

**Department of Physics and Astronomy
Heidelberg University**

Bachelor Thesis in Physics
submitted by

Bastian Christoph Haselmaier

born in Nagold (Germany)

2025

Messungen der magnetischen Eigenschaften von CoS_2 und CoSe_2

This Bachelor Thesis has been carried out by Bastian Christoph Haselmaier at the
Kirchhoff-Institut für Physik in Heidelberg
under the supervision of
Prof. Rüdiger Klingeler

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die magnetischen Eigenschaften von CoS_2 und CoSe_2 mittels SQUID-Magnetometrie bestimmt. Dazu wurden Magnetisierungsmessungen in Abhängigkeit der Temperatur und externen Magnetfeldern durchgeführt. Bei CoS_2 wurde ein magnetischer Phasenübergang von der paramagnetischen zur ferromagnetischen Phase, bei $T_C = 121.1(5)$ K, festgestellt. Zusätzlich konnte ein Curie-Weiss Verhalten für Temperaturen oberhalb von 350 K mit einem effektiven magnetischen Moment von $p = 1.97(3) \mu_B/\text{Co}$ und einer Weiss-Temperatur von $\theta = 156(5)$ K beobachtet werden. Bei CoSe_2 handelt es sich um einen Exchange-Enhanced-Pauli-Paramagneten, welcher bei tiefen Temperaturen durch das Stoner-Modell beschrieben werden kann. Der bei 1.8 K bestimmte Stoner-Faktor ergibt sich zu 6(1). Ab 300 K lässt sich die inverse magnetische Suszeptibilität mit dem Curie-Weiss-Gesetz beschreiben. Das daraus resultierende effektive magnetische Moment ergibt sich zu $p = 2.52(5) \mu_B/\text{Co}$ und die Weiss-Temperatur zu $\theta = -471(9)$ K. Die an CoS_2 und CoSe_2 durchgeführten Messungen zeigen, dass der Austausch von S-Atomen gegen Se-Atomen, bei gleicher Kristallstruktur und gleicher Elektronenkonfiguration, zu einem komplett unterschiedlichen magnetischen Verhalten der beiden Materialien führt. So ist CoS_2 ein Ferromagnet und CoSe_2 ein Stoner-enhanced Pauli-Paramagnet.

Abstract

In this work the magnetic properties of CoS_2 and CoSe_2 were investigated by means of SQUID-magnetometry. Magnetisation was measured as a function of the temperature and the external magnetic field. For CoS_2 a magnetic phase transition from the paramagnetic to the ferromagnetic phase at the critical temperature of $T_C = 121.1(5)$ K has been reported. For temperatures above 350 K a Curie-Weiss behaviour of the static magnetic susceptibility with an effective magnetic moment of $p = 1.97(3) \mu_B/\text{Co}$ and a Weiss-temperature of $\theta = 156(5)$ K was observed. CoSe_2 is an exchange-enhanced-Pauli-paramagnet that can be described at low temperatures by the Stoner-modell. At 1.8 K the Stoner-factor is 6(1). Above 300 K the static magnetic susceptibility can be described by the Curie-Weiss law. The resulting effective magnetic moment is given by $p = 2.52(5) \mu_B/\text{Co}$ and the Weiss-temperature is $\theta = -471(9)$ K. The measurements carried out on CoS_2 and CoSe_2 show that the exchange of S atoms for Se atoms, with the same crystal structure and the same electron configuration, leads to a completely different magnetic behavior of the two materials. Thus CoS_2 is a ferromagnet and CoSe_2 is a Stoner-enhanced Pauli paramagnet.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	iii
1 Einleitung	1
2 Theoretischer Hintergrund	3
2.1 Verwendete Einheiten	3
2.2 Magnetische Eigenschaften	4
2.2.1 Magnetische Suszeptibilität	4
2.2.2 Diamagnetismus	4
2.2.3 Paramagnetismus	4
2.2.4 Pauli-Paramagnetismus	5
2.2.5 Ferromagnetismus	6
2.2.6 Stoner-Kriterium	7
2.2.7 Antiferromagnetismus	8
2.3 Magnetische Phasenübergänge	9
2.4 Eigenschaften der untersuchten Proben	10
2.4.1 CoS_2	10
2.4.2 CoSe_2	11
3 Messmethodik	13
3.1 Magnetisierungsmessungen	13
3.2 SquidLab	14
4 Messergebnisse	17
4.1 Magnetisierung eines CoS_2 Einkristalls	17
4.2 Magnetisierung eines CoSe_2 Einkristalls	25
5 Zusammenfassung	33
5.1 CoS_2	33
5.2 CoSe_2	34
Literatur	37

Physikalische Konstanten

Name	Formelzeichen = Wert mit SI-Einheit ¹
Magnetische Feldkonstante	$\mu_0 = 1.256\,637\,061\,27(20) \times 10^{-6} \text{ N A}^{-1}$
Bohr'sches Magneton	$\mu_B = 9.274\,010\,065\,7(29) \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
Boltzmannkonstante	$k_B = 1.380\,649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Elektronenmasse	$m_e = 9.109\,383\,713\,9(28) \times 10^{-31} \text{ kg}$
Avogadrokonstante	$N_A = 6.022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

¹Alle Werte für folgende physikalischen Konstanten wurden aus [14] entnommen.

Kapitel 1

Einleitung

In dieser Arbeit werden die beiden Materialien Cobaltdisulfid (CoS_2) und Cobaltdiselenid (CoSe_2) untersucht. Beide sind Mitglieder aus der Familie der Übergangsmetall-Dichalkogenide (MX_2) [15]. Trotz der ähnlichen chemischen Zusammensetzung der beiden Materialien (beide Materialien bestehen je aus einem Co-Atom und 2 Atomen aus der sechsten Hauptgruppe pro Formeleinheit) weisen sie sehr unterschiedliche magnetische Eigenschaften auf. In der Vergangenheit wurden bereits Untersuchungen an $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ -Verbindungen, $x \in [0,2]$ durchgeführt, um die Auswirkungen verschiedener Anteile von Schwefel und Selen auf die magnetischen Eigenschaften zu untersuchen [1, 11, 17]. In der hier vorliegenden Arbeit werden ausschließlich die beiden Grenzfälle für $x = 0$ und $x = 2$, also CoS_2 und CoSe_2 untersucht. Um eine detaillierte Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften der Proben zu ermöglichen, wird die Feld- und Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung mittels SQUID-Magnetometrie untersucht.

CoS_2 ist ein Ferromagnet, welcher eine langreichweitige Ordnung unterhalb von $T_C = 121.1(5)$ K aufweist. CoS_2 ist aufgrund seiner hohen theoretischen elektrochemischen Kapazität „hoher elektronischen Leitfähigkeit, bemerkenswerter katalytischer Aktivität und geringen Kosten“¹ [18] ein mögliches Material für neue Energiespeichersysteme, Superkondensatoren und farbstoffbasierte Solarzellen [18]. Auch in der Gewinnung von reinem Wasserstoff mit der „Hydrogen evolution reaction“ (HER) spielt Cobaltdisulfid eine wichtige Rolle [18].

Bei CoSe_2 hingegen handelt es sich um einen Stoner-Paramagneten. Da das Stoner-Kriterium "gerade so" nicht erfüllt ist ($\frac{1}{2}UD(E_F)$ nahe aber kleiner 1), entwickelt CoSe_2 keine spontane langreichweitige Ordnung. CoSe_2 könnte eine wichtige Rolle bei der Produktion von reinem Wasserstoff mit der HER spielen und „hat große Aufmerksamkeit als HER-Elektrokatalysator, aufgrund seiner einzigartigen elektronischen Konfiguration, welche einen schnellen Ladungstransport, eine hervorragende katalytische Aktivität und eine gute chemische Stabilität gewährleistet, auf sich gezogen“² [15].

Diese Arbeit ist in 5 Kapitel unterteilt. Das zweite Kapitel enthält die physikalischen Grundlagen, welche für die Auswertung der Magnetisierungsmessungen verwendet wurden. Zusätzlich wird die Kristallstruktur der verwendeten Proben vorgestellt. Kapitel drei erklärt die verwendeten Messmethoden sowie Datenbearbeitungsprogramme. Im vierten Kapitel werden die Daten der Magnetisierungsmessungen der beiden Materialien analysiert und ausgewertet. Im fünften und letzten Kapitel ist eine Zusammenfassung und kritische Diskussion der erlangten Ergebnisse zu finden.

¹Eigene Übersetzung des Zitats

²Eigene Übersetzung des Zitats

Kapitel 2

Theoretischer Hintergrund

Im Folgenden sind die physikalischen Grundlagen, die für diese Arbeit verwendet wurden, zusammengefasst. Eine ausführliche Herleitung ist in der gängigen Fachliteratur zu finden. Die Informationen welche in diesem Kapitel verwendet werden stammen aus den Büchern von S.Blundell [3], S.Hunklinger[9] und R.Gross[8]

2.1 Verwendete Einheiten

In der Fachliteratur wird für die quantitative Angabe magnetischer Größen oft das cgs-(centimeter, gramm, second) System an Stelle des SI- Systems („Système international d’unités“) verwendet. Ein Unterschied besteht darin, dass im cgs-System Längen in Zentimetern und Gewicht in Gramm angegeben werden. Anstatt wie im SI-System, in dem Längen in Metern und Gewicht in Kilogramm angegeben werden. Außerdem werden in beiden Systemen die magnetische Feldstärke H , die magnetische Flussdichte B und die Magnetisierung M auf unterschiedliche Weise definiert [3]:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (\text{SI}) \quad \vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \quad (\text{cgs}) \quad (2.1)$$

Die folgende Tabelle gibt die Umrechnungsfaktoren zwischen den beiden Systemen an.

Größe	Formelzeichen	cgs → SI
Energie	E	1 erg = 10^{-7} J
Magnetische Flussdichte	B	1 G = 10^{-4} T
Magnetische Feldstärke	H	1 Oe = $\frac{10^3}{4\pi}$ A/m
Magnetisierung	M	1 Oe = 10^3 A/m
Magnetisches Moment	μ	1 erg/G = 10^{-3} J/T
Molare magnetische Suszeptibilität	χ	1 erg/(G ² · mol) = $4\pi \cdot 10^{-6}$ m ³ /mol

TABELLE 2.1: Physikalische Größen und ihre Umrechnung von cgs in SI-Einheiten.

2.2 Magnetische Eigenschaften

2.2.1 Magnetische Suszeptibilität

Die magnetische Suszeptibilität einer Probe ist als Quotient der Magnetisierung dieser Probe und der angelegten Magnetfeldstärke definiert [3]:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.2)$$

2.2.2 Diamagnetismus

In diamagnetischen Materialien induziert ein extern angelegtes Magnetfeld im Inneren der Probe ein magnetisches Feld, welches dem äußeren Magnetfeld entgegengesetzt ist und diesem somit entgegenwirkt. Zusätzlich zum Diamagnetismus können noch weitere Formen von Magnetismus innerhalb eines Materials vorliegen. In den meisten Fällen ist deren Anteil zur magnetischen Suszeptibilität deutlich größer als der diamagnetische Beitrag und dominiert somit das magnetische Verhalten. Im Folgenden wird auf ein paar dieser Formen eingegangen.

2.2.3 Paramagnetismus

Im Folgenden sollen nun Materialien betrachtet werden, welche aufgrund von ungepaarten Elektronen oder nicht vollen Schalen, ein nicht verschwindendes permanentes magnetisches Dipolmoment besitzen. Wird nun ein externes magnetisches Feld angelegt, richten sich die permanent magnetischen Dipolmomente parallel zum externen Magnetfeld aus, was zu einer positiven magnetischen Suszeptibilität führt. Wie groß die dadurch entstehende Magnetisierung ist, hängt von der Stärke des Felds ab. Die maximale Magnetisierung, die erreicht werden kann, wird Sättigungsmagnetisierung M_S genannt und ist gegeben durch [3]:

$$M_S = ng\mu_B J \quad (2.3)$$

Hier steht μ_B für das Bohr'sche Magneton, g für den Landé-Faktor, n für die Dipoldichte und J für die Gesamtdrehimpulsquantenzahl. Die Sättigungsmagnetisierung wird erreicht, wenn alle magnetischen Momente parallel zum externen Feld ausgerichtet sind. Der funktionale Zusammenhang wird durch die Brillouin-Funktion $B_J(y)$ beschrieben und gilt für ein Ensemble identischer und unabhängiger paramagnetischer Momente, die ausschließlich einem externen Magnetfeld ausgesetzt sind [3]:

$$M = M_S B_J(y) = ng\mu_B J B_J(y), \quad (2.4)$$

wobei die Brillouin-Funktion $B_J(y)$ gegeben ist durch [3]:

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{y}{2J}\right), \quad (2.5)$$

und das Argument y definiert ist als [3]:

$$y = g\mu_B J \frac{B}{k_B T} \quad (2.6)$$

Hier steht k_B für die Boltzmannkonstante und T für die Temperatur. Für kleine magnetische Felder¹ kann die magnetische Suszeptibilität durch das Curie-Gesetz beschrieben werden [3]:

$$\chi_P = \frac{M}{H} \approx \frac{\mu_0 M}{B} = n\mu_0 \frac{(g\mu_B \sqrt{J(J+1)})^2}{3k_B T} = \frac{C_{curie}}{T} \quad (2.7)$$

wobei C_{Curie} für die Curie-Konstante steht.

2.2.4 Pauli-Paramagnetismus

Pauli-Paramagnetismus tritt nur in Systemen mit frei beweglichen Elektronen, wie z.B. Metallen, auf. Nach Gleichung 2.7 ist die theoretisch zu erwartende magnetische Suszeptibilität einiger Metalle, wie z.B. Natrium, bei fester Temperatur, verglichen mit den experimentell gemessenen Werten, stets um mehrere Größenordnungen größer [9]. Dieses Phänomen lässt sich durch den Pauli-Paramagnetismus erklären. Um ein Verständnis dafür zu bekommen, welchen Einfluss ein externes Magnetfeld auf ein freies Elektronengas hat, kann die Zustandsdichte in zwei Subsysteme unterteilt werden. Das eine Subsystem besteht aus den Elektronen, deren Spin in Richtung des Magnetfeldes ausgerichtet ist. Das Andere besteht aus den Elektronen, deren Spin entgegengesetzt zum Feld ausgerichtet ist. Das externe Magnetfeld führt dazu, dass sich die Nullpunktenergie der beiden Subsysteme gegeneinander verschiebt. Im freien Elektronengas ist die Besetzung der Zustände durch die Fermi-Statistik gegeben. Eine Verschiebung der Zustände bewirkt, dass mehr Elektronen mit Spins in Richtung des B-Feldes ausgerichtet sind als in die entgegengesetzte Richtung. Wird ein externes Magnetfeld an ein freies Elektronengas angelegt und unterteilen wir die Zustandsdichte in zwei Subsysteme – eines mit Elektronen, deren Spin in Richtung des Magnetfeldes ausgerichtet ist, und das andere mit Elektronen, deren Spin entgegengesetzt zum Feld ausgerichtet ist – führt die Fermi-Statistik dazu, dass sich die Nullpunktenergie der beiden Subsysteme gegeneinander verschiebt, wodurch eine größere Anzahl von Spins in die eine Richtung als in die andere zeigt. Für die magnetische Suszeptibilität folgt [8]:

$$\chi_{Pauli} = \mu_0 \mu_B^2 \frac{D(E_F)}{V} \quad (2.8)$$

Hier steht $D(E_F)$ für die Zustandsdichte der Elektronen am Fermi-Niveau. Ein Vergleich von Gleichung 2.8 mit dem Curie-Gesetz aus Gleichung 2.7 für einen Paramagneten führt zu folgendem Ergebnis [9]:

$$\frac{\chi_{Pauli}}{\chi_P} = \frac{3T}{2T_F} \quad (2.9)$$

Die magnetische Suszeptibilität reduziert sich also um einen Faktor T/T_F . Dies lässt sich dadurch erklären, dass nur die Elektronen zur Magnetisierung beitragen, deren Spins nicht durch die Spins von entgegengesetzt ausgerichteten Elektronen kompensiert werden.

¹ $y \ll 1$

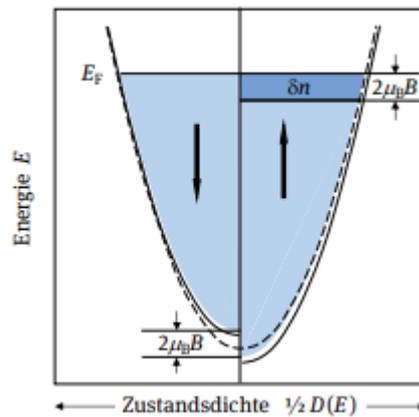


ABBILDUNG 2.1: „Verschiebung der Zustandsdichten mit unterschiedlicher Spinrichtung im Magnetfeld. Links steht das magnetische Moment der Elektronen, durch einen Pfeil angedeutet, antiparallel rechts dagegen parallel zum Magnetfeld. Die Elektronen in der dunkelblauen Fläche bewirken die beobachtete Magnetisierung. Die Zustandsdichte ohne Feld ist gestrichelt gezeichnet.“ [9]

2.2.5 Ferromagnetismus

Bei Ferromagneten handelt es sich um Materialien, welche auch ohne externes Feld eine endliche Magnetisierung besitzen können. Dies liegt daran, dass benachbarte magnetische Momente miteinander interagieren und eine parallele Ausrichtung der benachbarten magnetischen Momente energetisch günstig ist. Es können sogenannte Domänen ausgebildet werden, innerhalb derer sich die magnetischen Momente parallel zueinander ausrichten. Die Magnetisierung als Funktion der angelegten Feldstärke kann bei Ferromagneten ein Hystereseverhalten aufweisen, welches in Abbildung 2.2 dargestellt ist. Wird ein externes magnetisches Feld an einen Ferromagneten angelegt und wird dabei die magnetische Feldstärke erhöht, steigt die Magnetisierung so lange an, bis sie in Sättigung geht. Bei Reduktion der Feldstärke des externen Feldes auf null, sinkt die Magnetisierung bis zur Remanenzmagnetisierung M_r ab. Wird das externe Feld nun in entgegengesetzte Richtung erhöht, sinkt die Magnetisierung weiter und erreicht bei der Koerzitivfeldstärke H_C den Wert null. Unter der Annahme, dass die magnetischen Momente ausschließlich mit ihren nächsten Nachbarn wechselwirken, und unter Anwendung der Molekularfeldnäherung lässt sich für $T > T_C$ bei einem Ferromagneten folgender Zusammenhang herleiten [9]:

$$\chi_F = \frac{C_{Curie}}{T - \theta} \quad (2.10)$$

Dieser Zusammenhang ist auch als Curie-Weiss-Gesetz bekannt, wobei T_C für die kritische Temperatur und θ für die Curie-Temperatur steht.

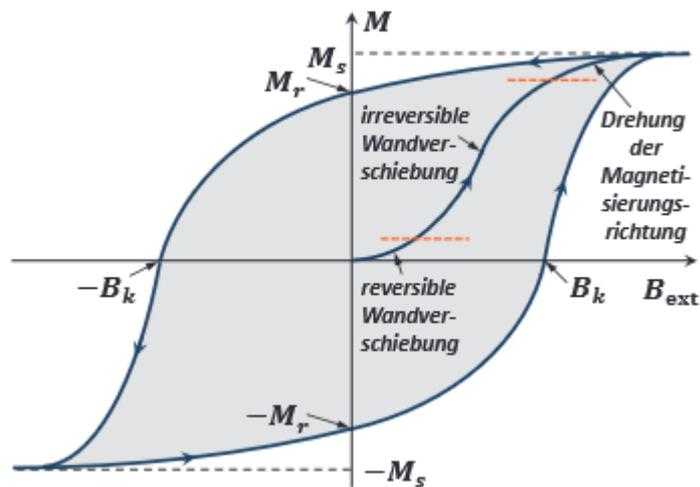


ABBILDUNG 2.2: Ideale Hysteresekurve eines Ferromagneten, entnommen aus [8]

2.2.6 Stoner-Kriterium

Im Folgenden werden nicht, wie bei der Herleitung des Ferromagnetismus lokalisierte magnetische Momente, sondern delokalisierte magnetische Momente betrachtet. Für Systeme mit freien Elektronen kann es zu einer spontanen Magnetisierung kommen. Das Kriterium, welches dafür erfüllt sein muss, ist das Stoner-Kriterium, auf welches nun eingegangen wird. Die folgenden Überlegungen gelten nur für den Fall $T = 0$. Bei endlichen Temperaturen $T > 0$ muss berücksichtigt werden, dass die Fermi-Verteilung temperaturabhängig wird, wodurch das Stoner-Kriterium von der Temperatur abhängig wird [8]. Auf Grund von Austauscheffekten im freien Elektronengas kann es dazu kommen, dass eine parallele Spin-Richtung bevorzugt wird. Dies führt wie beim Pauli-Paramagnetismus dazu, dass sich mehr Elektronen im Spin- \uparrow -Zustand (Spin- \downarrow -Zustand) als im Spin- \downarrow -Zustand (Spin- \uparrow -Zustand) befinden. Der Unterschied zum Pauli-Paramagnetismus besteht darin, dass sich die Spins nicht auf Grund eines externen Magnetfeldes ausrichten, sondern auf Grund

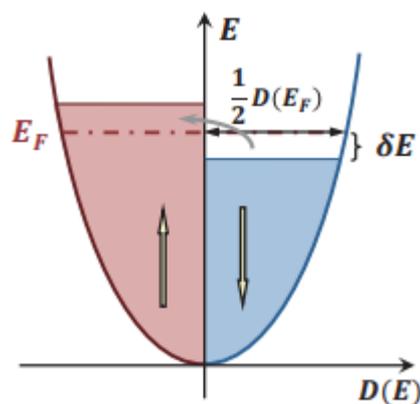


ABBILDUNG 2.3: „Umverteilung von Spin- \downarrow -Elektronen in Spin- \uparrow -Zustände in einem Bandferromagneten“ [8]. Entnommen aus [8].

von Austauschwirkungen, welche im freien Elektronengas auftreten, siehe Abbildung 2.3. Diese Umverteilung der Besetzung der Spinzustände führt zu einer Erhöhung der kinetischen Energie E_{kin} . Dies führt zu der Frage, wann die Erhöhung der kinetischen Energie durch eine Erniedrigung der potentiellen Energie E_{pot} ausgeglichen wird und somit insgesamt eine Energieerniedrigung stattfindet. Nach ein paar Überlegungen darüber, wie sich die potentielle Energie aufgrund der umverteilten Besetzung der Spinzustände ändert, auf die hier jedoch nicht näher eingegangen wird, ergibt sich die gesamte Änderung der Energiedichte zu [8]:

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{\Delta E_{kin}}{V} + \frac{\Delta E_{pot}}{V} = \frac{1}{2V} D(E_F) (\delta E)^2 \left[1 - \frac{1}{2} U D(E_F) \right] \quad (2.11)$$

mit

$$U = 2\mu_0\mu_B^2\gamma/V \quad (2.12)$$

wobei $\delta(E)$ für die Erhöhung der kinetischen Energie der einzelnen umverteilten Elektronen und γ für die Molekularfeldkonstante steht. $U = 2\mu_0\mu_B^2\gamma/V$ beschreibt eine charakteristische Energiedichte, welche im freien Elektronengas aufgrund von Elektronenpaaren mit entgegengesetzter Spinrichtung durch die Coulomb-Wechselwirkung zustande kommt [8]. Nach Gleichung 2.11 ist eine Erniedrigung der Gesamtenergie nur möglich, wenn folgende Bedingung erfüllt ist [8]:

$$\frac{1}{2} U D(E_F) > 1 \quad (2.13)$$

Diese ist als Stoner-Kriterium bekannt. Ist es erfüllt wird ein ferromagnetischer Zustand angenommen. Wird zusätzlich ein äußeres Magnetfeld angelegt, muss dessen Beitrag zur Energiedichte mit einem zusätzlichen Term $-MB_{ext}$ berücksichtigt werden. Durch Bildung des Differentials der Energie nach der Magnetisierung, anschließendes Nullsetzen und Umstellen nach M ergibt sich unter Verwendung von $\chi = M/B$ für die magnetische Suszeptibilität der folgende Ausdruck [8]:

$$\chi = \frac{\mu_0\mu_B^2 D(E_F)/V}{1 - \frac{1}{2} U D(E_F)} = \frac{\chi_{Pauli}}{1 - \frac{1}{2} U D(E_F)} \quad (2.14)$$

Der Faktor $[1 - \frac{1}{2} U D(E_F)]^{-1}$ ist als Stoner-Faktor bekannt und gibt an, um welchen Faktor die Suszeptibilität gegenüber der Pauli-Suszeptibilität erhöht wird.

2.2.7 Antiferromagnetismus

Wenn die Wechselwirkung zwischen benachbarten magnetischen Momenten eine antiparallele Ausrichtung bevorzugt, spricht man von einem Antiferromagneten.

Ein Antiferromagnet lässt sich durch zwei Untergitter, wie in Abbildung 2.4 gezeigt, darstellen. Innerhalb der Untergitter sind die magnetischen Momente parallel zueinander ausgerichtet. Die Ausrichtung der magnetischen Momente der beiden Untergitter sind entgegengesetzt zueinander. Die entgegengesetzte Ausrichtung der magnetischen Momente führt dazu, dass auf makroskopischer Ebene die Magnetisierung null ist. Betrachtet man die Untergitter getrennt voneinander, verhalten sich diese wie ein Ferromagnet. Wie beim Ferromagneten ist oberhalb einer bestimmten Übergangstemperatur, der Néel-Temperatur, die Magnetisierung der Untergitter null. Für $T > T_N$ ist in der Molekularfeldnäherung die magnetische Suszeptibilität eines Antiferromagneten durch das Curie-Weiss-Gesetz gegeben, wobei die $-\theta$

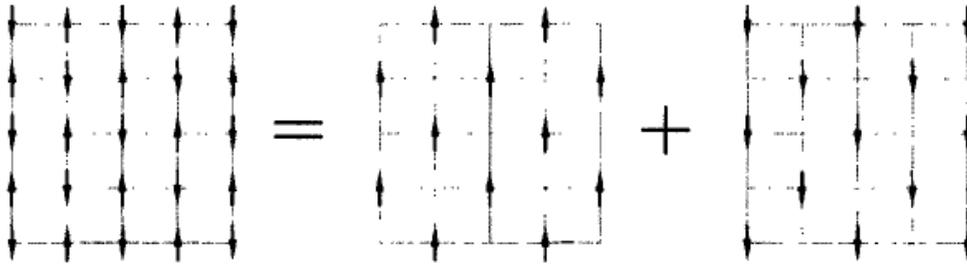


ABBILDUNG 2.4: Antiferromagnet dargestellt durch zwei Untergitter, entnommen aus [3]

durch $+T_N$ ersetzt wird. Es gilt [9]:

$$\chi_{Af} = \frac{C}{T + T_N} \quad (2.15)$$

Unterhalb der Néel-Temperatur ist die Summe der Magnetisierung der beiden Untergitter null. Die Differenz der Magnetisierung der beiden Untergitter ist ungleich null und kann als Ordnungsparameter für Antiferromagneten benutzt werden [3].

Da das Curie-Weiss-Gesetz für Para-, Ferro- und Antiferromagnetismus eine ähnliche Form annimmt, lässt sich dieses in einer verallgemeinerten Form schreiben:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.16)$$

wobei sich die folgenden Fälle unterscheiden lassen:

- $\theta < 0$ antiferromagnetische Wirkung dominiert
- $\theta = 0$ paramagnetische Wechselwirkung dominiert
- $\theta > 0$ ferromagnetische Wechselwirkung dominiert

2.3 Magnetische Phasenübergänge

Ein magnetischer Phasenübergang beschreibt den Übergang von einer magnetischen Phase in eine andere. Dieser kann unter anderem durch das Erreichen einer kritischen Temperatur oder durch eine Änderung des externen magnetischen Feldes passieren. Einige Beispiele, bei denen der Wechsel in eine andere Phase durch das Erreichen einer kritischen Temperatur hervorgerufen wird, sind aus den vorangegangenen Abschnitten bekannt. So zum Beispiel der Übergang aus der ferromagnetischen in die paramagnetische Phase bei der Curie-Temperatur oder der Übergang von der antiferromagnetischen zur paramagnetischen Phase bei der Néel-Temperatur.

2.4 Eigenschaften der untersuchten Proben

2.4.1 CoS_2

Bei CoS_2 handelt es sich um ein Mitglied der Familie der Übergangsmetall-Dichalkogenide (MX_2) mit ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) [25]. Es kristallisiert in einer kubischen Pyritestruktur mit Raumgruppe $\text{Pa}\bar{3}$ (T_h^6) [4, 12, 19]. Diese ist in Abbildung 2.5 zu sehen, wobei die Cobaltatome in Blau und die Schwefelatome in Gelb dargestellt sind. Jedes Cobaltion (Co^{2+}) wird von sechs kovalent gebundenen S-S-Paaren ($(\text{S}_2)^{2-}$, Abstand 2.124 \AA [21]) oktaedrisch umgeben, was zu CoS_6 -Oktaedern führt [25]. Die Co 3d-Elektronen befinden sich in einem low-spin-Zustand ($S = 1/2$ [12]) mit einer $t_{2g}^6 e_g^1$ Konfiguration [25]. Dabei wird das antibindende Co- e_g Band von einem Elektron besetzt, was zu einem ein Viertel gefüllten Band führt [20]. Die Gitterkonstante und der Co-Co Abstand betragen 5.506 \AA und 3.893 \AA [19].

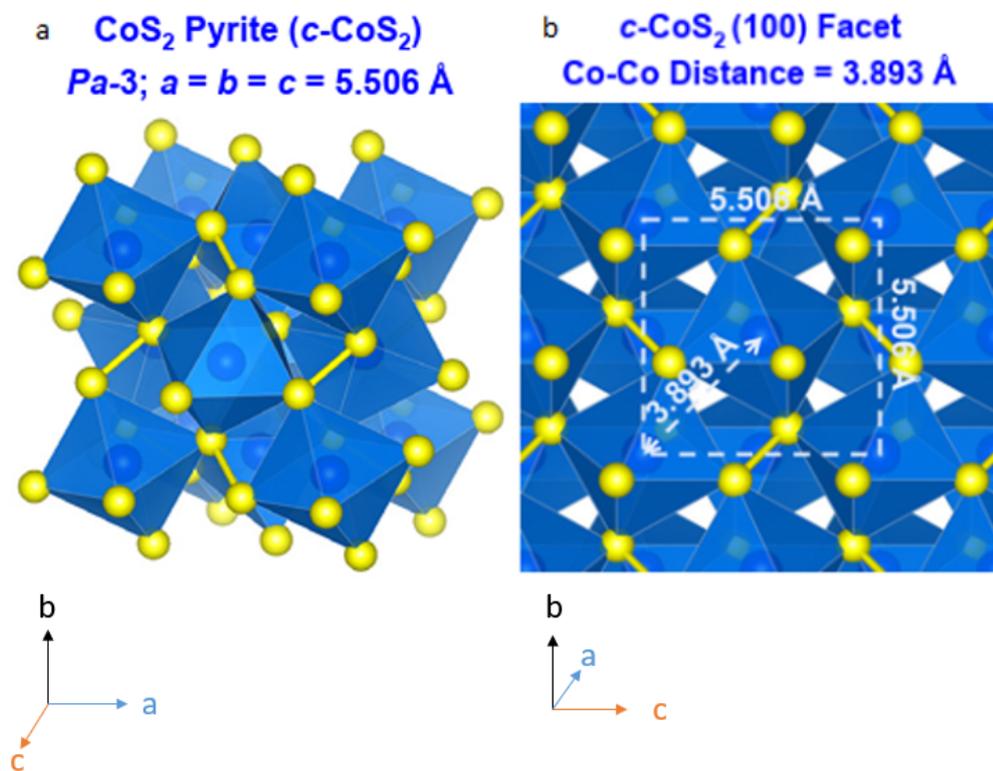


ABBILDUNG 2.5: a) „Kristallstruktur, Raumgruppe und Gitterparameter von CoS_2 . Die Co und S Atome sind in Blau und in Gelb dargestellt. b) Ansichten von oben und Co-Co-Abstände zwischen den Atomen von CoS_2 (100) Oberfläche“ [19]. Entnommen aus [19].

2.4.2 CoSe₂

CoSe₂ ist ein Metall [13], welches ebenfalls ein Mitglied der Familie der Übergangsmetall-Dichalkogenide ist. CoSe₂ kann je nach Synthese zwei verschiedene Kristallstrukturen annehmen [19]. Zum einen kann es in einer kubischen Pyritestruktur (Raumgruppe $Pa\bar{3}$ (T_h^6)) und zum Anderen in einer orthorhombisch Markasit-artigen Kristallstruktur (Raumgruppe $Pnmm$ [19]) vorliegen [10]. Diese sind in Abbildung 2.6 gezeigt, wobei die Cobaltatome in Blau und die Selenatome in Orange dargestellt sind. Hier steht c- für „cubic“ und o- für „orthorhombic“. Da die Synthetisierung der verwendeten Probe, mit der von K.Adachi [1] nahezu perfekt übereinstimmt, kann davon ausgegangen werden, dass die in dieser Arbeit verwendete Probe eine kubische Pyritestruktur aufweist. Diese wurde bereits für CoS₂ beschrieben, weshalb hier auf eine nähere Beschreibung verzichtet wird. Der Abstand zwischen den kovalent gebundenen Selenionen beträgt für die kubische Pyritestruktur 2,435 Å [21]. Die Gitterkonstante und der Co-Co Abstand betragen 5,843 Å [19] und 4,132 Å [19]. Die Co 3d-Elektronen befinden sich wie bei CoS₂ in einer $t_{2g}^6 e_g^1$ Konfiguration [17].

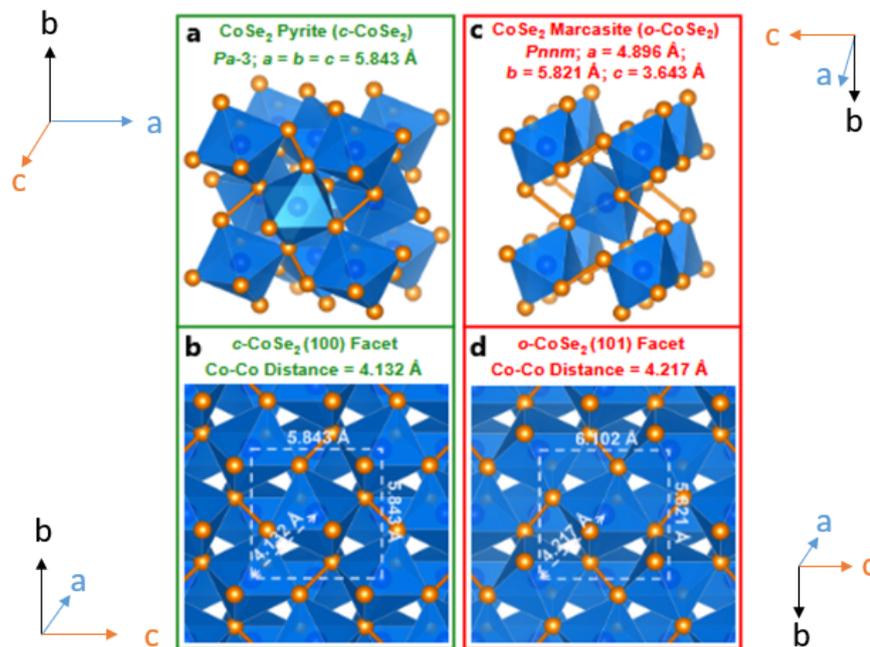


ABBILDUNG 2.6: „Kristallstruktur, Raumgruppe und Gitterparameter von a) c-CoSe₂ und c) o-CoSe₂. Die Co und Se Atome sind in Blau und in Orange dargestellt. Ansichten von oben und Co-Co-Abstände zwischen den Atomen von b) c-CoSe₂ (100) und d) o-CoSe₂ (101) Oberfläche“ [19]. Entnommen aus [19].

Kapitel 3

Messmethodik

3.1 Magnetisierungsmessungen

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen der Magnetisierung wurden alle mit einem MPMS3 („Magnetic Properties Measurement System“) der Firma Quantum Design durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein „Superconducting quantum interference device“ (SQUID). Mit diesem lassen sich kleinste Änderungen des magnetischen Moments der Probe messen. Während der Messung lässt sich entweder die Temperatur oder die magnetische Feldstärke ändern, was es ermöglicht, die Magnetisierung als Funktion der Temperatur oder als Funktion der magnetischen Feldstärke zu messen. Mit Hilfe eines supraleitenden Magneten können im MPMS[®]3 Magnetfelder von bis zu 7 T erzeugt werden. Die Temperatur in der Probenkammer kann in einem Bereich zwischen 1.8 K und 400 K reguliert werden. Zur Kühlung wird flüssiges Helium verwendet. Die zu messende Probe wird auf einem speziellen Probenhalter aus Messing, mittig mit zwei kleinen Quarzklemmen fixiert. Dieser kann dann an einem Stab in die Probenkammer so eingeführt werden, dass sich die Probe möglichst mittig zwischen den Detektionsspulen befindet. Der verwendete Probenhalter ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Bei der Messung von CoSe₂ wurde aufgrund der unregelmäßigen Oberflächenbeschaffenheit des Kristalls zur zusätzlichen Fixierung Vakuum-Fett verwendet. Dieses wurde in einer dünnen Schicht auf eine der Quarzklemmen aufgetragen, damit der CoSe₂ Kristall besser im Probenhalter befestigt werden konnte. Die Messungen in dieser Arbeit wurden im DC-Modus durchgeführt. Dabei wird die Probe in einer Auf- und Abbewegung kontinuierlich innerhalb der Detektionsspule bewegt. Die durch die Bewegung der Probe innerhalb der Spulen induzierte magnetische Flussdichte wird durch das SQUID gemessen. Abbildung 3.2 zeigt dieses Messprinzip. Das Messsignal ist in Rot abgebildet. Daran

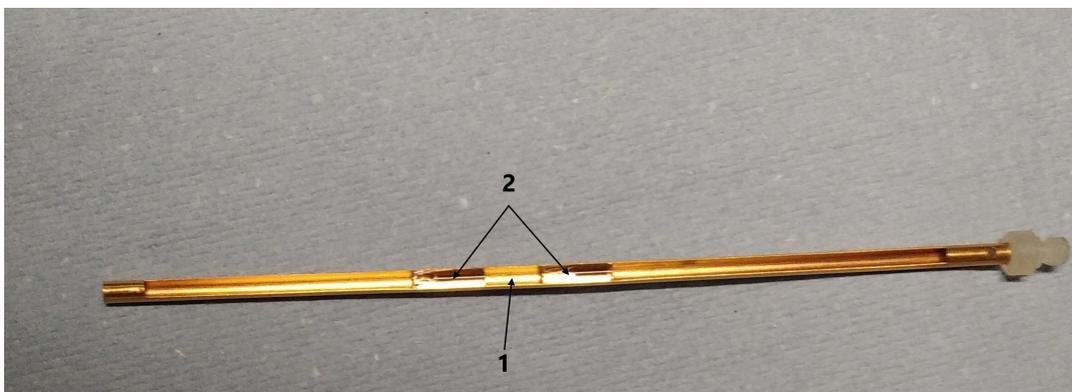


ABBILDUNG 3.1: Messingprobenhalter (1) mit Quarzklemmen (2).

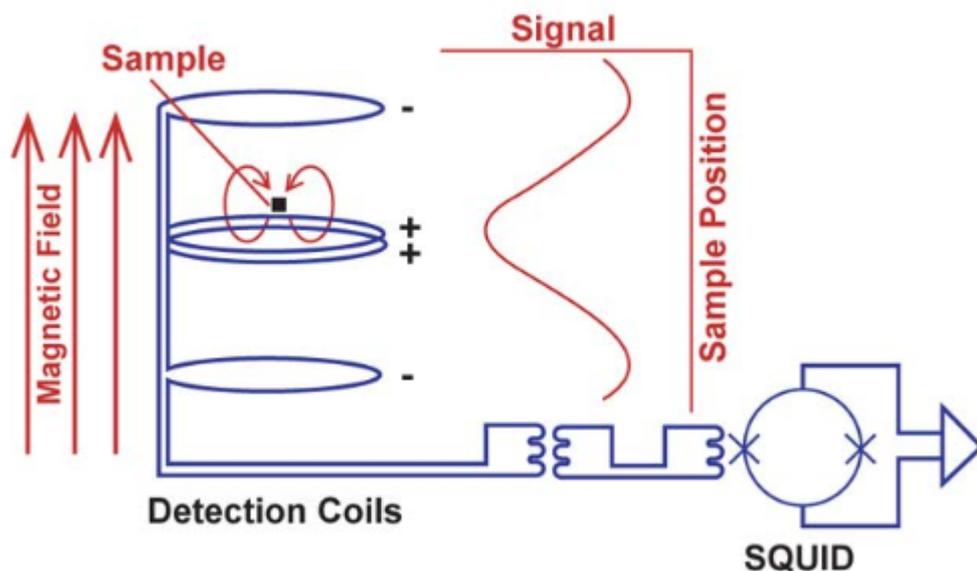


ABBILDUNG 3.2: "Messprinzip der DC-Magnetisierungsmessung".
Entnommen aus [6]

wird eine Dipole-Response-Funktion angepasst, um die Magnetisierung der Probe zu erhalten. Eine solche Messsignal (rot) mit angepasster Dipol-Response-Funktion (schwarz) ist in Abbildung 3.3 zu sehen. Die Amplitude des Messsignals ist proportional zur Größe des gemessenen Signals. Die folgenden Messungen sind, sofern nicht anders erwähnt, FC Messungen. Der Unterschied zwischen FC und ZFC besteht darin, dass bei FC zuerst ein externes magnetisches Feld angelegt wird und dann die Probe von Raumtemperatur heruntergekühlt wird, während bei ZFC die Probe zuerst von Raumtemperatur auf die gewünschte Temperatur gekühlt und dann ein externes magnetisches Feld angelegt wird.

3.2 SquidLab

Die für CoSe_2 gemessenen Daten mussten, aufgrund des sehr kleinen magnetischen Moments der Probe, mit Hilfe von SquidLab hintergrundkorrigiert werden. Dabei handelt es sich um ein an der Universität in Warwick geschriebenes Programm, das in Matlab ausgeführt werden kann [5]. Um das Signal der Probe zu isolieren, wurde eine zusätzliche Messreihe durchgeführt, bei der ausschließlich das Signal des Probenhalters, mit Vakuum-Fett an einer Quarzklemme, gemessen wurde. Mit Hilfe von SquidLab kann für jeden Messpunkt, bei fester Temperatur und fester Magnetfeldstärke, das Messsignal des Probenhalters von dem Messsignal der Probe mit Probenhalter subtrahiert werden. Dadurch lässt sich das Messsignal der Probe ohne Probenhalter extrahieren. Die Magnetisierung der Probe an diesem Messpunkt kann dann durch Anpassen einer Dipol-Response-Funktion ermittelt werden. Dieses Vorgehen ermöglicht eine präzise Bestimmung der Magnetisierung von CoSe_2 .

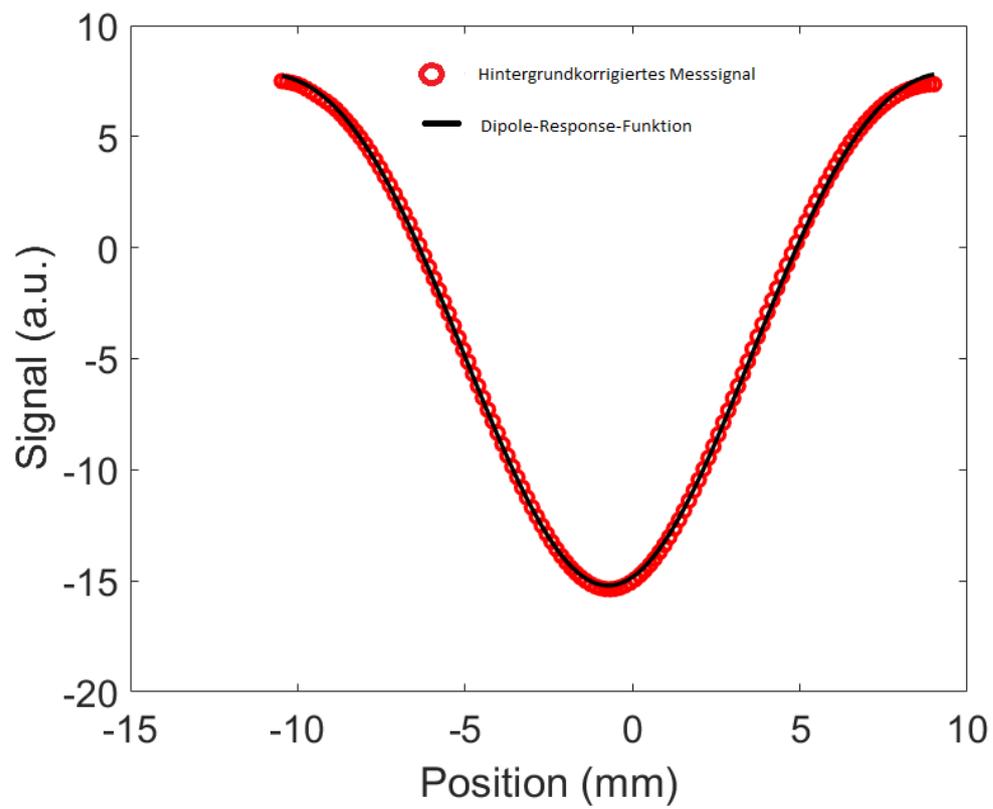


ABBILDUNG 3.3: Messsignal (rot) mit Dipole-Response-Funktion (schwarz).

Kapitel 4

Messergebnisse

4.1 Magnetisierung eines CoS₂ Einkristalls

Alle Messungen wurden an derselben Probe, welche in Abbildung 4.1 gezeigt ist, so durchgeführt, dass das externe Magnetfeld parallel zur (100)-Achse ausgerichtet war. Die Probe wurde mit dem Laue-Verfahren orientiert. Die Probe hat eine Masse von 12.5(1) mg, welche mit Hilfe einer Präzisionswaage¹ bestimmt wurde. Die Probe wurde von Professor Abdel-Hafiez zur Verfügung gestellt. Über die Synthese ist folgendes bekannt: „Elementares Kobalt (Co) und Schwefel (S) werden im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis gemischt und in ein evakuiertes Quarzrohr eingeschlossen. Die Röhre wird dann auf eine Temperatur von etwa 750 °C erhitzt und für eine bestimmte Dauer gehalten, um die Reaktion zwischen Kobalt und Schwefel zu fördern, was zur Bildung von CoS₂ führt. Die kontrollierte Abkühlung des Rohrs auf Raumtemperatur ermöglicht das Wachstum von CoS-Einkristallen“[16].

Abbildung 4.2 a) zeigt die Magnetisierung von CoS₂ in Abhängigkeit von der Temperatur bei drei unterschiedlichen Magnetfeldstärken des externen magnetischen Feldes. Die Magnetisierung der Field-Cooled (FC) und der Zero-Field-Cooled (ZFC) Messung, bei 50 mT, stimmen miteinander überein. Dies lässt darauf schließen, dass bei CoS₂ die Koerzitivfeldstärke kleiner als 50 mT ist. Im Bereich von 1.8 K bis ca. 100 K ist die Magnetisierung annähernd konstant. Dies bedeutet, dass in diesem Temperaturbereich keine signifikante Änderung der magnetischen Ordnung stattfindet. Unter der Annahme von Anisotropieeffekten, verhindern diese ein Verhalten nach dem Bloch $T^{3/2}$ Gesetz bei tiefen Temperaturen. Im Übergangsbereich von ca. 100-125 K fällt die Magnetisierung stark ab. Oberhalb von 125 K verschwindet die Magnetisierung asymptotisch. Die Magnetisierung gemessen bei 1 T und 7 T hat einen höheren Wert im Bereich von 1.8 K bis 100 K, als die gemessene Magnetisierung bei 50 mT. Im Unterschied zur Messung bei 50 mT sinkt die Magnetisierung bei 1 und 7 T bereits bei Temperaturen unterhalb von 100 K. Im Bereich von ca. 100 K bis 125 K (1 T-Kurve) und 110 K bis 150 K (7 T-Kurve) fällt die Magnetisierung ebenfalls stark ab, jedoch mit einer geringeren absoluten Steigung als bei der Messung mit 50 mT. Auch bei 7 T sinkt die Magnetisierung oberhalb von 150 K, wobei bei 400 K mit ca. $0,12 \mu_B/\text{Co}$ ein deutlich höherer Wert der Magnetisierung, als bei 50 mT und 1 T, erreicht wird. Oberhalb von 125 K sinkt bei 1 T die Magnetisierung weiter ab, jedoch mit einer geringeren absoluten Steigung als bei 50 mT. Die Messdaten der Probe zeigen ein für einen Ferromagneten typisches Verhalten. Bei 1 T lässt sich für $T \leq 50$ K die Magnetisierung durch $M = M_0(1 - \alpha T^n)$ beschreiben. Dies ist in Abbildung 4.3 zu sehen. Hier steht M_0 für die Magnetisierung bei 0 K (welcher durch den Wert der Magnetisierung bei 1.8 K abgeschätzt wurde), α für eine Proportionalitätskonstante

¹Mettler Toledo Xs205 DU.

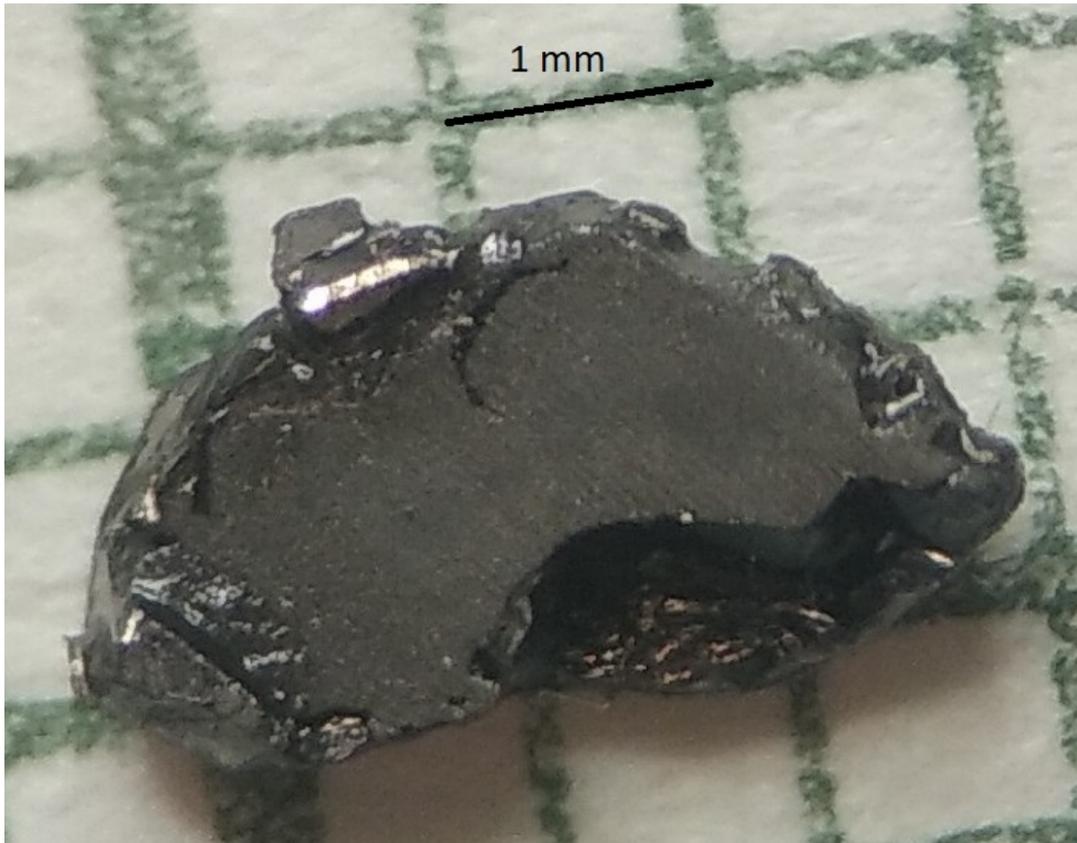


ABBILDUNG 4.1: Verwendete CoS_2 -Probe mit Blick auf die Schnittfläche. Die Probe wurde entlang der (100)-Achse geschnitten.

und n für den kritischen Exponenten. Mit $n = 1.75(5)$ ist dieser etwas größer als $n = 3/2$, welcher für das Bloch $T^{3/2}$ Gesetz erwartet werden würde.

In Abbildung 4.2 b) ist die Magnetisierung als Funktion der Feldstärke des externen Magnetfeldes bei 1.8 K gezeigt. Für die Messung wurde die Probe ohne angelegtes Magnetfeld von 300 K auf 1.8 K heruntergekühlt. Bei 1.8 K wurde die magnetische Feldstärke kontinuierlich auf 0.5 T erhöht und anschließend verringert bis -0.5 T erreicht wurde. Zuletzt wurde die magnetische Feldstärke bis 0.5 T erhöht. Beginnend bei einer magnetischen Feldstärke von 0 T steigt die Magnetisierung mit zunehmender Magnetfeldstärke an. Mit steigender Magnetfeldstärke sinkt die Steigung der Magnetisierung. Von 0.4 T ausgehend sinkt mit abnehmender magnetischer Feldstärke die Magnetisierung. Der Verlauf der Magnetisierung bei abnehmender Feldstärke stimmt mit dem Verlauf der Magnetisierung bei zunehmender Feldstärke überein. Der Verlauf der Magnetisierung im 3. Quadranten entspricht der Punktspiegelung am Ursprung des Verlaufs der Magnetisierung im 1. Quadranten. Die beobachteten Koerzitivfeldstärken von $-2.3(20)$ mT und $1.3(30)$ mT ermöglichen es nicht der Probe ein Hystereseverhalten zuzuordnen, da die gemessenen Koerzitivfeldstärken in derselben Größenordnung wie ihre Fehler liegen. Der hier verwendete Fehler entspricht der Remanenz des Magneten des MPMS3 [7].

In Abbildung 4.2 c) ist die Ableitung der Magnetisierung nach der Temperatur als Funktion der Temperatur, bei magnetischen Feldstärken von 50 mT (schwarz), 1 T

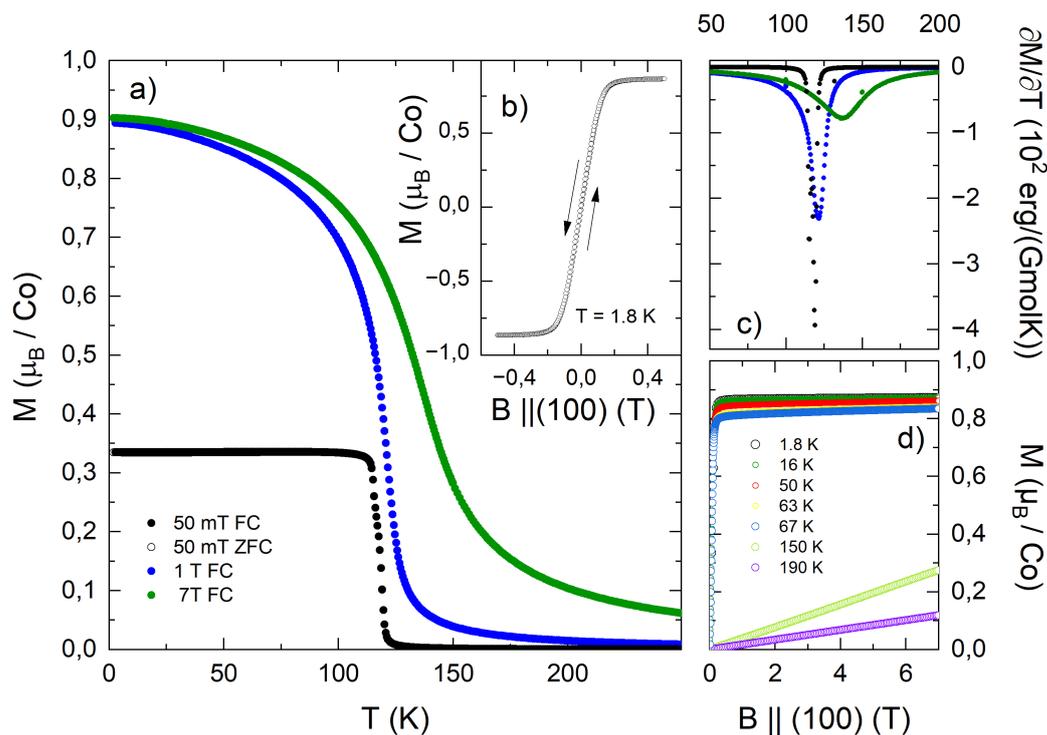


ABBILDUNG 4.2: Verschiedene Magnetisierungsmessungen an CoS_2 . a) Magnetisierung als Funktion der Temperatur bei unterschiedlichen magnetischen Feldstärken. b) Magnetisierung als Funktion der magnetischen Feldstärke des externen Felds, bei 1.8 K. c) Ableitung der Magnetisierung aus a) nach der Temperatur als Funktion der Temperatur. d) Magnetisierung als Funktion der externen Feldstärke bei unterschiedlichen Temperaturen.

(blau) und 7 T (grün) zu sehen. $\partial M/\partial T$ gibt demnach die Steigung der in 4.2 a) abgebildeten Magnetisierungsdaten an. Bei Temperaturen zwischen 1.8 K und circa 100 K ist $\partial M/\partial T$ bei 50 mT nahe null, da dort die Magnetisierung nahezu konstant ist. Ab 100 K nimmt $\partial M/\partial T$ ab und hat bei circa 119 K ein Minimum. Oberhalb von 119 K steigt $\partial M/\partial T$ bis circa 125 K steil an und ist oberhalb von 150 K nahezu null. Der Verlauf der 1 T- und 7 T-Kurve ist ähnlich zu dem der 50 mT-Kurve. Jedoch verschiebt sich das Minimum mit zunehmender magnetischer Feldstärke zu höheren Temperaturen. Außerdem nimmt der absolute Wert von $\partial M/\partial T$ im Minimum mit steigender magnetischer Feldstärke ab. Anhand der 1 T-Kurve ergibt sich eine kritische Temperatur von $T_C = 121.1(50)$ K. Dieser Wert liegt ebenfalls im Bereich der in der Literatur gefundenen Werte von 120 K bis 122 K [4, 20].

Abbildung 4.2 d) zeigt die Magnetisierung als Funktion der Magnetfeldstärke bei sieben unterschiedlichen Temperaturen zwischen 1.8 K und 190 K. Im Temperaturbereich zwischen 1.8 K und 67 K steigt die Magnetisierung im Bereich von 0 T - 0.25 T mit zunehmender Magnetfeldstärke an. Für Magnetfeldstärken über ca. 0.12 T sinkt die Steigung der Magnetisierung mit zunehmender magnetischer Feldstärke und ab

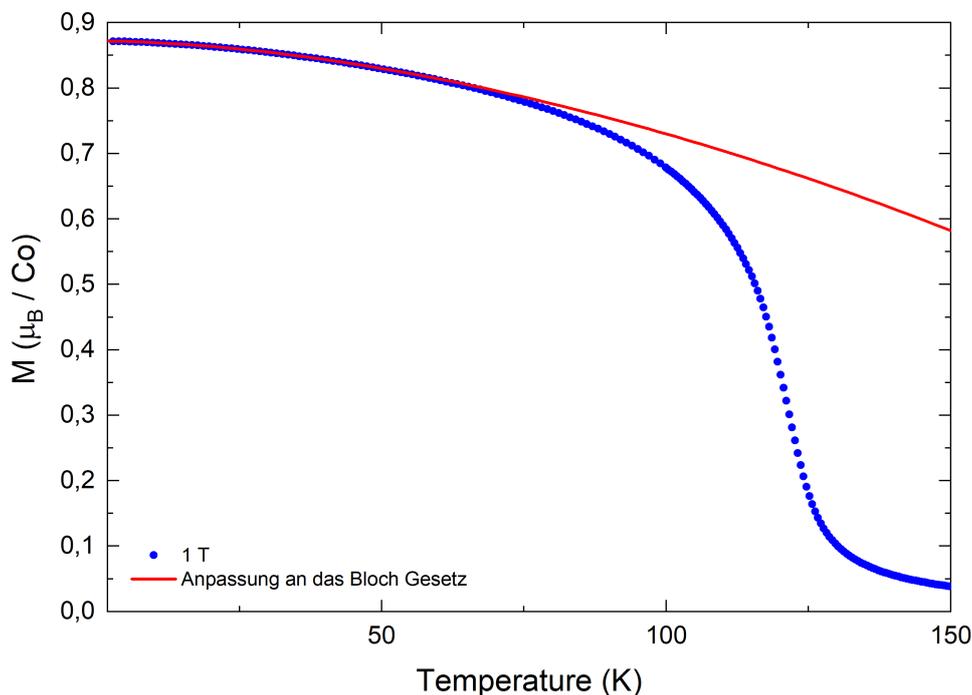


ABBILDUNG 4.3: Magnetisierung als Funktion der Temperatur bei 1 T. Die schwarze Linie ist eine Anpassung an die gemessene Magnetisierung für $T \leq 50$ K.

ca. 2 T ist die Steigung konstant. Die in dieser Arbeit höchste gemessene Magnetisierung bei 7 T und 1.8 K von $0.873(7) \mu_B / \text{Co}$ stimmt mit den in der Literatur berichteten Werten der Sättigungsmagnetisierung von $0.84 - 0.87 \mu_B / \text{Co}$ [4, 23] überein. Für Temperaturen unterhalb T_C (Kurven von 1.8 K bis 67 K) lässt sich der starke Anstieg der Magnetisierung dadurch erklären, dass die magnetischen Momente durch das externe Magnetfeld nahezu vollständig ausgerichtet werden. Jedoch sinkt mit steigender Temperatur der Wert der Magnetisierung bei 7 T. Dies liegt daran, dass mit steigender Temperatur vermehrt Magnonen thermisch angeregt werden, welche den Wert der Magnetisierung reduzieren. Diese Abnahme der Magnetisierung wird durch das Bloch'sche $T^{3/2}$ Gesetz beschrieben. Bei Temperaturen oberhalb T_C (150 K und 190 K) steigt die Magnetisierung über den gesamten gemessenen Magnetfeldstärkebereich von 7 T linear an. Die Steigung ist bei 150 K größer als bei 190 K. Oberhalb von T_C (Kurven bei 150 K und 190 K) kann der lineare Anstieg der Magnetisierung dadurch erklärt werden, dass bei T_C ein Phasenübergang von der ferromagnetischen Phase zur paramagnetischen Phase stattgefunden hat. In der paramagnetischen Phase ist die Magnetisierung proportional zur Brillouin-Funktion 2.5, welche für $y \ll 1$ linear verläuft. Daraus folgt, dass die Magnetisierung linear zur magnetischen Feldstärke ist, womit sich der beobachtete lineare Anstieg der Magnetisierung mit steigender Magnetfeldstärke erklären lässt.

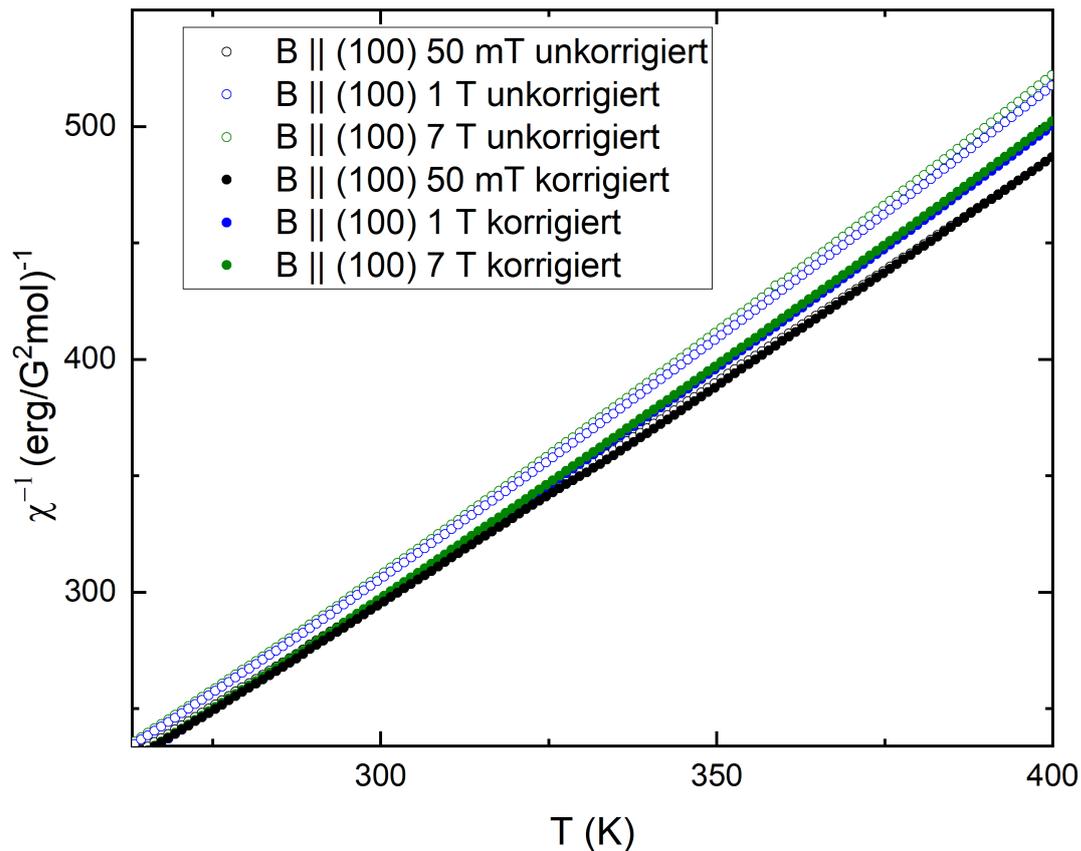


ABBILDUNG 4.4: Inverse magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur bei unterschiedlichen Magnetfeldstärken. Mit offenen Punkten sind die nicht hintergrundkorrigierten Daten und mit gefüllten Punkten die hintergrundkorrigierten Daten gekennzeichnet.

In Abbildung 4.4 ist die inverse magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur für Temperaturen oberhalb 263 K zu sehen. Die inverse magnetische Suszeptibilität bei 50 mT ohne zusätzliche Hintergrundkorrektur stimmt mit den hintergrundkorrigierten Daten bei 50 mT überein. Bei Betrachtung der Amplitude des Messsignals von Probe und Hintergrund fällt auf, dass die Amplitude des Messsignals der Probe um vier Größenordnungen größer, als die des Hintergrunds ist. Daher wird durch die Hintergrundkorrektur keine signifikante Änderung der Magnetisierung erzielt. Dies ist auch für die Daten bei 1 T und 7 T zu erwarten, da die Amplitude des Messsignals der Probe im Vergleich zu der des Hintergrunds um 4 (1 T) bzw. 2 (7 T) Größenordnungen größer ist. Dies ist in Abbildung 4.5 verdeutlicht. Hier ist das Messsignal von CoS_2 inklusive Probenhalter bei 7 T in Rot und das Messsignal des Probenhalters bei 7 T in Blau dargestellt. Nach Abzug des Messsignals der Probe und des Messsignals des Hintergrunds voneinander, wurde das so erhaltene hintergrundkorrigierte Messsignal durch eine Dipol-Response-Funktion in SquidLab angepasst. Im Gegensatz zu den Daten bei 50 mT konvergiert diese Anpassung bei 1 T und 7 T nur, wenn diese für einen Ausschnitt des Messsignals durchgeführt wird. Dies hat zur Folge, dass die Amplitude ungenau bestimmt wird, was zu Änderungen des Wertes der Magnetisierung führt. Aus diesem Grund weichen, wie in Abbildung 4.4 zu erkennen ist, die in SquidLab hintergrundkorrigierten

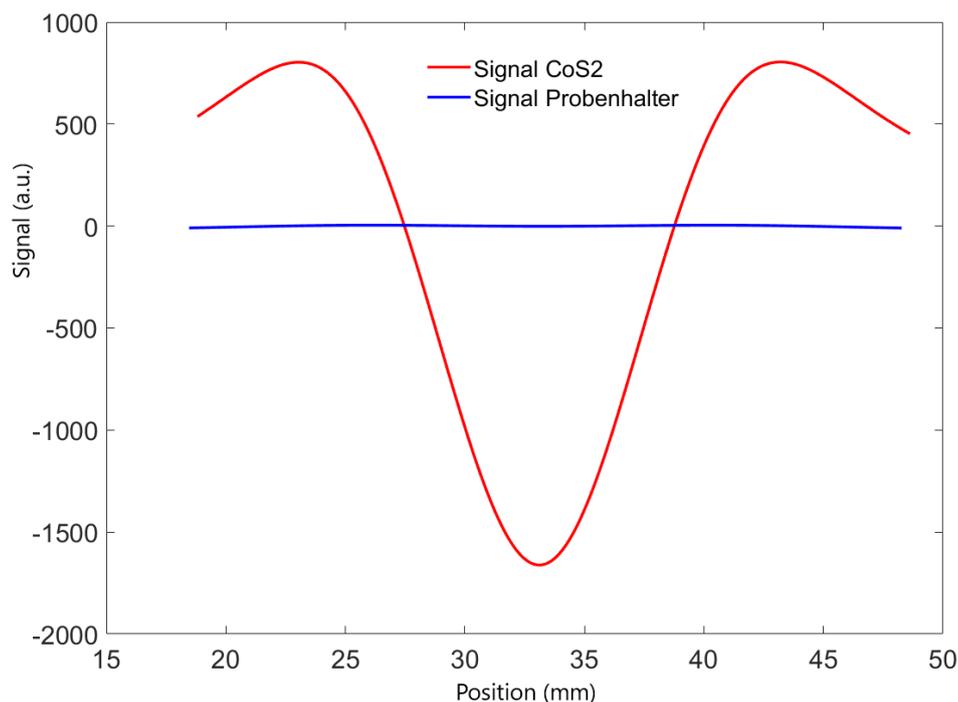


ABBILDUNG 4.5: Messsignal der CoS_2 Probe inklusive Probenhalter bei 7 T (rot) und das Messsignal des Probenhalters ebenfalls bei 7 T (blau).

Daten von den unkorrigierten Daten (Dipol-Response-Funktion wird an das gesamte Messsignal bei der Datenverarbeitung intern im MPMS3 angepasst) für 1 T und 7 T systematisch ab. Aus diesem Grund und da die zu erwartende Änderung der Daten durch den Hintergrund höchstens im Promille-Bereich liegt, wird die weitere Analyse an den unkorrigierten Daten durchgeführt.

Abbildung 4.6 zeigt sowohl die magnetische Suszeptibilität als auch die inverse magnetische Suszeptibilität, beide als Funktion der Temperatur bei 1 T und 7 T. Die Daten der magnetischen Suszeptibilität unterscheiden sich in ihrem Verlauf nicht zu dem der Magnetisierung in Abbildung 4.2 a), welche bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde. Die inverse magnetische Suszeptibilität bei 1 T (7 T) ist im Bereich von 1.8 K bis 121 K (130 K) annähernd konstant. Bei 7 T unterscheiden sich die Daten im Bereich zwischen 1.8 K und 130 K, von den Daten bei 1 T. Oberhalb von 130 K stimmen die Messungen bei 1 T und 7 T nahezu miteinander überein. Oberhalb von 121 K (1 T) bzw. 130 K (7 T) steigt die inverse magnetische Suszeptibilität an. Im Bereich von 130 K bis 350 K ist eine leichte Krümmung erkennbar. Zwischen 350 K und 400 K verläuft die Steigung linear. Um zu prüfen, ob der Verlauf der inversen magnetischen Suszeptibilität als Funktion der Temperatur durch das Curie-Weiss-Gesetz beschrieben werden kann, wird an die Daten bei 1 T und 7 T, in verschiedenen Temperaturbereichen, das Curie-Weiss-Gesetz für einen Ferromagneten, mit einem zusätzlichen temperaturunabhängigen Anpassungsparameter χ_0 angepasst,² wodurch sich die in Tabelle 4.1 aufgeführten Werte ergeben. Zur An-

² χ_0 berücksichtigt temperaturunabhängige Beiträge zur magnetischen Suszeptibilität, wie z.B. den diamagnetischen Beitrag der Probe.

Anpassungsbereich [K]	Magnetische Feldstärke [T]	θ ohne χ_0 [K]	θ mit χ_0 [K]	χ_0 [erg/G ² mol]
350 - 400	1	162	130	-3.2447×10^{-4}
350 - 400	7	163	128	-3.56424×10^{-4}
150 - 400	1	135	120	-5.04365×10^{-4}
150 - 400	7	136	121	-5.0947×10^{-4}

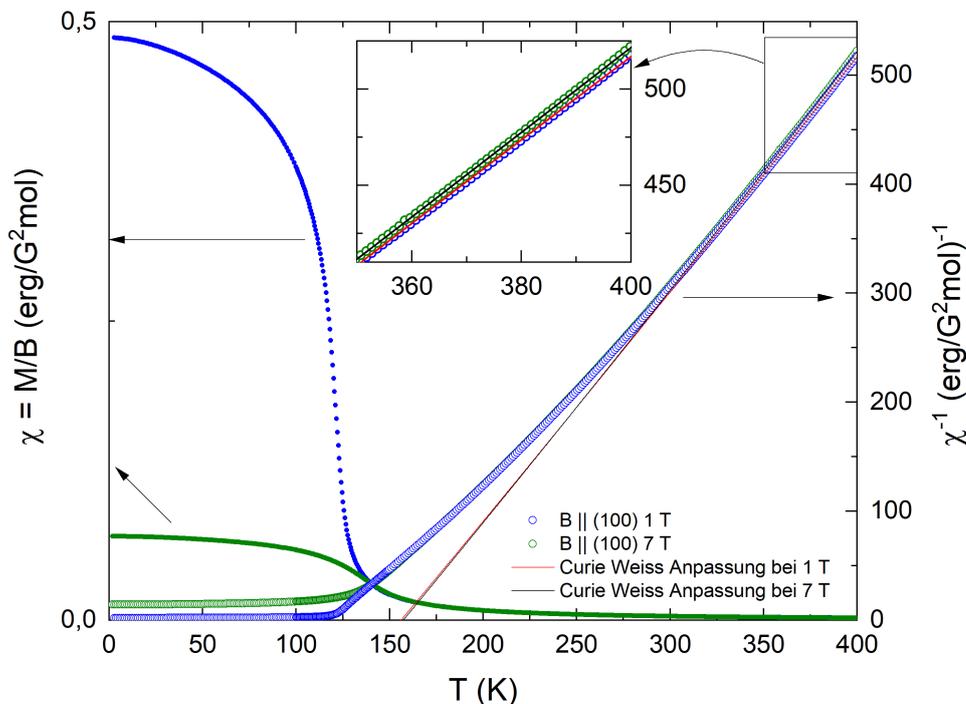
TABELLE 4.1: θ aus verschiedenen Anpassungsbereichen

ABBILDUNG 4.6: Magnetische Suszeptibilität (links) und inverse magnetische Suszeptibilität (rechts) als Funktion der Temperatur. Die Geraden sind Anpassungen des Curie-Weiss-Gesetzes mit $\chi_0 = \chi_{Dia}$ im Bereich von 350 K bis 400 K. Mittig befindet sich ein vergrößerter Ausschnitt der inversen magnetischen Suszeptibilität im Bereich von 350 K bis 400 K.

passung wurden ausschließlich die 1 T und 7 T Daten verwendet, da der Fehler der Magnetfeldstärke des externen Magnetfelds aufgrund der Remanenz des Magneten bei 1 T und 7 T im Vergleich zu 50 mT vernachlässigbar ist (prozentualer Fehler der Magnetfeldstärke $\sim 6\%$ bei 50 mT und $\sim 1.2\%$ bei 1 T und $\sim 0.03\%$ bei 7 T) [7] und damit der Fehler von $\chi = M/B$ bei 1 T und 7 T deutlich geringer ist, als bei 50 mT. Anhand der Werte in Tabelle 4.1 ist zu erkennen, dass sich für θ ein Unterschied von ca. 28 K ergibt, wenn mit oder ohne χ_0 angepasst wird. Jedoch können die Werte, welche sich für χ_0 ergeben, nicht mit dem diamagnetischen Beitrag der Probe erklärt werden. Dieser ergibt sich nach [2] zu $\chi_{Dia} \approx -6.2 \times 10^{-5}$ erg/G²mol und ist somit um eine Größenordnung kleiner als das erhaltene χ_0 . Daher wurde eine Anpassung bei konstantem $\chi_0 = \chi_{Dia}$ im linearen Temperaturbereich ab 350 K, durchgeführt, welche in Abbildung 4.6 zu sehen ist. Es ergibt sich eine Weiss-Temperatur von $\theta = 156(5)$ K für 1 T und $\theta = 157(5)$ K für 7 T. Die Weiss-Temperatur entspricht dem Schnittpunkt der angepassten Funktion mit der T-Achse. Das effektive magnetische Moment ist $p = 1.97(3) \mu_B/\text{Co}$ für 1 T und $p = 1.96(3) \mu_B/\text{Co}$ für

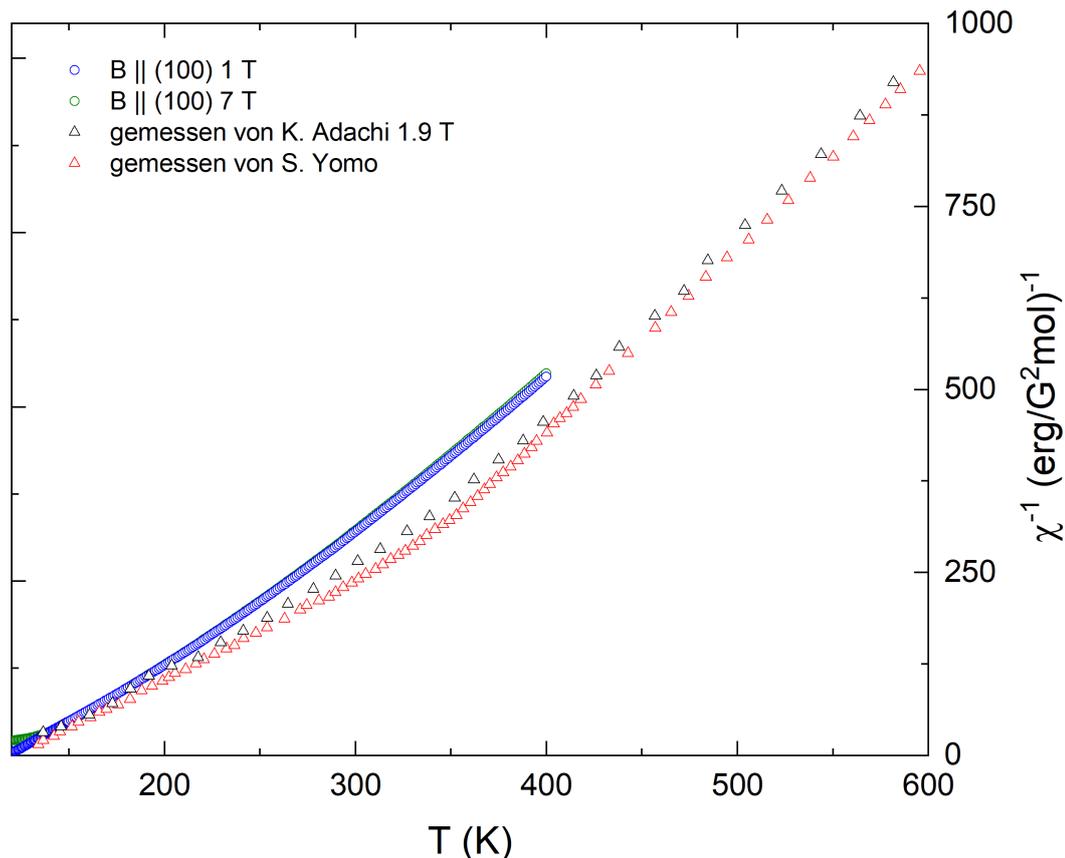


ABBILDUNG 4.7: Inverse magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur. Die durch Dreiecke dargestellten Daten, sind Messungen von S. Yomo (rot) [24] und K. Adachi (schwarz) [1].

7 T.³ Die Werte für θ und p , welche aus der Anpassung an die 1 T und 7 T Kurve stammen, weichen nicht signifikant voneinander ab. Dies ist auch zu erwarten, da die Daten der inversen magnetischen Suszeptibilität in diesem Temperaturbereich, wie in Abbildung 4.6 gezeigt, nur unwesentlich voneinander abweichen.

Abbildung 4.7 zeigt die inverse magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur der in dieser Arbeit gemessenen Daten zusammen mit den von K. Adachi [1] und S. Yomo [24] gemessenen Daten. Für niedrige Temperaturen im Bereich zwischen ca. 130 K und 200 K stimmen die von S. Yomo und K. Adachi gemessenen Daten nahezu mit den in dieser Arbeit gemessenen Daten überein. Mit steigender Temperatur weichen diese immer mehr voneinander ab. Die Daten von S. Yomo und K. Adachi verlaufen annähernd linear, bis es bei ca. 350 K einen plötzlichen Anstieg der Steigung gibt. Oberhalb von 350 K verlaufen die Daten ebenfalls linear, jedoch mit einer größeren Steigung als zuvor. Daher wird in der Literatur die inverse magnetische Suszeptibilität in zwei Temperaturbereiche aufgeteilt, in denen sie jeweils linear zur Temperatur verläuft. Zum einen in den Tieftemperaturbereich mit $T < 350$ K und zum anderen in den Hochtemperaturbereich mit $T > 350$ K, eingeteilt [4]. In Abbildung 4.7 ist dieser plötzliche Anstieg der Steigung anhand der von S. Yomo und K. Adachi gemessenen Daten deutlich zu erkennen. Dies führt mit den Daten

³Bei der Fehlerberechnung wurde der Massenfehler, welcher durch das Wiegen der Probe entsteht, sowie der Fehler der durch die Auswahl der Grenzen des Anpassungsbereichs entsteht, berücksichtigt.

von K. Adachi zu einer Weiss-Temperatur von $\theta = 125$ K und einem effektiven magnetischen Moment von $p = 2.56 \mu_B/\text{Co}$ für Temperaturen bis 350 K und zu $\theta = 220$ K und $p = 1.77 \mu_B/\text{Co}$ für Temperaturen oberhalb 350 K [4]. Anhand der in dieser Arbeit bei 1 T und 7 T gemessenen Daten kann weder das Auftreten zweier voneinander getrennter Temperaturbereiche mit linearer Steigung noch der plötzliche Anstieg der Steigung der inversen Suszeptibilität bestätigt werden. Jedoch können die in dieser Arbeit gemessenen Daten bei 1 T und 7 T, oberhalb von 350 K, wie die Daten der Literatur [4], durch ein Curie-Weiss-Gesetz beschrieben werden. Verglichen mit den Werten des Hochtemperaturbereichs aus der Literatur weicht das in dieser Arbeit bestimmte effektive magnetische Moment um 13 % (1T) und 12 % (7T) und die Weiss-Temperatur um 41 % (1T) und 40 % (7T) ab. Mit den hier berücksichtigten Fehlern weicht p und θ signifikant von den Werten der Literatur ab.

4.2 Magnetisierung eines CoSe_2 Einkristalls

Alle Messungen wurden an derselben, nicht orientierten Probe, welche in Abbildung 4.8 gezeigt ist, durchgeführt. Diese Probe wurde ebenfalls von Professor Abdel-Hafiez zur Verfügung gestellt. Über die Synthese ist folgendes bekannt: „Hochreines Kobalt (Co)- und Selen (Se)-Pulver werden in einem stöchiometrischen Verhältnis gründlich gemischt. Die Mischung wird dann in einem evakuierten Quarzrohr versiegelt, um Oxidation und Verunreinigung zu verhindern. Das versiegelte Rohr wird einer Wärmebehandlung unterzogen, bei der die Temperatur allmählich auf etwa 700 °C erhöht und 3 bis 5 Tage lang gehalten wird, um die Reaktion und das Kristallwachstum zu fördern. Nach der Wärmebehandlung wird das Rohr langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, so dass sich gut definierte CoSe_2 -Einkristalle bilden können“[16]. Die Probe hat eine Masse von 9.88(3) mg, welche ebenfalls mit derselben Präzisionswaage wie die Masse der CoS_2 Probe bestimmt wurde. Mit den in

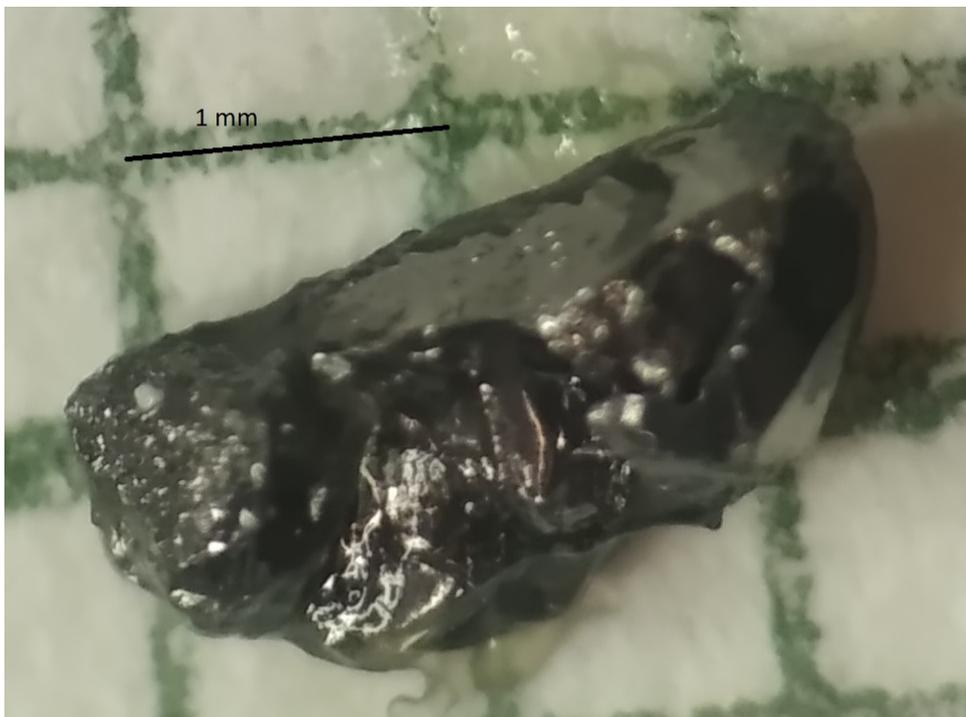


ABBILDUNG 4.8: Verwendete CoSe_2 -Probe.

Abbildung 4.9 gezeigten Messergebnissen der inversen magnetischen Suszeptibilität bei unterschiedlichen magnetischen Feldstärken kann keine Aussage über das magnetische Verhalten getroffen werden. Der Grund dafür ist das nur sehr kleine magnetische Moment der Probe, und dass der Beitrag des Probenhalters das gemessene Messsignal stark beeinflusst. Dies ist in Abbildung 4.10 verdeutlicht. Diese zeigt das Messsignal der CoSe_2 Probe inklusive Probenhalter bei 1 T (rot) und die des Probenhalters ebenfalls bei 1 T (blau). Da beide Messsignale in derselben Größenordnung liegen, muss wie in Abschnitt 3.2 beschrieben eine Hintergrundkorrektur durchgeführt werden, um eine genaue Analyse der gemessenen Daten durchführen zu können.

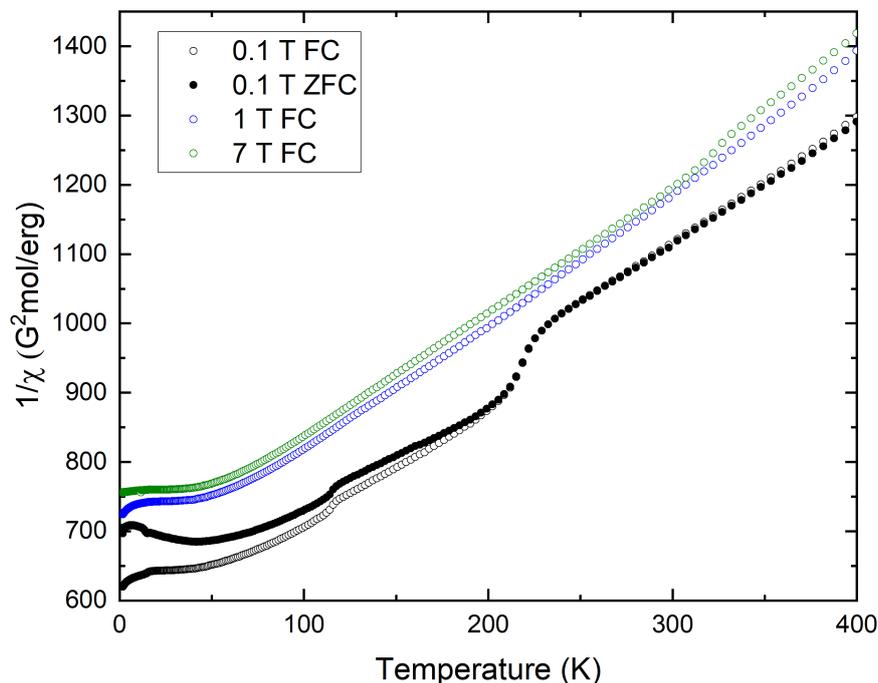


ABBILDUNG 4.9: Inverse magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur bei drei verschiedenen Magnetfeldstärken ohne zusätzlicher Hintergrundkorrektur mit SquidLab.

Abbildung 4.11 zeigt die korrigierten Daten der inversen magnetischen Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur bei drei verschiedenen Magnetfeldstärken des externen magnetischen Feldes. Die inverse magnetische Suszeptibilität der FC und der ZFC Messung bei 0.1 T stimmen miteinander überein. Der qualitative Verlauf der Daten bei allen Feldstärken ist ähnlich. Bis ca. 35 K ist die inverse magnetische Suszeptibilität annähernd konstant. Oberhalb von 35 K bis ca. 80 K nimmt die Steigung mit steigender Temperatur zu, bis sie oberhalb von 80 K, einen zur Temperatur annähernd linearen Verlauf annimmt. Abbildung 4.12 zeigt im linken Bild die zu den $1/\chi$ Daten zugehörige magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur. Die $1/\chi$ -Daten und χ -Daten bei verschiedenen Magnetfeldstärken lassen sich durch Multiplikation von χ mit einer Konstante aufeinander skalieren. Die Konstanten liegen im Bereich von 0.97 und 1.03.

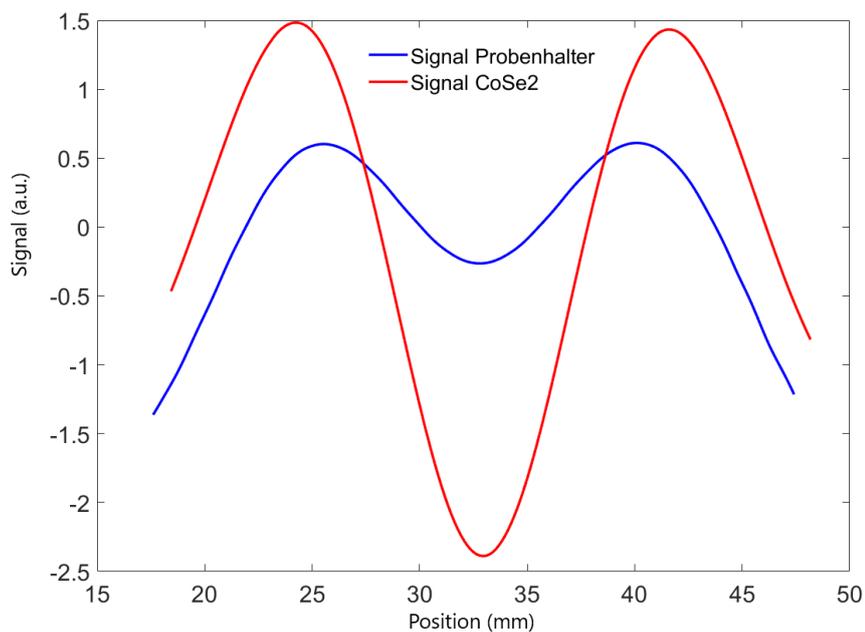


ABBILDUNG 4.10: Das Messsignal von CoSe_2 inklusive Probenhalter bei 1 T (rot) und das Messsignal des Probenhalters bei 1 T (blau).

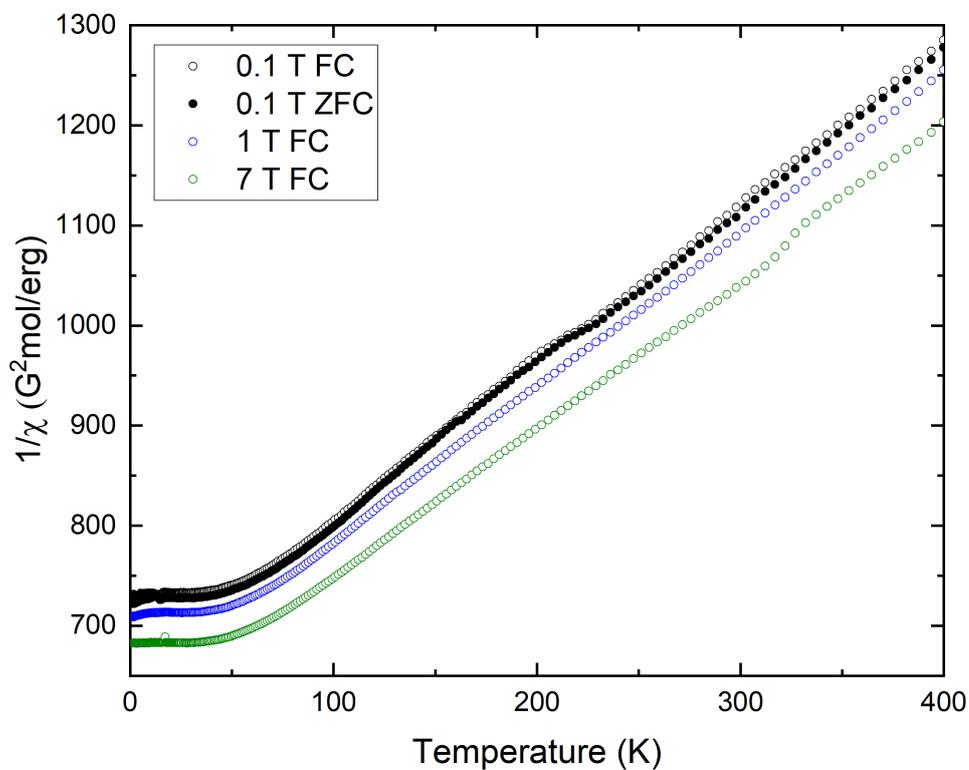


ABBILDUNG 4.11: Inverse magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur bei drei verschiedenen Magnetfeldstärken, mit zusätzlicher Hintergrundkorrektur mit SquidLab.

Die Abweichung der Amplitude der Dipol-Response-Funktion von der Amplitude des gemessenen und hintergrundkorrigierten Messsignals in SquidLab entspricht $\sim 3\%$. Demnach lässt sich die Abweichung der Daten in den Abbildungen 4.11 und 4.12 durch Anpassungsfehler der Dipol-Response-Funktion an das Messsignal erklären. Bei der 7 T Messung liegt im Temperaturbereich zwischen ca. 313 K und ca. 332 K ein Anstieg in der Steigung der inversen magnetischen Suszeptibilität und ein Abfall in der Steigung der magnetischen Suszeptibilität vor, welcher den linearen Verlauf kurzzeitig unterbricht. Dasselbe Phänomen kann bei der 0.1 T Messung im Bereich zwischen ca. 215 K und ca. 236 K beobachtet werden, wobei hier die Steigung der inversen magnetischen Suszeptibilität abfällt und der magnetischen Suszeptibilität ansteigt. Konkret bedeutet dies, dass die Abweichung bei Temperaturen unterhalb des „Sprungs“ ein anderes Verhalten zeigt als bei Temperaturen oberhalb des „Sprungs“. Diese Änderung der Abweichung entspricht exakt der Änderung der Datenwerte an diesen Stellen. Folglich lassen sich die beobachteten „Sprünge“ durch die veränderte Anpassung der Dipol-Response-Funktion an das Messsignal erklären. Da die Korrektur der Daten bei 1 T am besten funktioniert hat und diese damit das magnetische Verhalten der Probe am besten beschreiben, werden im Folgenden nur die 1 T Daten genauer analysiert.

Abbildung 4.12 zeigt im linken Bild die zu den $1/\chi$ Daten zugehörige magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur, für die in dieser Arbeit gemessenen Daten bei 1 T, im Vergleich zu den von A. Teruya [20] bestimmten Daten ebenfalls bei 1 T. Diese wurden nur bis 300 K, anstatt wie in dieser Arbeit bis 400 K, gemessen. Der qualitative Verlauf ist in beiden Fällen ähnlich. Bei tiefen Temperaturen von ca. 1.8 K bis 12 K (diese Arbeit) und ca. 1.8 K bis 9 K (A. Teruya) fällt die magnetische Suszeptibilität minimal ab. Die gemessenen Daten der magnetischen Suszeptibilität aus dieser Arbeit verlaufen bis ca. 50 K annähernd linear mit einem leichten Trend zu einem Anstieg der magnetischen Suszeptibilität mit steigender Temperatur. Bei A. Teruya hingegen zeigen die Daten der magnetischen Suszeptibilität oberhalb von 9 K einen steilen Anstieg, welcher mit einem Maximum der magnetischen Suszeptibilität bei ca. 50 K endet. Oberhalb 50 K fällt die magnetische Suszeptibilität in beiden Datensätzen ab. Im rechten Bild ist die Magnetisierung von CoS_2 als Funktion der Temperatur, sowie die magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur für CoSe_2 , jeweils gemessen bei 1 T und entlang der Kristallrichtungen (100), (110) und (111) gezeigt. Diese wurden von A. Teruya gemessen und wurden aus [20] entnommen. Da die Daten von CoS_2 in dieser Diskussion nicht von Interesse sind, werden diese nicht näher beschrieben. Der Verlauf der Daten von CoSe_2 entspricht dem Verlauf der Daten im linken Bild, welcher oben beschrieben wurde. Zusätzlich ist zu erwähnen, dass die Messdaten entlang unterschiedlicher Kristallrichtungen übereinstimmen, so dass die Messung der nicht orientierten Probe in der vorliegenden Arbeit mit diesen Ergebnissen verglichen werden kann.

Abbildung 4.13 zeigt die inverse magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur bei 1 T. Innerhalb des Temperaturbereichs zwischen 300 K und 400 K weist die inverse magnetische Suszeptibilität ein quasi lineares Verhalten auf. Dies erinnert an das Curie-Weiss Gesetz. Aus diesem Grund wurde ein Curie-Weiss Gesetz mit dem zusätzlichen temperaturunabhängigen diamagnetischen Beitrag der Probe zur magnetischen Suszeptibilität von $\chi_0 = \chi_{Dia} \approx -1.08427 \times 10^{-4} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol})$ [2] im Temperaturbereich zwischen 300 K und 400 K an die 1 T Kurve angepasst. Daraus ergibt sich eine Weiss-Temperatur von $\theta = -471(9) \text{ K}$ und einem effektiven

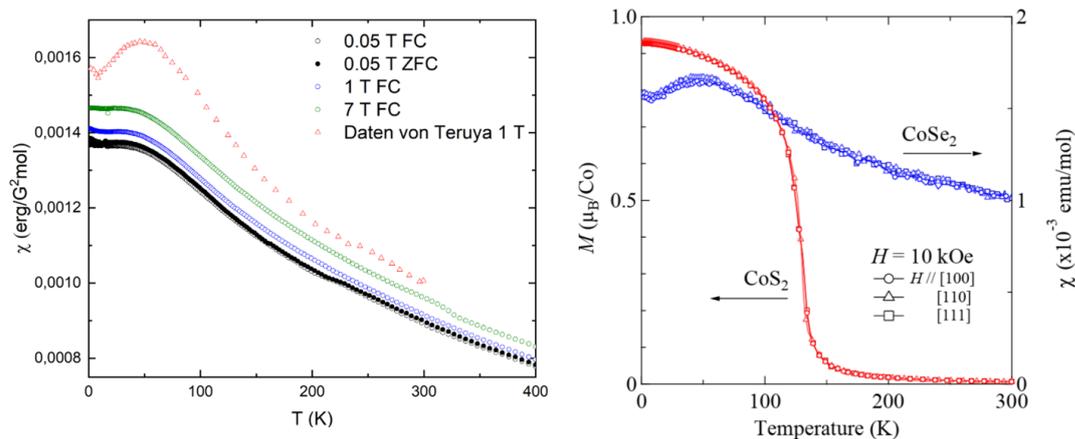


ABBILDUNG 4.12: Magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur bei drei verschiedenen Magnetfeldstärken sowie Daten aus der Literatur, entnommen aus [20], mit zusätzlicher Hintergrundkorrektur in SquidLab (links). Magnetisierung als Funktion der Temperatur für CoS₂ und magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur für CoSe₂ entlang drei verschiedener Kristallrichtungen, bei 1 T (rechts), entnommen aus [20].

magnetischen Moment von $p = 2.52(5) \mu_B/\text{Co}$ ⁴. Diese weichen signifikant von den in der Literatur berichteten Werten von $\theta = -160 \text{ K}$ und $p = 1.72 \mu_B/\text{Co}$ ab⁵ [1]. θ hat einen so großen Wert, dass das Curie-Weiss Gesetz in dem Temperaturbereich, in dem angepasst wurde, nicht gültig sein dürfte. Das Abknicken der magnetischen Suszeptibilität oberhalb von ca. 80 K und das quasi-lineare Verhalten von $1/\chi$, siehe Abbildung 4.11, könnte auf einen Antiferromagneten hindeuten. Ein antiferromagnetisches Verhalten kann nicht ausgeschlossen werden. Allerdings ist das von A. Teruya [20] gemessene Maximum in der Magnetisierung bei tiefen Temperaturen nicht typisch für einen Antiferromagneten. Zudem ist aus den Messungen entlang verschiedener Kristallachsen (siehe Abbildung 4.12) zu erkennen, dass es keine leichte Achse gibt. Damit gibt es in den in dieser Arbeit und den von A. Teruya gemessenen Daten keinen Hinweis auf antiferromagnetisches Verhalten. Da es sich bei CoSe₂ um ein Metall handelt [13], schlagen P. J. Brown und S. Waki vor, dass CoSe₂ ein Stoner-Enhanced Pauli-Paramagnet ist [4, 22]. Da χ bei tiefen Temperaturen nahezu konstant ist, könnte es sich um einen Pauli-Paramagneten handeln. Eine Berechnung der Pauli'schen Spinsuszeptibilität bei $T = 1.8 \text{ K}$ mit Hilfe dem von P. J. Brown gemessenen Sommerfeldkoeffizienten $\gamma = 18 \text{ mJ/molK}^2$ [4] ergibt den Wert $\chi_{\text{Pauli}} = 247(27) \times 10^{-6} \text{ erg/G}^2\text{mol}$. Dieser Wert ist um eine Größenordnung geringer als der gemessene Wert von $\chi_{\text{gemessen}} = 141(5) \times 10^{-5} \text{ erg/G}^2\text{mol}$. Dies deutet, wie von P. J. Brown und S. Waki vorgeschlagen, auf einen Stoner-enhanced-Pauli-Paramagnet hin. Deshalb wird nun mit Hilfe der Sommerfeldkonstante die Zustandsdichte an der Fermikante bestimmt und damit das Stoner-Kriterium bei einer Temperatur von $T = 1.8 \text{ K}$ überprüft. Es ergibt sich $\frac{1}{2}UD(E_F) = 0.825(25) < 1$.

⁴Bei der Fehlerberechnung wurde der Massenfehler, der durchs Wiegen der Probe entsteht, sowie der Anpassungsfehler von $\sim 3\%$ durch die Hintergrundkorrektur mit SquidLab und der Fehler der durch die Auswahl der Grenzen des Anpassungsbereichs entsteht, berücksichtigt.

⁵Hierbei wurde angenommen, dass die Größenordnung der Fehler der Werte aus [1] der der hier ermittelten Werte übereinstimmt.

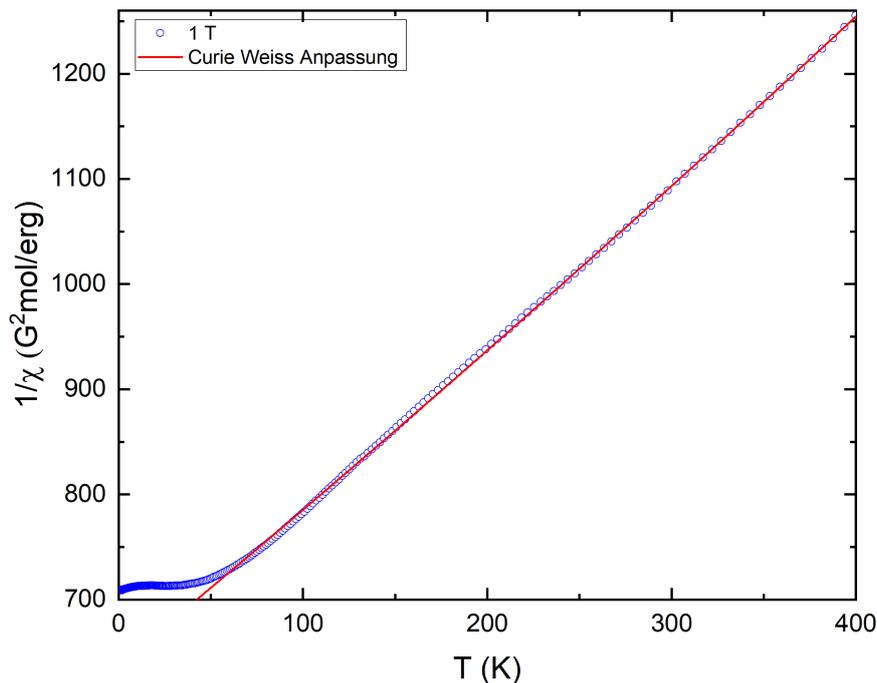


ABBILDUNG 4.13: Inverse magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur bei 1 T. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung des Curie-Weiss-Gesetzes mit $\chi_0 = \chi_{Dia}$ im Temperaturbereich von 300 bis 400 K.

Somit ist das Stoner-Kriterium nicht erfüllt und es kann keine spontane Magnetisierung auftreten, sodass die Probe paramagnetisch ist. Da $\frac{1}{2}D(E_F)U$ nahe 1 ist, kommt es aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Spins zu einer Verstärkung des paramagnetischen Verhaltens. Man spricht demnach von einem exchange-enhanced-Pauli-Paramagneten. Der Stoner-Faktor ergibt sich zu $6(1)$. Die im Paper von S. Waki dargestellten Daten wurden anstatt an einem Einkristall, wie in dieser Arbeit, an einer polykristallinen Probe gemessen, wodurch sich eine Sommerfeldkonstante von 11 mJ/molK^2 und demnach ein deutlich höherer Stoner-Faktor von 10.5 ergibt [22].

Abbildung 4.14 zeigt die Magnetisierung in Abhängigkeit von der externen Magnetfeldstärke bei drei unterschiedlichen Temperaturen. Für die Messung wurde die Probe, ohne angelegtes Magnetfeld, von 300 K auf 1.8 K heruntergekühlt. Bei 1.8 K wurde die magnetische Feldstärke kontinuierlich auf 7 T erhöht und anschließend verringert, bis -7 T erreicht wurden. Zuletzt wurde die magnetische Feldstärke auf 3.1 T erhöht. Anschließend wurde die magnetische Feldstärke wieder auf 0 T verringert, dann die Temperatur auf 5 K erhöht und das magnetische Feld auf 7 T erhöht. Als letztes wurde das Magnetfeld wieder auf 0 T verringert, dann die Temperatur auf 10 K erhöht und das magnetische Feld wurde wieder auf die gleiche Weise erhöht. Die Daten bei 1.8 K, 5 K und 10 K stimmen alle miteinander überein. In Abbildung 4.15 sind die hintergrundkorrigierten Daten der Magnetisierung in Abhängigkeit der magnetischen Feldstärke bei 1.8 K, 5 K und 10 K gezeigt. Diese zeigen den gleichen, zur magnetischen Feldstärke linearen Anstieg wie in Abbildung 4.14. Der

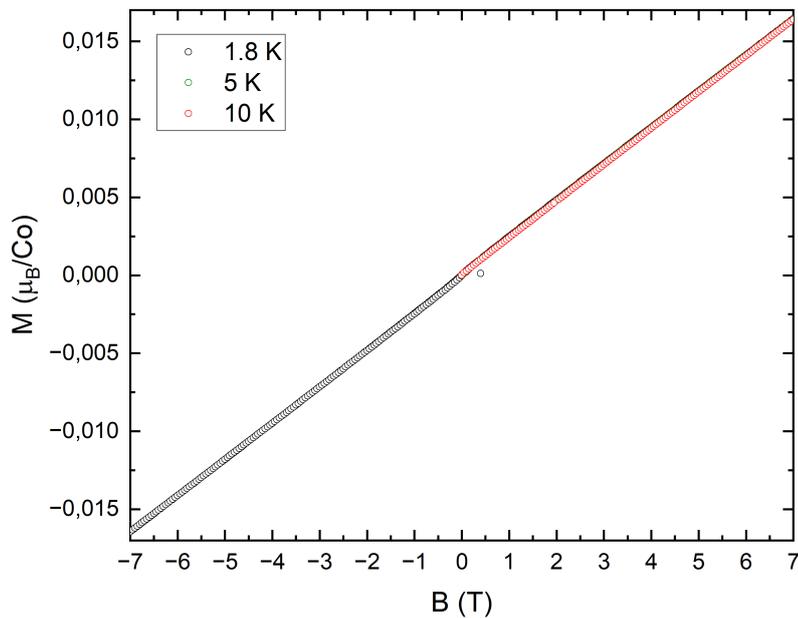


ABBILDUNG 4.14: Magnetisierung als Funktion der Magnetfeldstärke bei 1.8 K, 5 K und 10 K.

vergrößerte Ausschnitt verdeutlicht den linearen Verlauf auch bei geringer externer magnetischer Feldstärke im Bereich zwischen -1 T und 1 T. Im gesamten Bereich zwischen -7 T und 7 T geht die Magnetisierung nicht in Sättigung. Der bei dieser Messung höchste erreichte Wert der Magnetisierung beträgt circa $0.018 \mu_B/f.u.$. Alle Temperaturen, bei denen die Magnetisierung in Abhängigkeit der magnetischen Feldstärke gemessen wurde, liegen innerhalb des Temperaturbereichs, in dem die magnetische Suszeptibilität annähernd temperatur- und feldunabhängig ist ⁶. Da die magnetische Suszeptibilität durch $\chi = M/B$ gegeben ist, folgt daraus, dass $M \propto B$ ist. Dies erklärt sowohl den linearen Anstieg als auch das Übereinanderliegen der Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen in Abbildung 4.15.

⁶Die Daten für χ stimmen im Rahmen ihrer Fehler bei verschiedenen Feldstärken überein, siehe Erklärung auf Seite 28 und Abbildung 4.12.

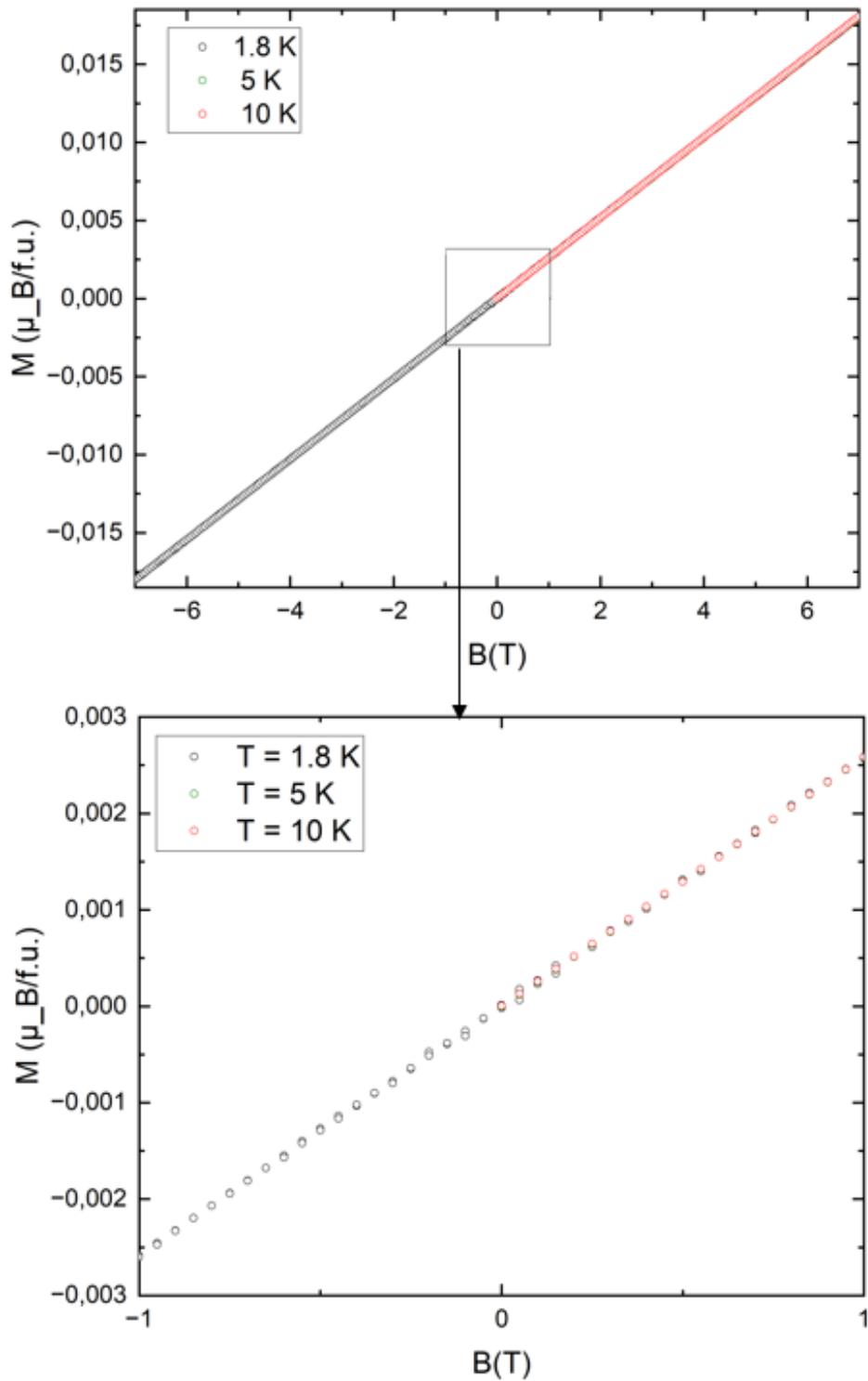


ABBILDUNG 4.15: Mit SquidLab hintergrundkorrigierte Magnetisierung als Funktion der Magnetfeldstärke bei 1.8 K, 5 K und 10 K. Das Bild unten ist ein vergrößerter Ausschnitt der Magnetisierung im Bereich zwischen -1 T und 1 T.

Kapitel 5

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die magnetischen Eigenschaften zweier Mitglieder aus der Familie der Übergangsmetall-Dichalkogenide mit Hilfe eines SQUID Magnetometer bestimmt. Nachfolgend werden die wesentlichen Erkenntnisse, die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen an CoS_2 und CoSe_2 , zusammengefasst.

5.1 CoS_2

Bei CoS_2 wurde die Magnetisierung sowohl in Abhängigkeit der Temperatur als auch in Abhängigkeit der externen magnetischen Feldstärke so gemessen, dass $B \parallel (100)$ war. Bei der temperaturabhängigen Messung wurde die Temperatur von 1.8 K auf 400 K erhöht. Bei 50 mT ergibt sich, dass die Daten für FC- und ZFC-Messungen dasselbe Ergebnis liefern, weswegen alle anderen Messungen im FC Modus durchgeführt wurden. Das Übereinstimmen der ZFC- und FC-Messung lässt darauf schließen, dass die Koerzitivfeldstärke kleiner als 50 mT ist. Des Weiteren konnte ein Phasenübergang von der ferromagnetischen zur paramagnetischen Phase festgestellt werden. Aus der Ableitung der Magnetisierung nach der Temperatur lässt sich die kritische Temperatur $T_C = 121.1(5)$ K bestimmen. Diese ist im Einklang mit den aus vorherigen Arbeiten berichteten Werten [4, 20]. Anhand der Messung bei variierendem magnetischem Feld und bei konstantem $T = 1.8$ K ist es bei den beobachteten Koerzitivfeldstärken von $-2.3(20)$ mT und $1.3(30)$ mT nicht möglich, der Probe ein Hystereseverhalten zuzuordnen, da die gemessenen Koerzitivfeldstärken in derselben Größenordnung wie ihre Fehler liegen. Zusätzlich wurde die Magnetisierung im Bereich zwischen 0 T und 7 T bei Temperaturen zwischen 1.8 K und 190 K gemessen. Aus den Daten bei 1.8 K und 7 T ergibt sich eine maximale Magnetisierung von $0.873(7) \mu_B/\text{Co}$, was ebenfalls mit den Werten aus vorherigen Untersuchungen übereinstimmt [4, 23]. Der Phasenübergang von ferromagnetischer zu antiferromagnetischer Phase erklärt das unterschiedliche Verhalten der Magnetisierung als Funktion der Magnetfeldstärke bei Temperaturen unterhalb T_C im Vergleich zum Verhalten bei Temperaturen oberhalb T_C .

Die inverse magnetische Suszeptibilität wurde im Bereich oberhalb von 350 K einer Curie-Weiss-Anpassung mit zusätzlichem temperaturunabhängigen Anpassungsparameter $\chi_0 = \chi_{Dia}$ durchgeführt. Daraus ergibt sich ein effektives magnetisches Moment $p = 1.97(3) \mu_B/\text{Co}$ für 1 T und $p = 1.96(3) \mu_B/\text{Co}$ für 7 T und eine Weiss-Temperatur $\theta = 156(5)$ K für 1 T und $\theta = 157(5)$ K für 7 T. Aus der inversen magnetischen Suszeptibilität konnte die in der Literatur beobachtete Aufteilung in Hoch- und Tieftemperaturbereich nicht bestätigt werden. Nichtsdestotrotz bestätigt die Curie-Weiss-Anpassung oberhalb von 350 K, dass die inverse magnetische Suszeptibilität in diesem Temperaturbereich durch das Curie-Weiss-Gesetz beschrieben werden kann.

5.2 CoSe₂

Bei CoSe₂ wurde die Magnetisierung sowohl in Abhängigkeit von der Temperatur als auch in Abhängigkeit von der externen magnetischen Feldstärke gemessen. Alle Messungen wurden aufgrund der kleinen Amplitude des Messsignals der Probe mit SquidLab hintergrundkorrigiert. Bei der verwendeten Probe handelt es sich um einen nicht orientierten Einkristall. Bei der temperaturabhängigen Messung wurde die Temperatur von 1.8 K auf 400 K erhöht. Die Daten der inversen magnetischen Suszeptibilität der FC und ZFC Messung bei 0.1 T stimmen miteinander überein, weshalb alle anderen Messungen im FC Modus durchgeführt wurden. Die Daten der inversen magnetischen Suszeptibilität bei 1 T und 7 T stimmen im Rahmen der Fehler mit den Daten bei 0.1 T überein. Diese lassen sich phänomenologisch im Bereich zwischen 300 K und 400 K durch ein Curie-Weiss artiges Gesetz, mit dem zusätzlichen temperaturunabhängigen diamagnetischen Beitrag der Probe zur magnetischen Suszeptibilität beschreiben. Daraus ergibt sich eine Weiss-Temperatur von $\theta = -471(9)$ K und ein effektives magnetisches Moment von $p = 2.52(5) \mu_B/\text{Co}$. Die ermittelte Weiss-Temperatur zeigt, dass die für die Anwendung des Curie-Weiss Gesetzes notwendige Voraussetzung $\theta \gg T$ nicht erfüllt ist. Bei 1.8 K ergibt sich $\frac{1}{2}UD(E_F) = 0.825(25) < 1$, womit das Stoner-Kriterium nicht erfüllt ist. Aufgrund der erhöhten Suszeptibilität, im Vergleich zu dem für einen Pauli-Paramagnet erwarteten Wert der Suszeptibilität, handelt es sich bei CoSe₂ um einen Stoner-enhanced Pauli-Paramagneten. Der Stoner-Faktor ergibt sich zu 6(1).

Die gemessenen Daten bei 1.8 K, 5 K und 10 K bei variierender Magnetfeldstärke stimmen alle miteinander überein. Dies liegt daran, dass die Temperaturen, bei denen die Magnetisierung in Abhängigkeit der magnetischen Feldstärke gemessen wurden, innerhalb des Temperaturbereichs liegen, in dem die magnetische Suszeptibilität annähernd temperatur- und feldunabhängig ist. Der bei dieser Messung höchste erreichte Wert der Magnetisierung beträgt circa $0.018 \mu_B/\text{Co}$.

Zusammenfassend lässt sich aus den Messergebnissen ableiten, dass der Austausch von S-Atomen durch Se-Atomen bei gleicher Kristallstruktur und Elektronenkonfiguration zu einem unterschiedlichen magnetischen Verhalten führt. Die durchgeführten Messungen zeigen, dass CoS₂ ein Ferromagnet ist. CoSe₂ ist ein Stoner-Enhanced Pauli-Paramagnet.

Erklärung

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

Heidelberg, den 09.03.2025

Bastian Haselmaier

A handwritten signature in black ink that reads "Bastian Haselmaier". The script is cursive and fluid, with the first letter 'B' being particularly large and stylized.

Literatur

- [1] Kengo Adachi, Kiyoo Sato und Motohiko Takeda. „Magnetic Properties of Cobalt and Nickel Dichalcogenide Compounds with Pyrite Structure“. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 26.3 (1969), S. 631–638. DOI: 10.1143/JPSJ.26.631. eprint: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.26.631>. URL: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.26.631>.
- [2] Gordon A. Bain und John F. Berry. „Diamagnetic Corrections and Pascal’s Constants“. In: *Journal of Chemical Education* 85.4 (2008), S. 532. DOI: 10.1021/ed085p532. eprint: <https://doi.org/10.1021/ed085p532>. URL: <https://doi.org/10.1021/ed085p532>.
- [3] Stephen Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford Master Series in Physics, 2001. ISBN: 9780198505914. URL: <https://global.oup.com/academic/product/magnetism-in-condensed-matter-9780198505914?cc=us&lang=en&#>.
- [4] P J Brown u. a. „Magnetization distribution in CoS₂; is it a half metallic ferromagnet?“ In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 17.10 (2005), S. 1583. DOI: 10.1088/0953-8984/17/10/013. URL: <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/17/10/013>.
- [5] Matthew J. Coak u. a. „SquidLab—A user-friendly program for background subtraction and fitting of magnetization data“. In: *Review of Scientific Instruments* 91.2 (Feb. 2020), S. 023901. ISSN: 0034-6748. DOI: 10.1063/1.5137820. eprint: https://pubs.aip.org/aip/rsi/article-pdf/doi/10.1063/1.5137820/19793579/023901_1_online.pdf. URL: <https://doi.org/10.1063/1.5137820>.
- [6] Quantum Design. *Magnetic Property Measurement System® MPMS 3 User’s Manual Part Number 1500-100, F1*. URL: <https://www.qdusa.com/register/account/login?returnURL=https%3A%2F%2Fwww.qdusa.com%2Fpharos%2Flogin.php&redirect=https%3A%2F%2Fwww.qdusa.com%2Fpharos%2Fview.php%3FfDocumentId%3D3483>.
- [7] Quantum Design. *MPMS3 Platform Measurement Options*. URL: <https://qd-europe.com/fileadmin/Mediapool/products/magnetometers/pdf/MPMS3.pdf>.
- [8] Rudolf Gross und Achim Marx. *Festkörperphysik*. München: De Gruyter Oldenbourg, 2014. ISBN: 9783110358704. DOI: doi : 10.1524/9783110358704. URL: <https://doi.org/10.1524/9783110358704>.
- [9] Siegfried Hunklinger. *Festkörperphysik*. Berlin, Boston: De Gruyter Oldenbourg, 2018. ISBN: 9783110567755. DOI: doi : 10.1515/9783110567755. URL: <https://doi.org/10.1515/9783110567755>.

- [10] Desheng Kong u. a. „CoSe₂ Nanoparticles Grown on Carbon Fiber Paper: An Efficient and Stable Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction“. In: *Journal of the American Chemical Society* 136.13 (2014), S. 4897–4900. DOI: 10.1021/ja501497n. eprint: <https://doi.org/10.1021/ja501497n>. URL: <https://doi.org/10.1021/ja501497n>.
- [11] G Krill u. a. „Magnetic properties of the CoS₂-xSex compounds. I. Concentration and temperature effects on the ‘metamagnetic’ transition“. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 12.20 (1979), S. 4269. DOI: 10.1088/0022-3719/12/20/021. URL: <https://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/12/20/021>.
- [12] S. K. Kwon, S. J. Youn und B. I. Min. „Itinerant ferromagnetism in half-metallic CoS₂“. In: *Phys. Rev. B* 62 (1 2000), S. 357–360. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.357. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.357>.
- [13] Guojun Li u. a. „Metal-organic framework-derived three-dimensional CoSe₂/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S Schottky junction for highly efficient photocatalytic H₂ evolution“. In: *Applied Surface Science* 593 (2022), S. 153420. ISSN: 0169-4332. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153420>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433222009734>.
- [14] Peter J. Mohr u. a. *Codata Internationally Recommended 2022 Values of the Fundamental Physical Constants*. en. 2024. URL: https://tsapps.nist.gov/publication/get_pdf.cfm?pub_id=958002.
- [15] V.D. Nithya. „Recent advances in CoSe₂ electrocatalysts for hydrogen evolution reaction“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 46.73 (2021), S. 36080–36102. ISSN: 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.157>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319921034029>.
- [16] *Private Korrespondenz per E-Mail mit Mahmoud Abdel-Hafiez Universität Uppsala*. 2025.
- [17] H Sato u. a. „Electronic structure of CoSe₂ studied by photoemission spectroscopy using synchrotron radiation“. In: *Solid State Communications* 118.11 (2001), S. 563–567. ISSN: 0038-1098. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(01\)00172-7](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(01)00172-7). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109801001727>.
- [18] Seyedeh Yasaman Shajaripour Jaberi u. a. „The synthesis, properties, and potential applications of CoS₂ as a transition metal dichalcogenide (TMD)“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 48.42 (2023), S. 15831–15878. ISSN: 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.056>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319923000575>.
- [19] Hongyuan Sheng u. a. „Stable and selective electrosynthesis of hydrogen peroxide and the electro-Fenton process on CoSe₂ polymorph catalysts“. In: *Energy Environ. Sci.* 13 (11 2020), S. 4189–4203. DOI: 10.1039/D0EE01925A. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/D0EE01925A>.
- [20] A Teruya u. a. „Fermi Surface and Magnetic Properties in Ferromagnet CoS₂ and Paramagnet CoSe₂ with the Pyrite-type Cubic Structure“. In: *Journal of Physics: Conference Series* 807.1 (2017), S. 012001. DOI: 10.1088/1742-6596/807/1/012001. URL: <https://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/807/1/012001>.

- [21] H. van der Heide u. a. „X-ray photoelectron spectra of 3d transition metal pyrites“. In: *Journal of Solid State Chemistry* 33.1 (1980), S. 17–25. ISSN: 0022-4596. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(80\)90543-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90543-5). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022459680905435>.
- [22] S. Waki, N. Kasai und S. Ogawa. „Thermal expansion of CoSe₂“. In: *Solid State Communications* 41.11 (1982), S. 835–837. ISSN: 0038-1098. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(82\)91260-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(82)91260-1). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109882912601>.
- [23] L. Wang, T. Y. Chen und C. Leighton. „Spin-dependent band structure effects and measurement of the spin polarization in the candidate half-metal CoS₂“. In: *Phys. Rev. B* 69 (9 2004), S. 094412. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.094412. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.094412>.
- [24] S. Yomo. „Electrical resistivity of CoS₂ in the paramagnetic phase“. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 31-34 (1983), S. 331–332. ISSN: 0304-8853. DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(83\)90267-6](https://doi.org/10.1016/0304-8853(83)90267-6). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304885383902676>.
- [25] Lei Zhu u. a. „A green and direct synthesis of photosensitized CoS₂–graphene/TiO₂ hybrid with high photocatalytic performance“. In: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 22 (2015), S. 264–271. ISSN: 1226-086X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.07.019>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X14003633>.