

Natalija van Well

Innovative und interdisziplinäre Kristallzüchtung

Materialien mit abstimmbarem
quantenkritischem Verhalten



Springer Spektrum

Innovative und interdisziplinäre Kristallzüchtung

Natalija van Well

Innovative und interdisziplinäre Kristallzüchtung

Materialien mit abstimmbarem
quantenkritischem Verhalten

Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. Wolf Aßmus

 Springer Spektrum

Dr. Natalija van Well
Frankfurt am Main, Deutschland

zugl.: Dissertation, Goethe-Universität Frankfurt am Main, 2014

ISBN 978-3-658-11762-7 ISBN 978-3-658-11763-4 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-658-11763-4

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer Spektrum

© Springer Fachmedien Wiesbaden 2016

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen.

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Springer Fachmedien Wiesbaden ist Teil der Fachverlagsgruppe Springer Science+Business Media (www.springer.com)

Geleitwort

Diese Publikation basiert auf der Dissertation der Autorin, die sie in den vergangenen vier Jahren im Kristall- und Materiallabor des Physikalischen Instituts der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main angefertigt hat. Die Arbeit entstand im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Sonderforschungsbereichs / Transregios SFB/TR 49 „Condensed Matter Systems with Variable Many-Body Interactions“.

Die Publikation behandelt die Kristallzüchtung und die Charakterisierung der frustrierten triangularen Magneten Cs_2CuCl_4 , Cs_2CuBr_4 und des $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$ Mischsystems. Bei Cs_2CuCl_4 handelt es sich um einen 2-dimensionalen Spin $\frac{1}{2}$ -Antiferromagneten mit anisotropem triangularem Gitter. Durch Substitution von Chlor durch Brom wird die Frustration im triangularen Gitter verstärkt. Die Wechselbeziehung zwischen geometrischer Frustration und Quantenfluktuation dominiert das System: Feld-induzierte Bose-Einstein Kondensation in Cs_2CuCl_4 bis Magnonen-Kristallisation in Cs_2CuBr_4 sind die Folge. Dieses komplexe Verhalten wird gegenwärtig unter Wissenschaftlern stark diskutiert.

Der Schwerpunkt der Publikation liegt im Gebiet der Kristallzüchtung aus Lösungen. Cs_2CuCl_4 kristallisiert wie Cs_2CuBr_4 in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma mit $Z = 4$ Formeleinheiten pro Elementarzelle. Beide Randsysteme können sowohl bei Zimmertemperatur also auch bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ aus wässriger Lösung gezüchtet werden. Beim Chlor-Brom-Mischsystem schiebt sich im Bereich $\text{Cs}_2\text{CuCl}_3\text{Br}_1$ bis $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ eine tetragonale Zwischenphase bei $24\text{ }^\circ\text{C}$ Züchtungstemperatur ein, nicht jedoch bei einer Züchtungstemperatur von $50\text{ }^\circ\text{C}$. Sehr interessant ist auch die nicht-statistische Besetzung der Chlor-Plätze durch Brom bei der Züchtung aus wässriger Lösung. Züchtet man dagegen die Kristalle aus der Schmelze, erfolgt die Substitution statistisch.

Neben vielen Details der Kristallzüchtung und Charakterisierung zeigt diese Publikation, welche Sorgfalt bei der Materialpräparation notwendig ist, um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten. Allen Lesern, die an diesen interessanten Fragestellungen interessiert sind, wünsche ich viel Freude bei der Lektüre.

Frankfurt am Main

Prof. Dr. Wolf Abmus
(Ehem. Leiter des Kristall- und Materiallabors)

Danksagung

Mein Dank gilt vor allem Herrn Prof. Dr. Wolf Aßmus für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit unter seiner Obhut zu schreiben und die Entwicklung von Materialien mit abstimmbarem quantenkritischem Verhalten innerhalb des Sonderforschungsbereiches/Transregio 49 "Condensed Matter Systems with Variable Many-Body Interactions" durchführen zu können.

Desweiteren möchte ich den Kolleginnen und Kollegen des Kristall- und Materiallabors der Goethe Universität Frankfurt am Main unter der neuen Leitung von Herrn Prof. Dr. C. Krellner für die Unterstützung meiner Ideen und für die vielen fachlichen Gespräche und Diskussionen danken.

Nicht zuletzt gilt mein Dank für die stets gute, vertrauensvolle und vor allem erfolgreiche Zusammenarbeit den Arbeitsgruppen: „Korrelierte Elektronen und Spins“, „Condensed Matter Theory Group“, „Metallorganische Chemie“ und „Kristallographie“ und ihren jeweiligen Arbeitsgruppenleitern Prof. Dr. M. Lang, Prof. Dr. R. Valenti, Prof. Dr. M. Wagner und Prof. Dr. B. Winkler.

Natalija van Well

Inhaltsverzeichnis

Geleitwort.....	V
Danksagung.....	VII
Abbildungsverzeichnis.....	XIII
Tabellenverzeichnis.....	XXIII
Abkürzungsverzeichnis.....	XXV
1 Einleitung.....	1
2 Stand der Forschung.....	3
2.1 Strukturelle Übersicht und physikalische Eigenschaften von Cs_2CuCl_4 , Cs_2CuBr_4 und dem Mischsystem $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$	3
2.2 Strukturell-chemische Aspekte von Kronenether-Verbindungen.....	11
3 Grundlagen.....	17
3.1 Grundlagen der Kristallisation.....	17
3.2 Züchtungsmethoden.....	20
3.2.1 Kristallzüchtung aus Lösung.....	20
3.2.2 Kristallisation aus einer Schmelze.....	22
3.3 Grundlagen des Magnetismus.....	25
3.4 Thermische Ausdehnung.....	29
4 Charakterisierungsmethoden.....	31
4.1 Differenzthermoanalyse (DTA).....	31
4.2 Röntgendiffraktometrie.....	37
4.3 Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Analyse (EDX).....	41
4.4 Polarisationsmikroskopie.....	44
Das Polarisationsmikroskop.....	47
4.5 Messung magnetischer Eigenschaften.....	47

5	Ergebnisse der Züchtung für das Mischsystem	
	Cs₂CuCl_{4-x}Br_x	51
5.1	Ergebnisse der Züchtung von Einkristallen	
	aus wässriger Lösung und deren Charakterisierung	51
5.1.1	Randsysteme Cs ₂ CuCl ₄ und Cs ₂ CuBr ₄	51
5.1.2	Mischsystem Cs ₂ CuCl _{4-x} Br _x	62
5.2	Charakterisierung der Ergebnisse aus wässriger Lösung	64
5.2.1	EDX-Untersuchungen verschiedener Phasen	64
5.2.2	Röntgenpulverdiffraktometrie-Untersuchung	67
5.2.3	Strukturelle Untersuchung der neuen Phase Cs ₃ Cu ₃ Cl ₈ OH	81
5.3	Diskussion der Kristallzüchtung aus wässriger Lösung	84
5.4	Ergebnisse der Züchtung aus der Schmelze	91
5.4.1	Untersuchungen zum Cs ₂ CuCl ₄ -Cs ₂ CuBr ₄ Phasendiagramm	91
5.4.2	Einfluss des Züchtungsverfahrens (Lösung oder Schmelze)	
	auf die Kristallstruktur	97
5.4.3	Bridgmanzüchtung	101
5.4.4	Substitution mit Rb und K	106
	5.4.4.1 Züchtung von Cs _{2-x} Rb _x CuBr ₄ mit der	
	Bridgmanmethode	107
	5.4.4.2 Charakterisierung von Cs _{2-x} Rb _x CuBr ₄	108
5.5	Zusammenfassung	110
6	Röntgenpulverdiffraktometrie bei tiefen Temperaturen.	113
7	Physikalische Eigenschaften der orthorhombischen	
	und tetragonalen Phase des Mischsystems	123
8	Einkristalle mit Kronenethermolekülen: Züchtung und	
	Eigenschaften	133
8.1	Substitution mit Kronenethermolekülen	133
8.1.1	Kristallzüchtung aus wässriger Lösung von	
	Cs ₂ (C ₁₂ H ₂₄ O ₆)(H ₂ O) ₂ Cl _{2,2} H ₂ O und	
	Cs(C ₁₂ H ₂₄ O ₆)(H ₂ O)BrH ₂ O	137
8.1.2	Kristallisationszüchtung aus wässriger Lösung des Systems	
	CsBr-[C ₁₂ H ₂₄ O ₆]-CuBr ₂	141
8.1.3	Kristallisationszüchtung der Systeme CsBr-[C ₁₂ H ₂₄ O ₆]-	
	CuBr ₂ und CsCl-[C ₁₂ H ₂₄ O ₆]-CuCl ₂ aus einer	
	Lösungsmischung aus 1-Propanol und 2-Propanol	144

8.2	Idee eines „Baukastensystems“ für die Modellierung von Einflussparametern auf die Kristallzüchtung	149
8.2.1	Kristallzüchtung und Charakterisierung von Kupferchlorid und Kupferbromid mit $C_{10}H_{20}O_5$	149
8.2.2	Kristallzüchtung und Charakterisierung von Kupferchlorid mit $C_8H_{16}O_4$	155
8.2.3	Kristallzüchtung und Charakterisierung von Kupferchlorid und Kaliumchlorid mit $C_8H_{16}O_4$	165
8.3	Diskussion und Ausblick	175
8.4	Zusammenfassung	176
9	Zusammenfassung.....	179
	Literaturverzeichnis.....	181
	Anhang	189
Anlage 5.1:	Die Messergebnisse der EDX-Untersuchung verschiedene Phasen der Kristallzüchtung bei 8°C	189
Anlage 5.2:	Verfeinerungsdaten für die orthorhombische Modifikation bei Zimmertemperatur	190
Anlage 5.3:	Ergebnisse der Verfeinerung für die orthorhombische Modifikation – Ergebnisse der Untersuchungen mittels Neutronenstreuung	191
Anlage 5.4:	Verfeinerungsdaten für die tetragonale Modifikation bei Zimmertemperatur	192
Anlage 5.5:	Verfeinerungsdaten für die Zusammensetzung $Cs_3Cu_3Cl_8OH$ bei 173K	193
Anlage 6.1:	Verfeinerungsdaten für die orthorhombische Modifikation von Cs_2CuCl_4 , $Cs_2CuCl_3Br_1$, $Cs_2CuCl_2Br_2$, Cs_2CuBr_4 bei 20K	194
Anlage 8.1:	Das Strukturbild der asymmetrischen Einheit für die beiden Zusammensetzungen: (1) $Cs_2(C_{12}H_{24}O_6)(H_2O)2Cl_2 \cdot 2H_2O$ und (2) $Cs(C_{12}H_{24}O_6)(H_2O)Br \cdot H_2O$	195
Anlage 8.2:	Das Strukturbild der asymmetrischen Einheit für die $C_{36}H_{72}Cs_2O_{18}, 2(C_{24}H_{48}Br_4Cs_2CuO_{12}), Br_6Cu_2$ Zusammensetzung	196
Anlage 8.3:	Die Zusammensetzung $[CuCl_2(H_2O)_2]C_{12}H_{24}O_6 \cdot 2H_2O$	197
Anlage 8.4:	Verfeinerungsdaten für die Zusammensetzung $K(C_8H_{16}O_4)_2CuCl_3 \cdot H_2O$ bei 173K	198
	Verwendete Chemikalien.....	199

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Elementarzelle von Cs_2CuCl_4	3
Abbildung 2.2:	Angaben zur Kristallisation bei einer Temperatur von 25°C und zu den kristallisierten Phasen [Vas76].....	4
Abbildung 2.3:	Die Anordnung der $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ Tetraeder in der bc-Ebene und die Kopplungskonstanten J und J' : a) für das 2D Gitter und b) für das quasi 2D Gitter. In grau ist die nächste Nachbarebene in Richtung der a-Achse eingezeichnet. J'' ist die Kopplungskonstante mit dieser Ebene.....	6
Abbildung 2.4:	Schematisches magnetisches Phasendiagramm von Cs_2CuCl_4 [Col03]	7
Abbildung 2.5:	Messung der spezifischen Wärme von Cs_2CuCl_4 : a) im Null-Feld, b) in der Nähe des kritischen Feldes in Abhängigkeit von der Feldstärke [Rad05]	8
Abbildung 2.6:	Die Anordnung der $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ Tetraeder in der bc-Ebene und die Kopplungskonstanten J und J'	9
Abbildung 2.7:	Messungen der spezifischen Wärme von $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_4$ mit $x \leq 0.097$: a) im Null-Feld in Abhängigkeit von der Temperatur und der Cl Dotierung und b) für einen Wert der Cl Dotierung ($x = 0.03$) entlang der a-Achse in Abhängigkeit von Temperatur und Magnetfeld [Ono05]	10
Abbildung 2.8:	Beispiele für Makrocyclen mit verschiedenen Donoratomen: Sauerstoff (links), Amino-NH-Gruppen (Mitte) und Schwefel (rechts) [Chr74].....	11
Abbildung 2.9:	Komplexbildungskonstanten K (logarithmisch aufgetragen) für Reaktion in Methanol für die verschiedenen cyclischen Polyether (Abhängigkeit von der Ringgröße) in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Donoratoms (Na^+ , K^+ , Cs^+) [Chr74].....	12
Abbildung 2.10:	Drei Beispiele von Kronenether-Komplexen mit Li^+ : Sandwichkomplex mit zwei [12]krone-4 (links), Sandwichverbindung mit zwei [12]krone-4 (Mitte), Komplex Li^+ und [15]krone-5 (rechts) [Ste01]	13

Abbildung 2.11:	Struktur vom Komplex [(LiCl)([12]krone-4)]. Die Li-O Abstände betragen 2.128 Å und der Abstand Li-Cl ist 2.290 Å. Durch die Konformationsänderung wird ein kronenartiger Aufbau gebildet [Bel99].....	13
Abbildung 2.12:	Struktur vom Komplex [(CuCl ₂)([12]krone-4)]. Die Cu-O Abstände liegen zwischen 2.113 Å und 2.403 Å und die Abstände Cu-Cl betragen 2.214 Å und 2.228 Å. Durch die Konformationsänderung wird auch hier ein kronenartiger Aufbau gebildet [Rem75].....	14
Abbildung 2.13:	Fragment der Struktur vom Komplex [(CuCl ₂)([15]krone-5)] für ein molares Verhältnis 1 : 1 [Str91].....	14
Abbildung 2.14:	Einheitszelle von [[15]krone-5-CuCl(CH ₃ CN)]CuCl ₃ [Fen90].....	15
Abbildung 3.1:	Beiträge zur Änderung der freien Enthalpie ΔG_K (nach Vorlage von W. Kleber [Kle98, S.203]).....	18
Abbildung 3.2:	Konzentration eines gelösten Stoffes in der Nähe der Phasengrenze. c^S ist die Konzentration in der Kristallphase und σ ist die Dicke einer Diffusionsgrenzschicht [Wil88, S.192].....	19
Abbildung 3.3:	Löslichkeitsdiagramm nach Vorlage von Mersmann [Mer05, S.449].....	21
Abbildung 3.4:	Ausbreitung von Störungen beim Kristallwachstum aus einer Schmelze: a) bei einer konvexen Wachstumsfront, b) bei einer konkaven Wachstumsfront; I und II Positionen der Wachstumsfront; Initiierung von Störungen bei 1, Herauswachsen bei 2 und Ausbreitung bei 3 [Wil88, S.577].....	23
Abbildung 3.5:	a) Schematische Darstellung des Ofens für die Züchtung mit der Bridgman Methode und b) Temperaturprofil bei 600°C.....	24
Abbildung 3.6:	Vergleich der Aufspaltung der d Orbitale im a) oktaedrischen und b) tetraedrischen Ligandenfeld [Lut98, S.199].....	27
Abbildung 3.7:	Typische Verläufe: a) der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und b) des effektiven magnetischen Moments.....	28
Abbildung 4.1:	Schematische Darstellung der Wärmeströme in einem DTA-Gerät nach Vorlage von Hemminger et al. [Hem89, S.6].....	32

Abbildung 4.2:	Beispiel einer Messkurve für eine endotherme Reaktion [Hem89, S.144]	33
Abbildung 4.3:	Anlage „STA 409“	35
Abbildung 4.4:	Anlage „STA 409“– schematische Darstellung [Net].....	35
Abbildung 4.5:	Elemente des Probenträgers und ein Beispiel von zwei Quarzampullen nach dem Versuch	36
Abbildung 4.6:	Zweikreisdiffraktometer „D500“ von Siemens	38
Abbildung 4.7:	Bragg-Brentano Geometrie [Sie].....	39
Abbildung 4.8:	Entstehende Emissionsprodukte (nach Vorlage von „Physik in unserer Zeit“ [Phy85])	41
Abbildung 4.9:	Schematische Darstellung des Rasterelektronenmikroskops „DSM 940 A“ der Firma Zeiss [Zei].....	43
Abbildung 4.10:	Interferenzfiguren: a) senkrecht zur optischen Achse, b), c) und d) geneigt zur optischen Achse [Fue91]	46
Abbildung 4.11:	Schema des Vibrations-Magnetometers nach Vorlage Lueken [Lue99, S. 65]	48
Abbildung 4.12:	Verlauf der Magnetisierung von Varnish als Funktion der Temperatur für ein Magnetfeld von 1T	49
Abbildung 5.1:	Anlagerung von Teilchen an der Oberfläche eines Festkörpers (Festphase)	53
Abbildung 5.2:	Cs_2CuCl_4 (Züchtungstemperatur 50°C , Züchtungsdauer 3-4 Wochen, Verdunstungsrate 28.55mg/Stunde	54
Abbildung 5.3:	Cs_2CuCl_4 (Züchtungstemperatur 50°C , Züchtungsdauer 15 Monate)	55
Abbildung 5.4:	Cs_2CuCl_4 - Züchtungstemperatur 24°C : a) Züchtungsdauer 4 Wochen, Verdunstungsrate 24.35 mg/Stunde , b) Züchtungsdauer 9 Monate, Verdunstungsrate 9.74 mg/Stunde	55
Abbildung 5.5:	a) Spaltfläche der Cs_2CuCl_4 -Probe, b) Laueaufnahme und Bestimmung der (0, 0, 1) Fläche.....	55
Abbildung 5.6:	$\text{Cs}_3\text{Cu}_3\text{Cl}_8\text{OH}$ (Züchtungstemperatur 24°C).....	56
Abbildung 5.7:	Cs_2CuCl_4 (Züchtungstemperatur 8°C).....	56
Abbildung 5.8:	Cs_2CuCl_4 (Züchtungstemperatur 8°C): bei Zimmertemperatur nach dem Phasenübergang	56
Abbildung 5.9:	Cs_2CuCl_4 Kristall (Züchtungstemperatur 8°C), der unmittelbar nach der Züchtung auf 80 K abgekühlt wurde	56
Abbildung 5.10:	Neue Phase $\text{Cs}_3\text{Cu}_3\text{Cl}_8\text{OH}$ in dem Phasendiagramm $\text{CsCl-CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25°C [Sob81]	57

Abbildung 5.11:	Temperaturverlauf im Thermoschrank für 24 Stunden	58
Abbildung 5.12:	$\text{Cs}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Züchtungstemperatur 16°C).....	60
Abbildung 5.13:	Cs_2CuBr_4 - Züchtungstemperatur a) 50°C , b) 24°C und c) 8°C	60
Abbildung 5.14:	$\text{Cs}_2\text{CuCl}_{3,2}\text{Br}_{0,8}$ (Züchtungstemperatur 24°C , Züchtungsdauer 9 Monate).....	61
Abbildung 5.15:	$\text{Cs}_2\text{CuCl}_{2,4}\text{Br}_{1,6}$ – Züchtungstemperatur: a) 50°C und b) 24°C	61
Abbildung 5.16:	Einkristalle (Züchtungstemperatur 8°C): a) $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{3,2}\text{Br}_{0,8}$, b) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_{6,6}\text{Br}_{0,4} \cdot 2\text{H}_2\text{O}?$ und c) $\text{Cs}_3\text{Cu}_3\text{Cl}_{7,3}\text{Br}_{0,7}\text{OH}$	62
Abbildung 5.17:	Pulverdiffraktometrie für $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$ (Züchtungstemperatur 24°C). Die orthorhombische Phase (Pnma) wird durch die tetragonale Phase (I4/mmm) im Bereich von $1 \leq x \leq 2$ unterbrochen	68
Abbildung 5.18:	Pulverdiffraktometrie für $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$ (Züchtungs- temperatur 50°C). Im gesamten Konzentrationsbereich liegt die orthorhombische Phase vor.....	68
Abbildung 5.19:	Normierte Elementarzellvolumina in Abhängigkeit des Br Gehalts: a) Züchtungstemperatur 50°C , b) Züchtungstemperatur 24°C , Existenz eines tetragonalen Strukturtyps	69
Abbildung 5.20:	Strukturmodell der orthorhombischen Phase von $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$, Raumgruppe Pnma	70
Abbildung 5.21:	Rietveld-Verfeinerung für zwei repräsentative Zusammensetzungen: a) orthorhombischer Strukturtyp – Pnma, b) tetragonaler Strukturtyp – I4/mmm. Die gemessenen Daten und das kalkulierte Profil für die verfeinerte Struktur zeigen eine gute Übereinstimmung. Die Differenz zwischen den simulierten und den gemessenen Daten ist jeweils darunter zu sehen	71
Abbildung 5.22:	Strukturmodell der Einheitszelle von $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ (tetragonalen Phase, Raumgruppe I4/mmm)	73
Abbildung 5.23:	Vergleich dreier Raumgruppen – I4/mmm, I-4c2 und Bbcm, unter der Voraussetzung vergleichbarer Baueinheiten.....	74
Abbildung. 5.24:	a) Tieftemperatur-Pulverdiffraktogramme für $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{2,2}\text{Br}_{1,8}$ bei verschiedenen Temperaturen, b) Ausgewählter Winkelbereich von 31° bis 35°	76

Abbildung 5.25:	a) Pulverdiffraktometrie von drei Zusammen- setzungen der tetragonalen Phase bei 300 K, b) Pulverdiffraktometrie derselben Zusammensetzungen bei 20 K	77
Abbildung 5.26:	Pulverdiffraktometrieergebnisse von $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{2,2}\text{Br}_{1,8}$, gemessen am SLS des PSI Villigen bei 295 K und 4 K und Nahaufnahme des Bereichs von 37° bis 39.7°	78
Abbildung 5.27:	Relative Längenänderung der Gitterkonstanten mit ansteigender Br Konzentration, a) Überblick, b) detaillierte Ansicht der Längenänderungsanisotropie	80
Abbildung 5.28:	Strukturbild von $\text{Cs}_3\text{Cu}_3\text{Cl}_8\text{OH}$, RG $\text{P2}_1/\text{c}$ in Richtung b-Achse	81
Abbildung 5.29:	Oktaedrische Cu^{2+} Umgebung in $\text{Cs}_3\text{Cu}_3\text{Cl}_8\text{OH}$	82
Abbildung 5.30:	Pulverdiffraktogramme von $\text{Cs}_3\text{Cu}_3\text{Cl}_8\text{OH}$ und $\text{Cs}_3\text{Cu}_3\text{Cl}_{7,3}\text{Br}_{0,7}\text{OH}$ a) im Vergleich; beide Zusammen- setzungen gehören zur monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$, b) detaillierte Ansicht, die die charakteristische Verschiebung der Gitterkonstanten zeigt	83
Abbildung 5.31:	REM Aufnahme des Kristall mit der Zusammensetzung $\text{Cs}_3\text{Cu}_3\text{Cl}_7\text{Br}_1\text{OH}$	84
Abbildung 5.32:	Schematisches Phasendiagramm für das Mischsystem $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$	85
Abbildung 5.33:	Interferenzbild für den optisch einachsigen Kristall $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{2,4}\text{Br}_{1,6}$	86
Abbildung 5.34:	Interferenzbild für den optisch einachsigen Kristall Cs_2CuCl_4 (Züchtungstemperatur 8°C)	86
Abbildung 5.35:	DTA von einem neu gezüchteten tetragonalen Kristall mit der Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{2,5}\text{Br}_{1,5}$	87
Abbildung 5.36:	a) DTA von einem $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{2,5}\text{Br}_{1,5}$ Kristall, der bei 24°C gezüchtet und dann ein Jahr lang an der Umgebungsluft gelagert wurde, b) DTA von einem $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{2,2}\text{Br}_{1,8}$ Kristall, der bei 24°C gezüchtet und dann drei Jahre lang an der Umgebungsluft gelagert wurde	89
Abbildung 5.37:	DTA-Verlauf nach dem Mahlen des Kristalls $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{2,2}\text{Br}_{1,8}$ bei tiefen Temperaturen. Dieser Kristall wurde bei 24°C gezüchtet und dann drei Jahre lang an der Umgebungsluft gelagert	90
Abbildung 5.38:	Verlauf der Abkühlkurven für das $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$ Mischsystem	92
Abbildung 5.39:	Verlauf der Aufheizkurven für das $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$ Mischsystem	93

Abbildung 5.40:	Verlauf für $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{3,2}\text{Br}_{0,8}$: Aufheizkurve in schwarz (obere Kurve) und Abkühlkurve in grau (untere Kurve).....	94
Abbildung 5.41:	Entwurf eines schematischen Phasendiagramms für das $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$ Mischsystem als quasibinäres System. Die vertikalen Fehlerbalken geben die Unsicherheiten bei der Ermittlung der Solidus- und Liquidustemperatur wieder. In diesem Fall liegt der relative Fehler bei der Ermittlung der Solidus- und Liquidustemperatur zwischen 6 % und 8 %.....	95
Abbildung 5.42:	Röntgenpulverdiffraktometrie-Aufnahmen ausgewählter Zusammensetzungen des Mischsystems aus der durchgeführten DTA-Untersuchung	97
Abbildung 5.43:	Röntgenpulverdiffraktometrie-Vergleich für Kristalle: gezüchtet aus wässriger Lösung und aus der Schmelze	98
Abbildung 5.44:	Unsicherheit der Besetzung der Atompositionen der Zusammensetzungen: $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{3,2}\text{Br}_{0,8}$, $\text{Cs}_2\text{CuCl}_3\text{Br}_1$, $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ und $\text{Cs}_2\text{CuCl}_1\text{Br}_3$	100
Abbildung 5.45:	Die vorbereiteten Pulverproben von links nach rechts: Vergleichsprobe, Cs_2CuCl_4 , $\text{Cs}_2\text{CuCl}_3\text{Br}_1$, $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$, $\text{Cs}_2\text{CuCl}_1\text{Br}_3$ und Cs_2CuBr_4	102
Abbildung 5.46:	a) Cs_2CuCl_4 Probe in einer Quarzampulle, b) Querschnitt der Cs_2CuCl_4 -Probe, c) Cs_2CuBr_4 Probe in einer Quarzampulle, d) Querschnitt der Cs_2CuBr_4 -Probe	102
Abbildung 5.47:	a) Spaltfläche der Cs_2CuBr_4 -Probe, b) Laueaufnahme und Bestimmung der (0, 0, 1) Fläche.....	103
Abbildung 5.48:	Homogener Bereich der Proben a) $\text{Cs}_2\text{CuCl}_3\text{Br}_1$ und b) $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$	103
Abbildung 5.49:	Homogener Bereich der $\text{Cs}_{1,7}\text{Rb}_{0,3}\text{CuBr}_4$ Probe, gezüchtet mit der Bridgmanmethode	103
Abbildung 5.50:	REM-Aufnahmen nach der Schmelzzüchtung: a) Übersichtsaufnahme, die einen Hohlraum mit mehreren Kristallen zeigt und b) Nahaufnahme von einem Cs_2CuBr_4 Kristall, der einen morphologischen Aufbau der Flächen und Kanten zeigt.....	104
Abbildung 5.51:	Vergleich der Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie von $\text{Cs}_2\text{CuCl}_3\text{Br}_1$ – Proben aus der Bridgmanzüchtung mit denen aus der Lösungszüchtung ...	105

- Abbildung 5.52:** Verlauf der Aufheizkurven für ausgewählte Zusammensetzungen des $\text{Cs}_{2-x}\text{Rb}_x\text{CuBr}_4$ Mischsystem. Alle Messungen sind mit der gleichen Heizrate 10 K/min aufgenommen worden 107
- Abbildung 5.53:** Röntgenpulverdiffraktometrie: Vergleich von Cs_2CuBr_4 und $\text{Cs}_{1.7}\text{Rb}_{0.3}\text{CuBr}_4$, a) Übersichtsaufnahme beider Zusammensetzungen (Pnma) b) Verschiebung der Reflexlagen von $\text{Cs}_{1.7}\text{Rb}_{0.3}\text{CuBr}_4$ im Vergleich zu Cs_2CuBr_4 109
- Abbildung 5.54:** Tieftemperaturuntersuchung von $\text{Cs}_{1.7}\text{Rb}_{0.3}\text{CuBr}_4$ 110
- Abbildung 6.1:** Tieftemperatur-Pulverdiffraktogramme für ausgewählte Zusammensetzungen bei verschiedenen Temperaturen: a) Cs_2CuCl_4 , b) $\text{Cs}_2\text{CuCl}_3\text{Br}_1$, c) $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ und d) Cs_2CuBr_4 114
- Abbildung 6.2:** Die normierte relative Längenänderung der Gitterkonstanten mit der Temperatur für: a) Cs_2CuCl_4 , b) $\text{Cs}_2\text{CuCl}_3\text{Br}_1$, c) $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ und d) Cs_2CuBr_4 115
- Abbildung 6.3:** Thermische Ausdehnung der Gitterkonstanten für folgende Zusammensetzungen: a) Cs_2CuCl_4 , b) $\text{Cs}_2\text{CuCl}_3\text{Br}_1$, c) $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ und d) Cs_2CuBr_4 116
- Abbildung 6.4:** Thermischen Ausdehnung der Gitterkonstanten der Cs_2CuCl_4 Zusammensetzung [Ty192] 117
- Abbildung 6.5:** $[\text{CuX}_4]^{2-}$ Tetraeder für vier Zusammensetzungen (aus den Daten der Röntgenpulverdiffraktometrie bei 20 K) mit eingezeichneten Abständen von Cu^{2+} -Liganden in Å .. 119
- Abbildung 7.1:** Verlauf der Suszeptibilität $\chi_{\text{mol}}(T)$ für verschiedene Br Konzentrationen b als Funktion der Temperatur für 1 T. Mit 1 und 2 sind zwei verschiedene Proben gekennzeichnet, die aber die gleiche Zusammensetzung haben 124
- Abbildung 7.2:** Links: Die schematische Darstellung der magnetischen Struktur in Richtung c-Achse für die tetragonale Phase. Rechts: Die auf den Strukturtyp I4/mmm übertragene schematische magnetische Struktur. Der Abstand der Cu-Ebenen, die zueinander versetzt sind, beträgt 8.33 Å... 125
- Abbildung 7.3:** Verlauf der Suszeptibilität $\chi_{\text{mol}}(T)$ als Funktion der Temperatur für 0.01 T, 0.05 T und 0.1 T Magnetfeld 126
- Abbildung 7.4:** Verlauf der Suszeptibilität $\chi_{\text{mol}}(T)$ als Funktion der Temperatur für 0.01 T, 0.05 T, 0.1 T. Die c-Achse ist senkrecht zum Magnetfeld. Die graue Kurve zeigt eine Messung, in der die Probe zuvor in einem Magnetfeld von 0.05 T abgekühlt wurde..... 127

Abbildung 7.5:	Effektives magnetisches Moment in Abhängigkeit von der Temperatur für die tetragonale Phase- Cs_2CuCl_4 (c-Achse steht senkrecht zum Magnetfeld)	128
Abbildung 7.6:	Magnetisierung bei $T = 2$ K für tetragonale Phase Cs_2CuCl_4	129
Abbildung 7.7:	Magnetisierung bei $T = 2$ K für die tetragonale Phase $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2.6\text{Br}_{1.4}$	130
Abbildung 7.8:	Verlauf der Suszeptibilität $\chi_{\text{mol}}(T)$ als Funktion der Temperatur für 0.01 T, 0.05 T, 0.1 T und 1 T	131
Abbildung 8.1:	Die Bestimmung der „Lochgröße“ eines Kronenethers nach Vorlage von Lutz und Gade [Lut98, S.376]	134
Abbildung 8.2:	a) Polyether-Kation-Kombination [18]krone-6 mit Cs^+ und [12]krone-4 mit Li^+ und schematische Darstellung der Polyether-Kation-Kombinationen 2 : 1 und 1 : 1, b) Pnma-Struktur von Cs_2CuCl_4 in Richtung b-Achse, wobei die mit schwarz gekennzeichneten Cs-Ione durch Polyether-Ion-Kombinationen ersetzt werden sollen	135
Abbildung 8.3:	Einkristalle auf Milimeterpapier aus wässriger Lösung: c) $\text{Cs}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und b) $\text{Cs}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$	138
Abbildung 8.4:	Züchtung bei 50°C von $\text{Cs}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	138
Abbildung 8.5:	Zwei gezüchtete Kristalle aus derselben wässrigen Lösung (3 : 1 : 1 $\text{CsBr} - \text{CuBr}_2 - [18]\text{krone-6}$): a) Kristall mit noch ungeklärter Struktur, b) $\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{Cs}_2\text{O}_{18}, 2(\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{Br}_4\text{Cs}_2\text{CuO}_{12}), \text{Br}_6\text{Cu}_2$	139
Abbildung 8.6:	Röntgenpulverdiffraktometrie von $\text{Cs}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cs}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$	139
Abbildung 8.7:	Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme der beiden aus derselben wässrigen Lösung (3 : 1 : 1, $\text{CsBr} - \text{CuBr}_2 - [18]\text{krone-6}$) gezüchteten Kristalle. Obere Abbildung: $\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{Cs}_2\text{O}_{18}, 2(\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{Br}_4\text{Cs}_2\text{CuO}_{12}), \text{Br}_6\text{Cu}_2$; untere Abbildung: Kristall mit noch ungeklärter Struktur	142
Abbildung 8.8:	Kristall mit ungeklärte Struktur: a) Magnetisierung bei $T = 2$ K, b) Suszeptibilität $\chi_{\text{g}}(T)$ als Funktion der Temperatur für zwei verschiedene Magnetfelder	143
Abbildung 8.9:	$\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{Cs}_2\text{O}_{18}, 2(\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{Br}_4\text{Cs}_2\text{CuO}_{12}), \text{Br}_6\text{Cu}_2$: a) Magnetisierung bei $T = 2$ K, b) Suszeptibilität $\chi_{\text{mol}}(T)$ als Funktion der Temperatur für drei verschiedene Magnetfelder	144

Abbildung 8.10:	Röntgenpulverdiffraktometrie Ergebnisse für: Obere Abbildung: $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und untere Abbildung: $[\text{CuBr}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	145
Abbildung 8.11:	Einkristalle a) $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und b) $[\text{CuBr}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	145
Abbildung 8.12:	Einkristalle: a) $(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5)\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$?, b) $(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5)\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	146
Abbildung 8.13:	Einkristall $(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4)\text{CuCl}_2$	146
Abbildung 8.14:	Einkristall $\text{K}(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4)_2\text{CuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	146
Abbildung 8.15:	Struktur: a) $[\text{CuBr}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Abstand der Cu-Einheiten von $7.4418(5)\text{Å}$ in Richtung a-Achse und $10.1510(2)\text{Å}$ in Richtung c-Achse, b) $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Abstand der Cu-Einheiten von $7.3884(8)\text{Å}$ in Richtung a-Achse und $10.336(1)\text{Å}$ in Richtung der Diagonalen der ac-Ebene	148
Abbildung 8.16:	Rietveld-Verfeinerung für $(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5)\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die graue Linie zeigt das berechnete Profil für die verfeinerte Struktur. Die Kreuze geben die gemessenen Daten des Diffraktogramms wieder. Die Differenz zwischen simulierten und gemessenen Daten ist darunter zu sehen.....	150
Abbildung 8.17:	Struktur von $(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5)\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Abständen der Cu – Einheiten von $8.019(4)\text{Å}$ und $8.213(3)\text{Å}$	151
Abbildung 8.18:	$(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5)\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Suszeptibilität $\chi_{\text{mol}}(T)$ als Funktion der Temperatur für 1T Magnetfeld (Vier- ecke) und inverse Suszeptibilität $\chi^{-1}_{\text{mol}}(T)$ als Funktion der Temperatur (Kreise). Die Messfehler sind durch die Größe der Punkte angegeben.....	152
Abbildung 8.19:	$(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5)\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: a) Effektives magnetisches Moment in Abhängigkeit von der Temperatur, b) Magnetisierung bei $T = 2\text{K}$ und Anpassung durch die Brillouin-Funktion.....	154
Abbildung 8.20:	Rietveld-Verfeinerung für $(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4)\text{CuCl}_2$. Die graue Linie zeigt das berechnete Profil für die verfeinerte Struktur. Die Kreuze geben die gemessenen Daten des Diffraktogramms wider. Die Differenz zwischen den simulierten und den gemessenen Daten ist darunter eingetragen.....	155
Abbildung 8.21:	Asymmetrische Einheit von $(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4)\text{CuCl}_2$	156
Abbildung 8.22:	Struktur von $(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4)\text{CuCl}_2$, Kettenrichtung entlang der a-Achse	157

Abbildung 8.23:	Struktur von $(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4)\text{CuCl}_2$, Ansicht der Ketten-Richtung entlang der c-Achse	157
Abbildung 8.24:	$(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4)\text{CuCl}_2$: Suszeptibilität $\chi_{\text{mol}}(T)$ als Funktion der Temperatur für 1 T Magnetfeld (Vierecke) und inversen Suszeptibilität $\chi^{-1}_{\text{mol}}(T)$ als Funktion der Temperatur (Kreise). Die Messfehler entsprechen der Größe der Punkte.....	158
Abbildung 8.25:	$(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4)\text{CuCl}_2$: Effektives magnetisches Moment in Abhängigkeit von der Temperatur.....	160
Abbildung 8.26:	Magnetisierung in Abhängigkeit der Feldstärke bei 2 K....	161
Abbildung 8.27:	a) Verlauf der Suszeptibilität von $(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4)\text{CuCl}_2$ und Anpassung der Suszeptibilitätsgleichung mit einem Modell einer magnetischen Kette ($S_1 = S_2 = \frac{1}{2}$) b) detaillierte Ansicht.....	163
Abbildung 8.28:	a) Verlauf der Suszeptibilität von $(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4)\text{CuCl}_2$ und Anpassung der Suszeptibilitätsgleichung mit einem quasi 1D Kettenmodell ($S_1 = S_2 = \frac{1}{2}$)	165
Abbildung 8.29:	$\text{K}(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4)_2\text{CuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - asymmetrische Einheit	166
Abbildung 8.30:	Struktur von $\text{K}(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4)_2\text{CuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit wechselnden Abständen der Cu-Einheiten entlang der b-Achse: 5.9989(7) Å und 6.7531(7) Å.....	166
Abbildung 8.31:	Schematische Darstellung der dinuklearen Cu-Einheit mit Wasserstoffbrückenbindung.....	167
Abbildung 8.32:	Struktur von $\text{K}(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4)_2\text{CuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit Abständen der Cu-Einheiten von 10.6431(7) Å entlang der a-Achse	168
Abbildung 8.33:	$\text{K}(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4)_2\text{CuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Suszeptibilität $\chi_{\text{mol}}(T)$ als Funktion der Temperatur für 1 T Magnetfeld (Vierecke) und die inversen Suszeptibilität $\chi^{-1}_{\text{mol}}(T)$ (Kreise)	169
Abbildung 8.34:	$\text{K}(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4)_2\text{CuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - Effektives magnetisches Moment in Abhängigkeit von der Temperatur	171
Abbildung 8.35:	$\text{K}(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4)_2\text{CuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - Die Magnetisierung bei $T=2\text{K}$ und Anpassung der Brillouin-Funktion.....	172
Abbildung 8.36:	a) Verlauf der Suszeptibilität von $\text{K}(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4)_2\text{CuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und Anpassung der Suszeptibilitätsgleichung mit einer dinuklearen Einheit ($S_1 = S_2 = \frac{1}{2}$), b) detaillierte Ansicht	174

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Strukturdaten einiger Phasen der Systeme CsCl-CuCl ₂ -H ₂ O bzw. CsBr-CuBr ₂ -H ₂ O.....	4
Tabelle 5.1:	Ergebnisse der EDX-Untersuchung der orthorhombischen Phase (Kristallzüchtung bei 50°C).....	65
Tabelle 5.2:	EDX – Untersuchung der tetragonalen Phase (Kristallzüchtung bei 24°C).....	66
Tabelle 5.3:	Abstände zwischen Cu ²⁺ Ionen und Spitzen des Oktaeders.....	82
Tabelle 5.4:	Einwaagezusammensetzungen, EDX – Analyse der Zusammensetzungen nach der DTA-Untersuchung und die Solidus- und Liquidustemperaturen.....	96
Tabelle 5.5:	Ergebnisse der Verfeinerung der Gitterkonstanten und Atompositionen von Cl und Br. Der relative Fehler bezieht sich auf die Abweichung von einer vollständigen selektiven Besetzung (Br ₂ →1.0).....	99
Tabelle 5.6:	Vergleich der EDX-Ergebnisse der ausgewählten Proben aus der Bridgmanzüchtung und aus der Lösungzüchtung.....	105
Tabelle 5.7:	EDX-Analyse der kristallisierten Phase für die Verbindung Cs _{1.7} Rb _{0.3} CuBr ₄	108
Tabelle 5.8:	Vergleich der Gitterkonstantenwerte von Cs ₂ CuBr ₄ und Cs _{1.7} Rb _{0.3} CuBr ₄	108
Tabelle 6.1:	Analytische Funktionen der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der untersuchten Zusammensetzungen.....	117
Tabelle 6.2:	Koeffizienten der thermischen Ausdehnung bei 275 K.....	118
Tabelle 6.3:	Veränderung der Abstände und Winkel von Cu ²⁺ zu Cu ²⁺	120
Tabelle 8.1:	Das Verhältnis Cs zu Br und Cs zu Cl in den untersuchten Kristallen (durchgeführt mittels EDX-Analyse).....	138
Tabelle 8.2:	Zusammensetzung der beiden Kristalle der Abbildung 8.5 aus derselben wässrigen Lösung (3 : 1 : 1, CsBr - CuBr ₂ - [18]krone-6).....	141
Tabelle 8.3:	Abstände und Winkel der dinuklearen Cu-Einheit.....	168

Abkürzungsverzeichnis

Bzw.	beziehungsweise
DFT.....	Dichtefunktionaltheorie
DTA.....	Differenzthermoanalyse
EDX.....	Energy Dispersive X-Ray Analysis
GOF.....	The goodness of fit
Kap.	Kapitel
OZ.....	Ordnungszahl
PE.....	Primärelektron
PPMS.....	Physical Property Measurement System der Firma Quantum Design
PSI Villigen.....	Paul Scherrer Institut, Villigen (Schweiz)
REM.....	Rasterelektronenmikroskop
RE.....	Rückstreuelektron
RG.....	Raumgruppe
S.	Seite
SE.....	Sekundärelektron
SLS.....	Synchrotron Light Source
u.a.	unter anderem
VSM.....	Vibrating Sample Magnetometer

1 Einleitung

Viele Erkenntnisse der Forschung der letzten Jahrzehnte führten zu unzähligen Innovationen der modernen Technik, die unser Leben nachhaltig verändert haben. In diesem Zusammenhang gehören Quantenphänomene zu den faszinierendsten Ereignissen der Forschung, da diese zu einem besseren Verständnis der Ordnungsmechanismen in Materialien mit korrelierten Elektronen führen. Dieses Wissen ist wichtig, um daraus beispielsweise Schlussfolgerungen für die Entwicklung von leistungsfähigeren Supraleitern ziehen zu können.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von Materialien, die quantenkritische Phänomene zeigen. Durch die Synthese, Züchtung und Charakterisierung von Materialien werden Erkenntnisse über die Systematik der Veränderung der physikalischen Eigenschaften ermittelt.

Ausgehend von den bereits bekannten und gut untersuchten Randsystemen Cs_2CuCl_4 und Cs_2CuBr_4 , die triangulare Antiferromagnete sind, geht es in dieser Arbeit insbesondere um das Mischsystem $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$. Dieses bildet ein isostrukturelles System durch kontrollierte Substitution von Cl und Br, welches, wie auch die Randsysteme, die gleichen triangularen antiferromagnetischen Gitter aufweist. Dabei stellt dieses Mischsystem ein abstimmbares Modell zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Frustration und quantenkritischem Verhalten dar. Da bei diesem Mischsystem der orthorhombische Strukturtyp unter bestimmten Züchtungsbedingungen beibehalten wird und eine partielle selektive Besetzung der Halogenpositionen möglich ist, kann man den spezifischen Einfluss der selektiven Besetzung auf die magnetischen Eigenschaften untersuchen.

Bis zum Beginn der Arbeit gab es nur wenige Informationen zur Züchtung und zur Struktur der Kristalle dieses Mischsystems [Ono05]. Von daher fokussiert sich diese Arbeit auf die Züchtung mit unterschiedlichen Parametern und die Charakterisierung der Kristalle des Rand- und Mischsystems. Durch eine Veränderung der Züchtungsparameter wird der Einfluss der Züchtungsbedingungen auf die Struktur und auf die damit einhergehenden physikalischen Eigenschaften der Materialien deutlich.

Einen allgemeinen Überblick über den Stand der Forschung findet sich in Kapitel 2. Die für das Verständnis und für die Beschreibung der in der Arbeit vorgestellten Ergebnisse hilfreichen physikalischen Grundlagen und Charakterisierung-Methoden werden in Kapitel 3 und 4 dargestellt. Das Kapitel 5 zeigt die Ergebnisse der Züchtung und der Untersuchung der Randsysteme und des Mischsystems. Dabei wird das Phasendiagramm (Züchtung aus wässriger Lösung) des Cs_2CuCl_4 Systems um eine neue Phase $\text{Cs}_3\text{Cu}_3\text{Cl}_8\text{OH}$ ergänzt, welche