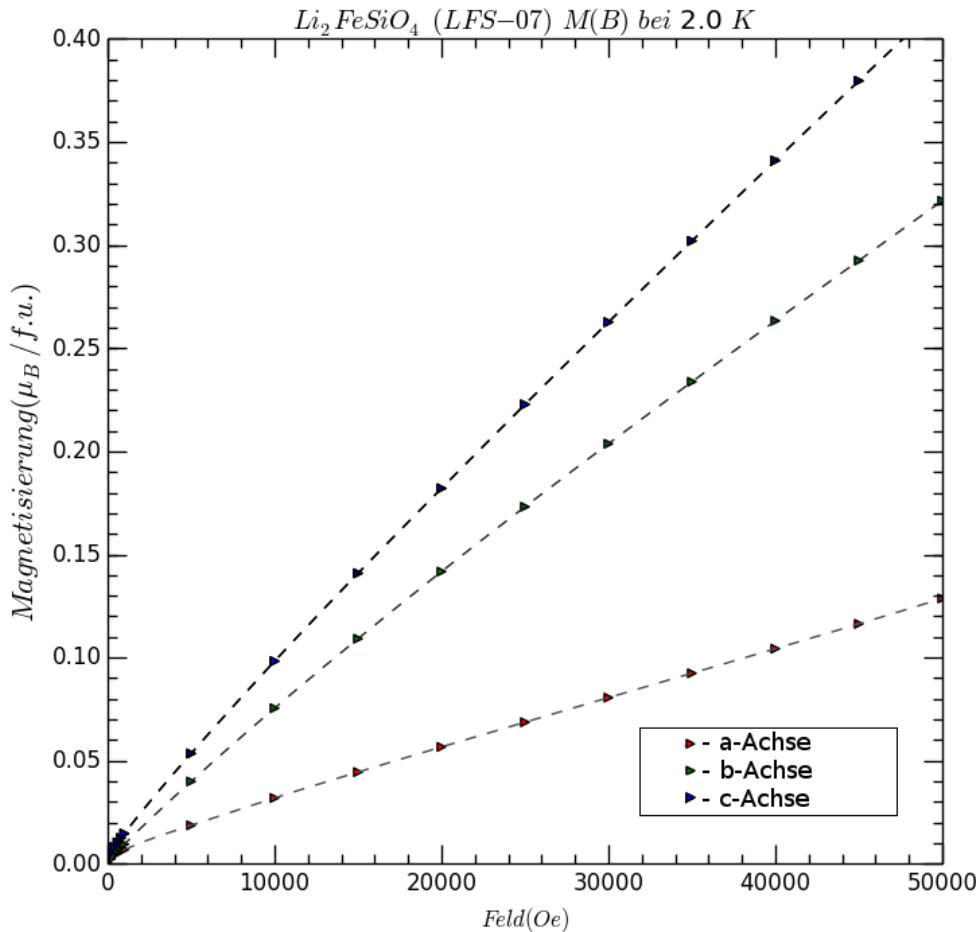
Die Magnetisierung setzt sich aus mehreren Beiträgen zusammen. Neben dem linearen Beitrag ist ein weiterer Beitrag sichtbar, der vermutlich zu einer Fremdphase gehört. Der Verlauf entspricht nicht einer paramagnetischen Brillouin-Funktion, da große Abweichungen bei geringen Magnetfeldern auftreten, so dass die Vermutung nahe liegt, dass es sich um geordnete Momente und ein signifikantes Molakularfeld handelt. Es können mehrere Fremdphasen in Betracht gezogen werden, dabei kann es sich auch um die bei der Synthese auftretenden Phase  $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{O}$  handeln. Diese hat ferromagnetische Eigenschaften. Somit wurde die Fremdphase im Rahmen der Molekularfeldtheorie modelliert:

$$M_{ges,i} = a \times B_J(g_J \mu_B J(B_i + \lambda \times M_{imp,i})) + b \times B_i \quad (6.7)$$

Dabei wird der Wert  $M_{imp,i}$  durch den Abzug des linearen Terms gewonnen und selbstkonsistent für jeden Schritt als Parameter an den Fit übergeben:

$$M_{ges,i} = f(B_i, M_{imp,i}; a, b, J, \lambda) \quad (6.8)$$

Der Verlauf beschreibt eine oder mehrere Fremdphasen, die bei niedrigen B-Feldern in die Sättigung gehen.



**Abbildung 6.12:** Der Fit an die magnetfeldabhängige Magnetisierung in Molekularfeldnäherung (gestrichelte Linie) für die drei  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  Kristallachsen: a-Achse(rot), b-Achse(grün) und c-Achse(blau). Der Fit setzt sich aus einem linearen Beitrag für die Hauptphase und einem Molekularfeldbeitrag für die ferromagnetische Fremdphase zusammen.

Es wurden die zuvor errechneten Werte der g-Faktoren benutzt. Das reduzierte  $\chi^2$  beträgt 1e-7. Die Parameter des Molekularfeld-Fits betragen:

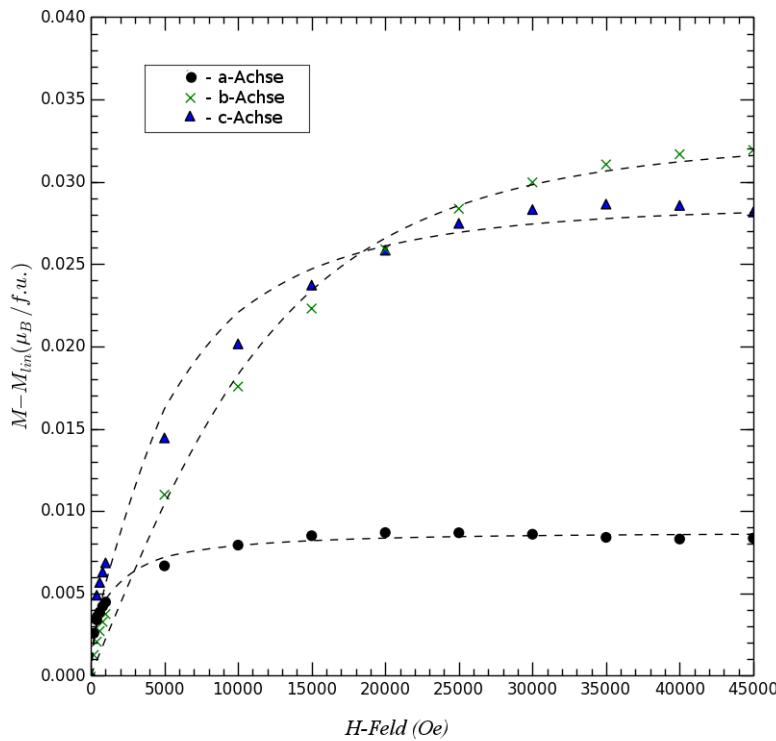
Parameter	J	$M_s[\mu_b/f.u.]$	$\lambda[G\mu_b/f.u.]$
a-Achse	7, 5	$8,6 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^5$
b-Achse	2	$3,2 \times 10^{-2}$	$9,5 \times 10^4$
c-Achse	2	$2,8 \times 10^{-2}$	$3,6 \times 10^5$

**Tabelle 6.10:** Die Molekularfeld-Fit Parameter J,  $M_s$  und  $\lambda$  für die a, b, c-Orientierungen des  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -Kristalls.

Dabei ist die Sättigungsmagnetisierung auf die Formeleinheit der Hauptphase normiert. Der daraus errechnete prozentuale Anteil der Fremdphase für  $J = [2, 4]$ , siehe Diskussion im Abschnitt 6.1.2 beträgt 0,5% bis 1,5%. Man beobachtet eine starke Anisotropie der Magnetisierung. Die Erklärung dafür steht noch aus. Auffällig ist das große Moment von  $J=7,5$  wegen der hohen Krümmung des Verlaufs für die a-Achse. Der positive große Wert von  $\lambda$  ist ein weiteres Indiz für die ferromagnetische Natur der Fremdphase. Das daraus errechnete Molekularfeld ist relativ gering. In der Sättigungsmagnetisierung beträgt es:

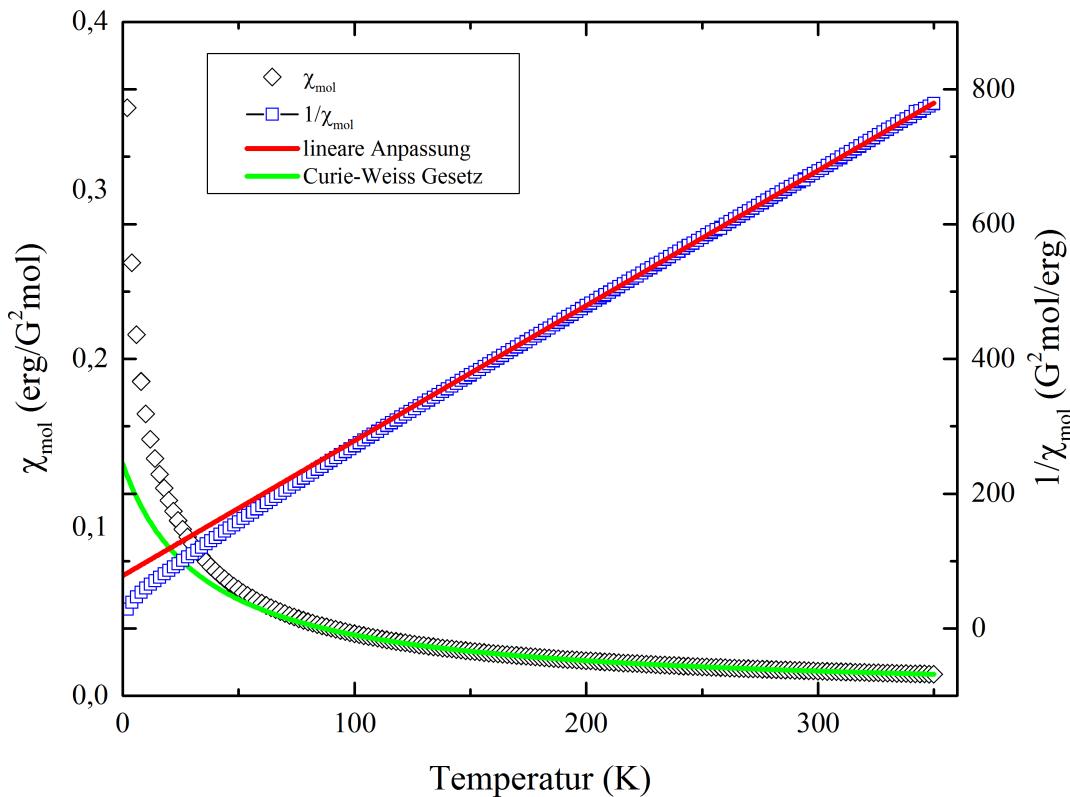
	a Achse	b Achse	c Achse
$B_{MF}[T]$	0,4	0,3	0,1

**Tabelle 6.11:** Das anisotrope Molekularfeld für die a, b, c-Orientierungen des  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  Kristalls



**Abbildung 6.13:** Der anisotrope Magnetisierungsverlauf für die ferromagnetische Phase für die drei Kristallachsen: a-Achse(rot), b-Achse(grün) und c-Achse(blau). Die gestrichelten Linien sind die Fits der Molekularfeldnäherung.

Der geringe positive Molekularfeldbetrag ist ein Indiz für ferrimagnetische oder schwache ferromagnetische Korrelationen.



**Abbildung 6.14:** Der temperaturabhängige Verlauf der magnetischen Suszeptibilität von  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  bei einem Magnetfeld von 0,1T.

## 6.3 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$

11,65 mg von  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  wurden im SQUID-Magnetometer gemessen. Die magnetische Charakterisierung im SQUID-Magnetometer beinhaltete FC Suszeptibilitätsmessungen bei einem Magnetfeld von 1T und ZFC Magnetisierungsmessungen. Es handelt sich um die Probe LMnS-24, die die Hauptphase der ersten Strukturgruppe sowie magnetische  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -Verunreinigungen unterhalb von 2% aufweist (s. Abb. 4.7).

### 6.3.1 Magnetische Suszeptibilität

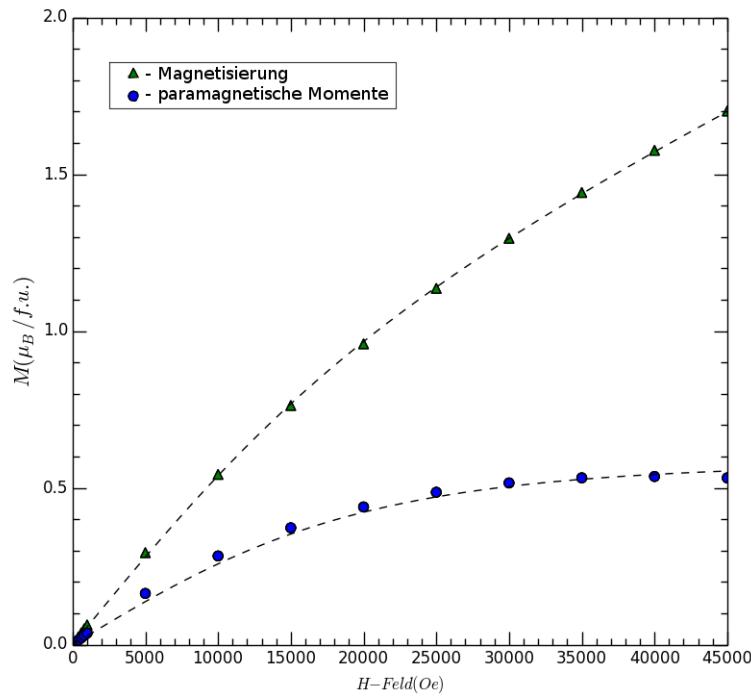
Es wurde das Curie-Weiss Gesetz an den Hochtemperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilität bei 0,1T gefittet. Der Fit ergab folgende Parameter:

Curie-Weiss Parameter	$C_{mol}$ [K]	$\theta$ [K]	$\chi_0$ [erg/G <sup>2</sup> mol]
	$4,87 \pm 0,04$	$-35 \pm 1$	$(2 \pm 0,7) \times 10^{-4}$

**Tabelle 6.12:** Die Curie-Weiss Parameter für Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>.

Die Curie-Temperatur stimmt mit den Literaturwerten überein [27]. Das effektive Moment beträgt  $\mu_{eff} = 6,24 \pm 0,03 \mu_B$  und ist höher als der bei g=2 erwartete theoretische Wert von p=5,92. Der g-Faktor beträgt  $g = 2,11 \pm 0,01$ . Der geringe Wert für  $\chi_0$  deutet auf einen geringen Anteil an geordneten Verunreinigungen. Der Verlauf der magnetischen Suszeptibilität bei niedrigen Temperaturen sind durch den hohen Anteil an ungeordneten Fremdphasen beeinflusst. Den größten Beitrag zur Suszeptibilität leisten die paramagnetischen Verunreinigungen und machen die Bestimmung der Art der magnetischen Korrelationen der Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> Pmnb Hauptphase schwierig. Das einzige Indiz für einen antiferromagnetischen Phasenübergang ist die negative Curie-Temperatur von  $-35 \pm 1$  K.

### 6.3.2 Magnetisierung



**Abbildung 6.15:** Dargestellt ist die magnetfeldabhängige ZFC Magnetisierung von Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> bei 2 K sowie der Brillouin-fit an die Magnetisierung der Fremdphase.

Die Magnetisierung vs. das H-Feld wurde bei 2 K im ZFC Regime gemessen. Die feldabhängige Magnetisierung der Probe wird am besten im Rahmen der Molekularfeldtheorie für die Verunreinigung und einem linearen Term für die geordnete Hauptphasen beschrieben:

$$M_{ges,i} = a \times B_J(g_J\mu_B J(B_i + \lambda \times M_{imp,i})) + b \times B_i \quad (6.9)$$

Das reduzierte  $\chi^2$  beträgt  $2,8 \times 10^{-5}$ . Die Parameter betragen:

$a[\mu_b/f.u.]$	$b[\mu_B/f.u.]$	$\lambda[G\mu_b/f.u.]$	$J$
0,69	$2,3 \times 10^{-5}$	1,1	1,12

**Tabelle 6.13:** Die Magnetisierungsparameter des Molekularfeld-Fits für Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>.

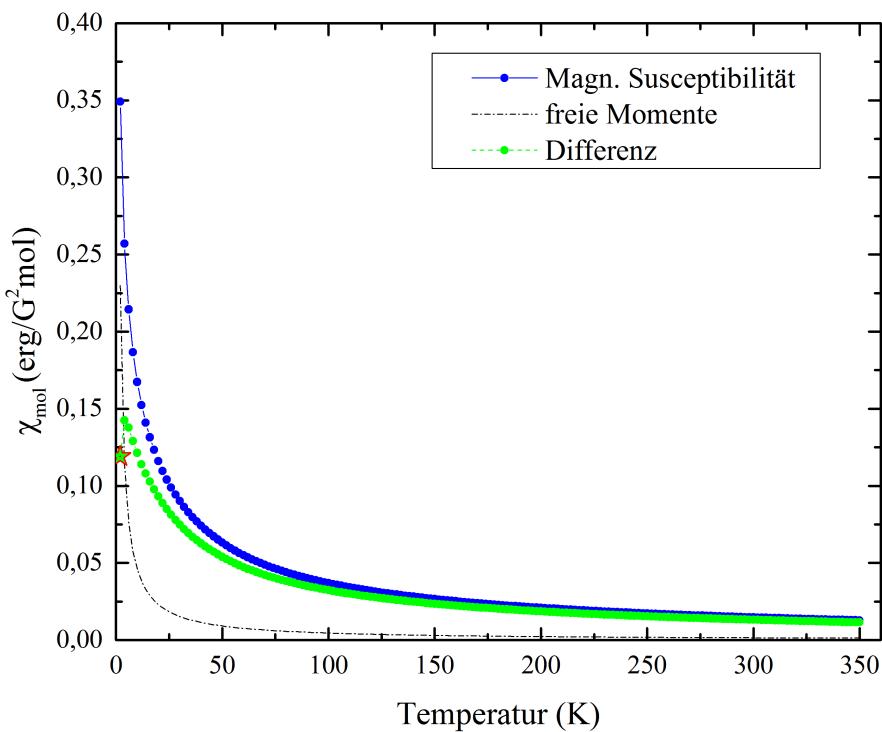
Das vernachlässigbare Molekularfeld von  $b \cdot \lambda = 7 \times 10^{-5}$  T deutet auf Abwesenheit von magnetischen Korrelationen bei der Fremdphase. Der relativ niedrige Bahndrehimpuls  $J = 1,12$  deutet auf ein Manganiion in einem hohen Oxidationszustand, so wie Mn<sup>4+</sup> in MnO<sub>2</sub>. Somit werden die Daten durch einen paramagnetischen Brillouin-Fit beschrieben. Die aus dem Parameter b nach  $\chi_{mol} = b \cdot N_A \mu_B$  gewonnene Suszeptibilität  $\chi_{mol}$  der Hauptphase bei 2 K beträgt:

$$\chi_{mol,HP} = 0,12 \text{ erg}/G^2 \text{ mol} \quad (6.10)$$

Die Suszeptibilität der Hauptphase liegt also unterhalb des gemessenen Suszeptibilitätswertes der Komposition von  $\chi_{mol}(T = 2K) = 0,349 \text{ erg}/G^2 \text{ mol}$ . Die Suszeptibilität der paramagnetischen Momente beträgt:

$$\chi_{mol,Para} = 0,229 \text{ erg}/G^2 \text{ mol} \quad (6.11)$$

Die daraus gewonnene Curie Konstante der paramagnetischen Fremdphase mit  $\theta = 0$  beträgt  $C_{mol,Para} = 0,46 \text{ ergK}/G^2 \text{ mol}$ . Durch den geringen Wert der Curie-Konstante hat die Fremdphase nur wenig Einfluss auf den Hochtemperaturverlauf der Hauptphase. Das erklärt, warum die Parameter  $C_{mol}$  und  $\theta$  des Curie-Weiss-Verlaufs der Hauptphase mit den Literaturwerten übereinstimmen. Somit lässt sich darauf spekulieren, dass die Hauptphase einen Phasenübergang bei tiefen Temperaturen hat. Nach Literaturwerten [27] hat Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> tatsächlich eine vergleichbar niedrige Phasenübergangstemperatur von  $T_N = 12 \text{ K}$ .



**Abbildung 6.16:** Dargestellt ist die magnetische Suszeptibilität von  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ , der ausgerechnete Curie-Verlauf der Fremdphase, sowie die Suszeptibilität abzüglich der Fremdphase mit einem Suszeptibilitätsmaximum bei  $\approx 4$  K. Mit dem Stern ist der aus der Magnetisierung ausgerechnete Suszeptibilitätswert der Hauptphase gekennzeichnet.

## 7 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war, phasenreine  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$  Verbindungen in polykristalliner Form zu synthetisieren und sie auf magnetische Eigenschaften zu untersuchen. Die dabei eingesetzten Methoden sind: Festkörpersynthese, SQUID-Magnetometrie, Röntgendiffraktometrie und Zonenschmelzverfahren im Spiegelofen.

Im Falle von  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  konnte die Hauptphase der ersten Strukturgruppe mit 5% an Verunreinigungen synthetisiert werden und durch die anschließende Reinigung via Zonenschmelzverfahren konnte eine Pmnb Probe mit einer 1%-tigen  $\text{Fe}_x\text{O}$  Verunreinigung gewonnen werden. Aus der synthetisierten und präparierten Probe konnte durch C. Neef ein Einkristall hergestellt werden. Es konnte weiterhin eine  $\text{P}2_1/\text{n}$  Probe der zweiten Strukturgruppe mit einer 3%-tigen  $\text{Fe}_x\text{O}$  Verunreinigung synthetisiert werden. Anschließend wurden die Strukturparameter mithilfe der Rietveld Methode mit den Literaturwerten verglichen. Die Werte der Strukturuntersuchung mithilfe der Rietveld Methode stimmen mit den Literaturwerten überein.

Für das polykristalline Pmnb Polymorph von  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  betragen die Curie-Weiss Parameter:  $C_{mol} = 3,5 \pm 0,2 \text{ K}$ ,  $\theta = -30 \pm 7 \text{ K}$ ,  $\chi_0 = (15,5 \pm 0,3) \times 10^{-3} \text{ erg}/\text{G}^2\text{mol}$ . Das effektive Moment und der g-Faktor betragen:  $\mu_{eff} = 5,3 \pm 0,15 \mu_B$ ,  $g = 2,16 \pm 0,06$ . Es wurde weiterhin ein antiferromagnetischer Phasenübergang identifiziert und die geringfügig magnetfeldabhängige Phasenübergangstemperatur beträgt  $T_N = 16,5 \pm 0,5 \text{ K}$ . Der Anteil der ferromagnetischen Phase konnte auf 1 bis 2% bestimmt werden und ihr Molekularfeldparameter beträgt  $\lambda(2K) = 4,2 \times 10^{-5} \mu_B/\text{f.u.}$  und  $\lambda(300K) = 5,1 \times 10^{-5} \mu_B/\text{f.u.}$ . Das Molekularfeld beträgt  $B_{mf} = 1,5 \text{ T}$ .

Im Falle des Pmnb  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  Einkristalls wurden die folgenden Curie-Weiss Parameter gemessen:  $C_{mol} = 3,1 \pm 0,1 \text{ K}$ ,  $\theta = -9 \pm 4 \text{ K}$ ,  $\chi_0 = (4,3 \pm 0,2) \times 10^{-3} \text{ erg}/\text{G}^2\text{mol}$  für die a-Achse,  $C_{mol} = 3,05 \pm 0,2 \text{ K}$ ,  $\theta = -36 \pm 8 \text{ K}$ ,  $\chi_0 = (3,3 \pm 0,3) \times 10^{-3} \text{ erg}/\text{G}^2\text{mol}$  für die b-Achse und  $C_{mol} = 3,74 \pm 0,06 \text{ K}$ ,  $\theta = -48 \pm 2 \text{ K}$ ,  $\chi_0 = (3,3 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ erg}/\text{G}^2\text{mol}$  für die c-Achse. Es wurde außerdem eine Anisotropie des g-Faktors festgestellt:  $\mu_{eff} = 4,98 \pm 0,08 \mu_B$ ,  $g = 2,03 \pm 0,03$  für die a-Achse,  $\mu_{eff} = 5,0 \pm 0,2 \mu_B$ ,  $g = 2,01 \pm 0,07$  für die b-Achse und  $\mu_{eff} = 5,47 \pm 0,04 \mu_B$ ,  $g = 2,23 \pm 0,02$  für die c-Achse. Der Verlauf der spezifischen Wärmekapazität konnte untersucht werden und es wurde eine  $\lambda$ -artige Anomalie festgestellt. Die Temperatur des Phasenübergangs beträgt  $T_N = 17,5 \pm 0,5 \text{ K}$ . Die Molekularfeldparameter für die ferromagnetische Fremdphase wurden gemessen und betragen:  $\lambda = 5,2 \times 10^5$

$\mu_B/f.u.$ ,  $J = 7,5$ ,  $B_{mf} = 0,4$  T für die a-Achse,  $\lambda = 9,5 \times 10^4$   $G\mu_B/f.u.$ ,  $J = 2,0$ ,  $B_{mf} = 0,3$  T für die b-Achse und  $\lambda = 3,6 \times 10^5$   $\mu_B/f.u.$ ,  $J = 2,0$ ,  $B_{mf} = 0,1$  T für die c-Achse.

Im Falle von  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  bietet sich bei der Festkörpersynthese für die meisten Proben ein stabiles thermodynamisches Gleichgewicht zwischen dem  $\text{P}2_1/\text{n}$  (60%) und dem  $\text{Pmnb}$  Polymorph heraus. Es konnte ein reinphasiges  $\text{Pmnb}$  Polymorph mit etwa 2% an Verunreinigungen hergestellt werden. Die entscheidenden Parameter für die Unterbindung von Verunreinigungen sind die Mahldauer, die erste Temperaturrampe, sowie das Plateaudauer. Die Parameter für den relativen Anteil der verschiedenen Polymorphe sind die Plateautemperatur sowie die zweite Temperaturrampe. Die Werte der Strukturuntersuchung stimmen mit den Literaturwerten überein.

Für den polykristallinen  $\text{Pmnb}$  Polymorph von  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  wurden die folgenden Curie-Weiss Parameter gemessen:  $C_{mol} = 4,87 \pm 0,04$  K,  $\theta = -35 \pm 1$  K,  $\chi_0 = (2,0 \pm 0,7) \times 10^{-4}$   $\text{erg}/\text{G}^2\text{mol}$ . Es wurden das effektive magnetische Moment von  $\mu_{eff} = 6,24 \pm 0,03$   $\mu_B$  und der g-Faktor  $g = 2,11 \pm 0,01$  gemessen. Es wurde keine magnetische Ordnung detektiert. Die Fremdphase ist überwiegend paramagnetischer Natur, die Molekularfeldparameter betragen:  $\lambda = 1,1$   $G\mu_B/f.u.$ ,  $B_{mf} = 7 \times 10^{-5}$  T,  $J = 1,12$ .

# Anhang



## 8 Herleitung zu Abschnitt 2.1

Im Folgenden wird die Kopplung der Dirac-Fermione an das elektromagnetische Feld im Kapitel 2 hergeleitet. Die Lagrange-Dichte der freien Dirac-Fermionen lautet:

$$\mathcal{L}_D = \bar{\Psi}(i\gamma^\mu \partial_\mu - m)\Psi \quad (8.1)$$

Sie genügt der globalen  $U(1)$  Symmetrie:

$$\Psi \rightarrow e^{iq\theta}\Psi \quad (8.2)$$

Gleichzeitig ist die Wirkung des freien elektromagnetischen Feldes invariant unter der lokalen Eichtransformation:

$$A_\mu \rightarrow A_\mu - \partial_\mu \theta(x) \quad (8.3)$$

mit  $\theta = \theta(x)$ . Die globale  $U(1)$  Symmetrie wird durch die Definition der *kovarianten Ableitung* des Feldes  $\Psi$  geeicht:

$$D_\mu \Psi = (\partial_\mu + iqA_\mu)\Psi \quad (8.4)$$

Mit der lokalen  $U(1)$  Transformation des Dirac-Feldes und der lokalen elektromagnetischen Eichtransformation erhält man:

$$D_\mu \Psi \rightarrow e^{iq\theta(x)} D_\mu \Psi \quad (8.5)$$

Damit ist die Dirac-Wirkung mit der Substitution  $\partial \rightarrow D$  invariant unter der lokalen  $U(1)$  Transformation:

$$\mathcal{L}_D = e^{-iq\theta(x)} \bar{\Psi}(i\gamma^\mu D_\mu - m) e^{iq\theta(x)} \Psi \rightarrow \bar{\Psi}(i\gamma^\mu D_\mu - m)\Psi \quad (8.6)$$

Die wechselwirkende Lagrange-Dichte lautet damit:

$$\mathcal{L}_D = \bar{\Psi}(i\gamma^\mu \partial_\mu - m)\Psi - qA_\mu \bar{\Psi} \gamma^\mu \Psi \quad (8.7)$$

Die Dirac-Ladungsträger mit der Ladung  $q$  koppeln an das elektromagnetische Eichpotential aus Gründen der lokalen  $U(1)$  Symmetrie und der Term  $-qA_\mu \bar{\Psi} \gamma^\mu \Psi$  beschreibt die dabei möglichen Wechselwirkungen.



## 9 Literatur

- [1] W Pauli. "Zur Quantenmechanik des magnetischen Elektrons". In: *Zeitschrift für Physik* 43 (1927), S. 601.
- [2] PA Dirac. "The quantum theory of the electron". In: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. Bd. 117. 778. The Royal Society. 1928, S. 610–624.
- [3] W Pauli. In: *Zeitschrift für Physik* 31 (1925), S. 765.
- [4] W Pauli. "The connection between spin and statistics". In: *Physical Review* 58.8 (1940), S. 716.
- [5] A Nyten u. a. "Electrochemical performance of Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> as a new Li-battery cathode material". In: *Electrochemistry communications* 7.2 (2005), S. 156–160.
- [6] MS Islam u. a. "Silicate cathodes for lithium batteries: alternatives to phosphates?" In: *Journal of Materials Chemistry* 21.27 (2011), S. 9811–9818.
- [7] C Leinweber. Bachelorarbeit in der Arbeitgruppe.
- [8] I Glass. Geographisches Institut.
- [9] V Aravindan u. a. "A novel approach to employ Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> as anode active material for lithium batteries". In: *Ionics* 17.1 (2011), S. 3–6.
- [10] W Liu, Y Xu und R Yang. "Synthesis, characterization and electrochemical performance of Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>/C cathode material by solid-state reaction". In: *Journal of Alloys and Compounds* 480.2 (2009), S. L1–L4.
- [11] V Aravindan u. a. "Synthesis and improved electrochemical properties of Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> cathodes". In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 44.15 (2011), S. 152001.
- [12] M Arroyo-deDompablo u. a. "On the energetic stability and electrochemistry of Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> polymorphs". In: *Chemistry of Materials* 20.17 (2008), S. 5574–5584.
- [13] Si Nishimura u. a. "Structure of Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>". In: *Journal of the American Chemical Society* 130.40 (2008), S. 13212–13213.
- [14] C Neef. unpublished results.
- [15] V Politaev u. a. "Crystal structure, phase relations and electrochemical properties of monoclinic Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>". In: *Journal of Solid State Chemistry* 180.3 (2007), S. 1045–1050.
- [16] ZD Peng u. a. "Microwave synthesis of Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> cathode materials for lithium-ion batteries". In: *Chinese Chemical Letters* 20.8 (2009), S. 1000–1004.

- [17] R Dominko u. a. "Structure and electrochemical performance of Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> and Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> as potential Li-battery cathode materials". In: *Electrochemistry Communications* 8.2 (2006), S. 217–222.
- [18] R Dominko. "Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub> (M= Fe and/or Mn) cathode materials". In: *Journal of Power Sources* 184.2 (2008), S. 462–468.
- [19] K Zaghib u. a. "Structural, magnetic and electrochemical properties of lithium iron orthosilicate". In: *Journal of Power Sources* 160.2 (2006), S. 1381–1386.
- [20] A Kokalj u. a. "Beyond One-Electron Reaction in Li Cathode Materials: Designing Li<sub>2</sub>Mn<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>SiO<sub>4</sub>". In: *Chemistry of Materials* 19.15 (2007), S. 3633–3640.
- [21] K Stahl. "POWDER DIFFRACTION AND THE RIETVELD METHOD". In: *Technical University of Denmark* (2008).
- [22] J Rodríguez-Carvajal. *Fullprof Manual*. 1993.
- [23] W Dollase. "Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model". In: *Journal of Applied Crystallography* 19.4 (1986), S. 267–272.
- [24] E Zolotoyabko. "Determination of the degree of preferred orientation within the March-Dollase approach". In: *Journal of applied Crystallography* 42.3 (2009), S. 513–518.
- [25] JF Bérar und G Baldinozzi. "Modeling of line-shape asymmetry in powder diffraction". In: *Journal of Applied Crystallography* 26.1 (1993), S. 128–129.
- [26] S Blundell. *Magnetism in condensed matter*. eng. 1. publ., repr. Oxford master series in physics ; [4] : Oxford master series in condensed matter physics ; Oxford master series in physics [4] : Oxford master series in condensed matter physics. Oxford [u.a.]: Oxford Univ. Press, 2010, XII, 238 S. ISBN: 978-0-19-850592-1 ; 978-0-19-850591-4.
- [27] M Bini u. a. "Polymorphism and magnetic properties of Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub> (M= Fe, Mn) cathode materials". In: *Scientific reports* 3 (2013).
- [28] IK Lee u. a. "Mössbauer analysis of silicate Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> and delithiated Li<sub>2-x</sub>FeSiO<sub>4</sub> (x= 0.66) compounds". In: *Journal of Applied Physics* 113.17 (2013), 17E306.
- [29] GA Bain und JF Berry. "Diamagnetic corrections and Pascal's constants". In: *Journal of chemical education* 85.4 (2008), S. 532.
- [30] Rt Shannon. "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides". In: *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography* 32.5 (1976), S. 751–767.
- [31] Rt Shannon und CT Prewitt. "Effective ionic radii in oxides and fluorides". In: *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 25.5 (1969), S. 925–946.

- [32] S Hunklinger. *Festkörperphysik*. ger. München ; Wien: Oldenbourg, 2007, XII, 595 S. ISBN: 978-3-486-57562-0.
- [33] R Klingeler. *Spin- und Ladungsordnung in Übergangsmetallocxiden - thermodynamische und magnetische Untersuchungen*. 1. Aufl. Mensch-und-Buch-Verlag, 2003. ISBN: 978-3-898-20553-5.
- [34] YX Li, ZL Gong und Y Yang. "Synthesis and characterization of Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>/C nanocomposite cathode material for lithium ion batteries". In: *Journal of Power Sources* 174.2 (2007), S. 528–532.
- [35] N Recham u. a. "Formation of a complete solid solution between the triphyllite and fayalite olivine structures". In: *Chemistry of materials* 20.21 (2008), S. 6798–6809.
- [36] Y Xia. "Development of Low Cost Cathode Materials for Lithium-ion Batteries". In: *Department of Energy and Materials Science, Graduate School of Science and Engineering (Saga University)* (2008).
- [37] MR Panda, R Cheruku und G Govindaraj. "Investigations on Structural and Electrical Properties of Li<sub>2</sub>NiSiO<sub>4</sub>". In: () .
- [38] P Zuo u. a. "Improved electrochemical performance of nano-crystalline Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>/C cathode material prepared by the optimization of sintering temperature". In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 17.7 (2013), S. 1955–1959.
- [39] T Muraliganth, K Stroukoff und A Manthiram. "Microwave-solvothermal synthesis of nanostructured Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub>/C (M= Mn and Fe) cathodes for lithium-ion batteries". In: *Chemistry of Materials* 22.20 (2010), S. 5754–5761.
- [40] I Belharouak, A Abouimrane und K Amine. "Structural and electrochemical characterization of Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> cathode material". In: *The Journal of Physical Chemistry C* 113.48 (2009), S. 20733–20737.
- [41] R Gummow u. a. "Synthesis, structure, and electrochemical performance of magnesium-substituted lithium manganese orthosilicate cathode materials for lithium-ion batteries". In: *Journal of Power Sources* 197 (2012), S. 231–237.
- [42] C Jousseau u. a. "Structural and spectroscopic characterisation of Cr: Li<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub> ( $\gamma$  0)". In: *Journal of Materials Chemistry* 12.5 (2002), S. 1525–1529.
- [43] NA Chernova u. a. "What can we learn about battery materials from their magnetic properties?" In: *Journal of Materials Chemistry* 21.27 (2011), S. 9865–9875.
- [44] P Zhang u. a. "Structural properties and energetics of Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> polymorphs and their delithiated products from first-principles". In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 14.20 (2012), S. 7346–7351.
- [45] MS Whittingham. "Lithium batteries and cathode materials". In: *Chemical reviews* 104.10 (2004), S. 4271–4302.

- [46] N Wizent u. a. "Single-crystal growth of LiMnPO<sub>4</sub> by the floating-zone method". In: *Journal of Crystal Growth* 311.5 (2009), S. 1273–1277.
- [47] M Arroyo-de Dompablo u. a. "On-demand design of polyoxianionic cathode materials based on electronegativity correlations: An exploration of the Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub> system (M= Fe, Mn, Co, Ni)". In: *Electrochemistry Communications* 8.8 (2006), S. 1292–1298.
- [48] H Hao u. a. "Mesoporous Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>/C as Cathode Material for Lithium Ion Battery". In: *Int. J. Electrochem. Sci* 8 (2013), S. 10976–10986.
- [49] C Lyness u. a. "The lithium intercalation compound Li<sub>2</sub>CoSiO<sub>4</sub> and its behaviour as a positive electrode for lithium batteries". In: *Chemical Communications* 46 (2007), S. 4890–4892.
- [50] D Santamaria-Perez u. a. "High-pressure investigation of Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> and Li<sub>2</sub>CoSiO<sub>4</sub> electrode materials for lithium-ion batteries". In: *Inorganic chemistry* 51.10 (2012), S. 5779–5786.
- [51] S Wu u. a. "Structural stabilities, electronic structures and lithium deintercalation in Li<sub>x</sub>MSiO<sub>4</sub> (M= Mn, Fe, Co, Ni): A GGA and GGA+U study". In: *Computational materials science* 44.4 (2009), S. 1243–1251.
- [52] F Zhou u. a. "The Li intercalation potential of LiMPO<sub>4</sub> and LiMSiO<sub>4</sub> olivines with M= Fe, Mn, Co, Ni". In: *Electrochemistry communications* 6.11 (2004), S. 1144–1148.
- [53] KM Bui, VA Dinh und T Ohno. "Hybrid functional study on diffusion of silicate cathode material Li<sub>2</sub>NiSiO<sub>4</sub>". In: *Journal of Physics: Conference Series*. Bd. 454. 1. IOP Publishing. 2013, S. 012061.
- [54] A Shukla und T Prem Kumar. "Materials for next-generation lithium batteries". In: *Current Science* 94.3 (2008), S. 314–331.
- [55] N Kuganathan und M Islam. "Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> lithium battery material: atomic-scale study of defects, lithium mobility, and trivalent dopants". In: *Chemistry of Materials* 21.21 (2009), S. 5196–5202.
- [56] Y Li u. a. "Fading mechanism of Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> as cathode material in lithium ion batteries". In: *Meeting Abstracts*. 7. The Electrochemical Society. 2008, S. 597–597.
- [57] A Yamada und S Nishimura. "Polymorphism and Disorder in Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub> (M= Fe, Mn)". In: *Meeting Abstracts*. 7. The Electrochemical Society. 2009, S. 392–392.
- [58] BB Van Aken u. a. "Observation of ferrotoroidic domains". In: *Nature* 449.7163 (2007), S. 702–705.
- [59] M Maggiore. *A modern introduction to quantum field theory*. Oxford University Press, 2004.

- [60] M McElfresh. "Fundamentals of magnetism and magnetic measurements featuring Quantum Design's magnetic property measurement system". In: *Quantum Design* 11578 (1994), S. 132.
- [61] J Souza u. a. "Magnetic susceptibility and electrical resistivity of La Mn O 3, Ca Mn O 3, and La 1- x Sr x Mn O 3 in the temperature range 300–900 K". In: *Physical Review B* 76.2 (2007), S. 024407.
- [62] W Röd. *Von Thales bis Demokrit*. Bd. 1. CH Beck, 2009.



# Danksagung

Hier möchte ich allen danken, die mich während des letzten Jahres meines Studiums unterstützt haben und die Zeit in der Gruppe Elektronische Korrelationen und Magnetismus in Heidelberg zu einer sehr besonderen Zeit in meinem Leben gemacht haben.

Ich möchte, zuerst und am meisten, meinem Betreuer Prof. Dr. Rüdiger Klingeler für die Möglichkeit danken, ein Teil der Arbeitsgruppe Elektronische Korrelationen und Magnetismus zu sein. Er hat das Zustandekommen dieser Masterarbeit erst möglich gemacht. Mit seiner hervorragenden Expertise, zusammen mit seinem großen Enthusiasmus im Lösen von physikalischen Problemen auf höchstem wissenschaftlichen Niveau, hatte er immer neue Ideen, welche mich inspiriert und durch die gesamte Analyse geleitet haben. Danke! Vielen Dank außerdem an Prof. Dr. Annemarie Pucci für die freundliche Bereitschaft, als Zweitkorrektor für meine Arbeit zu fungieren.

Ich möchte weiterhin Christoph Neef für seine Bereitschaft danken, mich in die Laborausstattung einzuführen und mir mit neuen Ideen zur Hand zu gehen. Danke! Weiterhin möchte ich Alex Ottmann dafür danken, dass er mir die Benutzung des Programms *Vesta* in aller Geduld erklärt hat und auch für seine humorvolle Art. Danke!

Ich möchte weiterhin der ganzen Gruppe Elektronische Korrelationen und Magnetismus für all das unbeschreiblich gute Kochen, den regen Austausch und motivierte Gespräche danken, insbesondere Zhenyou Li, Jaena Park, Johannes Werner und Binh Tran und allen, für die die Gemeinschaft an erster Stelle steht und die für mich mittlerweile Freunde geworden sind. Danke!

Vielen Dank außerdem an Jessica Bender für ihre freundliche und hilfsbereite Art, organisatorische Fragen zu beantworten. Danke!

Ich möchte außerdem allen danken, die meine Zeit in Heidelberg zu einer besonders schönen Zeit voller interessanter Herausforderungen und Musik gemacht haben, in erster Linie also meiner Familie für ihre großartige Unterstützung! Herzlichen Dank!

Ich möchte weiterhin Sophie Kluck dafür danken, dass sie mir so oft unter die Arme gegriffen hat und sowohl meine Freuden, als auch meine Misserfolge mit mir geteilt hat. Herzlichen Dank!

Erklärung:

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

Heidelberg, den (Datum) .....