

**Untersuchungen zum Einfluss von Kationensubstitutionen
auf strukturelle und magnetische Eigenschaften von
Hexaferrit-Einkristallen des M-Strukturtyps**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Tim Fricke
geb. am 28.08.1993 in Quedlinburg

Gutachter:

Prof. Dr. Stefan Ebbinghaus, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Prof. Dr. Christian Näther, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Datum der Verteidigung: 07.02.2023

„The important thing in science is not so much to obtain new facts as to discover new ways of thinking about them” (William Henry Bragg)

Gewidmet meinen beiden lieben Großeltern Ursula und Achim, die zwar den Beginn, leider aber nicht mehr das Ende dieser Arbeit miterleben durften.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Theorie	5
2.1 Strukturen der Hexaferrite	5
2.2 Magnetismus von Hexaferriten des M-Strukturtyps.....	10
2.2.1 M-Hexaferrite als stark anisotrope Ferrimagnete	10
2.2.2 Beeinflussung magnetischer Eigenschaften	21
2.3 Untersuchung magnetischer Eigenschaften durch Messungen in statischen und alternierenden Magnetfeldern.....	26
3. Experimenteller Teil.....	35
3.1 Synthesen	35
3.1.1 Synthese polykristalliner Referenzproben	35
3.1.2 Einkristallsynthesen	35
3.2 Charakterisierungsmethoden	44
3.2.1 Röntgenpulverdiffraktion	44
3.2.2 Röntgeneinkristalldiffraktion	45
3.2.3 Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)	45
3.2.4 Dilatometrie.....	46
3.2.5 Thermogravimetrie zur Bestimmung der Néel-Temperatur	46
3.2.6 Thermogravimetrie zur Bestimmung des Oxidgehaltes.....	47
3.2.7 Magnetisierungsmessungen mit Gleichfeld (DC) und Wechselfeld (AC) ..	47
3.2.8 Wärmekapazitätsmessungen	48
4. Ergebnisse und Diskussion	49
4.1 Barium-Strontium-Hexaferrite.....	49
4.2 Scandiumsubstituierte Hexaferrite.....	62
4.2.1 Polykristalline Proben von $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$	62
4.2.2 Scandiumsubstituierte Bariumhexaferriteinkristalle	72
4.2.3 Polykristalline Proben von $\text{SrFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$	87
4.2.4 Scandiumsubstituierte Strontiumhexaferriteinkristalle	94

4.3 Titansubstituierte Hexaferrite.....	99
4.3.1 Titansubstituierte Bariumhexaferriteinkristalle.....	99
4.3.2 Titansubstituierte Strontiumhexaferriteinkristalle.....	114
5. Zusammenfassung.....	127
Abkürzungsverzeichnis.....	131
Literaturverzeichnis.....	133
Anhang.....	141
Anhang I: Ergebnisse der Verfeinerungen von Röntgenpulverbeugungsdaten...	141
Anhang II: Ergebnisse der Verfeinerungen von Röntgeneinkristallbeugungsdaten	149
Anhang III: Zusätzliche Magnetisierungsmessungen.....	152
Danksagung.....	157
Lebenslauf.....	159
Publikationsliste.....	160
Erklärung an Eides statt.....	161

1. Einleitung

Die Gruppe der Hexaferrite umfasst eine Vielzahl von Verbindungen, denen gemein ist, dass es sich um Mischoxide des Eisens handelt. Alle bisher unter dieser Bezeichnung bekannten Verbindungen kristallisieren im hexagonalen oder trigonalen bzw. dem rhomboedrischen Kristallsystem¹. An Hand ihrer strukturellen Eigenschaften lassen sie sich von der zweiten großen Gruppe an Ferriten, den sogenannten Ferrit-Spinellen, unterscheiden. Diese liegen im Unterschied dazu in der kubischen Spinell-Struktur vor². Neben dieser strukturellen Unterscheidung ist auch die Klassifizierung hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften gebräuchlich. Hexaferrite (insbesondere vom M-Typ) gelten als hartmagnetisch, Ferritspinelle als weichmagnetisch^{3,4}. Wenngleich letztere in dieser Arbeit nicht explizit behandelt werden, so werden sie im nächsten Kapitel dennoch aufgegriffen. Das liegt nicht nur an den zahlreichen Gemeinsamkeiten mit den Hexaferriten, sondern vor allem an ihrer nicht isoliert betrachtbaren Erforschung und den damit einhergehenden Fortschritten auf den Gebieten der Festkörperphysik und –chemie seit Mitte des letzten Jahrhunderts. So wurde beispielsweise das Konzept des Ferrimagnetismus zunächst vorrangig an Hand der Ferritspinelle entwickelt und im Folgenden konnte dieses auch zur Erklärung des Magnetismus der Hexaferrite herangezogen werden^{2,3,5-7}. Auch ist die Spinellstruktur ein Teilelement beinahe aller Hexaferrite und eine der prominentesten Kristallstrukturen, die sich in entsprechenden Lehrbüchern stets finden lässt^{8,9}.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Hexaferriten vom M-Typ, also einer von mehreren verschiedenen Strukturen, die bei hexagonalen Ferriten zu finden sind. Ihre allgemeine Summenformel lautet $AB_{12}O_{19}$, wobei A ein zumeist zweiwertiges Metallkation geeigneter Größe ist, wie Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} aber auch La^{3+} . B ist meistens Eisen in der Oxidationsstufe +III. Dabei ist eine teilweise oder sogar vollständige Substitution durch geeignete Elemente sowohl in natürlich vorkommenden Mineralen als auch in künstlich hergestellten Verbindungen möglich und sogar eher die Regel^{1,2,10}. Diese Verbindungen sind Gegenstand intensiver Grundlagenforschung bis auf den heutigen Tag und finden seit Jahrzehnten vielfach Anwendung als permanentmagnetische Funktionsmaterialien. Ihre wirtschaftliche und technologische Bedeutung kann kaum hoch genug bewertet werden: 90 % aller als

Permanentmagnete verwendeten Materialien sind Typ M-Hexaferrite. Auf jeden Erdenbürger entfallen 50 g produziertes Bariumhexaferrit pro Jahr. Ein modernes Auto beispielsweise enthält bis zu 100 auf diesem Material basierende Elektromotoren oder Sensoren ^{1,7}. Neben Bariumhexaferrit, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, existiert noch eine nicht zu überblickende Anzahl an weiteren Verbindungen gleicher Struktur. Die Untersuchung des Einflusses der A-Kationen spielt insgesamt betrachtet nur eine untergeordnete Rolle. Technologisch und wirtschaftlich interessanter sind Hexaferrite, deren Eigenschaften über Substituierung des Eisens mit Blick auf gewünschte Anwendungen maßgeschneidert werden können. Besondere Bedeutung erlangte dabei das cobalt-titan-substituierte Bariumhexaferrit $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, welches mit $x \approx 0.7$ das am häufigsten verwendete Magnetspeichermaterial überhaupt wurde ^{1,2}. Der Einfluss dieser und vieler weiterer Substitutionen auf verschiedenste physikalische Eigenschaften ist in einer schwer zu überblickenden Anzahl an Veröffentlichungen beschrieben worden. Insbesondere beim Blick auf die magnetischen Eigenschaften muss dabei unbedingt beachtet werden, dass Untersuchungen an Pulvern oder gesinterten Proben zu ganz anderen Ergebnissen führen können als die Charakterisierung einkristalliner Proben. Wo immer möglich befasst sich diese Arbeit mit Einkristallen der entsprechenden Verbindungen, was es ermöglichte, partikelgrößenbedingte Effekte zu vermeiden und gleichzeitig auch richtungsabhängige Phänomene zu untersuchen. Neben der Charakterisierung des Einflusses des zweiwertigen Metallions am Beispiel der lückenlosen Mischreihe $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ wurden die Substitutionen mit den frühen Übergangsmetallen Scandium und Titan untersucht. Der Fokus lag neben strukturellen Charakterisierungen insbesondere auf der Betrachtung der magnetischen Eigenschaften und deren Veränderungen in Folge der Kationensubstitutionen. Hierbei wurden nur geringfügige, wenngleich bestimmbare, systematische Veränderungen im Rahmen der Substitution des zweiwertigen Kations entdeckt. Der Einfluss der Substitution durch Scandium und Titan war hingegen deutlich ausgeprägter, insbesondere mit Blick auf den Magnetismus der Verbindungen. In teils weit zurückliegenden Arbeiten war es anderen Forschern gelungen, mit Hilfe ausreichend großer Substitutionsmengen an Scandium das magnetische Gitter soweit zu beeinflussen, dass ein Übergang vom Ferrimagnetismus zu nicht-kollinearen Spin-Anordnungen beobachtet werden konnte. Bisher basierte die Charakterisierung dieses Zustandes im Wesentlichen auf Neutronendiffraktion und

war somit apparativ sehr aufwendig^{11,12}. Die Messung des magnetischen Moments bei alternierendem Feld, sogenannte AC-Suszeptibilitätsmessungen, erlauben die Untersuchung solcher Phänomene mit deutlich geringerem experimentellem Aufwand. Die Charakterisierung magnetischer Phänomene verschiedenster Art (Verwey-Übergang, Spin-Gläser, Diamagnetismus in Supraleitern, etc.) mittels AC-Messungen ist eine durchaus etablierte Methode^{13,14}. Richtungsabhängige Messungen an Einkristallen hingegen, bei denen die Einflüsse verschiedener Faktoren auf die Verkipfung der Magnetisierung gegen das magnetische Feld untersucht werden, sind weitestgehend Neuland. Anders als bei der Neutronenbeugung gelingt auf diesem Wege keine Charakterisierung von periodisch in Feldrichtung auftretenden Phänomenen¹¹, dafür können in wenigen Stunden Messzeit gleich mehrere Effekte untersucht werden. So gelang beispielsweise unter Zuhilfenahme von DC-Messungen und der Auswertung frequenzabhängiger Signalverschiebungen eine Unterscheidung zwischen magnetischer Frustration und conicaler Anisotropie. Insbesondere für die Strontiumhexaferrite werden derartige magnetische Eigenschaften in dieser Arbeit erstmals auf Basis einer Vielzahl von Magnetisierungsmessungen beschrieben.

2. Theorie

2.1 Strukturen der Hexaferrite

Als Adelskold 1938 vermutlich als erster Strukturuntersuchungen an einer Substanz des M-Strukturtyps durchführte, waren die Hexaferrite noch durchweg unbekannt. Das von ihm untersuchte Mineral Magnetoplumbit ist insgesamt eher selten, wurde aber dennoch auf vier der fünf bewohnten Kontinente in verschiedensten chemischen Zusammensetzungen gefunden. Wenngleich die exakte Struktur vorerst nicht gelöst werden konnte, gelang es aber aufzuzeigen, dass die Verbindung im hexagonalen Kristallsystem vorliegt. Im Laufe der 1950er Jahre wurde erkannt, dass die Struktur des zu dieser Zeit intensiv untersuchten Bariumhexaferrites, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, isomorph zu der des Magnetoplumbits ist ¹. Die technologisch motivierte Forschung um diese Gruppe an Mischoxiden führte zur Entdeckung mindestens dreier weiterer Strukturtypen, damals mit „W“, „Y“, und „Z“ bezeichnet ². Der Spinell-Typ „S“ war bereits bekannt und da dieser in allen neu gefundenen Strukturen als Baueinheit auftauchte, wurde schnell erkannt, dass die auf den ersten Blick unübersichtlichen Kristallstrukturen als Aufeinanderfolge von drei grundlegenden Baueinheiten, sogenannten Blöcken, aufgefasst werden konnten. Der S-Block besitzt also Spinellstruktur und die kubische $\langle 111 \rangle$ -Achse fällt im Hexaferrit mit der hexagonalen c-Achse zusammen. Zwischen S-Blöcken können R- oder T- Blöcke liegen, welche neben Eisen- und Oxid-Ionen das A-Kation, also zum Beispiel Barium, enthalten. Auf der linken Seite in Abb. 1 sind die drei Blöcke abgebildet, wobei für jeden Block auch je eine der verschiedenen mit Eisenionen besetzten Polyederlücken gezeigt ist. Im Spinell-Block sind pro Block zwei Tetraeder- und vier Oktaederlücken (orange bzw. blau hervorgehoben) besetzt. Der S-Block ist entlang der Stapelrichtung etwas erweitert gezeichnet, um die ABC-Schichtungsfolge der kubisch dichtesten Kugelpackung an Oxidionen zu verdeutlichen. Im „zusammengefügten Zustand“ wird er an den eingezeichneten horizontalen Linien, die jeweils durch drei oktaedrisch koordinierte Eisenionen verlaufen, abgeschnitten. Somit zählen diese Ionen je zur Hälfte zum S-Block. Unter der Annahme, dass alle Eisenionen hier in der Oxidationsstufe +III vorliegen, kann insgesamt die Summenformel $\text{Fe}_6\text{O}_8^{2+}$ angegeben werden. Für den R-Block ist zu erkennen, dass mit der Stapelfolge ABAB eine hexagonal dichteste Kugelpackung an Oxidionen vorliegt, wobei in der mittleren Schicht ein Oxidion durch ein Bariumion ersetzt ist. Da Barium ein

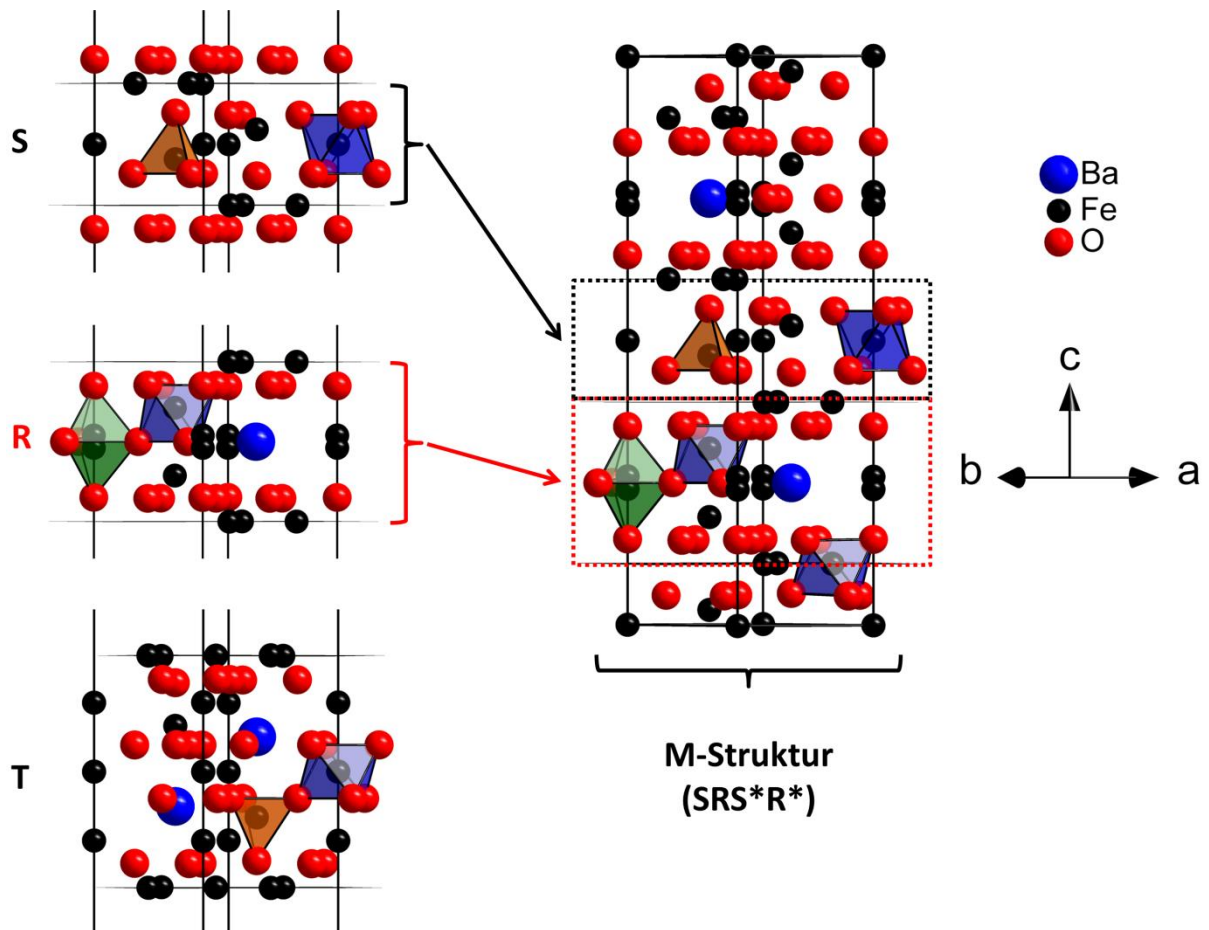


Abb. 1 Strukturen der S-, R- und T-Blöcke (links) und der aus S, R sowie S* und R* zusammengesetzten Elementarzelle von $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Ausgewählte Oktaederlücken sind blau, Tetraederlücken orange und trigonal bipyramidale Lücken grün gekennzeichnet.

packungsbildendes und gleichzeitig positiv geladenes Ion ist, kommt es zur Beeinflussung der Besetzung der Kationenlagen in den Lücken des R-Blocks. Zu Ungunsten eigentlich zwei besetzter Tetraederlücken wird ein Kation durch Abstoßung vom Bariumion in eine somit zusätzlich entstehende Oktaederlücke (blau markiert) geschoben, während die zweite Tetraederlücke zu einer aufgeweiteten trigonal bipyramidalen Lücke verzerrt wird (grün hervorgehoben). Die hier befindlichen Eisenionen sind entlang der c-Achse fehlgeordnet. Mit insgesamt fünf besetzten Oktaederlücken und einem Eisenion in trigonal bipyramidaler Koordination ergibt sich die Summenformel des R-Blocks zu $\text{BaFe}_6\text{O}_{11}^{2-}$. Das „Aufeinanderstapeln“ von einem S- und einem R-Block ergibt eine halbe Elementarzelle der M-Struktur, wie es in Abb. 1 auf der rechten Seite gezeigt ist. Die andere Hälfte der Elementarzelle ergibt sich aus einer 180° -Rotation der ersten Hälfte um die c-Achse. Die Positionen aller Ionen in $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, inklusive Wyckoff-Bezeichnung und dem

Tab. 1 Fraktionelle Koordinaten und Wyckoff-Positionen aller Ionen im BaFe₁₂O₁₉ sowie die Zuordnung zu den jeweiligen Blöcken, in denen sich die Ionen befinden.

	$x^{(1)}$	$y^{(1)}$	$z^{(1)}$	Wyckoff	Block
Ba	2/3	1/3	1/4	2 <i>d</i>	R
Fe1	0	0	0	2 <i>a</i>	S
Fe2	0	0	0.2600	4 <i>e</i> ⁽²⁾	R
Fe3	1/3	2/3	0.0276	4 <i>f</i> _{tetr.}	S
Fe4	1/3	2/3	0.1907	4 <i>f</i> _{okt.}	R
Fe5	0.1695	0.3390	-0.1080	12 <i>k</i>	R-S
O1	0	0	0.1473	4 <i>e</i>	R
O2	1/3	2/3	-0.0551	4 <i>f</i>	S
O3	0.1727	0.3454	1/4	6 <i>h</i>	R
O4	0.1568	0.3136	0.0512	12 <i>k</i>	S
O5	0.5071	1.0143	0.1492	12 <i>k</i>	R

⁽¹⁾ Die genauen, nicht symmetriebedingt fixierten Zahlenwerte der Koordinaten sind das Ergebnis eigener Rietveld-Verfeinerungen von BaFe₁₂O₁₉.

⁽²⁾ Die 4 *e*-Position ist die fehlgeordnete Eisenlage und nur zu 50 % besetzt. Pro Elementarzelle sind also $\frac{1}{2} \cdot 4 = 2$ symmetrieäquivalente Fe³⁺ auf dieser Position vorhanden.

Block, in dem die Ionen lokalisiert sind, sind in Tab.1 aufgelistet. [Zum Verständnis der Wyckoff-Positionen: Die Zahl gibt die Multiplizität einer Lage an, also die Anzahl an Symmetrieäquivalenten, die es zu einer bestimmten Position in der Elementarzelle gibt. Der Buchstabe ist ein alphabetisch fortlaufender Index zur Unterscheidung symmetrisch nicht äquivalenter Positionen und läuft von geringster (a) zu höchster Multiplizität (l in Raumgruppe *P6₃/mmc*).] Auch im T-Block, der in den M-Hexaferriten nicht auftritt, liegt eine hexagonal dichteste Kugelpackung an Oxidionen vor. Dieses Mal sind vier Lagen aufgestapelt, wobei in der zweiten und dritten je ein Oxid- durch ein Bariumion ausgetauscht ist. Dadurch kommt es erneut zu einer veränderten Anordnung der Kationenlagen. Die durch ein Bariumion in der Kugelpackung entstehenden trigonalen Bipyramiden werden durch das noch zusätzliche Bariumion zu Tetraedern zusammengeschoben, die folglich nur zwischen zwei Stapelblöcken liegen können, sofern eine von diesen nicht mit Barium besetzt ist. Daraus resultieren in einer vier Schichten umfassenden Packung zwei Tetraeder- und sechs Oktaederlücken. Die Summenformel des T-Blocks lautet somit Ba₂Fe₈O₁₄.

Tab. 2 Übersicht der Hexaferrit-Strukturtypen.

Struktur- typ	Summenformel (Formeleinheiten pro Elementarzelle)	Block-Folge in der Elementarzelle	$\approx c$ (Å)	Oxidionen- Schichten pro Elementar- zelle	Raum- gruppe
M	$AFe_{12}O_{19}$ (2)	SRS*R*	23	10	$P6_3/mmc$
W	$AFe_{16}Me^{II}_2O_{27}$ (2)	SSRS*S*R*	32.5	14	$P6_3/mmc$
X	$A_2Fe_{28}Me^{II}_2O_{46}$ (3)	3 · (SRS*S*R*)	84	36	$R-3m$
Y	$A_2Fe_{12}Me^{II}_2O_{22}$ (3)	3 · (ST)	43.5	18	$R-3m$
Z	$A_3Fe_{24}Me^{II}_2O_{41}$ (2)	2 · (STRS*T*S*R*)	52	22	$P6_3/mmc$
U	$A_4Fe_{36}Me^{II}_2O_{60}$ (3)	3 · (RSR*S*TS*)	113	48	$R-3m$
R	$AFe_4Me^{IV}_2O_{11}$ (2)	RR*	12	6	$P6_3/mmc$

Es ist üblich, die Strukturen der Hexaferrite als Sequenzen dieser drei Blöcke wiederzugeben. Die Länge dieser Blöcke entlang der hexagonalen a-Achse beträgt stets ca. 5.9 Å, die Stapelung entlang der <001>-Richtung führt hingegen zu charakteristischen Längen der c-Achse für jeden Strukturtyp. Die Abfolge der Blöcke sowie die Längen der c-Achsen sind für verschiedene Strukturtypen in Tab. 2 aufgelistet. Mit einem Stern (*) markierte Blöcke entstehen bei einer 180°-Rotation um die c-Achse aus den „unmarkierten“ Blöcken. Da isoliert vorliegende R- und S-Blöcke, wie oben beschrieben, formal geladen sind, kann deren Aneinanderreihung zu unausgeglichenen Ladungsbilanzen führen. So müsste die Elementarzelle des W-Typs vierfach positiv geladen sein, sollten alle 18 enthaltenen Eisenionen in der Oxidationsstufe +III vorliegen. Dieser fraglos nicht auftretende Fall wird durch das Vorliegen entsprechender Mengen an Fe^{2+} (also vier pro Elementarzelle oder zwei pro Formeleinheit) vermieden.

Wijn und Braun leisteten in der Frühphase der Erforschung der Hexaferrite bemerkenswerte Pionierarbeit mit ihren Arbeiten zur Synthese und umfassenden Charakterisierung des W-Hexaferrites $BaFe_{18}O_{27}$ ¹⁵⁻¹⁷. Eine Vielzahl an Arbeiten (es seien hier nur wenige exemplarisch aufgeführt) befasst sich damit, auch andere geeignete, zweiwertige Kationen wie beispielsweise Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} oder Zn^{2+} einzubauen, um so Verbindungen des W-¹⁸, X-¹⁹⁻²¹, Y-²², Z-²³ oder U-²⁴Typs zu erhalten. Allgemein ist daher in Tab. 2 Me^{II} ein zweiwertiges Metallkation geeigneter

Größe, also ähnlich groß wie Fe^{3+} . Mit Ausnahme des M-Strukturtyps ist keiner der in Tab. 2 gelisteten Strukturtypen ohne von +III abweichende Oxidationszahlen der Kationen neutral und somit stabil und existent. Die W-, X-, Y-, Z- und U-Typen bedürfen zweiwertiger Kationen, einzig der R-Typ bedarf zusätzlicher positiver Ladungen in Form geeigneter vierwertiger Kationen Me^{IV} auf den Eisenplätzen wie zum Beispiel Ti^{4+} , Mn^{4+} oder Sn^{4+} ^{25–29}. Darüber hinaus existieren einige Arbeiten zu R-Hexaferriten mit etwas komplizierterer Zusammensetzung und gemischt valent auftretenden Kationen ^{30–32}. Mit diesen zusätzlichen positiven Ladungen kann der R-Block also auch „isoliert“ (heißt: nur in Verbindung mit „sich selbst“, also R und R*) vorliegen, genau wie der S-Block in Form der entsprechenden Spinelle mit zweiwertigen Kationen. Isoliert auftretende T-Blöcke (obwohl als einziges neutral) sind bisher nicht beschrieben. Zwar ist ein BaFe_4O_7 durchaus darstellbar, seine Struktur weicht aber von dem in Abb. 1 gezeigten T-Block ab ^{33,34}. Mehr noch ist erwähnenswert, dass mit Ausnahme des R-Typs nicht nur alle Strukturtypen den S-Block enthalten, sondern dass dieser auch ein zwingend notwendiges Verbindungsstück zu sein scheint, da bisher weder die direkte Aneinanderreihung zweier T- oder R-Blöcke oder eines T-Blocks an einen R-Block beobachtet wurden.

Der Vollständigkeit halber seien an dieser Stelle noch komplexere Strukturen kurz erwähnt. Da für einige Strukturtypen schon die Reihenfolge der sie bildenden Blöcke unübersichtlich wird, werden noch größere Elementarzellen (wenn möglich) nun mehr als Abfolge der auch isoliert auftretenden Strukturtypen aus Tab. 2 beschrieben. So können aus der Aneinanderreihung von M-Struktur und S-Block entsprechend M_nS mit $n = 1$ der W-Typ und mit $n = 2$ der X-Typ abgeleitet werden. Aber auch Elementarzellen für $n = 4$ und $n = 6$ wurden gefunden, letztere mit einer c-Achse von rund 223 Å Länge. Auch eine M_nY_p -Reihe existiert, wobei n bis 8 und p bis 33 sein kann. Die größte bisher gefundene Elementarzelle mit $c \approx 1455$ Å kann als Sequenz $\text{M}_3\text{Y}_4\text{MY}_7\text{MYMY}_6\text{MY}_8$ geschrieben werden ¹. Strukturen dieser Größenordnung sind zum einen natürlich sehr exotisch, verdeutlichen aber die außergewöhnliche Vielfalt an Kombinationsmöglichkeiten und somit die „Unerschöpflichkeit“ dieser Stoffgruppe.

2.2 Magnetismus von Hexaferriten des M-Strukturtyps

Anders als im vorangegangenen Abschnitt werden im Folgenden ausschließlich die M-Ferrite betrachtet. Zwar lässt sich der Magnetismus aller Hexaferrite aus denselben grundlegenden Wechselwirkungen erklären, die kristallografische Vielfalt bringt aber auch eine entsprechende Anzahl an zu diskutierenden Magnetgittern mit sich.

2.2.1 M-Hexaferrite als stark anisotrope Ferrimagnete

Für die Entwicklung der Theorie des Ferrimagnetismus und des Antiferromagnetismus zeichnet hauptsächlich der französische Physiker Louis Néel verantwortlich. Die Erklärung beider Phänomene bedurfte zwingend der Einführung einer Art der magnetischen Wechselwirkung, die mit der Struktur entsprechender Stoffe in Einklang zu bringen war. Dazu schlug Kramers 1934 eine später als „superexchange“ (zu Deutsch: Superaustausch) bezeichnete Wechselwirkung vor, bei der die magnetischen Momente zweier paramagnetischer Kationen über ein zwischen ihnen liegendes Anion miteinander koppeln. In Kramers Veröffentlichung wurde die Wechselwirkung zwischen den paramagnetischen Ionen daher noch als „échange indirect“ bezeichnet³⁵. Eine solche Wechselwirkung ist nur als Kombination aus ionischen und kovalenten Bindungsanteilen denkbar, die mithin als Grund- und angeregter Zustand in einem ionischen Gitter gesehen werden können. Das Prinzip kann an den zweiwertigen Oxiden von Mangan, Eisen, Cobalt und Nickel erklärt werden. Diese liegen alle in der Kochsalzstruktur vor. Im „ionischen Grundzustand“ liegen also zweiwertige Metallkationen vor, die jeweils durch ein Oxidion getrennt sind. Der $\text{Me}^{\text{II}}\text{-O-Me}^{\text{II}}$ -Bindungswinkel beträgt 180° . Da Mn^{2+} -, Fe^{2+} -, Co^{2+} - und Ni^{2+} -Ionen in oktaedrischer Umgebung aus Oxido-Liganden im High-Spin-Zustand vorliegen und dadurch alle paramagnetische Ionen sind, wäre für einen Kristall ohne magnetische Wechselwirkung zwischen den Momenten Paramagnetismus zu erwarten. Dieser tritt hingegen erst oberhalb einer bestimmten Temperatur auf, der sogenannten Néel-Temperatur. Darunter nimmt die magnetische Suszeptibilität mit der Temperatur deutlich ab, was auf nicht frei bewegliche magnetische Momente hinweist. Die dazugehörige Kopplung resultiert nun aus kovalenten Bindungsanteilen: Die d-Elektronen der Metalle sind entsprechend der Hundschen Regeln zum maximalen Gesamtspin angeordnet. Betrachtet man MnO , so lautet die Elektronenkonfiguration am Metall $[\text{Ar}] 3d^5$. Alle fünf 3d-Orbitale sind

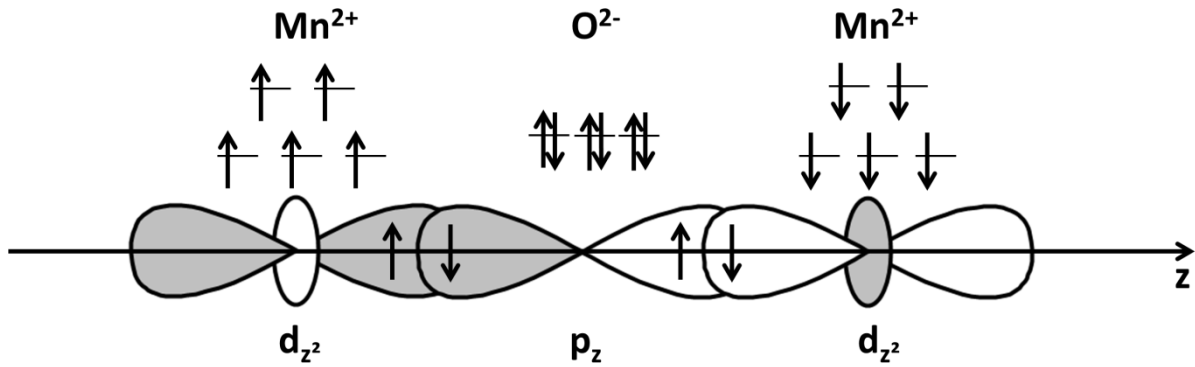


Abb. 2 Illustration der Superaustauschwechselwirkung in MnO. Für die Mn^{2+} -Ionen ist die Kristallfeldaufspaltung in oktaedrischer Koordination gezeigt, während beim O^{2-} -Ion die p-Orbitale energetisch entartet sind. Die farbliche Kennzeichnung in den Orbitaldarstellungen bezieht sich nicht auf die Spin-Orientierung der Elektronen, sondern auf das Vorzeichen der Wellenfunktion.

einzelnen besetzt, im Oxidion sind alle drei p-Orbitale voll besetzt, siehe Abb. 2. Im Rahmen einer kovalenten Wechselwirkung interagierende Elektronen müssen dem Pauli-Prinzip gehorchend antiparallele Spins haben. Nimmt man wie in Abb. 2 für das links gezeigte Mn^{2+} also Spin-up-Orientierung an, können diese Elektronen lediglich mit einem Spin-down-orientierten Elektron aus dem p-Orbital des Oxids wechselwirken. Diese Wechselwirkung stellt den erwähnten „angeregten Zustand“ dar und muss vom Prinzip her so gedacht werden, dass vom Oxid her ein Elektron (zumindest partiell) in die d-Orbitale des Mangans übergeht. Andersherum (vom Mn^{2+} zum O^{2-}) ist es wegen der voll besetzten p-Orbitale des Oxidions nicht denkbar. Für die Interaktion zum rechts gezeigten Mn^{2+} bleibt nur die Möglichkeit ein Spin-up-Elektron aus dem p-Orbital des Oxids mit einem Spin-down-Partner aus den d-Orbitalen zu kombinieren. Die beschriebene Kombination ist nur dann möglich, wenn die Momente der paramagnetischen Kationen wie gezeigt antiparallel zueinander ausgerichtet sind. Dies kann über die gezeigte z-Achse und damit die d_{z^2} - p_z - d_{z^2} -Interaktion hinaus auf einen dreidimensionalen Kristall ausgeweitet werden und es ergibt sich somit ein resultierendes magnetisches Moment von null für MnO. Für FeO, CoO und NiO müssen noch die zusätzlichen d-Elektronen am Metall berücksichtigt werden, was das Prinzip der Wechselwirkung und somit der Ausrichtung jedoch nicht verändert. Die Beschreibung antiferromagnetischer Wechselwirkungen am Beispiel von MnO wurde zum einen deshalb gewählt, weil diese isoelektronisch zum Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+} -Superaustausch ist, der in den Hexaferriten

vorherrscht. Zum anderen können beim MnO beginnend die Néel-Temperaturen in der Reihe über FeO, CoO bis zu NiO zur Bestätigung der beschriebenen Theorie herangezogen werden. Diese steigen von 122 K über 198 K und 291 K auf 523 K. Dies erklärt sich aus dem steigenden kovalenten Anteil der Bindungen in Folge der höheren Elektronegativität der Metalle. Ein ausgeprägter kovalenter Bindungscharakter stärkt hierbei also auch die magnetische Kopplung³⁶.

Über denselben Mechanismus lassen sich auch die magnetischen Kopplungen in den Ferrit-Spinellen beschreiben. Diese Verbindungen standen im Fokus bei der konzeptionellen Entwicklung des Ferrimagnetismus^{2,5,36}. In den 1950er Jahren erschienen hierzu bahnbrechende Arbeiten, in denen auch erstmals die Bezeichnung „superexchange“ verwendet wurde^{2,36-39}. Das darin beschriebene magnetische Gitter ergibt sich freilich in gleicher Weise, wenn man die Spinellstruktur nicht isoliert, sondern lediglich als Teil der M-Struktur behandelt. Der Ferrimagnetismus unterscheidet sich allgemein vom oben beschriebenen Antiferromagnetismus dadurch, dass die Spin-up- und Spin-down-Momente (man spricht auch von magnetischen Untergittern) dem Betrag nach nicht gleich sind. Das Gesamtmoment eines Ferrimagneten ist folglich von null verschieden. Für den Fall der M-Hexaferrite, die einzig Fe³⁺ als paramagnetische Zentren enthalten, resultiert dieser Umstand aus

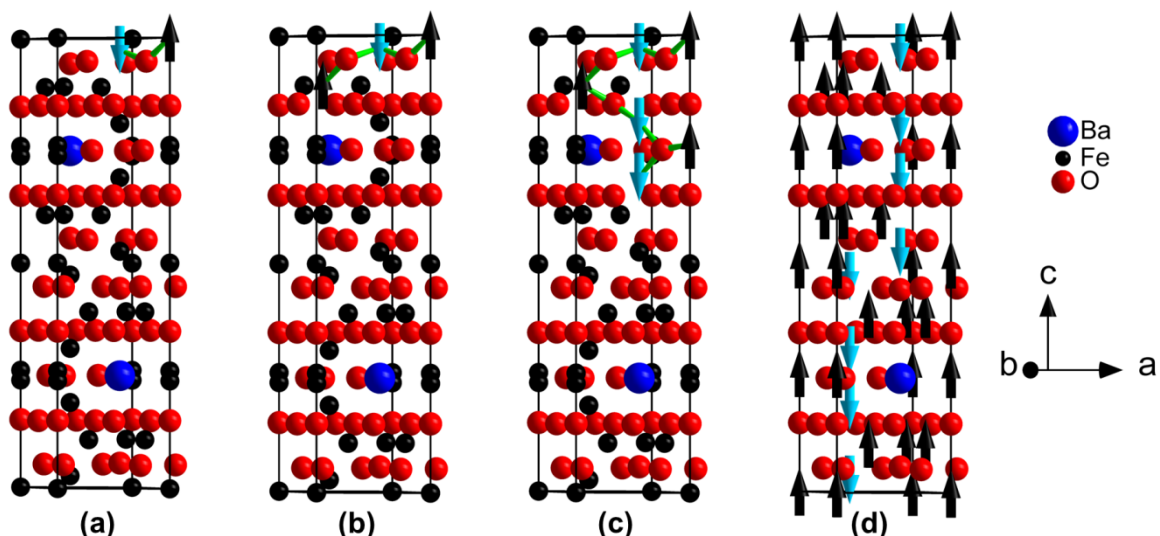


Abb. 3 Schrittweiser Aufbau des magnetischen Gitters in M-Hexaferriten (a) - (c) in Folge antiferromagnetischer Wechselwirkungen (als grüne „Bindungen“ gezeichnet). Der Übersichtlichkeit wegen sind einige Oxidionen in (b) und (c) nicht gezeigt. Vollständiges magnetisches Gitter bestehend aus zwei Untergittern (d) wobei Ionen mit spin-up-Moment als schwarze und solche mit spin-down-Moment als blaue Pfeile gezeichnet sind.

einer unterschiedlichen Anzahl an Kopplungspartnern der einzelnen Ionen und somit einer verschiedenen Anzahl an Ionen pro magnetischem Untergitter. Das gesamte Magnetgitter kann auf Basis der Kristallstruktur und der antiferromagnetischen Wechselwirkungen abgeleitet werden. Hierzu genügt es, lediglich einem der 24 Fe^{3+} -Ionen in der Struktur willkürlich ein Spin-up-Moment zuzuschreiben, wie in Abb. 3 (a) durch einen schwarzen Pfeil gezeigt. In grün gezeichnet sind die Wechselwirkungen zum nächsten Oxid und von dort zu einem weiteren Eisen(III)-Ion, dessen magnetisches Moment in Folge des antiferromagnetischen Superaustausches Spin-down-orientiert ist. Wie oben diskutiert, ist diese Wechselwirkung isoelektronisch zu $\text{Mn}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{2+}$, unterscheidet sich jedoch dahingehend, dass der Bindungswinkel nicht 180° , sondern etwa 125° beträgt. Aus der entsprechend geringeren Orbitalüberlappung sollte eine schwächere Wechselwirkung als im Mangan(II)-oxid resultieren. In Abb. 3 (b) ist die weitere Kopplung über ein O^{2-} -Ion mit einem nächsten Fe^{3+} -Ion gezeigt, das folglich wieder Spin-up-orientiert ist. Es folgt wie in Abb. 3 (c) gezeigt eine Spin-down-Ausrichtung für das erste Ion im R-Block, eine Spin-up-Orientierung für die fehlgeordnete Lage, die wiederum auch die zweite Oktaederlage im R-Block zu einer Spin-down-Position macht. Für alle Eisenlagen in der Elementarzelle ergibt sich am Ende das in Abb. 4 (d) gezeigte Bild. Diese Herleitung findet sich sinngemäß bereits in der Dissertation von Evert Willem Gorter aus dem Jahre 1954 und ihre Richtigkeit steht heute allgemein außer Frage. Sie wurde durch Neutronendiffraktionsmessungen¹⁸, *Ab-initio*-Rechnungen⁴⁰ sowie Messungen der Sättigungsmagnetisierung^{41,42} bestätigt. Im vorherigen Abschnitt wurden bereits die entsprechenden Kationenpositionen innerhalb der Blöcke diskutiert und können nun um die Information, zu welchem magnetischen Untergitter sie in der Elementarzelle gehören, ergänzt werden. In Tab. 3 sind erneut die Koordinaten der Fe^{3+} -Ionen mit den dazugehörigen Wyckoff-Positionen, der Richtung des magnetischen Moments und dem sie beherbergenden Block aufgelistet. In den bisherigen Betrachtungen zum magnetischen Moment der einzelnen Eisen(III)-Ionen wurde bereits direkt von Spin-up bzw. Spin-down gesprochen. Tatsächlich kann für alle in der Struktur vorliegenden Fe^{3+} die Spin-Only-Näherung angewendet werden, wodurch pro Ion mit fünf ungepaarten Spins ein magnetisches Moment von $5 \mu_B$ resultiert. Pro Elementarzelle zählen 16 Kationen zum Spin-up-Teilgitter und 8 zum Spin-down-Teilgitter, was einem nicht kompensierten Moment von 8 Fe^{3+} -Ionen, also $40 \mu_B/u.c.$

Tab. 3 Fraktionelle Koordinaten, Wyckoff-Positionen und Orientierung des magnetischen Moments und die Zugehörigkeit zu R- bzw. S-Block für die fünf verschiedenen Eisenpositionen in der Elementarzelle des M-Strukturtyps.

	x	y	z	Wyckoff- Position	Spin- Richtung	μ ($\mu_B/u.c.$)	Block
Fe 1	0	0	0	2 <i>a</i>	up	10 \uparrow	S
Fe 2	0	0	0.2600	4 <i>e</i> ($\frac{1}{2}$)	up	10 \uparrow	R
Fe 3	1/3	2/3	0.0276	4 <i>f</i> _{tetr.}	down	20 \downarrow	S
Fe 4	1/3	2/3	0.1907	4 <i>f</i> _{okt.}	down	20 \downarrow	R
Fe 5	0.1695	0.3390	- 0.1080	12 <i>k</i>	up	60 \uparrow	R-S

oder $20 \mu_B/f.u.$ entspricht. Alternativ kann die Multiplizität einer Position mit $5 \mu_B$ multipliziert werden, um das zu ihr gehörige Moment pro Elementarzelle zu erhalten. Es ergeben sich dann $80 \mu_B \uparrow$ und $40 \mu_B \downarrow$ wieder zu einem Netto-Moment von $40 \mu_B/u.c.$, bzw. $20 \mu_B/f.u.$, wie in Tab. 3 gezeigt. Es handelt sich bei diesem Wert um das maximal erreichbare magnetische Moment, auch Sättigungsmoment genannt, welches bei Temperaturen nahe $0 K$ gemessen werden kann. Um die Diskussion der magnetischen Kopplung abzuschließen, soll noch einmal auf das Ausgangsbeispiel Bezug genommen werden, da sich die magnetischen Kopplungen in M-Hexaferriten von denen im MnO (oder FeO, CoO und NiO) unterscheiden. Im MnO bestehen zwischen den paramagnetischen Mangan(II)-Ionen antiferromagnetische Kopplungen mit einem Bindungswinkel von 180° . Die im M-Hexaferrit vorliegenden $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ -Wechselwirkung ist dazu zwar isoelektronisch, aber in dreierlei Hinsicht verschieden: Die Bindungswinkel weichen von 180° ab und liegen für tatsächlich miteinander koppelnde Ionen zwischen 120° und 140° . Die Kationen sind dreifach positiv geladen weshalb sich eine stärkere kovalente Wechselwirkung annehmen lässt, da der zumindest partielle Übergang eines Elektrons vom Oxid zum Eisen(III)-Ion somit deutlich vorteilhafter ist. Der dritte Unterschied besteht in der Anzahl an Kopplungspartnern. Im Mangan(II)-oxid ergibt sich diese zu sechs in Folge der stets oktaedrischen Koordination. Im M-Strukturtyp ist die Bestimmung dieser Zahl auf Grund der komplexeren Struktur etwas aufwendiger. Für alle Oxidionen, die ein Kation umgeben, muss dabei abgezählt werden, wie viele Wechselwirkungen zu weiteren Kationen über das betrachtete Anion verlaufen. Dabei gibt es im Weiteren auch bisher nicht besprochene, gegenläufige Ausrichtungstendenzen: So könnten

die trigonal bipyramidal koordinierten Fe 2 auf der halb besetzten 4 e-Position sowohl mit Fe 5 auf der 12 k-Position koppeln (was sie nicht tun) oder mit Fe 4 auf der 4 f-Oktaederposition. Letzteres passiert, da der Winkel für diese Wechselwirkung näher an 180° liegt. Die Berücksichtigung aller nearest-neighbour-Interaktionen ergibt eine mittlere Anzahl von etwas über sechs Kopplungspartnern, vergleichbar mit MnO. Zur Beurteilung der Frage, ob die durch diese drei Faktoren veränderte Wechselwirkung nun gestärkt oder geschwächt gegenüber der isoelektronischen Entsprechung in MnO ist, kann die Néel-Temperatur herangezogen werden. Für BaFe₁₂O₁₉ und SrFe₁₂O₁₉ liegt sie bei ca. 730 K^{1,2}, also weit oberhalb der 122 K des Mangan(II)-oxids. Da die Erhöhung der Kationenladung von +II auf +III der einzige (betrachtete) Faktor ist, der den Superaustausch im Vergleich stärkt, muss dieser Umstand von zentraler Bedeutung sein. Dies bestätigt sich auch durch die ähnlich hohen Néel-Temperaturen von ferrimagnetischen Eisenoxiden, in denen ebenfalls Fe³⁺ vorliegt, die Bindungswinkel hingegen auch deutlich von 180° abweichen. So besitzt Fe₃O₄ eine Néel-Temperatur von 860 K und γ-Fe₂O₃, das ausschließlich Fe³⁺ enthält, sogar bis zu 985 K⁷. Umfassende Betrachtungen zum Einfluss von Kristallstruktur und den am Austausch beteiligten Orbitalen auf die magnetische Kopplung für eine Vielzahl an Verbindungen finden sich bei Kanamori³⁸. Ein weiterer wertvoller Überblick von Gilleo über Eisenmischoxide verschiedenster Strukturen (Perowskite, Granate, Spinelle) förderte eine simple Faustregel zu Tage: Wenn *n* die mittlere Anzahl an Fe³⁺-O²⁻-Fe³⁺-Wechselwirkung pro Fe³⁺-Ion ist (und lediglich solche als paramagnetische Zentren auftreten), so ist die Néel-Temperatur T_N einer Verbindung direkt proportional zu *n*. Die Proportionalitätskonstante T_N/*n* liegt bei 100 K/*n* bis 130 K/*n*³⁹. Aus den oben dargelegten Werten kann ersehen werden, dass sich für M-Ferrite etwa 120 K/*n* ergibt. Die bis hier hin recht ausführliche Betrachtung der antiferromagnetischen Wechselwirkungen in Abhängigkeit verschiedener Größen wird an späterer Stelle, wenn es nämlich um die Substitution eben dieser Fe³⁺-Ionen geht, bei der Interpretation von Néel-Temperaturen oder Sättigungsmomenten von Bedeutung sein.

Ein letzter Aspekt zum Magnetismus der M-Hexaferrite, der hier betrachtet werden soll, ist ihre ausgeprägte Anisotropie. Dies meint, dass die Magnetisierung, also das „Folgen“ der magnetischen Momente in einem externem Magnetfeld richtungsabhängig verläuft. Aus den bisherigen Ausführungen zur magnetischen

Kopplung kann keinerlei Richtungsabhängigkeit abgeleitet werden, da der Superaustausch dahingehende isotrop ist, dass er nicht mit dem Kristallgitter verbunden ist. Anders als in Abb. 2 gezeigt, müssen die Richtungen der Spins selbstverständlich nicht senkrecht (oder sonst wie orientiert) zu irgendwelchen (Verbindungs-) Achsen des Kristallgitters liegen. Die Bahndrehmomente der Elektronen sind jedoch sehr stark an das Gitter gebunden und wechselwirken außerdem mit den Eigendrehmomenten, also den Spins. Eigentlich ist für ein Fe^{3+} ein vollständig ausgelöschtes Bahndrehmoment zu erwarten. Eben aus diesem Umstand resultiert auch die Anwendung der Spin-Only-Näherung zur Berechnung des magnetischen Moments. Im Falle der M-Hexaferrite wurden für das Zustandekommen der extrem stark ausgeprägten Anisotropie mehrere Optionen vorgeschlagen. Die (nur) weitestgehende, aber nicht vollständige Auslöschung des Bahndrehmoments, wodurch die oben beschriebene Kopplung der Spin-Momente an das Gitter wieder ermöglicht wird, ist eine davon und wohl von zentraler Bedeutung. Eine detaillierte Beschreibung zu weiteren möglichen Einflussfaktoren (der fehlgeordneten 4 e-Position wird dabei besondere Bedeutung beigemessen, ebenso der Möglichkeit direkter Dipol-Dipol-Wechselwirkungen im Gitter) findet sich bei W. P. Wolf⁶. Eine mathematische Beschreibung der zu Grunde liegenden Wechselwirkungen gelingt nur im Rahmen sehr begrenzt gültiger Modelle („Einionenmodell“) unter Verwendung sogenannter Störungsglieder. Die vollständige theoretische Beschreibung für ein ganzes Kristallgitter stellt jedenfalls einen hier nicht zu erbringenden Aufwand dar, sollte dies überhaupt möglich sein^{2,3,5}. Für die reinen M-Ferrite soll die in weiten Teilen der Literatur angeführte deskriptive Betrachtung an dieser Stelle genügen. Hierfür wird lediglich eine (selten mehrere) Richtung(en) im Kristall vorausgesetzt, entlang der die magnetischen Momente bevorzugt einem äußeren Feld folgen. Solche Richtungen werden als „weiche Achsen“ bezeichnet. M-Ferrite gehören zu den uniaxial anisotropen Ferrimagneten, besitzen also genau eine solche weiche Achse. Das Pendant dazu sind entsprechend magnetisch harte Achsen. Wie für andere hexagonale Materialien ließ sich auch für $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ und $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ experimentell zeigen, dass die weiche Achse mit der hexagonalen c-Achse zusammenfällt und alle senkrecht dazu liegenden Orientierungen (also alle Vektoren in der (hk0)-Ebene) magnetisch hart sind⁴¹⁻⁴³. Beim Anlegen eines externen Magnetfeldes entlang der <001>-Richtung folgen die magnetischen Momente relativ leicht. Ihre Ausrichtung bis hin zur sogenannten Sättigung bedarf nur

wenig Arbeit, findet also bereits bei kleinen Feldern statt. Soll nun die Ausrichtung der Magnetisierung entlang einer anderen als der weichen Achse erzwungen werden, so muss zusätzliche Arbeit aufgebracht werden, was einen größeren Energieaufwand erfordert. In Abhängigkeiten vom Winkel θ zwischen der hexagonalen c-Achse und der betrachteten Richtung, ergibt sich diese Energiedifferenz zu

$$E = K_1 \cdot \sin^2\theta + K_2 \cdot \sin^4\theta + \dots \quad (Gl. 1)$$

Bei der Behandlung von uniaxialen M-Ferriten ist zur Charakterisierung eben dieser Energie in Abhängigkeit der räumlichen Orientierung der Magnetisierung lediglich der erste Summand von Bedeutung. K_1 quantifiziert dabei das Ausmaß der magnetischen Anisotropie. Diese Konvention ordnet der Ausrichtung der magnetischen Momente entlang der c-Achse die Energie null zu, senkrecht dazu entsprechend den Wert von K_1 . Daraus sollte aber nicht der Eindruck entstehen, dass die Ausrichtung entlang der weichen Achse den Zustand niedrigster Energie darstellt. Jegliche Magnetisierung erfordert Energie, die entlang der weichen Achse erfordert aber am wenigsten. Im letzten Jahrhundert noch sehr verbreitet und insbesondere bei den Ferriten gerne angewendet war die sogenannte „torque method“ (torque, englisch für Drehmoment). Dabei werden die Proben an einem Faden mit bekanntem Torsionsmoment so in ein homogenes äußeres Magnetfeld gehängt, dass ihre weiche Achse nicht mit der Feldlinienrichtung zusammenfällt. Bei schrittweiser Erhöhung der Magnetfeldstärke wirkt ein zunehmendes Drehmoment auf den Kristall und aus dem Drehwinkel θ kann die in dieser Torsion gespeicherte (also zuvor aufgebrauchte) Energie berechnet werden^{2,3,5,6,44}. Dieses Verfahren ist heute weniger geläufig, aber seine Verwendung führte zur Etablierung der Anisotropiekonstanten K_i , die entsprechend Gl. 1 leicht bestimmt werden konnten und bis heute Verwendung finden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden diese Konstanten für $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ und $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hingegen aus Magnetisierungsmessungen an Einkristallen entlang und senkrecht der c-Achse bestimmt. Dabei wird der Umstand ausgenutzt, dass an Hand von Hysteresekurve auch energetische Betrachtungen durchgeführt werden können.

Abb. 4 (a) zeigt dazu die Hysteresekurve eines beliebigen Ferri- (oder auch Ferro-) Magneten, bei der sein magnetisches Moment μ als Funktion der Flussdichte B des äußeren Magnetfeldes aufgetragen wird. Im Nullpunkt startet die Neukurve, bei der die Probe erstmals einem magnetischen Feld ausgesetzt ist. Bei steigender Feldstärke erhöht sich auch die Magnetisierung bis sie auf den Wert konvergiert, bei dem alle verfügbaren Momente parallel zum äußeren Feld liegen. Man spricht hier von Sättigung und das dazugehörige Sättigungsmoment μ_S ist zumeist charakteristisch für die Verbindung, hängt aber zum Beispiel auch stark von der Temperatur ab. Bei anschließender Verringerung der Feldstärke verläuft die Magnetisierung nicht auf in gleicher Weise zurück, sondern liegt oberhalb der Neukurve, was bedeutet, dass die magnetischen Momente bevorzugt in ihrer Ausrichtung verharren. Die ohne äußeres Magnetfeld verbleibende Magnetisierung wird als Remanenz μ_R bezeichnet. Erst beim Anlegen eines ausreichend starken Magnetfeldes, dem sogenannten Koerzitivfeld $-B_C$ entgegen der ursprünglichen Feldrichtung verschwindet das magnetische Moment der Probe wieder. Mit weiterer Erhöhung der Magnetfeldstärke in umgekehrter Richtung wird auch hier eine Sättigung $-\mu_S$ erreicht, die im Allgemeinen denselben Betrag wie μ_S besitzt. Der Verlauf bei wieder zu positiven Werten hin verändertem externem Magnetfeld entspricht dem bereits beschriebenen, nun in umgekehrter Richtung. Es lassen sich häufig auch andere Darstellungen finden, die nicht das magnetische Moment, sondern die Magnetisierung M oder eben die Flussdichte B als Funktion der Magnetfeldstärke H auftragen. Sowohl die Größen zur Beschreibung der Magnetisierung einer Probe als auch die zur Charakterisierung des Magnetfeldes

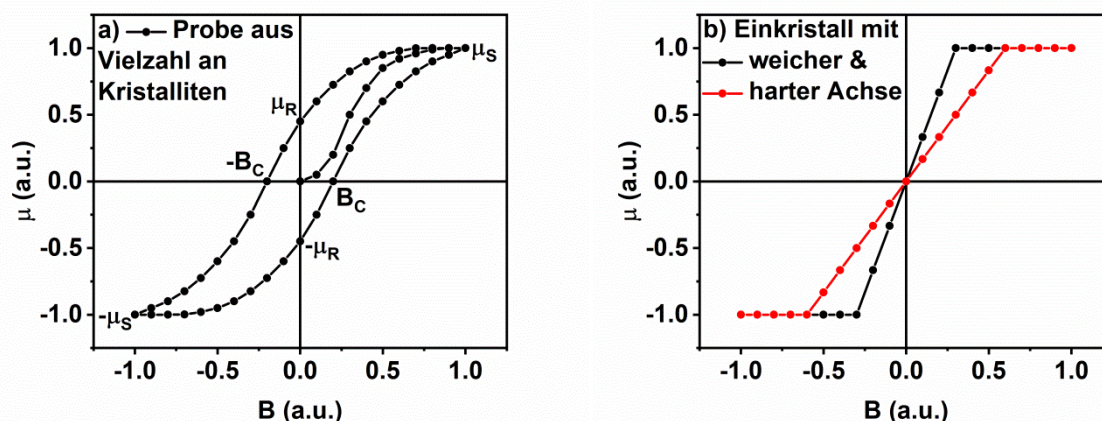


Abb. 4 Schematische Hysteresekurven eines polykristallinen (a) und einkristallinen (b) Ferri- (oder Ferro-) Magneten mit ausgeprägter magnetischer Anisotropie.

lassen sich ineinander umrechnen. Die hier gewählte Auftragung hat den Vorteil, dass aus ihr direkt Magnetisierungsenergien bestimmt werden können. So ist beispielsweise die von einer Hystereseschleife eingeschlossene Fläche gleich der irreversiblen Magnetisierungsenergie im Rahmen des Ummagnetisierungsprozesses und kann aus der gewählten Darstellung direkt in $J/f.u.$ erhalten werden. Die Details einer Hystereseurve sind von einer Vielzahl an Faktoren abhängig, zum einen natürlich vom betrachteten Stoff, der Temperatur, der maximal erreichbaren Magnetfeldstärke, Partikelgrößen und zusätzlichen magnetischen Phänomenen wie para- oder diamagnetischen Überlagerungen oder richtungsabhängigen Effekten^{45,46}. Für polykristalline Proben, die aus einer nicht überschaubaren Anzahl an Kristalliten und magnetischen Domänen (räumliche Bereiche einheitlicher Magnetisierung) bestehen, ist der genaue Verlauf somit nicht *à priori* bestimmbar. Etwas anders stellt sich die Situation dar, wenn ein Minimum an Einflussfaktoren zu berücksichtigen ist. Das wohl beste experimentell zugängliche System solcher Art ist ein Einkristall mit bekannter magnetischer Anisotropie. Wenn der Einfluss von Fehlstellen und Ähnlichem auf den Magnetisierungsprozess vernachlässigbar ist, so ergeben sich Hysteresekurven wie sie schematisch in Abb. 4 (b) gezeigt sind. Das magnetische Moment der Probe kann dann als ein einziges kollektives Moment angesehen werden, das mit steigender Feldstärke zunehmend seine Richtung dem äußeren Feld angleicht. Bei paralleler Anordnung von μ und B ist wieder die Sättigung erreicht. Das dazu benötigte äußere Feld variiert ausschließlich mit der kristallografischen Richtung und ist klein für weiche und groß für harte Achsen. Da keine Störstellen die Ausrichtung des magnetischen Moments bzw. das Wachstum der magnetischen Domäne behindern (oder auch ihr Schrumpfen) ist der Magnetisierungsprozess im Prinzip reversibel. Remanenz sowie Koerzitivfeld sind gleich null. In der Tat sind solche Messungen experimentelle Wirklichkeit und konnten auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhalten werden. Neben der oben angesprochenen „torque method“ waren und sind Messungen wie in Abb. 4 (b) ein weiterer Ansatz zur Quantifizierung magnetischer Anisotropie. Die bis zur vollständigen Magnetisierung entlang der harten Achse aufzuwendende Energie entspricht K_1 und errechnet sich aus

$$K_1 = \frac{1}{2} B_A \cdot \mu_S \quad (Gl. 2)$$

wobei B_A das sogenannte Anisotropiefeld ist. Bei dieser Feldstärke ist die Anisotropie gewissermaßen egalisiert, d.h. die Hysteresekurven von harter und weicher Achse schneiden sich, was entsprechend Abb. 4 (b) einfach äquivalent zum Sättigungsfeld für die Messung entlang der harten Achse ist^{3,41}. Die anschauliche Deutung von Gl. 2 entspricht somit der Fläche zwischen der Magnetisierungskurve und der Ordinate. Während der in Abb. 4 (a) gezeigte Kurvenverlauf so oder so ähnlich in ungezählten Büchern und Publikationen zu finden ist, sind Darstellungen analog zu Abb. 4 (b) eher rar^{3,4,7,8,41}. Das liegt auch daran, dass Einkristalle aufwendiger herzustellen und daher generell auch in der Forschung seltener vertreten sind als polykristalline Proben. Für ganz einfache Betrachtungen des Magnetisierungsprozesses sind Diskussionen an einkristallinen Proben aber sehr gut geeignet. Zwei weitere Aspekte müssen noch beachtet werden: Zum einen sind die in Abb. 4 (b) und in einigen Messungen des experimentellen Teils gezeigten Kurvenverläufe dem strengen Wortsinne nach keine Hysteresen, da hier die Magnetisierungswerte ausschließlich vom Magnetfeld, nicht aber von der „Vorgeschichte“ der Probe abhängig sind. Anders als in Abb. 4 (a) behandeln sie kein irreversibles Phänomen. Sie sollen im Folgenden dennoch als Hysteresen bezeichnet werden. Eine zweite Anmerkung sei zu dem Umstand gemacht, dass bei diesen Messungen keine messbaren Koerzitivfelder und Remanenzmagnetisierungen auftreten. Angenommen, ein uniaxial anisotropes Material werde entlang seiner weichen Achse (z-Richtung) magnetisiert: Wenn sich das gesamte magnetische Moment (vereint in einer einzigen magnetischen Domäne) entlang des externen Feldes ausrichtet, können die Sättigungen entsprechend der in Abb. 5 (a) und (e) dargestellten Anordnungen interpretiert werden. Da ohne jegliches externes Feld auch keine

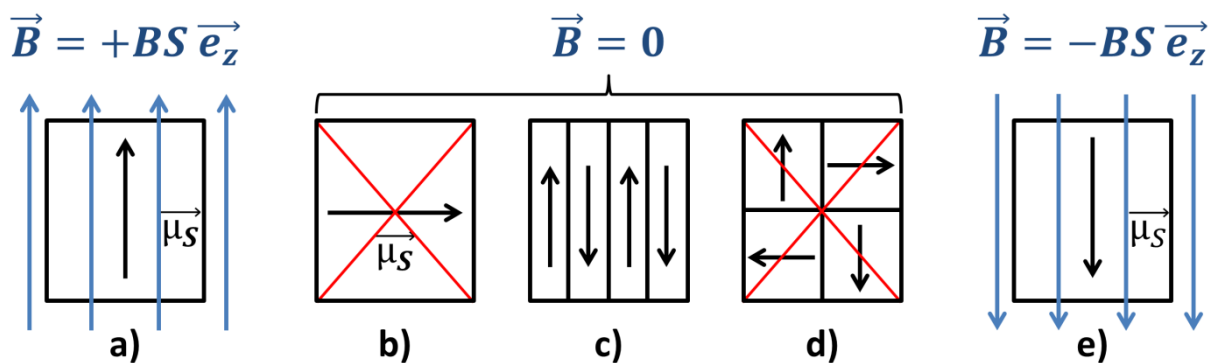


Abb. 5 Ausrichtung des magnetischen Moments eines uniaxial anisotropen (weiche Achse parallel zur vertikalen Feldrichtung) Ferri- oder Ferromagneten bei Sättigung im positiven (a) wie negativen Magnetfeld (e) sowie im Nullfeld (b) – (d).

Sättigung auftreten kann - und schon gar nicht jenseits der weichen Achse -, ist es unzulässig, sich für diesen Fall das gesamte magnetische Moment einfach als horizontalen Vektor, wie in Abb. 5 (b), vorzustellen. Vielmehr erscheint es in diesem Falle sinnvoll, nicht mehr von einer einzigen Domäne und somit einem kumulierten magnetischen Moment auszugehen, sondern eine Anordnung der Domänen und ihrer magnetischen Momente entsprechend Abb. 5 (c) anzunehmen. Dieser Zustand ist experimentell nachgewiesen und auch mit allen bisher betrachteten Aspekten im Einklang, außer dass die Magnetisierung im Nullfeld eben über die Existenz mehrerer und nicht einer einzigen magnetischen Domäne beschrieben werden muss³. Der Magnetisierungsvorgang kann dann als reversible Wandverschiebung zu Gunsten der in Feldrichtung magnetisierten Domänen gedeutet werden. Die in Abb. 5 (d) gezeigte Anordnung widerspricht hingegen der Tendenz magnetischer Momente, sich entlang der weichen Achse anzuordnen also parallel zur z-Achse.

2.2.2 Beeinflussung magnetischer Eigenschaften

Alle bisher beschriebenen magnetischen Eigenschaften der M-Hexaferrite wurden auf Basis eines „idealen Magnetgitters“ diskutiert, wobei gemeint ist, dass alle paramagnetischen Zentren als Fe^{3+} -Ionen vorliegen. Ihre Néel-Temperatur, Sättigungsmagnetisierung und Anisotropie sind direkte Folge der beschriebenen Anordnungen dieser Ionen und ihrer Kopplungen miteinander. Allgemein gilt, dass die magnetischen Eigenschaften von der Stöchiometrie und Struktur der Verbindung abhängen und in welcher Beschaffenheit diese vorliegt, also zum Beispiel als nanokristallines Pulver, gesinterte Keramik, Dünnschicht oder Einkristall. Die Variation von magnetischen Eigenschaften wie Remanenz und Koerzitivfeld ohne zu starke Verminderung des magnetischen Moments war im Laufe der Geschichte der Hexaferrite ein entscheidendes Thema. Werden formal zwei Äquivalente Eisen durch je ein Äquivalent Titan und Cobalt ersetzt, ist die Summenformel $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$. Mit $x \approx 0.7$ gelang auf diesem Wege die Optimierung der magnetischen Eigenschaften für die Anwendung als magnetisches Speichermaterial^{1,47}. Oftmals wird die Beeinflussung des Magnetismus direkt als Folge veränderter Stöchiometrie diskutiert. Tatsächlich lassen sich solche Effekte aber auch bei ein und derselben Verbindung erzielen, indem zum Beispiel die Partikelgröße variiert wird^{48,49}. Die exakte Beschreibung des Einflusses veränderter Stöchiometrie sollte insgesamt den Einfluss auf die magnetokristalline Anisotropie, Kristallitwachstum und andere

Größen berücksichtigen. So entsteht beispielsweise „magnetische Trägheit“ im Sinne von großen Remanenzmagnetisierungen und Koerzitivfeldern als Folge magnetischer Anisotropie und dem an Domänen- (also auch Korn-) Grenzen stark erschwerten Umklappen magnetischer Momente^{3,4}. Diese partikelbedingten Effekte sind bei der Behandlung von Einkristallen aber vernachlässigbar. Die Néel-Temperatur, die Sättigung oder die Anisotropie sind hingegen wahrhaft intrinsische Eigenschaften und ihre Veränderung bedarf tatsächlich der direkten Beeinflussung des magnetischen Gitters. In dieser Arbeit wurde Eisen durch Scandium und Titan ersetzt, also ein paramagnetisches Ion durch diamagnetische Ionen ohne freie Elektronen ausgetauscht, insofern man davon ausgeht, dass Titan lediglich in der Oxidationsstufe + IV vorliegt. Daraus ergeben sich (mindestens) zwei zu betrachtende Konsequenzen. Zum einen entfallen auf diesem Wege Wechselwirkungspartner innerhalb des ferrimagnetischen Gitters, wodurch die antiferromagnetische Kopplung allgemein geschwächt wird. Dies äußert sich beispielsweise in einer Absenkung der Néel-Temperatur. Der zweite Effekt ist eine Veränderung des magnetischen Moments. Je nachdem, welchem Untergitter das substituierte Eisen angehörte, ist prinzipiell sogar eine Erhöhung der (Gesamt-) Magnetisierung möglich. Für geringe Substitutionsgrade im nicht dominanten Untergitter lässt sich dieser Effekt in der Tat experimentell feststellen¹². Bei steigendem Substitutionsgrad wird dieser Effekt jedoch in Folge gestörter Kopplungen nivelliert. Dann ist weniger die Summe aller magnetischen Momente entscheidend, sondern die unvollständige Kopplung selbiger. Das gemessene Moment sinkt dann, da keine vollständige Ausordnung stattfindet. Eine umfangreiche Substitution im Minoritätsgitter ist schließlich für das gesamte Magnetgitter fatal, denn in einem Ferrimagneten ist der antiferromagnetische Austausch zwischen den Untergittern in der Regel um Größenordnungen stärker als der ferromagnetische (oder sonst wie geartete) Austausch innerhalb eines Untergitters. Ein Übergang in andere (kooperative) Phänomene als den Ferrimagnetismus ist mithin als Grenzfall möglich^{5,12}. Besondere Relevanz für die Ergebnisse dieser Arbeit kommt einem modifizierten Ferrimagnetismus zu, der im Folgenden als „nicht-kollinear“ bzw. „conical“ bezeichnet wird. Gemeint ist damit ein prinzipieller Ferrimagnetismus, bei dem die Momente der Untergitter zueinander bzw. zum äußeren Feld nicht mehr perfekt antiparallel angeordnet sind. Abb. 6 (a) zeigt die Anordnung der Untergittermomente in einem perfekten Ferrimagneten, bei dem das magnetische

Moment entlang der äußeren Feldrichtung orientiert ist. Im Unterschied dazu ist in Abb. 6 (b) eine immer noch antiparallele Anordnung der Untergitter gezeigt, die aber nicht mehr exakt (anti-) parallel zum Feld liegen. In Abb. 6 (c) ist die antiparallele Gitterausrichtung partiell aufgehoben, das resultierende Moment ist wie in Abb. 6 (b) gegen die vertikale Feldrichtung geneigt. Beispielsweise in Veröffentlichungen zur Mischreihe $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ wird dies als „nicht-kollineare Anordnung“ bezeichnet⁵⁰. Dabei konnte die Verkippung des magnetischen Moments eines Untergitters gegen die antiparallele Anordnung zum anderen Untergitter über Neutronenbeugung nachgewiesen werden. Sichtbar werden solche Anordnungen über das Auftauchen kristallografisch verbotener Reflexe, die aus veränderter Symmetrie des Magnetgitters herrühren. Yafet und Kittel haben solche Anordnungen magnetischer Momente noch vor ihrer experimentellen Charakterisierung diskutiert, indem sie Néels Theorie auf mehr als zwei Untergitter ausgeweitet und die dazugehörigen denkbaren Grundzustände analysiert haben⁵¹. Der Begriff „conical“ wird im Kontext der Hexaferrite häufig verwendet und verweist auf die Anordnung der magnetischen Momente bezüglich der hexagonalen c-Achse. Wie oben erwähnt, handelt es sich bei den reinen M-Ferriten um uniaxial anisotrope Ferrimagnete. Das trifft auf viele andere Hexaferrite ebenfalls zu, zum Beispiel auf solche vom W- oder X-Typ. Durch

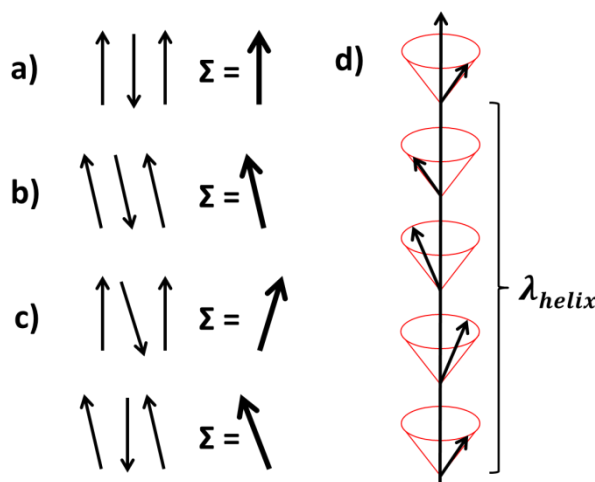


Abb. 6 Anordnung von magnetischen Momenten in einem (anti-)parallel (a) und einem verkippert zum äußeren Feld magnetisierten Ferrimagneten (b), einem nicht-kollinearen Ferrimagneten (c) und einem sich periodisch wiederholenden conicalen Arrangement (d). Für die gesamte Abbildung ist das Magnetfeld erneut vertikal angenommen.

Substitution des Eisens ist es möglich, die Lage der magnetisch weichen Achse bis hin zu einer Verkippung um 90° in die ab-Ebene zu ändern. Sind alle Vektoren in dieser Ebene ununterscheidbar weiche Achsen, spricht man von easy-plane- oder in-plane-Anisotropie. Im oben bereits erwähnten $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$ ist dieser Fall bei $x \approx 1.3$ erreicht¹. Kippt die weiche Achse hingegen nicht um 90° in die hexagonale ab-Ebene, sondern beispielsweise um 30° , so ergibt sich eine weitere Art von Anisotropie, welche gemeinhin als conical bezeichnet wird. Genau wie bei der planaren Anisotropie

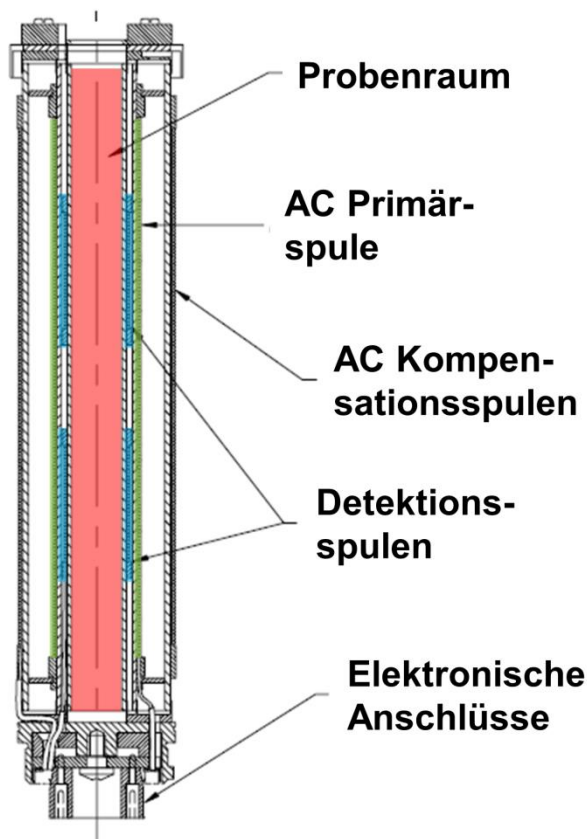
existiert dann nicht mehr genau eine weiche Achse, sondern unendlich viele, die alle denselben Verkipfungswinkel gegenüber der c-Achse haben. Die Menge aller weichen Achsen kommt somit auf einem Kegelmantel zu liegen, woraus sich der Begriff „conical“ ableitet. Es ist der energetischen Gleichwertigkeit aller weichen Achsen geschuldet, dass die magnetischen Momente einer entsprechenden Probe nicht alle parallel sind. Vielmehr kann man sie sich als rotierende, in diesem Fall also nutierende Vektoren denken, die den Kegelmantel der weichen Achsen „abfahren“. Wie beim Nickel-Zink-Ferrit wurde dies auch für einige Hexaferrite an Hand von zusätzlichen Peaks in Neutronenbeugungsmessungen gefolgert. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Verkipfungen gegen die c-Achse zusätzlich eine gewisse Periodizität entlang derselben aufweisen, die vereinfacht in Abb. 6 (d) gezeigt ist. Im gezeigten Fall weist der Magnetisierungsvektor nach jeweils vier Schritten (zum Beispiel Elementarzellen oder anderen Struktureinheiten) in dieselbe Richtung wie zu Beginn, dreht sich also je Schritt um 90° um die Vertikale. Verbindet man die Spitzen der gezeigten Magnetisierungsvektoren, so ergibt dies eine Helix- oder Schraubenbahn, weshalb conicale Anordnungen in Kombination mit einer nachweisebaren Periodizität entlang der Konusachse auch als „helical“ (manchmal auch „helicoidal“) bezeichnet werden. So konnte beispielsweise in mehreren Untersuchungen an scandiumsubstituierten Bariumhexaferriten gezeigt werden, dass die Periodizität der entlang der c-Achse verlaufenden Helix das Sechsfache der Länge der kristallografischen c-Achse beträgt^{11,12,52–55}. Die in Abb. 6 gezeigten Magnetisierungsvektoren werden in diesem Rahmen als aufsummiertes Moment eines Blocks (also R oder S) betrachtet, sind somit also ebenfalls mit der kristallografischen Struktur in enge Beziehung gesetzt. Sie können folglich als separate Vektoren verstanden werden, ihre Nutation um die c-Achse ist aber in Phase. Somit ist ihre Position zueinander nicht unabhängig oder beliebig. Da über AC- wie auch DC-Magnetisierungsmessungen nur das Gesamtmoment zugänglich ist, muss festgehalten werden, dass die in Abb. 6 (b), (c) und (d) gezeigten Fälle hier zu ununterscheidbaren Ergebnissen führen. Mehr noch muss darauf hingewiesen werden, dass DC-Magnetisierungsmessungen keinerlei Differenzierung der in Abb. 6 gezeigten Anordnungen erlauben, da sie generell keine Aussagen über die Richtung einer Magnetisierung zulassen. Sie geben lediglich den Anteil der Magnetisierung wieder, der parallel zum Magnetfeld liegt. Über AC-Suszeptibilitätsmessungen können Informationen über eine senkrecht zum Magnetfeld stehende Komponente

erhalten werden, was im folgenden Kapitel erläutert wird. Die Mannigfaltigkeit an nicht streng kollinearen Spin-Arrangements ist nicht auf solche wie in Abb. 6 beschränkt. Insbesondere scandiumsubstituierte Hexaferrite vom M-Typ traten in den letzten Jahren erneut in den Fokus, da in ihnen komplexere dreidimensionale Spin-Anordnungen, sogenannte Skyrmionen, gefunden wurden⁵⁵. Dabei handelt es sich um eine beispielsweise kugelförmige Anordnung von Spins, die alle in verschiedene Richtungen weisen. Benachbarte Spins sind dabei zueinander jeweils um einen stets konstanten Winkel geneigt, was als topologische Invarianz bezeichnet wird und eine Stabilisierung der gesamten Anordnung bedeutet⁵⁶. Ein Überblick zu Grundlagen, allen möglichen Formen von Skyrmionen und ihren potentiellen Anwendungen findet sich bei Göbel *et al*⁵⁷. Interessant sind Skyrmionen vor allem mit Blick auf potentielle Anwendungen im Bereich der Datenspeicherung, da sie topologisch stabil sind und eine in ihrer Anordnung gespeicherte Information unendlich lange erhalten. Das übergeordnete Ziel dieser Forschung ist demnach die Realisierung von Skyrmionen bei Raumtemperatur und ohne (allzu starke) äußere Magnetfelder, um eine neue Generation von Magnetspeichern zu ermöglichen. Ein direkter Nachweis von Skyrmionen erfordert eine hochaufgelöste Abbildung ihrer Spin-Struktur, was vorzugsweise über Lorentz-TEM erfolgt^{55,56}. Begleitet wird die Forschung an Skyrmionen in Hexaferriten von Untersuchungen zu ihrer möglichen Anwendung als Multiferroika. Dies sind Materialien, die mindestens zwei Arten ferroischer Phänomene, in diesem Fall Ferrimagnetismus und Ferroelektrizität, miteinander vereinen. Die Ferroelektrizität von M-Ferriten resultiert dabei nicht, wie bei so vielen anderen ferroelektrischen Materialien, aus der Fehlordnung von Ionen. Zwar gibt es durchaus fehlgeordnete Eisenlagen in der Struktur, nämlich in den trigonalen Bipyramiden, aber selbst bei Temperaturen von wenigen Kelvin entstehen keine weit reichenden Dipolmomente in der Struktur⁵⁸. Vielmehr muss die Ferroelektrizität hier als Folge der veränderten magnetischen Ordnung (z.B. in Folge chemischer Substitutionen) gesehen werden. Entsprechend des Dzyaloshinskii-Moriya-Modells tritt eine Polarisierung in Folge nicht-kollinear benachbarter Spins auf. Sofern sich die dadurch auftretenden Polarisierungen nicht wieder in Folge der Symmetrie des Magnetgitters aufheben, erzeugt also die Verkippung magnetischer Momente in der Kristallstruktur ein elektrisches Dipolmoment^{52,59}. Als intrinsisches Magnetoelektrikum sind solche Stoffe mit Blick auf Anwendungen im Bereich der Datenspeicherung ein weiteres Mal von besonderem Interesse. Da ein elektrisches

Feld hier eine Magnetisierung erzeugen kann, ist es möglich, eine magnetisch gespeicherte Information über ein elektrisches Signal zu schreiben. Dies würde deutlich schnelleres Schreiben sowie eine höhere Datendichte ermöglichen und die Wärmeentwicklung beim Beschreiben drastisch reduzieren⁶⁰. Häufig werden magnetoelektrische Funktionsmaterialien als Komposite aus einem Ferro-/Ferrimagneten und einer ferroelektrischen Komponente erforscht und diskutiert, da das gleichzeitige Auftreten zweier ferroischer Ordnungen in einem Stoff eher selten ist und sich bei Kompositen im Allgemeinen stärkere Kopplungen erzielen lassen⁶¹. Auch in der Arbeitsgruppe Festkörperchemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg wurde in den vergangenen Jahren an solchen Kompositen geforscht^{62,63}.

2.3 Untersuchung magnetischer Eigenschaften durch Messungen in statischen und alternierenden Magnetfeldern

Die Bestimmung magnetischer Eigenschaften bedarf allgemein einer Anordnung mehrerer Spulen aus leitendem Material. Stromdurchflossene Spulen zur Erzeugung



des Magnetfeldes werden dabei als Primärspulen bezeichnet. Stromlose Spulen werden zur Bestimmung des magnetischen Moments der zu vermessenden Probe verwendet und heißen Sekundärspulen. Abb. 7 zeigt den prinzipiellen Aufbau des Magneteinsatzes, der im Rahmen dieser Arbeit als Teil des PPMS9 (Physical Property Measurement System) zu Magnetisierungsmessungen verwendet wurde. Der in rot eingezeichnete Probenraum besitzt einen Durchmesser von etwa 7.7 mm, die darin befindlichen Probenhalter aus Teflon sind in etwa 5 mm dick. Der Probenraum ist teilweise von zwei übereinander angeordneten Detektionsspulen (blau dargestellt)

Abb. 7 Aufbau des ACMS-Einsatzes für das PPMS 9 aus "AC Measurement System (ACMS) Option User's Manual"⁶⁶.

umgeben, die sowohl im AC- wie auch im DC-Modus als Sekundärspulen fungieren. Der gesamte Probenraum und auch die Detektionsspulen sind von den Primärspulen für die AC-Messungen umgeben (grün dargestellt). Diese erlauben es, Magnetfelder mit einer Flussdichte von bis zu $\pm 1.7 \text{ mT}$ im Frequenzbereich zwischen 10 Hz und 10.000 Hz im Probenraum zu erzeugen. Mit diesen Spulen in Reihe geschaltet sind die den gesamten Aufbau umgebenden Kompensationsspulen. Auf Grund ihrer entgegengesetzten Wicklungsrichtung kompensieren sich deren Momente mit denen AC Primärspulen außerhalb des Aufbaus und reduzieren die Wechselwirkung der Magnetfelder mit der umgebenden Elektronik auf ein Minimum. Die teilweise kompensierte Feldstärke auch im Inneren des Probenraumes ist durch eine entsprechende Kalibration berücksichtigt. Alle elektronischen Signale gehen über am Boden des Aufbaus liegende elektrische Kontakte ein bzw. aus. Die Gesamthöhe des in Abb. 7 dargestellten Einsatzes beträgt 11.7 cm . Die Primärspule zur Erzeugung des umgebenden statischen Feldes bis $\pm 9 \text{ T}$ ist nicht Teil des Einsatzes, sondern im PPMS9 selbst fest verbaut. Sie besteht aus supraleitendem Material, welches sich durch Kühlung mit flüssigem Helium unterhalb seiner Sprungtemperatur befindet. Im Rahmen einer DC-Messung wird über diese Spule die gewünschte Magnetfeldstärke in vertikaler Richtung eingestellt. Sobald dies erfolgt ist, wird die Probe, die an einem langen Stab befestigt ist, mit Hilfe eines Servomotors durch die gezeigte Spulenanordnung „geschossen“ und erreicht dabei eine Geschwindigkeit von ca. 100 cm/s . Mit Blick auf die Gesamtausdehnung des Messaufbaus ist dies relativ schnell, Beschleunigung und Abbremsen der Probe sind entsprechend „ruppig“. Da die zu dieser Bewegung benötigte Zeit umgekehrt proportional zur induzierten Spannung ist, liegt der Vorteil solch hoher Geschwindigkeiten im besseren Signal-Rausch-Verhältnis des induzierten Spannungswertes⁶⁴. Den genauen Zusammenhang beschreibt das Induktionsgesetz:

$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{s} = U_{Ind} = \iint -\frac{d}{dt} \vec{B} \cdot d\vec{A} \quad (GL.3)$$

Dabei entspricht das links stehende, geschlossene Integral der in einer vollen Leiterschleife (also einer Spulenwicklung) induzierten Spannung. Beiträge zum rechts stehenden Integral (und somit zur gemessenen induzierten Spannung) resultieren einzig aus solchen Anteilen des B-Vektors, die senkrecht zur Leiterschleife (also parallel zu deren Flächennormalen) liegen. Folglich kann ein

gegen das externe Feld verkippte Moment nicht in Gänze erfasst werden, sondern lediglich die in vertikaler Feldrichtung liegende Komponente. Da der Magnetisierungsvektor einer Probe im Prinzip beliebig windschief zum äußeren Feldvektor liegen kann, reduziert diese Messmethode ein dreidimensionales Problem auf eine eindimensionale Abbildung. Dieser Aspekt ist vor allem bei Messungen mit nicht zu starkem äußerem Magnetfeld wichtig, weil dann nicht davon ausgegangen werden kann, dass das gesamte magnetische Moment einer Probe in Feldrichtung „gezwungen“ wird. Dieser Aspekt kann hervorragend bei richtungsabhängigen Messungen an Einkristallen verwendet werden, um bevorzugte Magnetisierungsrichtungen bei verschiedenen Feldstärken zu untersuchen.

Die AC-Messmethode basiert ebenso auf der Detektion des magnetischen Moments unter Ausnutzung des Induktionsgesetzes, unterscheidet sich aber auch in mancherlei Hinsicht von DC-Messungen. So ist die Stromstärke in den Primärspulen aus zwei Gründen deutlich geringer als bei DC-Messungen. Zum einen sind diese Spulen nicht aus supraleitendem Material. Zum anderen muss die Induktivität der Spulen berücksichtigt werden, da der induktive Widerstand linear mit der Frequenz ansteigt und somit nicht bei beliebig hohen Frequenzen gemessen werden kann. Mit 1.7 mT beträgt die maximale Flussdichte weniger als ein fünftausendstel des Maximums von 9 T in DC-Messungen. Dieser Umstand ist jedoch weniger einschränkend als es auf den ersten Blick wirken mag. Der vorrangige Sinn von AC-Messungen liegt im Aufzeigen von Dynamiken, also der „Beweglichkeit“ des magnetischen Moments. Dazu bedarf es keineswegs einer (annähernden) Sättigung. Soll der Einfluss statischer Felder untersucht werden, so können diese stets zusätzlich angelegt werden. Es muss dann aber beachtet werden, dass die in AC-Messungen erhaltenen Magnetisierungen ausschließlich von AC-Feldern verursacht werden. Der Einfluss eines DC-Feldes kann nur über Vergleich mit Messungen ohne statisches Feld erzielt werden. Liegt eine sinusförmige Wechselspannung der Kreisfrequenz ω an einer Primärspule an, fließt ein ebenfalls sinusförmiger, in Folge der Induktivität der Spule zeitlich verzögerter Strom:

$$I(t) = I_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (\text{Gl. 4. a}).$$

Damit verbunden ist ein zur Stromstärke proportionales Magnetfeld in der Spule:

$$H(t) = H_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (\text{Gl. 4. b})$$

Dieses alternierende Magnetfeld durchdringe zunächst die Detektorspulen ohne darin befindliche Probe. So resultiert in ihnen entsprechend Gl. 3 eine Induktionsspannung der Gestalt

$$U_{Ind} = \iint -\frac{d}{dt}\mu_0\vec{H} \cdot d\vec{A} \quad (Gl. 4. c)$$

$$U_{Ind} = -A\mu_0H_0 \omega \cdot \cos(\omega t) \quad (Gl. 4. d)$$

Wobei A die Querschnittsfläche der Detektionsspule und das Produkt $A\mu_0H_0$ eine Konstante ist, da keine dieser Größen selbst frequenz- oder zeitabhängig ist. Somit sind die an der Primärspule angelegte Spannung und die in der Detektionsspule erhaltene Induktionsspannung proportional. Wird nun eine Probe in der Detektionsspule platziert, können zwei Effekte auftreten: die induzierte Spannung ändert ihre Absolutwerte, da die Probe entsprechend ihrer relativen Permeabilität μ_r das äußere Magnetfeld verstärkt oder abschwächt. Zum anderen kann eine Signalverschiebung φ des Spannungsverlaufes durch die Probe auftreten, wodurch sich das Signal in der Detektionsspule in folgender Weise ergibt:

$$U_{Ind} = -A\mu_0\mu_rH_0 \omega \cdot \cos(\omega t + \varphi) \quad (Gl. 4. e)$$

Anders als bei DC-Messungen wird hierbei also nicht direkt aus dem bloßen Wert der Induktionsspannung das magnetische Moment berechnet. Vielmehr wird es aus der von der Probe verursachten Änderung des Spannungssignals in der Sekundärspule bestimmt. Dieses ergibt sich dann als Differenz von Gl. 4. e und Gl. 4. d und lässt sich folglich selbst als eine sinusförmige Funktion mit derselben Kreisfrequenz ω beschreiben. Eine besondere Bedeutung kommt hierbei dem Phasenwinkel φ zu, der geometrisch interpretiert werden kann. Ein mit dem äußeren Feld in Phase schwingendes magnetisches Moment würde keine zusätzliche Signalverschiebung verursachen. Ein mit Phasenverschiebung schwingender Magnetvektor stünde hingegen am Maximalwert der Anregung durch das Magnetfeld nicht parallel zum äußeren Feld. Folglich ist die bevorzugte Magnetisierungsrichtung nicht die Feldrichtung. Der Winkel zwischen äußerem Feld und Magnetisierung entspricht dann der Phasenverschiebung φ . Da sowohl die Verkippung des Magnetvektors gegen das äußere Feld als auch der Teil des in Phase schwingenden Magnetvektors bekannt sind, kann daraus einfach auf den nicht in Phase schwingenden Teil dieses Vektors geschlossen werden. Hierzu kann der Magnetisierungsvektor innerhalb der

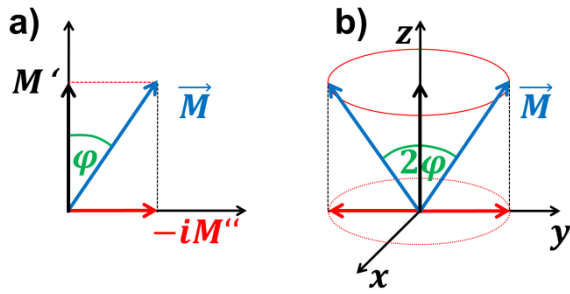


Abb. 8 Lage des Magnetisierungsvektors M in der komplexen Zahlenebene aus Real- und Imaginärteil (a), Übertragung in ein dreidimensionales kartesisches Koordinatensystem (b). Beide in (b) gezeigten Magnetisierungsvektoren sind in AC-Messungen ununterscheidbar.

komplexen (oder auch Gauß-) Ebene betrachtet und dabei in Real- und Imaginärteil zerlegt werden, Abb. 8 (a). Dabei sei der in Feldrichtung stehende Realteil mit M' und der senkrecht dazu stehende Imaginärteil mit M'' bezeichnet.

Es gelten folgende Zusammenhänge zwischen den in Abb. 8 gezeigten Größen:

$$\vec{M} = M' - i M'' \Leftrightarrow M^2 = M'^2 + M''^2 \quad (\text{Gl. 5. a})$$

$$\text{Re}\{M\} = M' = M \cdot \cos(\varphi) \quad (\text{Gl. 5. b})$$

$$\text{Im}\{M\} = M'' = M \cdot \sin(\varphi) \quad (\text{Gl. 5. c})$$

$$\varphi = \arctan\left(\frac{M''}{M'}\right) \quad (\text{Gl. 5. d})$$

wobei $i = \sqrt{-1}$ die imaginäre Einheit ist.

Der Zusammenhang zwischen äußerem Feld und Magnetisierung wird allgemein über die magnetische Suszeptibilität χ beschrieben. Da M und H beide als Vektoren im dreidimensionalen Raum gesehen werden können, ist χ für den Fall, dass diese nicht kollinear sind, ein Tensor zweiter Ordnung:

$$\begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 6. a})$$

Prinzipiell können also neun verschiedene Komponenten bestimmt werden. Die Diskussion kann (und muss) aber stark vereinfacht werden. Wie erwähnt, erlaubt die AC-Messoption lediglich die Betrachtung in zwei Richtungen, die oben mit M' und M'' bezeichnet wurden. Die Übertragung in ein dreidimensionales kartesisches Koordinatensystem ist in Abb. 8 (b) gezeigt. Der Realteil entspricht dann der Projektion von M auf die vertikale z -Achse, der Imaginärteil entspricht der Projektion

in die xy-Ebene. Vom Vektor des Imaginärteils ist lediglich der Betrag bekannt, nicht jedoch seine genaue Lage in der xy-Ebene. Daher sind die beiden in Abb. 8 (b) gezeigten Zustände sowie alle weiteren mit einem ebenen Vektor in der xy-Ebene desselben Betrages hier ununterscheidbar. Man kann also für die in Abb. 8 (b) gezeigte Anordnung von einem conicalen Spin-Arrangement sprechen.

M_x und M_y aus Gl. 6 können also zusammengefasst werden. Darüber hinaus kann für das vertikale Magnetfeld

$$\vec{H} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ H_z \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 6. b})$$

geschrieben werden, wodurch sich Gl. 6 a unter Verwendung der Definitionen aus Gl. 5 a bis c vereinfacht zu

$$\begin{pmatrix} M'' \\ M' \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} M_{xy} \\ M_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{xy \rightarrow xy} & \chi_{z \rightarrow xy} \\ \chi_{xy \rightarrow z} & \chi_{z \rightarrow z} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ H_z \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 6. c})$$

$$M_{xy} = \chi_{z \rightarrow xy} \cdot H_z \quad (\text{Gl. 6. d})$$

$$M_z = \chi_{z \rightarrow z} \cdot H_z \quad (\text{Gl. 6. e})$$

Dabei ist $\chi_{i \rightarrow j}$ die Suszeptibilitätskomponente, die ausdrückt, wie ein Feld in i -Richtung eine Magnetisierung in j -Richtung hervorruft. Der Erkenntnisgewinn gegenüber DC-Messungen liegt folglich in den Aussagen aus Gl. 6. d. Magnetisierung und Feldstärke in vertikaler Richtung, also $\chi_{z \rightarrow z}$, sind auch über Messungen im Gleichfeld zugänglich. Da im Feldstärkenbereich der verwendeten AC-Felder ein linearer Zusammenhang von M und H angenommen werden kann, ist es hier prinzipiell irrelevant, ob man im Weiteren χ oder M betrachtet. Der allgemeinen Konvention folgend, die bei der Betrachtung kooperativer magnetischer Phänomene verwendet wird, soll hier im Folgenden immer die Magnetisierung betrachtet werden.

Weil während der AC-Messungen auch statische Felder angelegt werden können, ist es wichtig, sich deren genauen Einfluss zu vergegenwärtigen. Man nehme dafür eine zu Gl. 4. b analoge Funktion zur Beschreibung des äußeren Magnetfeldes der Form

$$H(t) = H_{AC} \cdot \sin(\omega t) + H_{DC} \quad (\text{Gl. 7. a})$$

an und betrachte die entsprechend Gl. 4. c zu erwartende Wirkung auf das Spannungssignal in der Detektionsspule. Es ergibt sich dann

$$U_{Ind} = \iint -\frac{d}{dt}(\mu_0 \vec{H}_{AC} \cdot \sin(\omega t) + \mu_0 \vec{H}_{DC}) \cdot d\vec{A} \quad (Gl. 7. b)$$

Da die zeitliche Ableitung von $\mu_0 \vec{H}_{DC}$ null ist (beide Größen sind zeitunabhängig), ist die Lösung dieser Gleichung erneut Gl. 4 d. bzw. Gl. 4 e, wenn sich eine Probe in der Detektionsspule befindet und zusätzlich μ_r und φ betrachtet werden. Zusätzlich angelegte Gleichfelder liefern also keine Beiträge zum gemessenen AC-Signal. Diese Aussage darf nicht dahingehend missverstanden werden, dass zusätzliche DC-Felder keinen Einfluss auf das Ergebnis der AC-Messungen hätten. Die hierbei erhaltenen Magnetisierungen spiegeln aber einzig die Antwort der Probe auf das alternierende Feld wieder. Möchte man also den Einfluss statischer Felder diskutieren, muss ein Vergleich mit einer AC-Messung „im Nullfeld“ erfolgen.

Die in den Detektionsspulen induzierte Spannung ist nach Gl. 3 der zeitlichen Ableitung der magnetischen Flussdichte proportional. Zur Flussdichte B trägt neben dem äußeren Magnetfeld H auch die Magnetisierung M entsprechend

$$B = \mu_0 \mu_r H = \mu_0 (H + M) \quad (Gl. 8)$$

bei. Im Rahmen dieser Arbeit wird von der Verwendung des Magnetfeldes H abgesehen und auch ein äußeres Feld stets als magnetische Flussdichte B in der Einheit *Tesla* geschrieben. Beide Größen sind im Vakuum und auch näherungsweise in Luft lediglich über μ_0 in Beziehung gesetzt. Die Wirkung des äußeren Feldes auf die Probe wird hingegen als Magnetisierung M oder als magnetisches Moment μ wiedergegeben.

AC-Suszeptibilitätsmessungen werden häufig zur Untersuchung von Phasenübergängen, zum Beispiel des Verwey-Überganges beim Magnetit oder des Übergangs zum Diamagnetismus beim Unterschreiten der Sprungtemperatur eines Supraleiters sowie zur Charakterisierung von Spin-Gläsern, eingesetzt. Diese Phänomene sind an sehr charakteristischen Signaturen zu erkennen. So springt der Phasenwinkel beim Unterschreiten der Sprungtemperatur eines Supraleiters auf 180°, da diese *ideale* Diamagnete sind. Die Magnetisierung von Spin-Gläsern kann in Abhängigkeit der Frequenz verschiedene Temperaturverläufe aufweisen. Die Auswertung dieses Phänomens erlaubt weiterführende quantitative Aussagen wie

zum Beispiel die zur Spinumkehr gehörige Energiebarriere bzw. Aktivierungsenergie^{65,66}. Für solche Betrachtungen sei hier auf die Kapitel 4.2 und 4.3 verwiesen. Die außerordentliche Bedeutung von AC-Suszeptibilitätsmessungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit ergibt sich hingegen aus dem Umstand, dass die Messungen an Einkristallen durchgeführt wurden. So kann bei Messungen entlang der c-Achse eines Hexaferrit-Einkristalls der erhaltene Realteil M' als Magnetisierung entlang c, der Imaginärteil M'' als Magnetisierung in der ab-Ebene bestimmt werden. Die über Neutronendiffraktion ermittelten Spin-Anordnungen aus Abb. 6 lassen sich so vergleichsweise leicht identifizieren. Wie schon erwähnt, können auf diesem Wege keine Informationen über in Feldrichtung auftretende weitreichendere Phänomene wie die in Abb. 6 (d) erhalten werden. Allerdings kann die Frequenzabhängigkeit über drei Größenordnungen hinweg sowie ihre Stabilität gegenüber DC-Feldern beschrieben werden. Perspektivisch könnte dieser Methode also große Bedeutung zukommen bei der frequenz-, feld- und richtungsabhängigen Beschreibung allerlei magnetischer Phänomene.

3. Experimenteller Teil

3.1 Synthesen

3.1.1 Synthese polykristalliner Referenzproben

Da die Untersuchung der ersten über Fluxsynthesen erhaltenen scandium-substituierten Kristalle eine deutlich von der Zusammensetzung der Schmelze verschiedene Stöchiometrie ergab, wurde für diese Mischreihe eine polykristalline Referenzreihe mit genau bekannten Scandiumgehalten erstellt. Dafür wurden BaCO_3 bzw. SrCO_3 , Fe_2O_3 und Sc_2O_3 in stöchiometrischen Mengen entsprechend der allgemeinen Summenformel $(\text{Ba/Sr})\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ ($\Delta x = 0.25$) eingewogen und nach Zugabe etwa gleicher Massen an Propanol-2-ol und Zirconiumoxid-Mahlkugeln in Mahlbecher aus Polyamid überführt. Anschließend wurden die Ansätze in einer Pulverisette der Firma Fritsch für mehrere Stunden vermengt. Nachdem das Propanol-2-ol an Luft verdunstet war, wurden die erhaltenen Pulvergemenge in Aluminiumoxid-Tiegel umgefüllt. Die Reaktion der Ansätze erfolgte schließlich an Luft bei einer Temperatur von $1250\text{ }^\circ\text{C}$ für 12 Stunden. Das so erhaltene Pulver wurde zu Tabletten von etwa 50 mg Masse gepresst und anschließend für 12 Stunden bei $1250\text{ }^\circ\text{C}$ gesintert. Für die Bariumreihe ergab sich dabei, dass eine maximale Substitution von $x = 1.75$ ohne das Auftreten von Nebenphasen synthetisierbar ist, in der Strontiumreihe können sogar $x = 2$ Äquivalente Eisen pro Formeleinheit durch Scandium ersetzt werden.

3.1.2 Einkristallsynthesen

Die Synthese von Einkristallen der M-Hexaferrite ist in der bisherigen Forschung im Wesentlichen über zwei Methoden erfolgt. Die etwas weniger verbreitete Möglichkeit ist die Kristallzüchtung über optisches Zonenschmelzen. Dieses Verfahren ermöglicht zwar die Synthese großer Kristalle unter gut kontrollierbaren Bedingungen, ist jedoch für Hexaferrite nur bedingt geeignet. Dies liegt daran, dass bei sehr hohen Temperaturen (wie sie in der Schmelze vorliegen) offenbar eine Tendenz zur Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} besteht, selbst wenn die Reaktion in reinem Sauerstoff erfolgt. Eigene Versuche dazu an einem Zonenschmelzofen (Modell FZ-T-10000-H-HR-I-VPO-PC von Crystal Systems Corporation) und umfangreiche Arbeiten anderer Autoren zeigten dies durch das Auftreten von

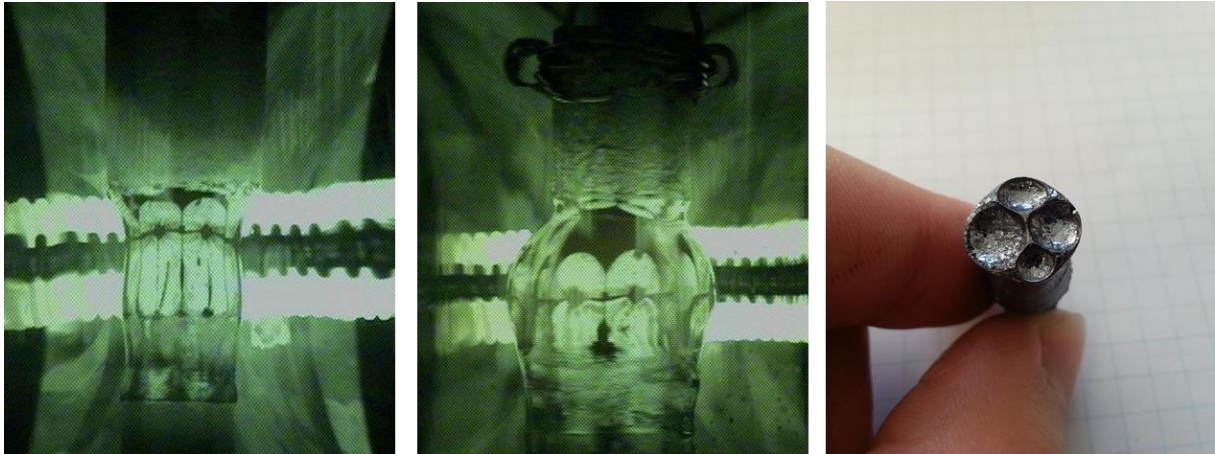


Abb. 9 Einkristallzüchtung verschiedener Kristalle im Zonenschmelzofen (links und Mitte) sowie der erhaltene Kristall aus einem Züchtungsversuch mit wiederholter Blasenbildung in der Schmelze.

Fe^{2+} -haltigen Nebenphasen wie zum Beispiel Fe_3O_4 ⁶⁷. Abb. 9 zeigt Aufnahmen aus zwei verschiedenen Kristallzüchtungsexperimenten. Das linke Bild entstand bei einem Züchtungsexperiment von scandiumsubstituiertem Bariumhexaferrit im Sauerstoffüberdruck (6 bar). Das mittlere Bild zeigt eines der ersten Züchtungsexperimente von reinem $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ in einer Sauerstoffatmosphäre bei Normaldruck. Während im linken Bild eine leicht konkave geschmolzene Zone zu sehen ist, hat sich diese im mittleren Bild durch Blasenbildung (scheinbar) stark vergrößert. Beim Platzen der Blasen kam es wiederholt zum Abreißen der Schmelze, sodass der Keimkristall (unterer Teil) und der polykristalline „Feed“ (oberer Stab) erneut an ihren Enden aufgeschmolzen und verbunden werden mussten. Dass dabei keine brauchbaren Einkristalle zu erhalten waren, ist wenig überraschend. In Folge der teilweisen Reduktion zu Fe^{2+} war das erhaltene Produkt auch nicht phasenrein. Das stetige Auftreten von Blasen in der Schmelze wird daher wohl auf elementaren Sauerstoff zurückzuführen sein, der sich in Folge der Reduktion des Eisens durch Oxidation entsprechender Mengen von Oxidionen aus der Schmelze bildete. Das mittlere Bild zeigt die Situation kurz vor dem Abriss der Schmelze. Der erhaltene Kristall ist im rechten Bild in der Draufsicht gezeigt. Die sichtbaren Vertiefungen lassen erkennen, dass sogar mehrere Blasen zu diesem Zeitpunkt in der Schmelze vorgelegen haben müssen.

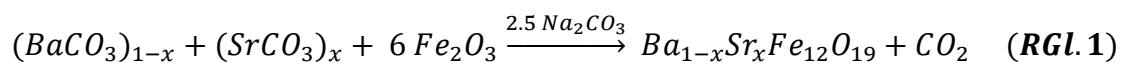
Erste erfolgreiche Synthesen von reinem $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ und $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ mittels des optischen Zonenschmelzverfahrens gelangen erst in den 1980er Jahren unter

Verwendung von Sauerstoffdrücken von 50 *bar* bis 70 *bar*, zuweilen werden auch höhere Drücke verwendet⁶⁸⁻⁷¹. Die üblicherweise bei diesem Verfahren verwendeten Quarzrohre zur Abtrennung des Probenraums vom umgebenden Ofen halten solchen Drücken nicht Stand. Während heutzutage Zonenschmelzöfen mit bis zu 300 *bar* Maximalarbeitsdruck auf dem Markt sind, ist das oben genannte Modell auf etwa 10 *bar* limitiert. Einzig ein in ausreichendem Maße scandiumsubstituiertes Bariumhexaferrit ist bei derart „geringen“ Sauerstoffdrücken phasenrein und einkristallin zu erhalten. Morishita *et al.* gelang nach einer Vielzahl an Versuchen jedoch die Darstellung von Strontiumhexaferrit-Einkristallen bei lediglich 3 *bar* Sauerstoffdruck⁷². Mit Hilfe eines deutlichen Strontiumüberschusses in der Schmelze (etwa 100 *mg* SrCO₃ wurden auf dem unteren Stab aufgeschmolzen) konnte die Reduktion des Eisens unterbunden und eine stabile Schmelze erhalten werden. Da die genauen Parameter eines solchen „Traveling-Solvent-Floating-Zone“-Experiments (TSFZ) in langen Versuchsreihen erarbeitet werden müssen und sich im Rahmen einer Mischkristallreihe natürlich ändern können, wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

Ein intuitiver Ansatz zur Vermeidung der Reduktion des Eisens stellt die Verwendung geringerer Temperaturen dar. Soll eine Kristallisation aus der Schmelze erfolgen, muss die Schmelztemperatur beispielsweise über die Verwendung eines eutektischen Gemisches entsprechend herabgesetzt werden. Die erste Arbeit zur Darstellung großer Bariumhexaferrit-Einkristalle unter Verwendung von Soda als Flussmittel stammt von Gambino und Leonhard aus dem Jahre 1961⁷³. Als Solvens hat sich Na₂CO₃ seitdem etabliert, da die Schmelztemperatur bereits durch vergleichsweise geringe Mengen ausreichend herabgesetzt wird. Außerdem zeigt das Natrium keinerlei Tendenz, sich in die wachsenden Einkristalle einzubauen. Mit einem Radius von 1.02 Å ist Na⁺ viel zu groß für die vom Fe³⁺ (r = 0.645 Å, HS) besetzten interstitiellen Lagen und viel zu klein für die packungsbildenden Lagen der O²⁻- (r = 1.4 Å) und der Ba²⁺-Ionen (r = 1.35 Å)⁷⁴. [Alle Ionenradien beziehen sich das entsprechende Ion in der Koordinationszahl 6.] Savage und Tauber haben in mehr als 150 Fluxexperimenten unter Zuhilfenahme von Soda Einkristalle von Hexaferriten des M-, U-, W-, X-, Y- und Z-Typs sowie einiger Ferritspinelle und nicht weiter charakterisierter Strukturtypen erhalten⁷⁵. Bis auf den heutigen Tag werden die dabei gewonnenen Erkenntnisse zur Kristallzüchtung entsprechender Hexaferrite

angewendet. Eine schier endlose Vielfalt an stöchiometrischen Zusammensetzungen tut sich dabei auf, da im Prinzip das ganze Periodensystem den Flux-Ansätzen zugegeben werden kann. Mit Ausnahme von Vanadium ist bereits jedes Nebengruppenelement der vierten Periode ausprobiert wurden^{76–83}. Selbstredend eignen sich einige Metallionen mehr und andere weniger gut als Substituent. Das eindrucklichste Beispiel aus der Literatur ist sicherlich ein zu 100 % mit Gallium substituiertes Strontiumhexaferrit, also $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}$, das aus einem Bi_2O_3 -Flux erhalten wurde und auch tatsächlich in der Magnetoplumbitstruktur vorliegt⁸⁴.

Die erste in dieser Arbeit untersuchte Mischreihe betrifft das große zweiwertige packungsbildende Kation, also die Substitution von Barium durch Strontium. Aus eigenen Arbeiten sowie früheren Publikationen war bekannt, dass die Mischreihe $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ zur Gänze und lückenlos ($0 \leq x \leq 1$) existiert und dabei keine strukturellen Umwandlungen oder ähnliches stattfinden^{85–87}. Deshalb wurden in Schrittweiten von $\Delta x = 0.25$ Ansätze für Fluxsynthesen entsprechend



zu je 5 g Hexaferrit eingewogen und unter Zugabe von etwas Propan-2-ol in einem Achatmörser innig verrieben, bis ein optisch homogenes Gemenge entstanden war. Die Verwendung von 2.5 Äquivalenten Na_2CO_3 basiert auf den Ergebnissen von Gambino und Leonhard⁷³. Die so erhaltenen Gemenge wurden in Platintiegel gefüllt, diese wiederum in größere Aluminiumoxidtiegel gestellt und diese mit Tiegeldeckeln aus dem gleichen Material abgedeckt. Das Temperaturprogramm bestand aus vier Schritten:

- 1) Aufheizen auf 1260 °C innerhalb von 6 Stunden (entspricht einer Heizrate von 210 °C/h oder 4.2 °C/min)
- 2) Halten der Temperatur für 6 Stunden
- 3) Langsames Abkühlen auf 900 °C innerhalb von 80 Stunden (entspricht einer Abkühlrate von 4.5 °C/h oder 0.075 °C/min)
- 4) Ausschalten der Ofenheizung und somit Abkühlen auf Raumtemperatur ohne festgelegte Abkühlrate

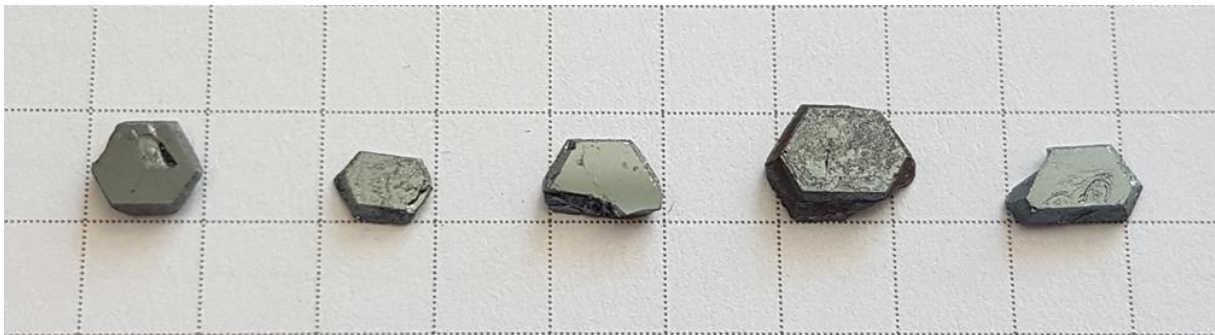
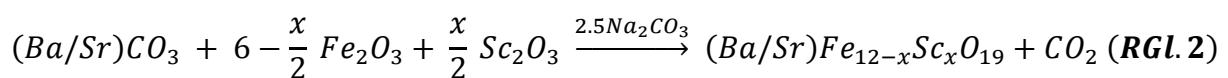


Abb. 10 Flux-Ansatz für $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ direkt nach der Synthese (links oben) und nach einigen Tagen des Auskochens in halbkonzentrierter Salpetersäure (oben rechts). Im rechten Bild sind die sechseckigen Kristalle bereits gut erkennbar. Das untere Bild zeigt je einen Vertreter der Mischreihe von reinem $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (ganz links) bis hin zu $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (rechts). Jedes Quadrat auf dem karierten Papier misst $5 \times 5 \text{ mm}^2$.

Alle über Flux-Synthesen erhaltenen Kristalle mussten in einem mehrere Tage bis Wochen dauernden Prozess aus den Platintiegeln, mit denen sie teilweise fest verwachsen waren, isoliert werden. Dazu wurde eine etwa halbkonzentrierte Salpetersäure ($\approx 30 \%$) verwendet. Die Tiegel wurden auf einer Heizplatte im Becherglas in kochender Säure für mehrere Stunden ausgekocht und anschließend mit Wasser gewaschen. Dadurch wurden die einkristallinen Bereiche, die nur relativ wenig Oberfläche boten, wenn überhaupt, nur gering angegriffen und porösere Reste des Ansatzes, die zwischen den gewachsenen Kristallen schwammartig vorlagen, langsam aufgelöst, siehe auch Abb. 10. Durch vorsichtiges Auskratzen und zusätzliche Ultraschallbehandlung konnten die Tiegel gesäubert und die Einkristalle mechanisch separiert werden. Zur endgültigen Reinigung der Tiegel von letzten Verunreinigungen wurden diese in konzentrierter Phosphorsäure ($\approx 85 \%$)

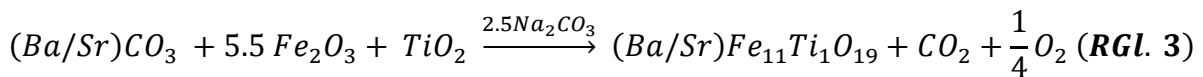
ausgekocht. Alternativ wurden Verunreinigungen auch über Ausschmelzen mit KHSO_4 bei $475\text{ }^\circ\text{C}$ oder einem 1:1 Gemenge aus Soda und Pottasche bei $875\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt. Da sich die sehr dünnwandigen Platintiegel zum Teil während der Synthesen verformten, wurden sie mit Hilfe eines Formstempels in ihre ursprüngliche Form zurückgebracht. Dies geschah nicht nur aus „kosmetischen Überlegungen“, sondern trug der Beobachtung Rechnung, dass die Kristalle bevorzugt an den glatten Flächen der Platintiegel wuchsen. Erste Experimente mit raueren Tiegeln führten zu deutlich kleineren Kristallen.

Für die scandiumsubstituierten Hexaferrite wurden entsprechend



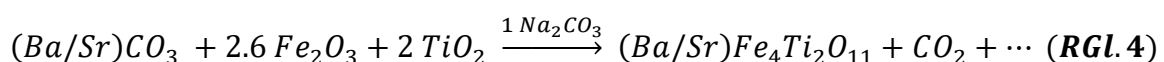
die schon oben aufgeführten Edukte zu je 5 g resultierendem Hexaferrit mit $x = 0.5, 1$ und 1.5 eingewogen, verrieben und demselben Temperaturprogramm unterzogen. Eine Kombination der beiden beschriebenen Mischreihen wurde nicht betrieben. Es wurde also kein gemischtes Barium-Strontium-Hexaferrit noch zusätzlich mit Scandium substituiert. Für Kristalle der ersten Mischreihe konnte eine Zusammensetzung jeweils sehr nahe der Stöchiometrie der Schmelze gefunden werden, während das Einbringen von Scandium in die Ansätze zu erheblichen Diskrepanzen zwischen der Zusammensetzung der Schmelze und der Kristallstöchiometrie führte. Details hierzu finden sich in den Kapiteln 4.1 und 4.2. Anders als im Rahmen der ersten Mischreihe konnte bei der Scandiumsubstitution eine deutliche Veränderung des Kristallhabitus beobachtet werden. Während die Kristalle der reinen Hexaferrite als dünne Plättchen vorliegen, ändert sich ihre Gestalt mit steigendem Substitutionsgehalt zu sechseckigen Säulen, wobei die Kristalle generell kleiner werden und kleine Poren sowie Risse aufweisen, siehe Abb. 11. Die Züchtungsexperimente mit $x = 1.5$ Äquivalenten Scandium pro Formeleinheiten ergaben schließlich keine brauchbaren Kristalle mehr.

Titansubstituierte Hexaferriteinkristalle vom M-Typ wurden sowohl als Barium- als auch als Strontiumhexaferrit-Variante aus einer Fluxsynthese analog zu dem oben für scandiumsubstituierte Einkristalle beschriebenen Ansatz entsprechend $x = 1$ gezüchtet. Formal lautet die entsprechende Reaktionsgleichung:



Anders als die bisher gezeigten Reaktionsgleichungen stellt RGL. 3 eine Redox-Gleichung dar. Bei einer 1:1 Substitution von Fe^{3+} - mit Ti^{4+} -Ionen muss ein Teil des Eisens also von Oxidationsstufe + III zu + II reduziert werden, entsprechend $(Ba/Sr)Fe_{12-2x}^{III}Fe_x^{II}Ti_x^{IV}O_{19}$. Nähme man hingegen alles Eisen unverändert in der Oxidationsstufe +III an, könnte nur über zusätzliche Oxidionen die Ladungsbilanz ausgeglichen werden. Diese „überschüssigen“ Oxidionen, also mehr als 19 Ionen pro Formeleinheit, anzunehmen, erscheint wenig sinnvoll. Die M-Struktur besteht aus einer Abfolge hexagonal und kubisch dichtester Kugelpackungen aus Oxid- und Barium- bzw. Strontium-Ionen, deren Lücken mit entsprechend kleineren Kationen besetzt sind. Da eine dichteste Packung nicht zusätzlich mit Packungsbildnern aufgefüllt werden kann, lässt sich eine ausgeglichene Ladungsbilanz nur über die Oxidationsstufen der Kationen, in diesem Fall der des Eisens, erreichen.

Ursprünglich war die Idee, Titan im Rahmen von Fluxsynthesen einzusetzen nicht auf M-Hexaferrite ausgerichtet. Vielmehr wurde versucht, Einkristalle vom R-Typ darzustellen, also $(Ba/Sr)Fe_4Ti_2O_{11}$. In Kapitel 2.1 ist bereits kurz auf diesen Strukturtyp verwiesen worden. Da ein R-Block ohne vierwertiges Kation formal zweifach negativ geladen ist, kann er folglich nicht isoliert auftreten. Die Verwendung passender vierwertiger Ionen von Metallen wie Titan, Mangan oder Zinn hingegen erlaubt die Darstellung eines reinen R-Hexaferrites^{25–29}. Obwohl die Synthese von Einkristallen bisher bis auf wenige Ausnahmen erfolglos blieb^{30–32} und diese doch zumeist für die Strukturaufklärung von entscheidender Bedeutung sind, war die R-Struktur auch vorher schon im Prinzip bekannt. Dies ist dem erwähnten blockartigen Aufbau aller Hexaferrite geschuldet: die R-Struktur wird erhalten, indem formal die S-Blöcke aus der M-Struktur entfernt werden, wodurch sich die Sequenz RR* der Elementarzelle ergibt. Mit dem Ziel, $(Ba/Sr)Fe_4Ti_2O_{11}$ -Einkristalle aus einer Na_2CO_3 -Schmelze zu erhalten, wurde folgende Einwaage gewählt:



Waren die Reaktionsgleichungen 1 bis 3 zwar noch formal richtig, also ausgeglichen, so kristallisierten die erhaltenen Kristalle dennoch nicht unbedingt entsprechend der Stöchiometrie, die ihrer Einwaage zu Grunde lag. Reaktionsgleichung 4 ergibt nicht

einmal theoretisch ein phasenreines R- oder M-Hexaferrit. Die eingewogenen Mengen basierten auf der experimentellen Beobachtung, dass bei geringen Unterschüssen von Eisen in den Einwaagen dennoch bevorzugt eisenreichere Phasen auskristallisieren. So fanden Schüpp-Niewa *et al.* beispielsweise, dass ein Eisen zu Ruthenium Verhältnis von etwa 1 zu 1.22 in der Schmelze dennoch zu Kristallen der Zusammensetzung $\text{BaFe}_{3,4}\text{Ru}_{2,6}\text{O}_{11}$ (R-Typ) führten³¹. Für diese Verbindung wäre die Diskussion der Valenz des Eisens und Rutheniums eine gesonderte Betrachtung wert. Andererseits ist aus Versuchen zur Darstellung des $\text{BaFe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ bekannt, dass ein zu starker Unterschuss an Eisen zur Bildung von $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ führt⁸⁸. Eigene Versuche unter Verwendung von 1.6 Äquivalenten Fe_2O_3 (und nicht 2.6 wie in RGl. 4) führten hingegen nur zur Bildung von nadelförmigen Einkristallen von NaTiFeO_4 . Analoges NaSnFeO_4 wurde beim Ersetzen des Titans durch Zinn erhalten. Anders als zuvor, nimmt hier also das Flussmittel an der Reaktion teil, da durch das Einbringen von Titan ein gemeinsames stabiles Mischoxid des Eisens mit Natrium (und Titan) zur Verfügung steht. Die gewählte Einwaage laut RGl. 4 stellte also einen Kompromiss dar. Anders als bei den bisher beschriebenen Flux-Synthesen dieser Arbeit wurde das Temperaturprogramm jedoch abgeändert und eine höhere Temperatur von 1350 °C gewählt. Nach 24 stündigem Halten dieser Temperatur wurde der Ofen in 75 Stunden auf 1050 °C (entspricht 4 °C/h oder 0.067 °C/min) und anschließend ohne weitere Temperatursteuerung auf Raumtemperatur abgekühlt. Die höheren Temperaturen wurden gewählt, da zur Vermeidung der Bildung von NaTiFeO_4 und anderen „flux-haltigen“ Nebenphasen der Na_2CO_3 -Gehalt reduziert wurde. Da die Flux-Synthesen entsprechend RGl. 1 – 3 nur wegen des zugegebenen Sodas bei 1260 °C funktionieren (diese Temperatur liegt unterhalb der Schmelztemperatur des reinen $(\text{Ba}/\text{Sr})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$) und die relative Menge an Flux-Mittel für Synthesen entsprechend RGl. 4 verringert wurde, reichten 1260 °C nicht mehr aus, um eine Kristallisation aus der Schmelze zu ermöglichen. Das Auskochen der Platintiegel und Separieren der Kristalle war dann in gleicher Weise wie oben beschrieben möglich. Wie bereits bei den scandiumsubstituierten Einkristallen konnte eine Veränderung des Kristallhabitus hin zu dickeren (also entlang der c-Achse bevorzugter wachsenden) Kristallen beobachtet werden, was auf dem unteren Bild in Abb. 11 zu sehen ist. Im Anschluss an die Fluxsynthesen mit Einwaagen entsprechend RGl. 4 war beim Auskochen der Tiegel stets das oben rechts in Abb. 11 gezeigte Bild zu beobachten.

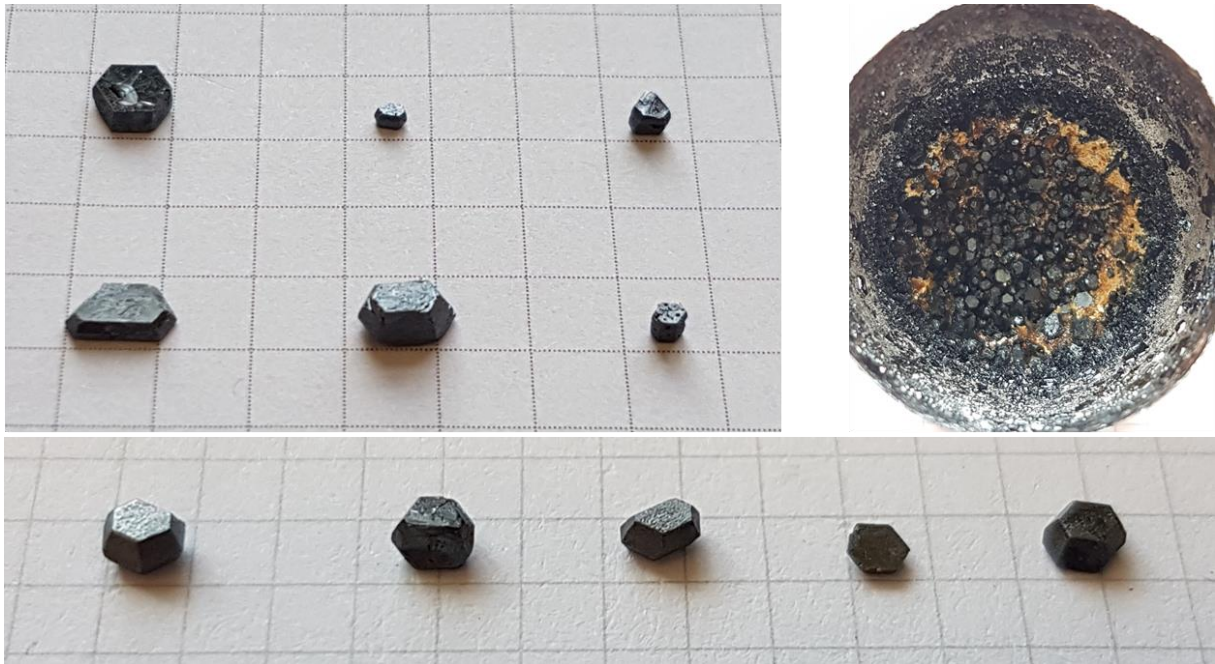


Abb. 11 Barium- (obere Reihe) und Strontiumhexaferriteinkristalle (untere Reihe) aus Fluxsynthesen mit 0, 0.5 und 1 (v.l.n.r) Sc^{3+} pro Formeleinheit (oben links); Platintiegel mit Kristallen aus titanreicher Fluxschmelze nach einigen Tagen des Auskochen in Salpetersäure (oben rechts) sowie einige der Kristalle aus den Fluxsynthesen mit starkem Titanüberschuss (unten).

Neben den sechseckigen Kristallen lag auch ein hellbrauner feiner Feststoff vor. Dieser war zwar selbst nicht säurelöslich, jedoch so fein verteilt und lose, dass er über Ultraschallbehandlung in Wasser entfernt und die Kristalle problemlos davon separiert werden konnten.

Zur schnellen Beantwortung der Frage, welcher Strukturtyp jeweils auskristallisiert war, wurden wenige Minuten dauernde Röntgenbeugungsmessungen an einem Bruker D8 Advanced Röntgenpulverdiffraktometer gemacht. Da das Gerät mit liegender Probe arbeitet, konnten die Kristalle einfach auf ihre groß gewachsenen $\{001\}$ -Flächen gelegt werden. Bei Messungen im Reflexionsmodus sind dann ausschließlich $\{00l\}$ -Reflexe sichtbar. Das ist deshalb besonders vorteilhaft, da diese die Länge der c -Achse wiedergeben, welche für die einzelnen Strukturtypen charakteristisch ist. In Abb. 12 sind zwei Resultate solcher Messung gezeigt. Für die linke Messung konnten alle Reflexe eindeutig der M-Phase zugeordnet und indiziert werden. Im Inset ist der $\{0014\}$ -Reflex vergrößert dargestellt, wodurch die bei hohen Winkeln zunehmende Aufspaltung zwischen den von der Kupfer $K_{\alpha 1}$ - und $K_{\alpha 2}$ -Strahlung verursachten Reflexen sichtbar wird. Im Gegensatz dazu ist im

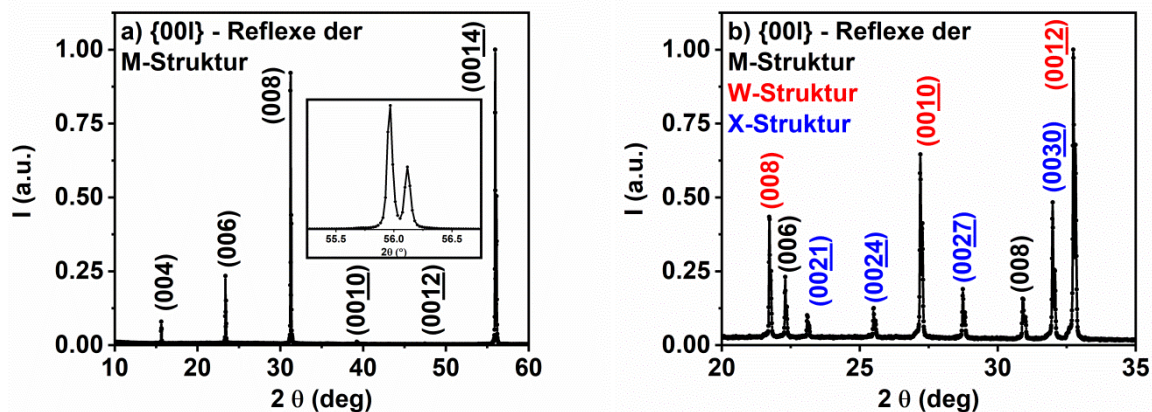


Abb. 12 Diffraktogramme einphasiger (a) bzw. orientierter aber gemischtphasiger Proben (b) aufgenommen im Reflexionsmodus.

rechten Diffraktogramm ein Gemisch aus gleich drei Strukturtypen identifizierbar. Bemerkenswert ist dabei, dass diese offensichtlich einkristallin und orientiert neben- bzw. übereinander vorliegen. Die Messung in Abb. 12 (a) wurde an einem Kristall aus titanreicher Fluxschmelze durchgeführt und zeigte also nicht das angestrebte Ergebnis (R-Strukturtyp). Die Messung in (b) wurde an einer Probe aus rutheniumsubstituiertem Bariumhexaferriit aus einem Zonenschmelzexperiment durchgeführt. Die Ergebnisse des letztgenannten Experiments waren nicht nur völlig unerwartet, sondern leider auch nicht reproduzierbar. Auch gelang die Separierung der einzelnen Phasen nicht. Die bei der Indizierung verwendeten I-Werte sind übrigens im Einklang mit den in Tab.2 aufgelisteten Raumgruppen: M- und W-Struktur kristallisieren in Raumgruppe $P6_3/mmc$, in der nur geradzahlige l bei $\{00l\}$ -Reflexen auftreten dürfen, der X-Typ liegt hingegen in der rhomboedrischen Raumgruppe $R-3m$ vor, in dem nur $\{00l\}$ -Reflexe mit $l = 3n$ erlaubt sind.

3.2 Charakterisierungsmethoden

3.2.1 Röntgenpulverdiffraktion

Röntgenpulverdiffraktogramme der polykristallinen Proben und von gemörserten Einkristallen wurden an einem STADI MP der Firma STOE aufgenommen. Das Gerät verwendet Molybdän $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$) und ist mit einem MYTHEN 1K-Detektor zur Erfassung der Intensität der gebeugten Strahlung ausgestattet. Die Schrittweite bezüglich 2θ betrug 0.015° . Zur Ermittlung der Profilkurve wurden zusätzlich unter gleichen Bedingungen Messungen an einem LaB_6 -Standard

durchgeführt. Die hierfür über Rietveld-Verfeinerung ermittelten Geräteparameter wurden für die Verfeinerungen der gemessenen Proben, wenn überhaupt, nur minimal variiert. Für die Verfeinerungen wurde die Software GSAS II, Version 5203 verwendet, zur Beschreibung der Peakprofile diente die Finger-Cox-Jephcoat-Funktion⁸⁹.

3.2.2 Röntgeneinkristalldiffraktion

Röntgeneinkristalldiffraktionsexperimente wurden an ausgewählten Einkristallen durchgeführt, um die aus Röntgenpulvermessungen abgeleiteten Aussagen zu überprüfen. Da die Kristalle bevorzugt entlang der ab-Ebene splintern, waren die vermessenen Kristalle zumeist dünne Plättchen mit einer Kantenlänge von etwa 200 μm und einer Dicke von wenigen (zehn) μm . Die Messungen wurden in einem Einkristalldiffraktometer, Modell STOE-IPDS2T durchgeführt. Das Gerät verwendet Molybdän K_{α} -Strahlung und eine in variablem Abstand zum Kristall positionierbare Imaging Plate zur Bestimmung von Position und Intensität der gebeugten Strahlung. Für die Messungen wurde dieser Abstand zu 60 mm gewählt, woraus ein 2θ -Bereich zwischen etwa 3.8° und 70° resultiert. Unter konstantem $\varphi = 0^{\circ}$ wurde der Winkel ω zwischen 0° und 90° in 0.5° -Schritten abgefahren und pro Messschritt eine Minute lang belichtet. Mit Hilfe des dazugehörigen Programms X-Area wurden die gemessenen Reflexe gesammelt, ihre globalen Intensitäten über Integration bestimmt und eine von der Form des Kristalls abhängige Absorptionskorrektur durchgeführt. Die somit erhaltenen hkl-files wurden mit Hilfe des SHELX97-software-Paketes ausgewertet⁹⁰.

3.2.3 Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)

Da für die titansubstituierten Hexaferrit-Einkristalle keine polykristallinen Referenzen synthetisiert werden konnten, wurde ihre Stöchiometrie bezüglich der Kationen über XRF bestimmt. Hierzu wurden die erhaltenen Einkristalle (jeweils ca. 10 mg) aufgemörsert, mit Cellulose zu einem homogenen Gemenge verrieben und zu Tabletten von ca. 1.2 cm Durchmesser und einer Gesamtmasse von rund 500 mg gepresst. Als Referenzen wurden homogene Gemenge aus $(\text{Ba}/\text{Sr})\text{CO}_3$, Fe_2O_3 und TiO_2 entsprechend der Kationenstöchiometrie $(\text{Ba}/\text{Sr})\text{Fe}_{12-x}\text{Ti}_x$ mit $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ und 1.5 hergestellt. In analoger Weise zu den aufgemörserten Kristallen wurden etwa 10 mg Referenzprobe mit Cellulose innig verrieben und zu Tabletten gepresst. Aus

den Massenanteilen der Metalle pro Tablette und den für charakteristische Röntgenstrahlungen gemessenen Intensitäten wurde mit Hilfe der Referenzproben eine Kalibrierung erstellt und an Hand dieser die Kationenzusammensetzung der Kristalle ermittelt. Die Oxidionen sind auf Grund der geringen Energien ihrer charakteristischen Röntgenstrahlung auf diesem Wege nicht zu quantifizieren und tauchen daher an dieser Stelle der Betrachtung nicht auf. Ein bekanntes Problem stellt die Quantifizierung der Metalle Barium und Titan nebeneinander dar. Der Grund dafür ist das Überlappen der jeweils wichtigen charakteristischen Übergänge von Barium ($E(L_\alpha) = 4.465 \text{ keV}$; $E(L_\beta) = 4.827 \text{ keV}$) und Titan ($E(K_\alpha) = 4.508 \text{ keV}$; $E(K_\beta) = 4.931 \text{ keV}$). Mit Ausnahme von Barium wurden bei allen Metallen die integralen Intensitäten der K_α -Peaks (bei Barium L_α) zur Quantifizierung verwendet. Ein zusätzlicher Anhaltspunkt zur Untersuchung der Kationenstöchiometrie basierend auf Röntgenpulverdiffraktogrammen reduzierter Proben wird in Kapitel 4.3 erläutert.

3.2.4 Dilatometrie

Messungen zur thermischen Ausdehnung der Proben wurden mit Hilfe eines Dilatometers der Firma Netzsch, Modell TMA 402 F3, zwischen Raumtemperatur und $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Dabei wurde die Probe mit einer konstanten Kraft von 0.2 N belastet und ihre Längenänderung als Funktion der Temperatur aufgezeichnet. Zusätzlich auftretende Beiträge durch den Probenhalter wurden unter Verwendung von Basislinienmessungen wie auch unter Anwendung der DIN 51045 berücksichtigt. Die Messungen fanden im Stickstoffstrom statt, um chemische Reaktionen der Proben zu vermeiden.

3.2.5 Thermogravimetrie zur Bestimmung der Néel-Temperatur

Da der verwendete Aufbau zur Messung magnetischer Eigenschaften im PPMS 9 nur für Temperaturen bis 350 K ausgelegt ist, musste für die Messung der deutlich darüber liegenden Néel-Temperaturen auf ein anderes Verfahren zurückgegriffen werden. Dieses macht sich zu Nutze, dass beim Unterschreiten der ferrimagnetischen Übergangstemperatur die Magnetisierung sprunghaft ansteigt. Die zu untersuchenden Proben wurden dafür in einer Thermowaage des Typs TGA 550 von TA Instruments auf $650 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und befanden sich beim folgenden Abkühlen in einem schwachen Magnetfeld, das von einem unter dem Ofen angebrachten Permanentmagneten herrührte. Das Unterschreiten der Néel-Temperatur zeigte sich

durch einen sprunghaften Anstieg der $m(\vartheta)$ -Kurve. Die unterhalb von T_N magnetisierbaren Proben wurden in Richtung des Permanentmagneten nach unten gezogen und nahmen so scheinbar an Masse zu. Als Übergangstemperatur wurde die steilste Stelle dieses Anstiegs, also das Maximum der Ableitung $dm/d\vartheta$ gewählt. Auch diese Messungen wurden in Stickstoffatmosphäre durchgeführt, um chemische Reaktionen der Proben zu vermeiden.

3.2.6 Thermogravimetrie zur Bestimmung des Oxidgehaltes

Dieselbe Thermowaage wie unter 3.2.5 wurde auch zur Bestimmung des Oxidgehaltes der titansubstituierten Hexaferrite verwendet. Die zu untersuchenden Kristalle wurden aufgemörsert und das erhaltene Pulver im Formiergasstrom (90 % N_2 und 10 % H_2) auf 950 °C erhitzt. Die dabei ablaufende Reduktion des Fe^{3+} bzw. Fe^{2+} zu elementarem Eisen war von der Bildung von Wasserdampf begleitet. Über den damit einhergehenden Massenverlust konnte dann der ursprüngliche Oxidgehalt der Probe bestimmt werden. Dafür ist natürlich auch die Kenntnis der Produkte dieser Reaktion von Nöten. Zu diesem Zweck wurden von den erhaltenen reduzierten Proben weitere Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen und es konnten neben reinem Eisen verschiedene Barium- bzw. Strontium-Titan-Oxide identifiziert werden. Anders als bei den oben beschriebenen Experimenten zur Bestimmung der Néel-Temperatur wurden für diese Messungen im Vorfeld immer Basislinienmessungen unter gleichen Bedingungen aufgenommen, um beispielsweise temperaturabhängige Auftriebseffekte korrigieren zu können.

3.2.7 Magnetisierungsmessungen mit Gleichfeld (DC) und Wechselfeld (AC)

Die Magnetisierungsmessungen wurden an einem Quantum Design PPMS9 durchgeführt, welches generell Untersuchungen zwischen 2 K und 350 K bei statischen Magnetfeldern bis $\pm 9 T$ erlaubt. Zusätzlich können über weitere zum Magnetaufbau gehörige Spulen magnetische Wechselfelder mit einer Flussdichte bis zu 1.7 mT und einer Frequenz zwischen 10 Hz und 10.000 Hz zur Magnetisierung generiert werden. Neben der Messung von polykristallinen Proben, deren Ergebnisse zum Teil als Vergleich herangezogen werden, ist die richtungsabhängige Messung magnetischer Eigenschaften an orientierten Einkristallen der wichtigste Punkt der Charakterisierung reiner und substituierter Barium- und Strontiumhexaferrite in dieser Arbeit. Die in Kapitel 3.1.2 thematisierte Kristallgestalt erlaubt eine verhältnismäßig

leichte Präparation für solche Messungen, da die bevorzugt ausgebildeten Kristallflächen in der Regel mit den kristallografischen $\{00l\}$ -Ebenen zusammenfallen. Für Messungen entlang der $\langle 00l \rangle$ -Richtung, also entlang der c-Achse, wurden die Kristalle also plan auf den Boden des Probenhalters geklebt. Für Messungen senkrecht dazu, also in der ab-Ebene, wurden dieselben Flächen an die Innenseiten von ca. 5 mm hohen Plastikstrohhalmern geklebt, welche dann aufrecht stehend im Probenhalter fixiert wurden. [Anmerkung zu den richtungsabhängigen Messungen in der ab-Ebene: Weder aus bisherigen Arbeiten anderer Autoren noch auf Basis eigener Ergebnisse besteht Grund zu der Annahme, dass es hinsichtlich struktureller oder magnetischer Eigenschaften auch innerhalb der ab-Ebene eine relevante Anisotropie gibt. Wird im Folgenden die Richtung einer Messung mit „ $\langle 100 \rangle$ “ oder als „entlang der a-Achse“ angegeben, so ist dies gleichbedeutend mit der Richtung „ $\langle hk0 \rangle$ “ oder der Formulierung „in der ab-Ebene“. Bei der Auswertung AC-Messungen ist eine Unterscheidung von a und b, oder $\langle 100 \rangle$ und $\langle 010 \rangle$, sogar tatsächlich nicht möglich, sie hierzu auch Kapitel 2.3.]

3.2.8 Wärmekapazitätsmessungen

Experimente zur Bestimmung der isobaren molaren Wärmekapazität wurden ebenfalls am Quantum Design PPMS 9 durchgeführt. Die untersuchten Kristalle wurden unter Verwendung eines speziellen, vakuumstabilen Fettes (Apiezon N) auf einem kleinen Saphirprobenträger befestigt. Dieser ist an acht sehr feinen Drähten in einem Metallgehäuse (Puck) aufgehängt. Diese Drähte gewährleisteten die elektrische Verbindung zwischen Probe und Gerät. Der Restdruck im Probenraum wurde über einen Aktivkohleabsorber auf rund 10^{-5} mbar reduziert, um die thermischen Wechselwirkungen zur umgebenden Atmosphäre zu minimieren. Im Rahmen der softwareinternen Datenkorrektur wurden die Beiträge des Probenhalters (über Leermessung) sowie des verwendeten Fettes abgezogen. Im Rahmen einer Messung leitet das Gerät einen definierten Heizstrom durch den Saphirprobenträger und bestimmt anschließend den zeitlichen Verlauf der Temperaturänderung, wobei sowohl Erwärmung als auch die anschließende Abkühlung betrachtet werden.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Barium-Strontium-Hexaferrite

Im Gegensatz zu der Vielzahl an Arbeiten zur Substitution von Eisen in Hexaferriten existieren nur wenige Arbeiten zum spezifischen Einfluss des packungsbildenden zweiwertigen Kations. Aus der Literatur und aus zuvor von Isabell Amme im Rahmen ihrer Examensarbeit durchgeführten Versuchen war bekannt, dass das System $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ eine lückenlose Mischkristallreihe bildet. Es können also alle Zusammensetzungen entsprechend $0 \leq x \leq 1$ dargestellt und untersucht werden. Die Synthese von Einkristallen über die Fluxmethode ist bisher meist für rein bariumhaltige M-Hexaferrite genutzt worden^{73,75–82}. Zu analogen Strontiumverbindungen existieren deutlich weniger Arbeiten^{41,43,91}. Der Bereich zwischen reinem $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ und reinem $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ist, zumindest mit Blick auf Arbeiten an Einkristallen, noch einmal deutlich weniger gut beschrieben⁴⁴. Da es sich sowohl bei Barium als auch bei Strontium in dieser Struktur um ein diamagnetisches Ion handelt, das gemeinsam mit den Oxidionen als Packungsbildner fungiert, ist ein eher geringer Einfluss auf magnetische Eigenschaften zu erwarten, denn diese Ionen nehmen am in Kapitel 2.2.1 beschriebenen magnetischen Gitter in keiner Weise teil, nicht einmal als kopplungsvermittelndes Ion, denn in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft befinden sich keine Fe^{3+} -Ionen. Da sie einander auch „kristallografisch ähnlich“ sind, also ähnliche Ionenradien bei gleicher Ladung aufweisen, spiegelt sich der strukturelle Einfluss dieser Substitution im Wesentlichen in den Zellparametern der Elementarzelle wieder. Zu echten strukturellen Umwandlungen, im Sinne eines Wechsels der Raumgruppe beispielsweise, kommt es nicht. Abb. 13 (a) und (b) zeigen die Röntgenpulverdiffraktogramme sowie die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen für aufgemörserte Proben der reinen $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ - und $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Einkristalle. Die auffallendste Abweichung zwischen beiden Messungen ist eine starke Röntgenfluoreszenz im Falle des Strontiumhexaferrites, was sich in einem deutlich höheren Untergrund äußert. Dieser Umstand resultiert aus der Verwendung von Molybdän $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, welche Strontium zur Emission von Strontium K_{α} -Strahlung anregt. Da diese Emission isotrop ist, ist auch der damit verbundene Untergrund im Diffraktogramm winkelunabhängig, also konstant. Somit kann man im Verlauf der Mischreihe ein stetiges Anwachsen des Fluoreszenzuntergrundes beobachten, wie aus Abb. 13 (c) zu ersehen ist. Die in

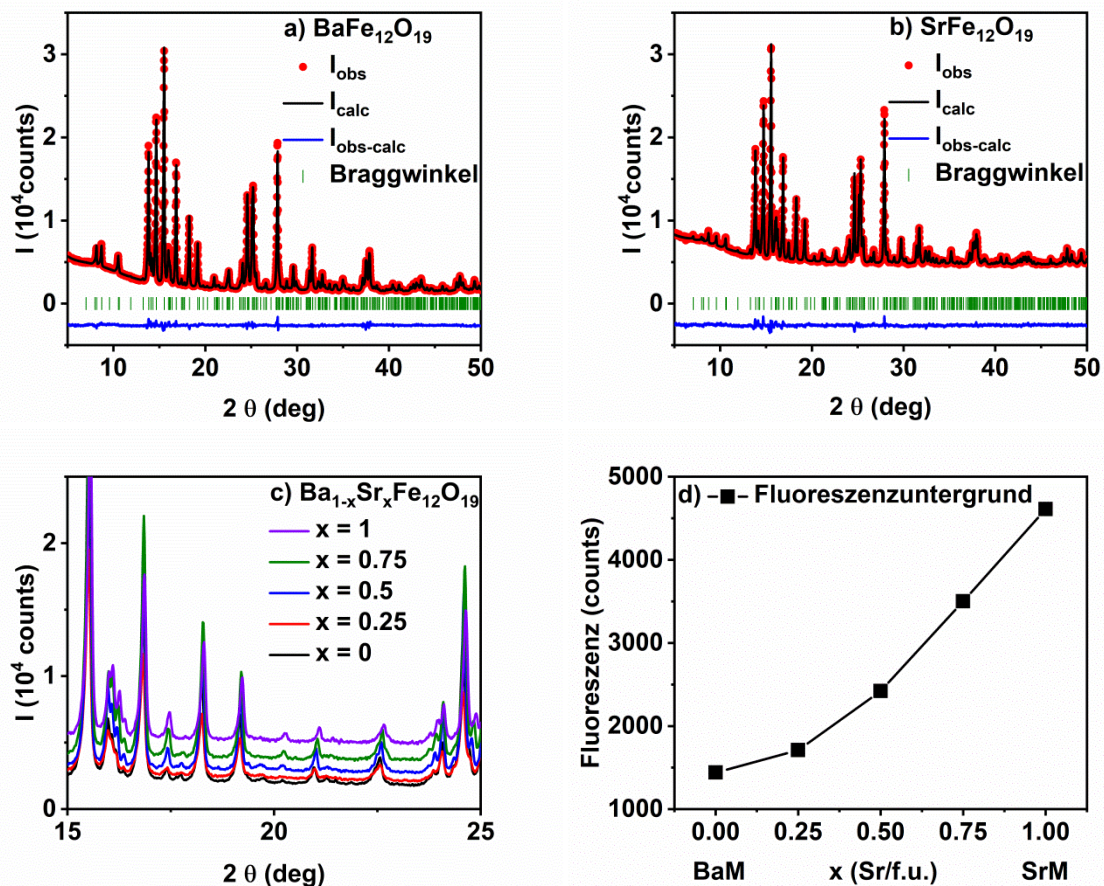


Abb. 13 Röntgenpulverdiffraktogramme aufgemörselter Einkristalle von (a) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ und (b) $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Der in den Diffraktogrammen auftretende Untergrund als Folge von Strontium-Röntgfluoreszenz ist mit dem Strontiumgehalt x in Zusammenhang zu setzen, Abb. (c) und (d).

Abb. 13 (d) aufgelisteten Werte geben die Zählrate an Untergrundrauschen an, zu denen die Diffraktogramme bei $2\theta > 30^\circ$ konvergieren. Die über Rietveld-Verfeinerungen ermittelten Zellparameter a und c sowie das Zellvolumen V , das ermittelte Barium-Strontium-Verhältnis und die errechnete kristallografische Dichte ρ sind in Abb. 14 als Funktion des nominalen Strontiumgehaltes x gezeigt. Wie zu erwarten, steigt mit steigendem Bariumgehalt die Länge der kristallografischen Achsen und folglich auch das Gesamtvolumen der Elementarzelle stetig an. Bei gleichem Inkrement für a - und c -Achse wird deutlich, dass diese Expansion der Zelle keineswegs isotrop verläuft. Während sich die c -Achse im Laufe der Substitution um $143.8 \text{ m}\text{\AA}$ staucht ($\cong 0.62 \%$) fällt die Verkürzung der a -Achse mit $7.8 \text{ m}\text{\AA}$ ($\cong 0.13 \%$) um mehr als eine Größenordnung geringer aus. Auffällig ist dabei, dass beispielsweise die Zellparameter in Abhängigkeit von x oder auch der Röntgen-

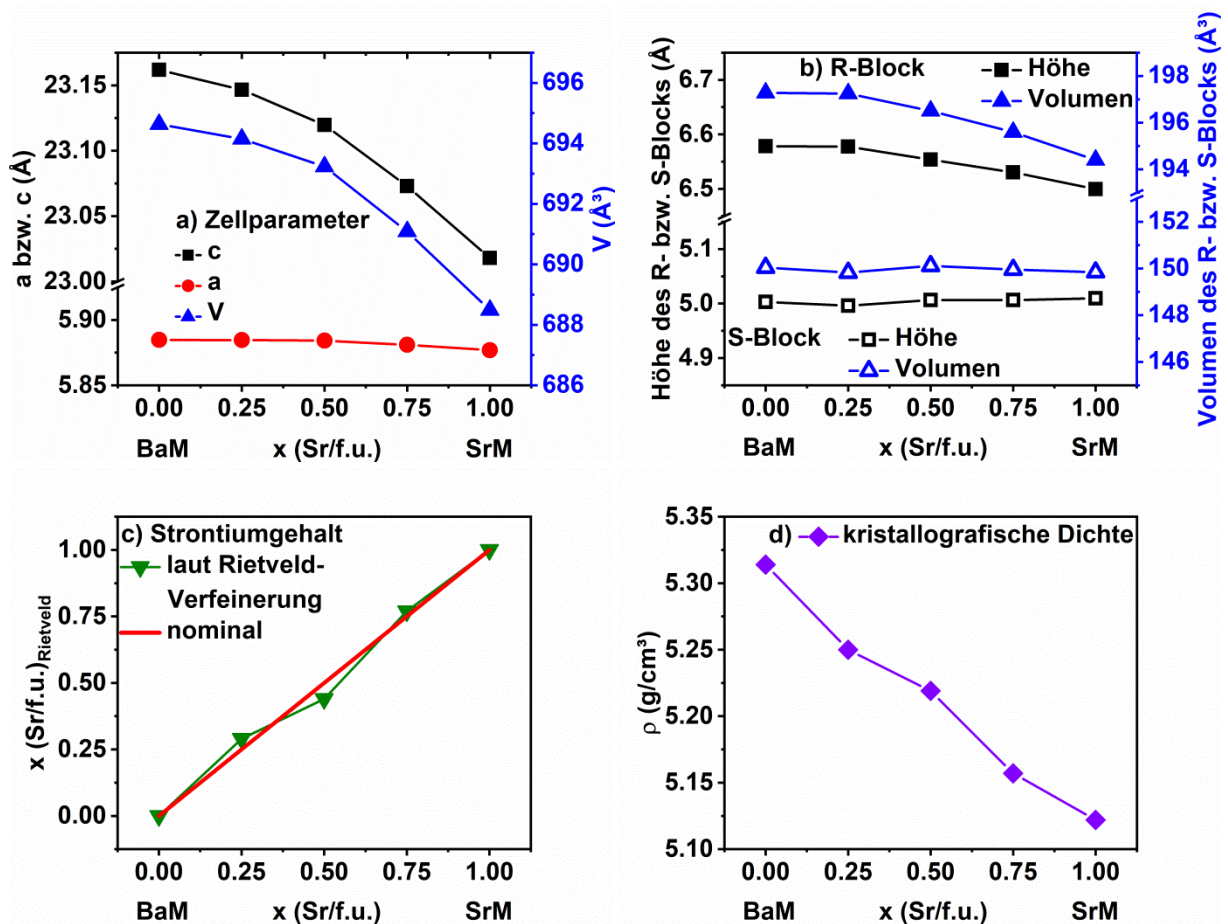


Abb. 14 Zellparameter a und c sowie das Zellvolumen V (a) sowie Ausmaße der R- und S-Blöcke (b) in Abhängigkeit von x. Nach Verfeinerung des Ba/Sr-Gehalts (c) kann auch die kristallografische Dichte angegeben werden (d).

fluoreszenzuntergrund aus Abb. 13 (d) im Bereich der bariumreichen Phasen nur kleine Änderungen erfahren, die in Richtung der strontiumreichen Phasen größer werden. Dies ist ein Hinweis auf einen leicht bevorzugten Barium-Einbau beim spontanen Auskristallisieren und folglich leicht abweichende Stöchiometrien. Auf Grund der Position des Substitutionselementes im R-Block liegt die Vermutung nahe, dass die Expansion der Elementarzelle auch bevorzugt dort stattfindet. Es ist daher sinnvoll, die Ausdehnung der R- und S-Blöcke separat zu betrachten. Als Grenze zwischen den beiden Bausteinen des M-Strukturtyps kann die über die Rietveld-Verfeinerungen bestimmte z-Koordinate der Eisenionen auf der 12 k-Position genommen werden. Diese Ionen treten, wie auch in Abb. 1 gezeigt, in der Elementarzelle bei vier verschiedenen z-Koordinaten jeweils in Gruppen zu drei Ionen auf. Betrachtet man zum Beispiel die rot gestrichelte untere Grenze des markierten R-Blocks, kann man diese drei Ionen (eines mit umgebendem blauem

Oktaeder dargestellt) erkennen wie auch ihre drei kristallografischen Äquivalente an der Oberkante desselben Blocks. Über eine Spiegelebene auf Höhe des Bariums ($z = 0.25$) werden diese zwei Gruppen à drei Fe^{3+} -Ionen ineinander überführt. Über die 6_3 -Schraubenachse sind sie mit den anderen sechs Ionen in Beziehung gesetzt, welche den oberen R-Block begrenzen. Folglich genügt die z-Koordinate eines Ions, um die Höhe der jeweiligen Blöcke (bezüglich der c-Achse) und die für beide Blöcke identische a-Achse, um daraus ihre Volumina zu bestimmen. Die gesamte Volumenänderung der Elementarzelle von $6.14 \text{ \AA}^3 (\pm 0.88 \%)$ ist in Abb. 14 (a) dargestellt. Ihr Verlauf entspricht grob dem der c-Achse, welche den Hauptbeitrag zur Expansion der Zelle liefert. Ein Blick auf die Ausdehnung der Blöcke in c-Richtung sowie ihr Volumen in Abb. 14 (b), lässt für den S-Block (untere Datenreihe mit offenen Symbolen) keinen stetigen Trend erkennen. Die maximale Abweichung der Werte zueinander beträgt $13.7 \text{ m\AA} (\pm 0.27\%)$ bezüglich der Länge und $0.2 \text{ \AA}^3 (\pm 0.13 \%)$ für das Volumen eines S-Blocks. Die darüber dargestellten Dimensionen des R-Blocks (ausgefüllte Symbole) hingegen zeigen denselben Trend wie die in Abb. 14 (a) gezeigten Werte für die gesamte Elementarzelle. Mit einer Längenänderung von $79 \text{ m\AA} (\pm 1.19 \%)$ und einer Volumendifferenz von $2.87 \text{ \AA}^3 (\pm 1.46 \%)$ zeigt sich der R-Block deutlich flexibler. Es entfallen also über 90 % der Volumenänderung der gesamten Elementarzelle auf die R-Blöcke und nicht einmal 10 % auf die S-Blöcke, was ihrem jeweiligen Anteil am Gesamtvolumen von rund 56 % (R-) und 44 % (S-Block) in keiner Weise entspricht. Dies bestätigt die Annahme, dass eine Substitution, die ausschließlich im R-Block von Statten geht, auch bevorzugt Einfluss auf dessen Ausmaße hat. Neben den bisherigen rein metrischen Betrachtungen der Veränderungen der Elementarzelle im Verlauf der Substitution wurden im Rahmen der Rietveld-Verfeinerungen auch die Besetzungszahlen der Position vom Barium und Strontium angepasst, siehe Abb. 14 (c). Der Verlauf deckt sich im Wesentlichen mit dem nominalen x. Auf Basis der dort dargestellten Stöchiometrien und den daraus resultierenden molaren Massen sowie der bestimmten Zellmetrik ergeben sich die in Abb. 14 (d) dargestellten kristallografischen Dichten. Dass die Dichte trotz abnehmenden Zellvolumens sinkt, verdeutlicht, dass der Einfluss der geringeren Masse von Strontium gegenüber Barium an dieser Stelle von entscheidender Bedeutung ist. In der Tat liegt der Unterschied der molaren Massen zwischen $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($M = 1111 \text{ g/mol}$) und $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($M = 1061 \text{ g/mol}$) bei etwa 4.5 %, die

Volumendifferenz wie oben erwähnt aber nur bei 0.88 %. Eine umfassende tabellarische Darstellung der aus den Rietveld-Verfeinerungen gewonnenen Daten befindet sich in Anhang I. Bei genauerer Betrachtung kann man also zeigen, dass die Expansion der Elementarzelle mit steigendem Bariumgehalt nicht einfach anisotrop ist, sondern dass diese Expansion auch nur einen Teil der Elementarzelle, nämlich den R-Block, betrifft. Um noch etwas mehr über die Stabilität der Struktur zu erfahren, ist es vorteilhaft, den Einfluss einer Größe zu betrachten, die auf die gesamte Zelle gleichermaßen, also isotrop, wirkt. Denkbar wäre natürlich eine Elementsubstitution, bei der Positionen überall in der Zelle neu besetzt werden. Diese Idee soll die ihr gebührende Aufmerksamkeit in Kapitel 4.2 und 4.3 noch erhalten. Eine andere isotrope Einflussgröße ist die Temperatur. In aller Regel führt der Temperaturanstieg in einem Festkörper zu dessen Ausdehnung. Sofern eine Raumrichtung davon stärker betroffen ist als eine andere, lassen sich tatsächlich Rückschlüsse auf die Rigidität entlang verschiedener kristallografischer Achsen ziehen. Die unter 3.1.2 erwähnte Kristallgestalt erlaubt das einfache Orientieren und Ausrichten der Einkristalle entlang und senkrecht zur c-Achse. Kristalle mit planparallelen Grundflächen und hinreichender Dicke eignen sich daher in besonderem Maße für Dilatometermessungen. Die Ergebnisse entsprechender Messungen an $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ - und $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Einkristallen zwischen 100 °C und 950 °C sind in Abb. 15 (a) und (b) gezeigt und bestätigen, dass es eine deutliche Anisotropie der thermischen Expansion gibt. Die Unterschiede sind aber wesentlich geringer als die aus Abb. 14 (a) zu entnehmenden. Betragen die relativen Änderungen von c- und a-Achse im Laufe der Mischreihe noch 0.62 % und 0.13 %, unterscheiden sich

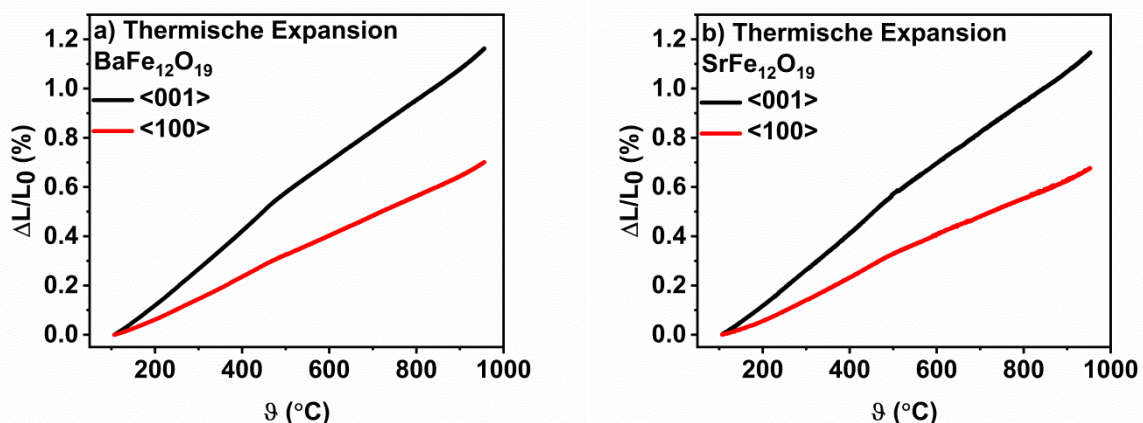


Abb. 15 Über Dilatometrie ermittelte thermische Expansion von (a) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ - und (b) $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Einkristallen.

Tab. 4 Thermischer Ausdehnungskoeffizient α (Anstieg der $\Delta L/L_0$ vs. ϑ -Plots in Abb. 15) parallel und senkrecht zur hexagonalen c-Achse unter- und oberhalb der Néel-Temperatur.

		$\vartheta < T_N$	$\vartheta > T_N$
BaFe₁₂O₁₉	$\alpha_{<001>} (10^{-5} \cdot K^{-1})$	1.49	1.26
	$\alpha_{<100>} (10^{-5} \cdot K^{-1})$	0.85	0.81
SrFe₁₂O₁₉	$\alpha_{<001>} (10^{-5} \cdot K^{-1})$	1.46	1.25
	$\alpha_{<100>} (10^{-5} \cdot K^{-1})$	0.86	0.74

also in etwa um den Faktor 5, so unterscheiden sie sich bei der thermischen Expansion nicht einmal um Faktor 2. Die relativen Längenänderungen sind als thermischer Ausdehnungskoeffizient α in Tab. 4 gelistet. Es kann also beiderseits eine geringere Rigidität bzw. größere Flexibilität entlang der c-Achse gefolgert werden. Das ist bemerkenswert, da die Kristalle in eben dieser Richtung auch am wenigsten ausgedehnt sind. Ihr spontanes Wachstum in der Schmelze erfolgte also am wenigsten stark entlang der „instabileren“ c-Achse. Außerdem kann man beim Sägen oder Schleifen dieser Kristalle eine starke Tendenz zum Splintern senkrecht zur c-Achse bemerken, was die Probenvorbereitung für diverse Messungen teils erheblich erschwerte.

Ein genauere Blick auf die in Abb. 15 gezeigten Graphen lässt bei etwa 470 °C einen Knick erkennen. Aus Arbeiten von Dorsey *et al.* ist bekannt, dass dieser nicht auf eine strukturelle Umwandlung an dieser Stelle zurückzuführen ist, wie man vermuten könnte⁹². Die bei dieser Temperatur stattfindende Umwandlung leitet direkt in die Diskussion magnetischer Eigenschaften über, denn es handelt sich um den Übergang vom ferrimagnetischen zum paramagnetischen Zustand. Eine Änderung des Ausdehnungsverhaltens bei der Néel-Temperatur ist über Dilatometermessungen an titansubstituierten Hexaferrit-Einkristallen auch schon von Hernández-Gómez *et al.* beobachtet wurden⁹³. Unterhalb der Néel-Temperatur von etwa 470 °C sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten systematisch größer, die genauen Werte finden sich in Tab. 4. Die Zahlenwerte von α entsprechen den Anstiegen der $\Delta L/L_0$ -Graphen als Funktion der Temperatur und wurden jeweils über lineare Regression bestimmt. Die Beobachtung, dass c hierbei die thermomechanisch weiche Achse ist und sich die Zahlenwerte von α immer in der Größenordnung $1.0 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ bewegen, ist im Einklang mit den Ergebnissen früherer

Untersuchungen^{92,93}. Die Néel-Temperatur ist eine charakteristische Größe eines Ferri- (oder Antiferro-) Magneten und hängt, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, stark von Art und Anordnung der am magnetischen Gitter beteiligten Ionen ab. Da im Rahmen der in diesem Kapitel diskutierten Substitutionsreihe nichts (zumindest nicht intentional) an dem Magnetgitter des M-Strukturtyps variiert wurde, ist eigentlich auch kein messbarer Einfluss auf magnetische Eigenschaften zu erwarten. Nichtsdestotrotz war schon zu Beginn der Forschung an den Hexaferriten in den 1960er Jahren ein kleiner Unterschied zwischen den Néel-Temperaturen von $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ und $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ von etwa 5 bis 10 K bekannt⁴¹. Untersuchungen zum Verlauf der Néel-Temperatur bei gemischter Besetzung der Barium/Strontium-Position lassen sich jedoch nicht finden. Da der Unterschied wie erwähnt keineswegs groß sein dürfte, bedarf es einer hinreichend präzisen Bestimmung der Übergangstemperatur. Wie sich im Lauf der Arbeit zeigte, ist die Bestimmung über Thermogravimetrie im Magnetfeld an Einkristallen dazu in besonderem Maße geeignet. Abb. 16 (a) zeigt eine entsprechende Messung an einem $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Einkristall, bei der dieser auf 650 °C aufgeheizt und in einem schwachen Magnetfeld langsam unter die Néel-Temperatur abgekühlt wurde. Der sprunghafte Anstieg der scheinbaren Masse resultiert aus der plötzlich auftretenden Magnetisierung und der damit verbundenen Kraftwirkung, die die Probe in Richtung des Magneten zieht (genauer: in Richtung einer höheren Magnetfeldstärke). Zur Bestimmung der Übergangstemperatur wurde nicht das Einsetzen dieses Massensprungs, sondern das Maximum der Ableitungskurve $dm/d\vartheta$ (in Abb. 16 (a) rot gezeichnet) gewählt. Die

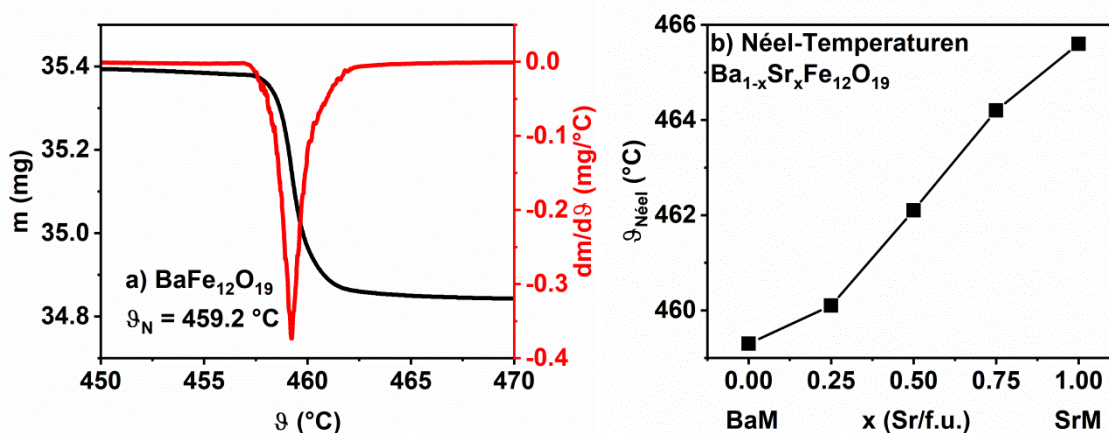


Abb. 16 Thermogravimetrische Messung zur Bestimmung der Übergangstemperatur von $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (a). Das Maximum der Ableitung $dm/d\vartheta$ (rot) wurde jeweils als Néel-Temperatur angenommen. T_N ist als Funktion des nominalen x in (b) aufgetragen.

Halbwertsbreite dieses Peaks in der Ableitung beträgt gerade einmal 1 °C, zwei Messpunkte liegen maximal 0.02 °C auseinander. Die Position des Maximums der Ableitung ist also sehr präzise bestimmbar. Auf diesem Wege gelingt es, Unterschiede von weniger als 1 °C der Übergangstemperatur auseinanderzuhalten. Der Gang der Néel-Temperaturen in der $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ -Reihe ist in Abb. 16 (b) gezeigt. In der Tat erlaubt die Kationenstöchiometrie eine Variation im Bereich zwischen 459.2 °C und 465.6 °C. In einer umfangreichen Arbeit zum ferrimagnetischen Übergang bei $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ - und $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Einkristallen haben Gerth und Kronmüller jeweils etwa 7 bis 8 °C höhere Temperaturen und eine Differenz zwischen beiden Verbindungen von etwa 5 °C bestimmt. Ihre Arbeit umfasst im Weiteren eine Vielzahl an Faktoren, die im hier beschriebenen experimentellen Aufbau nicht berücksichtigt werden können, nämlich Messungen bei verschiedenen, genau bekannten Feldstärken sowie entlang harter oder weicher Achsen⁹⁴. Im Rahmen der oben getroffenen Definition, dass das Maximum der Ableitung $dm/d\vartheta$ als Übergangstemperatur angesehen wird, lässt sich aber zweifelsfrei ein stetiger Einfluss des Strontiumgehaltes auf die Temperatur des ferrimagnetischen Übergangs feststellen.

Der exakte Wert dieser Temperatur ist für die meisten Anwendungen nur dann interessant, wenn er nah an der „Arbeitstemperatur“ liegt. Da M-Ferrite in ihrer Hauptanwendung als Permanentmagnete selten weit abseits von Raumtemperatur funktionieren müssen, ist die genaue Übergangstemperatur (465 °C oder 459 °C) weit weniger wichtig als beispielsweise die Remanenzmagnetisierung oder die

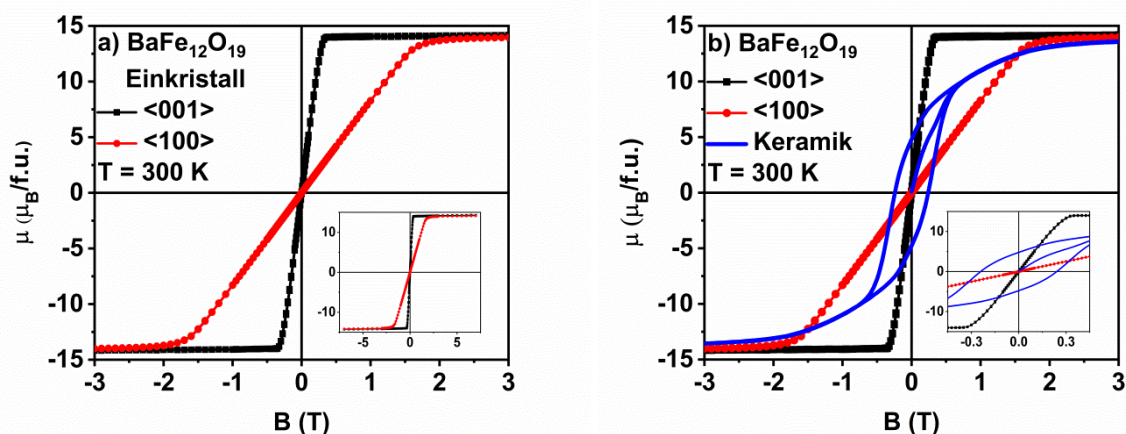


Abb. 17 Hysteresemessungen an einem $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Einkristall entlang der harten und weichen Achse bei 300 K (a). Vergleich mit einer polykristallinen Keramik (b).

Koerzitivität. Beide Werte sollten groß genug, das Material also ausreichend hartmagnetisch sein, um eine Ent- oder Ummagnetisierung eines Werkstücks im Rahmen der Anwendung zu verhindern. Ein Blick auf die in Abb. 17 (a) gezeigten Hysteresen eines Bariumhexaferriteinkristalls bei 300 K macht deutlich, dass eine solche Probe als hartmagnetisches Material nicht geeignet wäre. Die Koerzitivfelder und Remanenzmagnetisierungen sind für beide Orientierungen unwesentlich von null verschieden. In Abb. 17 (b) ist zum Vergleich zusätzlich eine Messung an einer gesinterten Probe gezeigt. Deren Synthese erfolgte analog zu der unter 3.1.1 beschriebenen Herstellung polykristalliner Sinterlinge der scandiumsubstituierten Hexaferrite. Der Vergleich der Hysteresekurven macht deutlich, dass magnetische Trägheit, die sich zum Beispiel durch Remanenzmagnetisierung und Koerzitivfeldstärke äußert, zumindest in diesem Fall, erst in Kombination mit Partikeleffekten auftritt. Das Sättigungsmoment für die Keramik und die Kristalle ist hingegen gleich, was auch zu erwarten ist, da dieses ja nur von der Substanz abhängt. Hingegen ändert sich der Kurvenverlauf vor dem Erreichen der Sättigung. Abb. 18 zeigt Magnetisierungsmessungen desselben Einkristalls bei 5 K. Auch hier finden sich eine ausgeprägte Anisotropie sowie identische Sättigungsmomente für Einkristall und keramische Probe. Das Sättigungsmoment ist bei 5 K hingegen größer als bei 300 K, was der geringeren thermischen Energie und somit auch Bewegung der magnetischen Momente geschuldet ist. Der Übersichtlichkeit halber sind die Messungen nur bis 3 T gezeigt. Die Insets in Abb. 17 (a) und 18 (a) zeigen aber, dass die Magnetisierung bis 7 T tatsächlich keine weitere Veränderung erfährt, die Sättigung also erreicht ist. Im Gegensatz dazu zeigen die Insets in Abb. 17 (b) und

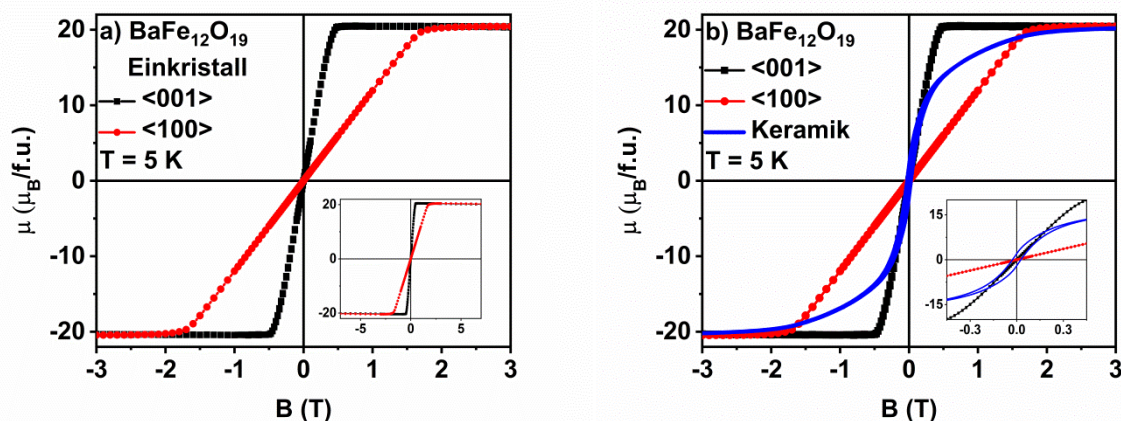


Abb. 18 Hysteresemessungen an einem $BaFe_{12}O_{19}$ -Einkristall entlang der harten und weichen Achse bei 5 K (a), Vergleich mit einer polykristallinen Keramik (b).

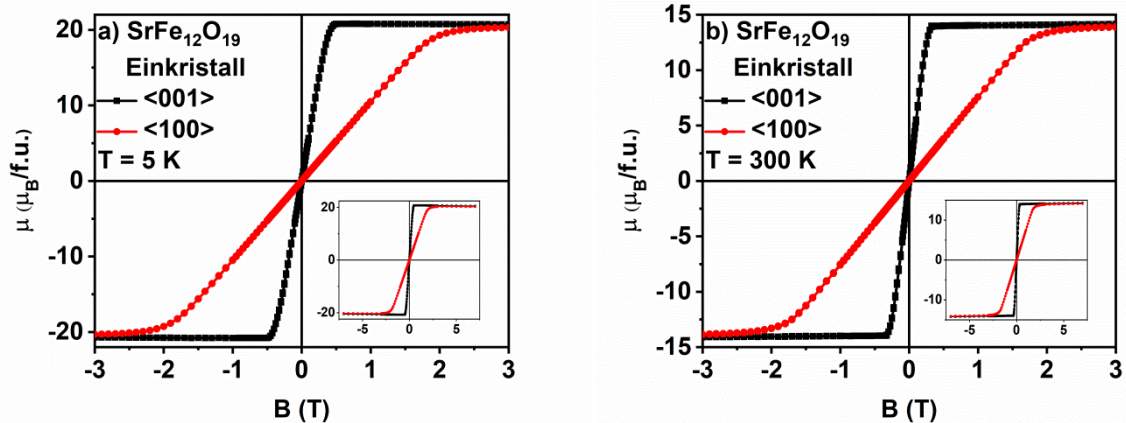


Abb. 19 Magnetisierungsmessungen an einem $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Einkristall entlang der $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 100 \rangle$ -Richtung bei 5 K (a) und 300 K (b).

18 (b), dass die Magnetisierungskurven der Einkristalle keine feststellbare Remanenz aufweisen. Die Hysteresen der polykristallinen Proben zeigen hingegen eine deutliche Aufspaltung, die sich durch Verkleinerung der Partikeldurchmesser zusätzlich verstärken lässt. Eine entsprechende Untersuchung an Strontiumhexaferrit-Proben verschiedener Sinterbedingungen und folglich verschiedener Partikelgrößen wurde kürzlich von Kang *et al.* veröffentlicht⁴⁵. In Abb. 19 sind die Magnetisierungsmessungen bei 5 K (a) und 300 K (b) eines Strontiumhexaferriteinkristalls zu sehen. Es ist dabei festzuhalten, dass das vollständige Ersetzen von Barium durch Strontium höchstens marginale Auswirkungen auf die Ergebnisse von Magnetisierungsmessungen unter den gegebenen Bedingungen hat. Sowohl die Lage von harter und weicher Achse sowie die Sättigungsmagnetisierungen bei den zwei betrachteten Temperaturen sind im Wesentlichen identisch. Erst eine genauere Betrachtung der Sättigungsmagnetisierungen bei 5 K fördert einen kleinen aber doch merklichen Einfluss des Strontiumgehaltes zu Tage. Um die Sättigung möglichst exakt zu bestimmen und dabei die Einflüsse etwaiger dia- oder paramagnetischer Effekte zu minimieren, wurden die Hysteresekurven entlang der weichen Achse zwischen 2 und 7 T über eine lineare Regression gefittet und der Schnittpunkt mit der Ordinate als korrigierte Sättigung angenommen. Der Zusammenhang zwischen der so bestimmten Sättigung und dem nominalen x ist in Abb. 20 (a) gezeigt. Auch hier ist ein leicht höherer Wert für das Strontiumhexaferrit seit langem bekannt. Werte für Mischkristalle lagen bislang jedoch nicht vor⁴¹. Da, wie oben erwähnt, die faktische Zusammensetzung

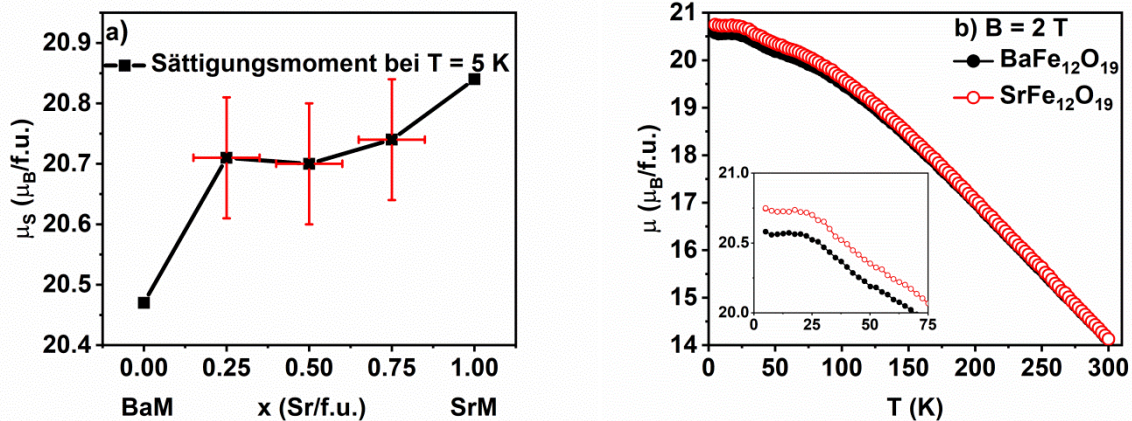


Abb. 20 Sättigungsmoment als Funktion des Barium-Strontium-Verhältnisses bei 5 K (a) und temperaturabhängiges magnetisches Moment von BaFe₁₂O₁₉ und SrFe₁₂O₁₉ zwischen 5 K und 300 K (b).

leicht von der nominalen Stöchiometrie abweichen kann, ist es an dieser Stelle sinnvoll, die Präzision der dargestellten Werte zu hinterfragen. Unter der Annahme, dass die reale Zusammensetzung einer Probe um ± 0.1 Äquivalente von der nominalen abweicht, (also beispielsweise $0.4 \leq x \leq 0.6$ für ein angenommenes 0.5) ergibt sich eine Unsicherheit bezüglich der molaren Masse, was sich bei der Berechnung des Moments pro Formeleinheit niederschlägt. Die relative Unsicherheit der molaren Massen beträgt dann knapp 1 %, was schlimmstenfalls den in Abb. 20 (a) gezeigten Fehlerbalken von rund $0.2 \mu_B/f.u.$ entspricht. Es ist somit keine eindeutig streng monotone Abhängigkeit des Sättigungsmoments vom Strontiumgehalt erkennbar. Es ist aber klar zu erkennen, dass die Sättigungsmomente der gemischten Hexaferrite zwischen denen der Endglieder dieser Mischreihe liegen, was ein starkes Indiz für einen systematischen Zusammenhang dieser beiden Größen darstellt. Bisher noch nicht besprochen, wengleich in der Diskussion der Abb. 17 bis 19 angeklungen, ist die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments. Aus Abb. 17 bis 19 lässt sich erkennen, dass die Sättigung zwischen 5 K und 300 K von rund $20 \mu_B/f.u.$ auf etwas unter $15 \mu_B/f.u.$ abnimmt. Abb. 20 (b) zeigt den temperaturabhängigen Verlauf des magnetischen Moments von BaFe₁₂O₁₉ und SrFe₁₂O₁₉ bei einem äußeren Feld von 2 T. Der Verlauf der Kurven verdeutlicht, dass das höhere Sättigungsmoment des Strontiumhexaferrites vor allem bei tiefen Temperaturen auftritt, mit steigender Temperatur gleichen sich die Kurven an. Bei höheren Temperaturen ist eine Abhängigkeit, wie sie in Abb. 20 (a) gezeigt ist, folglich nicht zu erwarten.

Die Kategorisierung der M-Hexaferrite als hartmagnetisch bezieht sich, wie oben bereits erwähnt, also auf polykristalline Proben und Werkstücke, die für technische Anwendungen gegenüber Einkristallen die deutlich wichtigere Rolle spielen. Jedoch hängt die magnetische Härte eines Materials auch von seinen intrinsischen (also nicht partikelgrößenbedingten) Eigenschaften ab. Von zentraler Bedeutung ist dabei die magnetische Anisotropie, da sie das Um- bzw. Entmagnetisieren einer Probe an den Partikel- oder Domänengrenzen umso mehr erschwert, je stärker sie ausgeprägt ist^{3,4}. Aus den Abb. 17 - 19 ist zu ersehen, dass die magnetische Anisotropie von BaFe₁₂O₁₉ und SrFe₁₂O₁₉ ähnlich stark ausgeprägt ist. Wie unter 2.2.1 beschrieben, war das Mittel der Wahl zur Quantifizierung der magnetischen Anisotropie einige Zeit lang die feld- und winkelabhängige Messung des Drehmoments, das auf einen im Magnetfeld befindlichen Einkristall wirkt (siehe auch Gl. 1). Dem gegenüber können auch aus magnetostatischen Messungen Berechnungen zur magnetischen Anisotropie erfolgen. In älterer Literatur findet sich dazu eine zu Gl. 2 äquivalente Formulierung:

$$H_a = \frac{2 K_1}{M_S} \quad (\text{Gl. 9})$$

wobei H_a das sogenannte Anisotropiefeld, K_1 die Anisotropiekonstante und M_S die Sättigungsmagnetisierung (in den cgs-Einheiten *Oersted*, $\text{erg} \cdot \text{cm}^{-3}$ und *Gauß*) sind^{2,41,44}. Mit Blick auf Gl. 1 muss hierbei die Einschränkung gemacht werden, dass Gl. 2 und Gl. 9 nur gelten, wenn $K_2 \approx 0$, bzw. $K_2 \ll K_1$, was sich in Hysteresen der Gestalt wie in Abb. 17 (a), 18. (a) und 19 äußert. Hintergrund für die Verwendung von Gl. 9 war, dass das Anisotropiefeld teils weit oberhalb von 1 T (≈ 1.8 T, siehe oben) liegt, was mit Spulen aus normalleitendem Material nur schwer erreichbar ist. Aus magnetostatischen Messungen konnte H_a dann nur über Extrapolation gewonnen werden. Dazu wurde die Magnetisierung entlang der harten Achse soweit wie möglich bestimmt und auf die Feldstärke extrapoliert, bei der diese Kurve die Sättigung erreichen würde. Diese musste folglich bekannt sein, zum Beispiel aus Messungen entlang der weichen Achse. In heutiger Zeit stellt die Erzeugung entsprechend starker Magnetfelder mit Hilfe supraleitender Spulen ein gut beherrschbares Problem dar. Die Bestimmung des Anisotropiefeldes über feldabhängige Messungen ist also direkt möglich. In Kapitel 2.2.1 wurde bereits auf

Tab. 5 Anisotropiekonstanten K_1 in J/mol .

x	BaFe₁₂O₁₉			SrFe₁₂O₁₉	
	0	0.25	0.5	0.75	1
5 K	97	92	95	94	111
300 K	71	70	69	73	78
5 K ⁽¹⁾	93	-	-	-	97
300 K ⁽¹⁾	68, 63	-	-	-	74,71

⁽¹⁾ Werte aus Quelle ^{41,43,44}. Werte für 5 K wurden dabei über Extrapolation erhalten.

die anschauliche Bedeutung von Gl. 2 bzw. Gl. 9 als Fläche zwischen der Hysteresekurve und der Ordinate eingegangen. Die Berechnung dieser Fläche kann dahingehend präzisiert werden, dass man sie nicht als perfektes Dreieck annimmt, sondern auch dem langsamen Erreichen, also dem leicht gebogenen Verlauf der Kurve kurz vor der Sättigung, Rechnung trägt. Eine solche Flächenbestimmung wurde über eine „Pseudo-Lebesgue-Integration“ durchgeführt. Die so erhaltenen Flächen sind unter Berücksichtigung von Zahlenwert und Einheit des Bohrschen Magnetons und der Avogadro-Zahl in die Einheit J/mol umzurechnen. Eine Auflistung der so bestimmten Anisotropiekonstanten findet sich in Tab. 5. Die Magnetisierungsmessungen der Verbindungen mit $x = 0.25, 0.5$ und 0.75 finden sich in Anhang III. Beim Vergleich der Anisotropiekonstanten fällt (einzig mit Ausnahme des Wertes für SrFe₁₂O₁₉ bei 5 K) eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten auf. Die selbst bestimmten Werte liegen jeweils knapp oberhalb derer anderer Autoren, was aus verschiedenen Bestimmungsmethoden resultieren kann oder dem Umstand, dass einige Werte lediglich mit Hilfe von Extrapolationen abgeschätzt werden konnten. Die um etwa 10 % stärker ausgeprägte Anisotropie des Strontiumhexaferrites gegenüber dem Bariumhexaferrit findet sich hingegen in allen Werten wieder. Der Einfluss der Barium-Strontium-Stöchiometrie auf magnetische Eigenschaften äußert sich also insgesamt nur durch geringe Änderungen der Néel-Temperatur, der Sättigung bei Temperaturen nahe 0 K und der magnetokristallinen Anisotropie. Keine der betrachteten Eigenschaften wird aber grundlegend angetastet: Alle Verbindungen sind stark uniaxial anisotrope Ferrimagnete mit $T_N \approx 460$ °C

4.2 Scandiumsubstituierte Hexaferrite

4.2.1 Polykristalline Proben von $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$

Bevor die ersten Kristalle über Fluxsynthesen im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, existierten bereits Referenzdaten zu einigen Vertretern dieser Mischreihe. Da entsprechende Proben für die ursprünglich verfolgten Zonenschmelzexperimente sowieso als polykristallines Ausgangsmaterial hergestellt und zumindest grob charakterisiert werden mussten, waren einige ihrer Eigenschaften schon bekannt, wenngleich nicht von vordergründigem Interesse. Verbindungen bis $x = 1.75$ sind phasenrein über die unter 3.1.1 beschriebene Mischoxidsynthese darstellbar. Insgesamt wurden für Proben mit $x = 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5$ und 1.75 jeweils Röntgenpulvermessungen mit anschließender Rietveld Verfeinerung durchgeführt, die Néel-Temperaturen bestimmt und magnetische Messungen zwischen 5 K und 300 K (zum Teil bis 350 K) im DC- und AC-Modus aufgenommen. Abb. 21 (a) und (b)

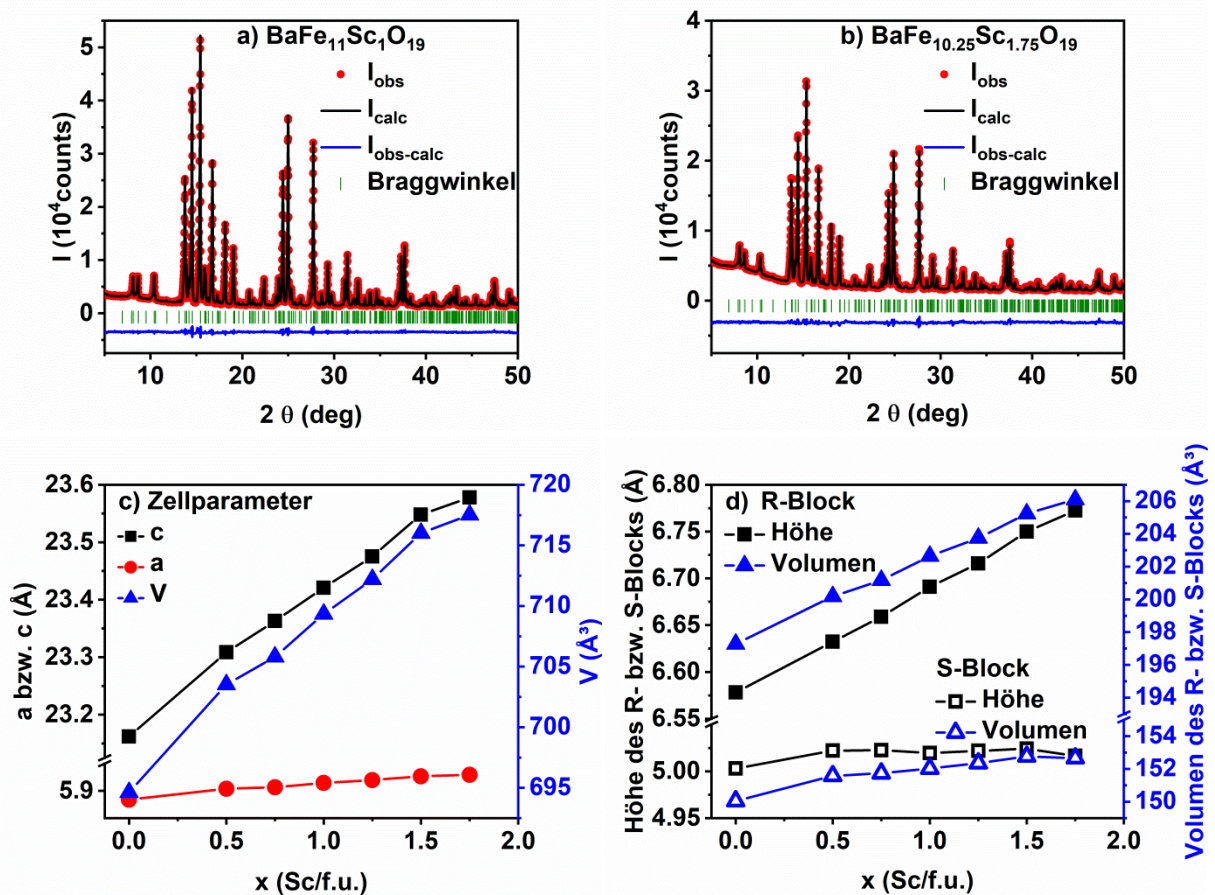


Abb. 21 Röntgenpulverdiffraktogramme mit Rietveld-Verfeinerungen von $\text{BaFe}_{11}\text{Sc}_1\text{O}_{19}$ (a) und $\text{BaFe}_{10.25}\text{Sc}_{1.75}\text{O}_{19}$ (b), Expansion der Elementarzelle mit steigendem Scandiumgehalt (c) sowie die Veränderungen des R- und S-Blocks (d).

zeigen exemplarisch die Röntgenpulverdiffraktogramme für $x = 1.0$ und 1.75 . Eine tabellarische Auflistung der Verfeinerungsergebnisse ist in Anhang I aufgeführt. Bis zum maximalen Substitutionsgrad von $x = 1.75$ lässt sich die Struktur in unveränderter Weise in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ anpassen. Da Sc^{3+} mit einem Ionenradius von 0.745 \AA (KZ = 6) größer ist als Fe^{3+} in gleicher Koordination mit 0.645 \AA (High-Spin) ⁷⁴, ist mit steigendem x eine Vergrößerung der Elementarzelle zu erwarten. In Abb. 21 (c) ist das Anwachsen der Zellparameter a und c sowie des Volumens der Elementarzelle zu erkennen, wobei wieder eine bevorzugte Aufweitung entlang der c -Achse auffällt. Mit 43.15 m\AA (0.73 %) in a - und 416 m\AA (1.80 %) in c -Richtung ist diese Anisotropie nur geringfügig schwächer ausgeprägt als in der Mischreihe $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$. Wie dort bereits gezeigt, kann die separate Betrachtung der Expansionen der R- und S Blöcke einen Hinweis darauf geben, ob das Substitutionsgeschehen über Positionen in der gesamten Zelle verteilt oder stark auf einen Bereich beschränkt ist. Nimmt man hierzu erneut die z -Koordinate der 12 k -Position als Grenze, so ergeben sich die in Abb. 21 (d) dargestellten Abmessungen von R- und S-Block. Neben einer deutlichen Expansion des R-Blocks ist auch eine schwache Vergrößerung des S-Blocks zu verzeichnen, die jedoch bei höheren Substitutionsgraden nicht mehr beobachtet werden kann. Von der gesamten Volumenänderung der Elementarzelle von 22.88 \AA^3 entfallen 17.65 \AA^3 auf die R- und nur 5.23 \AA^3 auf die S-Blöcke. Über die gesamte Mischreihe hinweg liegt ein starkes Indiz dafür vor, dass die Scandiumionen bevorzugt Positionen im R-Block besetzen. Wie bereits in Kapitel 4.1 kann mit Hilfe der Rietveld-Verfeinerungen über derartige metrische Überlegungen hinausgegangen werden. Für die Verteilung von Fe^{3+} und Sc^{3+} auf die fünf zur Verfügung stehenden Kationenlagen wurde einzig die Annahme festgeschrieben, dass sich die Besetzungszahlen von Scandium und Eisen auf einer Position stets zu 100 % addieren (50 % für die 4 e -Position). Verglichen mit Barium und Strontium sind Scandium und Eisen über Röntgenbeugungsmethoden schlechter auseinanderzuhalten, da sie ein ähnliches Streuvermögen besitzen. Die verfeinerten Besetzungszahlen der einzelnen Positionen zeigen, mit einer Ausnahme, keinen stetigen Verlauf, wie aus Abb. 22 (a) zu ersehen ist. So lassen sich im Laufe der Reihe auf den Positionen 2 a , 4 e , 4 $f_{\text{tetr.}}$ und 12 k oftmals null aber manchmal bis zu 15 % Scandium ausmachen. Einzig die 4 f -Oktaederlage weist stets einen positiven Scandiumanteil auf, der außerdem im Laufe der Mischreihe anwächst. Diese Beobachtung ist im Einklang mit vorangegangenen Betrachtungen,

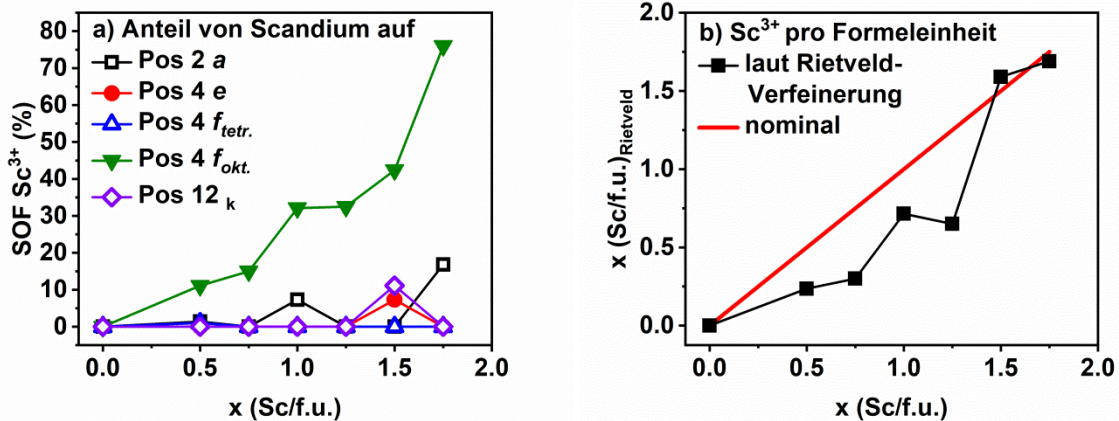


Abb. 22 Scandium-Besetzungszahlen der fünf Eisenposition im Laufe der Substitutionsreihe (a) und Gesamtmenge des Scandiums entsprechend der Rietveld-Verfeinerungen.

denn die 4 $f_{Okt.}$ -Position ist Teil des R-Blocks. Auch die halb besetzte 4 e-Position ist Teil dieser Baueinheit. Mit einer Ausnahme konvergierten die Besetzungszahlen des Scandiums für diese Lage aber stets zu 0 %. In der Literatur finden sich je nach Veröffentlichung verschiedene Aussagen zur bevorzugten Scandiumposition^{11,53,95–97}. In den aufgeführten Publikationen wird *jede* der fünf Lagen einmal als (bevorzugt) besetzt genannt. Dieses Thema ist (oder zumindest war) also Gegenstand gegenteiliger Behauptungen. Die hier diskutierten Ergebnisse deuten jedoch stark darauf hin, dass die 4 f-Oktaederposition die bei Weitem präferierte ist. Da die Unterscheidung von Scandium und Eisen über Röntgendiffraktion nicht eindeutig ist, kann als zusätzliche Überprüfung die insgesamt gefundene Scandiummenge betrachtet werden. Abb. 22 (b) zeigt die über Besetzungszahlenverfeinerung ermittelte Anzahl an Äquivalenten Sc³⁺ pro Formeleinheit als Funktion des zu erwartenden Scandiumgehaltes. Während für $x < 1.5$ systematisch zu wenig Scandium gefunden wird, ergibt sich für hohe Substitutionsgrade eine gute Übereinstimmung. Dass die eingesetzten Mengen an Scandium im Rahmen der Rietveld-Verfeinerungen wieder recht genau aufgefunden werden können, mag ein weiterer Hinweis darauf sein, dass die dabei ermittelten Positionen ebenfalls zuverlässig bestimmt sind.

Die in Kapitel 2.2 geführte Diskussion der Effekte der „magnetischen Verdünnung“ auf magnetische Eigenschaften (lineare Absenkung der Néel-Temperatur, Änderung des magnetischen Moments entsprechend der Stöchiometrie der Substitution) geschah in erster Näherung unter zwei Annahmen: Zum einen sollte die

Substitutionsmenge nicht allzu groß und dabei gleichmäßig (dieser Begriff ist aber nicht weiter bestimmt) über die gesamte Struktur verteilt sein. Gilleo konnte an Hand einer Vielzahl von untersuchten ferrimagnetischen Eisenoxiden zeigen, dass die Néel-Temperatur direkt proportional zur mittleren Anzahl n an antiferromagnetischen $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$ -Austauschwechselwirkungen ist und die Proportionalitätskonstante T_N/n dabei 100 K/n bis 130 K/n beträgt³⁹. Mit $n \approx 6$ und einer Néel-Temperatur von ca. 730 K erfüllt $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ diese Faustregel. Unter der Annahme, dass sich die Anzahl an Austauschwechselwirkungen bei $x = 1.75$ auf etwa 5 im Durchschnitt reduziert hat (knapp ein Sechstel des Eisens wurde substituiert), wäre eine Übergangstemperatur von 230 °C bis 285 °C erwartbar. Der Verlauf der experimentell bestimmten Néel-Temperaturen innerhalb der Mischreihe ist in Abb. 23 (a) gezeigt. Im Bereich bis $x = 1.25$ lässt sich eine lineare Abnahme von 130 K je Äquivalent Sc^{3+} pro Formeleinheit finden, bei größerem x ist der Abfall jedoch deutlich stärker. Für $x = 1.75$ beträgt die Übergangstemperatur lediglich 195 °C . Hier scheinen die Grenzen des Modells einer einfachen „magnetischen Verdünnung“ erreicht, was auch die Magnetisierungsmessungen an gesinterten Proben bei 5 K bestätigen. Bis $x = 1.0$ liegt die Sättigung bei rund $20\ \mu_B/\text{f.u.}$, nimmt danach aber drastisch ab. Diese Abnahme ist keinesfalls ausschließlich aus dem Geringerwerden an magnetischem Moment erklärbar. Hierzu ein Rechenbeispiel: Ohne Ansehen der diskutierten Besetzungszahlen, bei ausschließlicher Betrachtung der absoluten Substitutionsmenge von $x = 1.75$, fehlt gegenüber reinem $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (mit einem Sättigungsmoment von $20\ \mu_B/\text{f.u.}$) für die maximal substituierte Verbindung ein magnetisches Moment von $1.75 \cdot 5\ \mu_B/\text{f.u.} = 8.75\ \mu_B/\text{f.u.}$ Je nachdem,

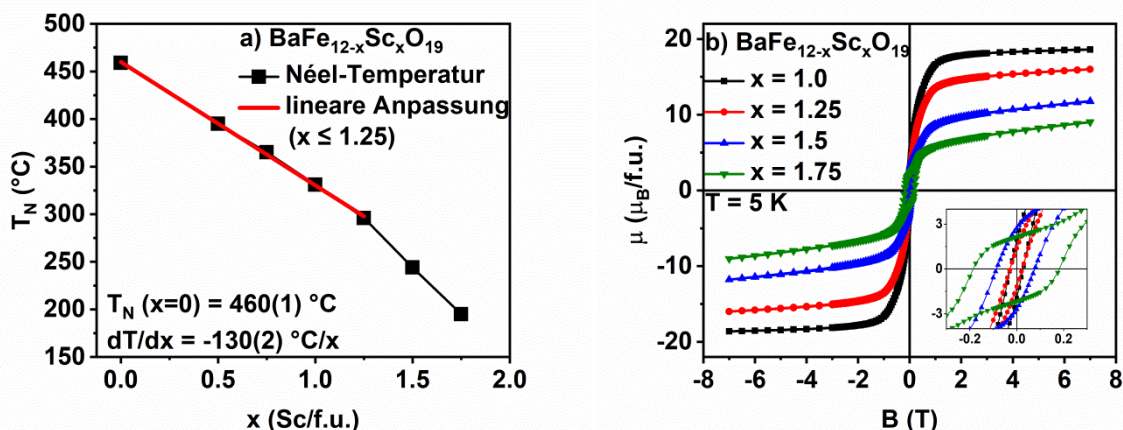


Abb. 23 Néel-Temperaturen (a) und Hysteresen bei 5 K (b) von gesinterten Proben des scandiumsubstituierten Bariumhexaferrites.

ob dieses Defizit nun im Spin-up- oder Spin-down-Gitter angenommen wird, ergibt sich ein denkbarer Bereich von $(20 \pm 8.75) \mu_B/f.u.$, also $11.25 \mu_B/f.u.$ bis $28.75 \mu_B/f.u.$ als Sättigungsmoment. Abb. 23 (b) zeigt, dass sogar die auf diesem Wege annehmbare Untergrenze bei einem äußeren Feld von $7 T$ nicht erreicht wird. Eine noch größere Abweichung ergibt sich mit Blick auf die in Abb. 22 (a) gezeigte Scandiumverteilung bei $x = 1.75$. Da die 4 f-Oktaederposition zu etwa 75 % mit Scandium besetzt ist und es sich dabei um eine Position des Minoritätsgitters handelt, wäre sogar eine Sättigung deutlich über $20 \mu_B/f.u.$ zu erwarten. Man kann aber auch ohne solche Betrachtungen erkennen, dass im vorliegenden Fall ganz grundlegende Änderungen am Magnetgitter vorstattengehen müssen. Es fällt auf, dass mit dem steigenden Scandiumgehalt auch eine stark verringerte Tendenz zur Sättigung einhergeht. Während die Kurve von $x = 1.0$ bei hohen Feldern auf einen Wert von knapp $19 \mu_B/f.u.$ konvergiert, zeigen höher substituierte Verbindungen auch bei $7 T$ noch einen merklichen Anstieg der Magnetisierung. Eine vollständige antiparallele Ausrichtung der Untergitter ist also behindert. Ein weiterer Aspekt weist zusätzlich auf erhebliche Veränderungen hin. Die im rechten unteren Quadranten von Abb. 23 (b) gezeigte vergrößerte Darstellung der Magnetisierungsmessungen bei kleinen Feldern zeigt für die Proben mit $x = 1.5$ und 1.75 eine deutliche Aufweitung und im Falle $x = 1.75$ auch eine deutliche Verzerrung der Hysteresen. Zwar handelt es sich bei allen Proben um gesinterte, polykristalline Materialien, zur Erklärung dieser Aufspaltungen und ungewöhnlichen Hysteresenform taugt dieser Umstand aber keinesfalls. Sonst wäre dies auch bei kleineren Substitutionsgraden zu sehen. Wie man den in Anhang III aufgeführten Magnetisierungsmessungen bei $300 K$ entnehmen kann, ist für die Verbindungen mit $x = 1.5$ und 1.75 bei höheren Temperaturen außerdem keine solche Hysteresenaufspaltung zu finden. Auch die richtungsabhängigen Messungen an Einkristallen im nächsten Kapitel zeigen, dass dieses Phänomen nicht über die Morphologie der Proben erklärbar ist. Abb. 24 (a) zeigt zfc/fc-Messungen der Verbindungen mit $x \geq 1.0$. Die jeweils untere Kurve (die zfc-Kurve) startet mit steigendem x bei immer niedrigeren Werten. Die obere Kurve (fc-Kurve) weist bei Temperaturen unterhalb von $50 K$ jeweils ein deutlich größeres Moment als die zfc-Kurve auf, was ein Indiz für eine magnetische Frustration ist. In diesem Bereich scheint das magnetische Moment der Proben „eingefroren“ zu sein. Diese „Immobilität“ der magnetischen Momente mag wohl erklären, warum auch die Hysteresen der Verbindungen $x \geq 1.5$ bei $5 K$ im Bereich kleiner Felder auf eine

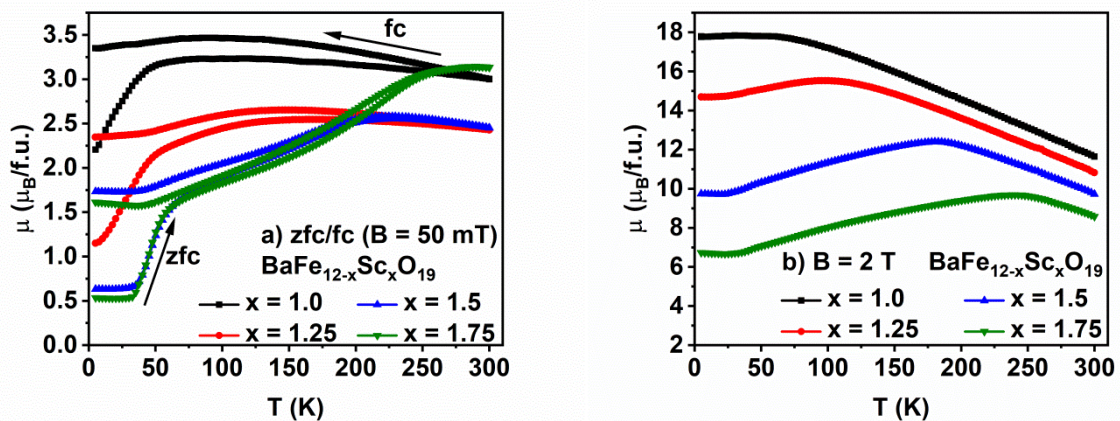


Abb. 24 zfc/fc-Messungen (a) sowie das magnetische Moment bei $B = 2$ T (b) von scandiumsubstituierten Bariumhexaferriten.

magnetische Trägheit hinweisen. Die für die zfc-Messungen gewählte Flussdichte von 50 mT liegt im Bereich der beobachteten Hysteresenaufspaltungen aus Abb. 23 (b). Anders als im vorangegangenen Kapitel zeigen die temperaturabhängigen Messungen bei 2 T (an dieser Stelle sind die Aufspaltungen zwischen den einzelnen Hystereseästen unerheblich) keinen monotonen Abfall des magnetischen Moments mehr, wie Abb. 24 (b) zu entnehmen ist. Das Moment durchläuft ein Maximum, dessen Lage von x abhängig ist. Folglich muss angenommen werden, dass der Einfluss der chemischen Substitution auf die magnetischen Eigenschaften nicht nur nicht auf tiefe Temperaturen und schwache Felder beschränkt, sondern derart tiefgreifend ist, dass auch starke Magnetfelder die Änderungen in der Struktur des Magnetgitters nicht zu nivellieren vermögen. Anders gesagt: Unter den gewählten Bedingungen deuten alle getätigten Messungen darauf hin, dass die antiparallele Untergitteranordnung des idealen Ferrimagneten $BaFe_{12}O_{19}$ durch Substitution so weit gestört wird, dass der Grundzustand des magnetischen Systems ein anderer sein muss.

Weitere Hinweise auf das, was hier durch Manipulation auf chemischem Wege verändert wurde, liefern die in Kapitel 2.3 vorgestellten AC-Messungen. Die zunehmenden zfc/fc-Aufspaltungen können ein Hinweis auf magnetische Frustration sein, ähnlich einem Spin-Glas oder einer Art von verkantetem Magnetismus. Abb. 25 (a) zeigt Real- (M') und Imaginärteil (M'') sowie die Gesamtmagnetisierung M und den Phasenwinkel ϕ als Funktion der Temperatur. Die Messung wurde an einer gesinterten Probe von $BaFe_{10.25}Sc_{1.75}O_{19}$ zwischen 5 K und 300 K bei einer Frequenz

von 5000 Hz und einer Wechselfeldamplitude von 0.5 mT ohne zusätzliches statisches Magnetfeld durchgeführt. Dabei ist zu erkennen, dass M' und M beinahe identische Kurvenverläufe inklusive genauer Zahlenwerte beschreiben, was bei kleinen Phasenwinkeln zwangsläufig der Fall ist. Beide Werte fallen mit der Temperatur und streben dabei gegen null, was zeigt, dass die Bewegung der magnetischen Momente in Richtung des absoluten Nullpunktes abnimmt. Der Imaginärteil M'' ist um grob zwei Größenordnungen kleiner und zeigt anders als M' und M kein monotonen Verhalten. Üblicherweise gelten endliche Werte von M'' (also deutlich von null verschiedene) und die mit ihnen einhergehende Phasenverschiebung φ als Anzeichen für Dissipation, also zum Beispiel Relaxationen, (magnetische) Phasenübergänge oder anderer irreversibler, mit einem „Energieverlust“ behafteter Prozesse. Dass solche Prozesse über den gesamten in Abb. 25 (a) betrachteten Temperaturbereich hinweg vorliegen, wie es der Verlauf von $M''(T)$ suggeriert, ist kaum vorstellbar. Üblicherweise findet man Spin-Glas- (ähnliche) Übergänge unter 100 K. Superparamagnetismus der Probe ist schon der Synthese wegen und den damit verbundenen Partikelgrößen

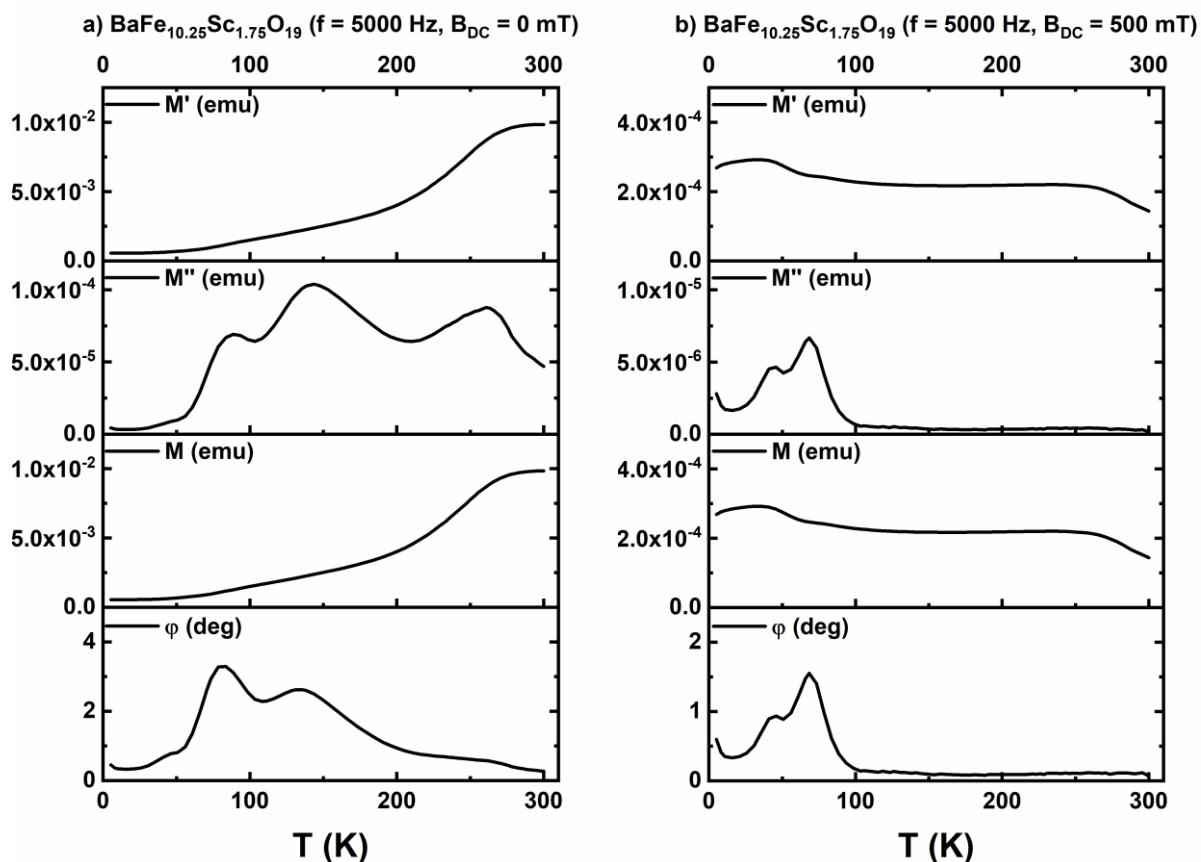


Abb. 25 Ergebnis der AC-Messungen an polykristallinem $\text{BaFe}_{10.25}\text{Sc}_{1.75}\text{O}_{19}$ ohne (a) und mit einem statischem Magnetfeld von 500 mT (b).

auszuschließen, da er üblicherweise nur bei Kristallitgrößen von wenigen (zehn) Nanometern auftritt^{14,65,66,98–103}. Für zusätzliche Phasenübergänge (wie zum Beispiel der Verwey-Übergang bei Fe_3O_4 ¹⁴) gibt es weder in der Literatur noch aus den hier über DC- und AC-Messungen erhaltenen Ergebnissen irgendwelche Anzeichen^{11,41,53,95–97}. Wärmekapazitätsmessungen an Einkristallen derselben Verbindung waren ebenfalls unauffällig (siehe 4.2.2). AC-Messungen mit verschiedenen überlagerten DC-Feldern vermögen Hinweise auf den Ursprung des Verhaltens von M'' und ϕ zu geben. So ist in Abb. 25 (b) eine Messung unter gleichen Bedingungen wie unter (a) gezeigt, aber mit einem überlagerten DC-Feld von 500 mT. Die in Abb. 23 (b) gezeigte Hysterese ist bei dieser Feldstärke nicht mehr aufgespaltet. Was auch immer zu diesem ungewöhnlichen Kurvenverlauf um den Nullpunkt herum geführt hat, müsste folglich durch das statische Feld nun unterdrückt sein. Beim Vergleich der beiden Messungen muss zuallererst berücksichtigt werden, dass sämtliche Magnetisierungswerte in Abb. 25 (b) mit einer mindestens um Faktor zehn kleineren Skala dargestellt sind. Man betrachtet nun also Prozesse einer anderen Größenordnung! Der Vergleich von M und M' in beiden Abbildungen zeigt dies ebenfalls, denn die dargestellten temperaturabhängigen Verläufe weisen keine erkennbaren Gemeinsamkeiten auf. Ebenso, wie es sich in Abb. 23 (b) durch das Schließen der Hysteresekurve und einen deutlich kleineren Anstieg der Magnetisierung andeutet, bleiben im Rahmen der AC-Messung bei 0.5 T augenfällig auch kaum mehr magnetische Momente übrig, die dem äußeren (Wechsel-) Feld folgen können. Besondere Aufmerksamkeit verdienen die Veränderungen von M'' und ϕ . Oberhalb von 100 K nähern sich beide dem Wert null an. Hingegen zeigen unterhalb dieser Temperatur die Graphen ein ähnliches Verhalten. Ein Maximum bei ca. 75 K ist stets erkennbar, ein weiteres bei etwa 40 K zeigt sich in Abb. 25 (a) nur als kaum wahrnehmbare Schulter, in Abb. 25 (b) hingegen deutlich. Zwar hat sich der Phasenwinkel an dieser Stelle leicht verringert, das Auftreten eines deutlich ausgeprägten Peaks ist jedoch nicht abstreitbar. Die DC-Messung aus Abb. 24 (a) zeigt in genau diesem Temperaturbereich eine deutliche zfc/fc -Aufspaltung. Es bleibt daher festzuhalten, dass es sowohl in AC- als auch in DC-Messungen Hinweise auf magnetische Frustration bei tiefen Temperaturen gibt. Vergleichbares ist aus der Literatur insbesondere für Ferritspinelle als „spin-glass-like“-Verhalten, im Folgenden als Spin-Glas-ähnlich bezeichnet, bekannt^{99,101–103}. Darüber hinaus treten bei höheren Temperaturen

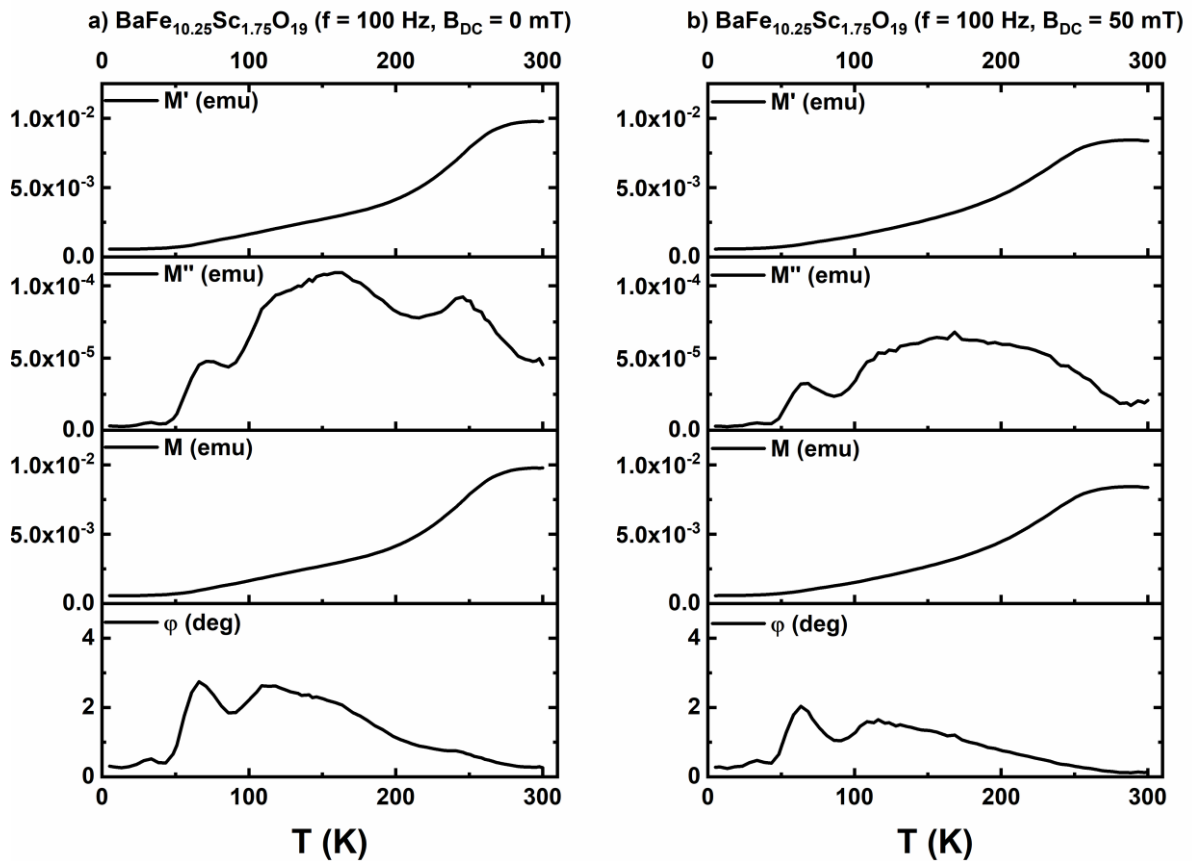


Abb. 26 Temperaturabhängige AC-Messung analog zu Abb. 25 (a) bei $f = 100 \text{ Hz}$ (a) und mit zusätzlich überlagertem Gleichfeld von $B = 50 \text{ mT}$ (b).

($T > 100 \text{ K}$) ebenfalls Signaturen in AC-Messungen auf, die durch Überlagerung mit ausreichend starken Gleichfeldern aber unterdrückt werden können. Das Magnetisierungsverhalten bei schwächeren Gleichfeldern, 50 mT statt 500 mT , sowie eine leichte Frequenzabhängigkeit der Kurvenverläufe deuten auf ein dynamisches Verhalten hin, das von mehreren Faktoren beeinflusst wird. Abb. 26 (a) zeigt hierzu das Ergebnis einer Messung äquivalent zu der in Abb. 25 (a), jedoch gemessen mit einer Frequenz von 100 Hz . Die Kurven weisen ähnliche, aber eben nicht exakt identische Verläufe auf, die folglich von der Frequenz des Anregungsfeldes (mit-) bestimmt werden. Wird zusätzlich ein schwächeres Gleichfeld überlagert, das selbst nicht in der Lage ist, alle „freien“ magnetischen Momente auszurichten, so beeinflusst dieses die Verläufe von M'' und φ und das insbesondere oberhalb von 100 K , wie Abb. 26 (b) zeigt. Unterhalb von 100 K bleibt jedoch, unabhängig von Frequenz oder äußerem Feld, das Maximum bei etwa 75 K bestehen. Sollte dies auf ein Spin-Glas-ähnliches Verhalten hindeuten, so müsste sich eine Frequenz- und Temperaturabhängigkeit des $M''(T)$ -Maximums auffinden lassen. Aus Abb. 27 (a) ist ersichtlich,

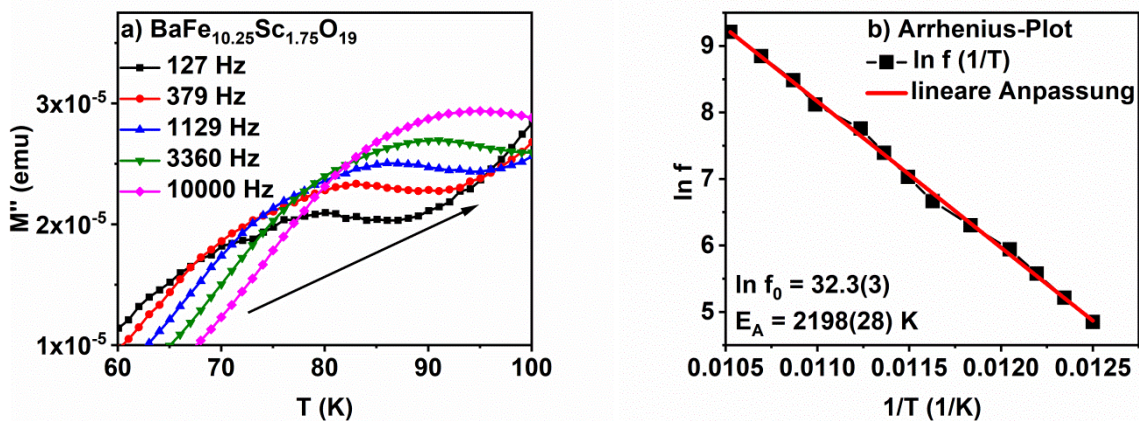


Abb. 27 Imaginärteil M'' in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen Anregungsfrequenzen (a). Die Arrheniusauftragung der in (a) gezeigten Maximumsverschiebung erlaubt die Bestimmung von E_A und f_0 (b).

dass es tatsächlich mit steigender Anregungsfrequenz zu einer Verschiebung dieses Maximums zu höheren Temperaturen kommt. Über die $\ln f(1/T)$ -Auftragung aus Abb. 27 (b) kann auf ein Arrhenius-Verhalten entsprechend

$$f = f_0 \exp\left\{\frac{-E_A}{k_B T}\right\} \Leftrightarrow \ln f = \ln f_0 - \frac{E_A}{k_B} \frac{1}{T} \quad (\text{Gl. 10})$$

geschlossen werden. Aus der linearen Anpassung in Abb. 27 (b) können die zwei charakteristischen Größen für einen derartigen Übergang bestimmt werden: Die Aktivierungsbarriere $E_A \approx 2200 \text{ K} \cdot k_B$ und $f_0 \approx e^{32.3} \text{ Hz} \approx 1.07 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$. (Im Folgenden werden die so bestimmten Werte für die Aktivierungsenergie vereinfacht in K angegeben.) E_A kann anschaulich als Energiebarriere für die Spinumkehr gedeutet werden. Vereinzelt ist zu lesen, dass f_0 mit der Larmorfrequenz verbunden sei, ohne, dass dies weiter präzisiert wird. Zumeist wird nur ein Zahlenwert angegeben, wobei je nach Publikation Werte zwischen 10^{10} Hz und 10^{15} Hz als sinnvoll erachtet werden. Während f_0 hier also einen literaturtypischen Wert aufweist, ist E_A etwas größer als gängige Werte anderer Autoren, die für gewöhnlich nur einige hundert Kelvin betragen^{65,100,103,104}. Die meisten untersuchten Spin-Glas-Übergänge liegen jedoch auch bei deutlich geringeren Temperaturen, zum Teil nur im einstelligen Kelvinbereich. Liegen offensichtliche Abweichungen vom linearen $\ln f(1/T)$ -Verhalten oder unrealistische Werte für E_A oder f_0 vor, so existiert eine Reihe weiterer Modelle zur Anpassung und Beschreibung des zu Grunde liegenden Verhaltens, auf die hier aber nicht im Detail eingegangen werden soll¹⁰⁴. Weitere

AC-Messungen an polykristallinen Proben mit $x = 1.5$ und $x = 1.25$ finden sich in Anhang III. Dabei zeigt sich, dass mit sinkendem Scandiumgehalt das Maximum in $M''(T)$ zu kleineren Temperaturen verschoben wird und die Aktivierungsenergie erwartungsgemäß deutlich sinkt. Für $x = 1.5$ liegt sie nur noch bei etwa 1400 K, für $x = 1.25$ bei 1140 K. Einige wenige Arbeiten aus den letzten Jahren schreiben ein solches Verhalten verschiedener substituierter Hexaferrite einem Spin-Glas-ähnlichen Verhalten zu, zum Teil auch auf Basis von AC-Suszeptibilitätsmessungen^{105–107}. Wie erwähnt, lässt sich das Geschehen oberhalb von 100 K nicht in der gleichen Art und Weise charakterisieren. Treten dort relevante M'' -Werte und somit größere Phasenwinkel auf, müssen diese eine grundsätzlich andere Ursache haben. Aus den bisherigen Messungen kann lediglich festgestellt werden, dass das dahinterstehende Phänomen merklich auf zusätzlich angelegte DC-Felder reagiert.

4.2.2 Scandiumsubstituierte Bariumhexaferriteinkristalle

Die Flux-Synthesen mit Einwaagen entsprechend $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ mit $x = 0.5$ und 1.0 ergaben Einkristalle hinreichender Größe und mechanischer Stabilität, wenngleich mit abweichender Stöchiometrie. Abb. 28 (a) und (b) zeigen die Röntgenpulverdiffraktogramme inklusive der Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen von aufgemörserten Kristallen. Über die dabei ermittelten Zellparameter kann mit Hilfe der Daten aus Kapitel 4.2.1 der ungefähre Scandiumgehalt abgeschätzt werden. Kristalle aus der Schmelze mit 0.5 bzw. 1.0 Sc^{3+} pro Formeleinheit weisen Zellparameter entsprechend der Zusammensetzung $x \approx 1.3$ bzw. $x \approx 1.8$ auf, was in Abb. 28 (c) gezeigt ist. Über die Verfeinerungen der Besetzungszahlen von Eisen und Scandium in der Struktur ergeben sich $x \approx 1.0$ bzw. $x \approx 1.3$. Diese Gehalte sind zwischen 20 % und 25 % geringer als die an Hand der Zellparameter ermittelten x -Werte. Dass bei solchen Verfeinerungen ein Trend zur Unterbestimmung an Scandium besteht, war bereits bei den Referenzverbindungen aus dem vorherigen Kapitel aufgefallen. Jedenfalls bestätigt auch ein Blick auf die Néel-Temperaturen der Kristalle in Abb. 28 (d) in etwa die mit Hilfe der Zellparameter abgeschätzten x -Werte von 1.3 bzw. 1.8. Von zentraler Bedeutung für die im Folgenden betrachteten magnetischen Eigenschaften ist neben der bloßen Menge an substituiertem Scandium freilich auch dessen Position in der Kristallstruktur. Dabei lässt sich zum einen derselbe Trend wie bereits in Kapitel 4.2.1 erkennen: Mit einem Anteil von 47 % ($x = 1.3$) bzw. 57 % ($x = 1.8$) auf der 4 f-Oktaederposition scheint

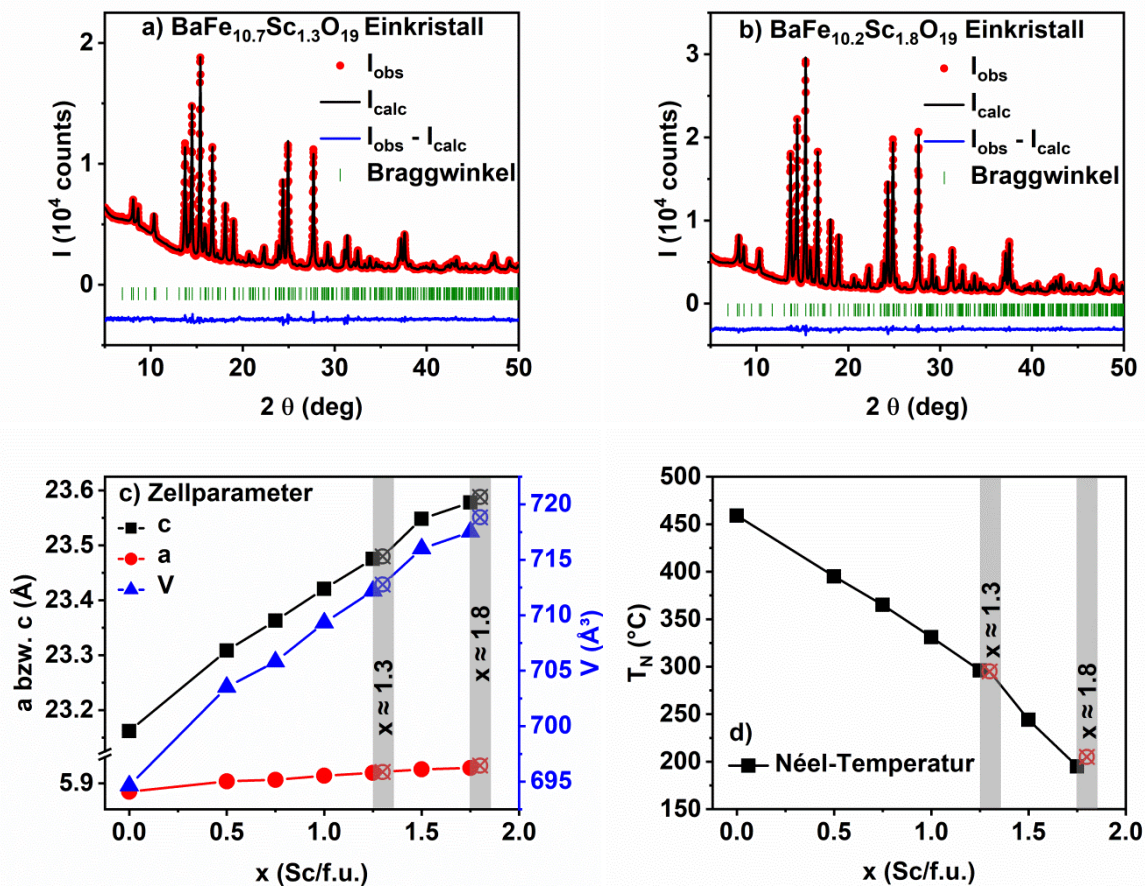


Abb. 28 Röntgenpulverdiffraktogramme inklusive Rietveld-Verfeinerungen von aufgemörserten Einkristallen mit $x \approx 1.3$ (a) und $x \approx 1.8$ (b). Die x -Werte wurden auf Basis von Zellparametern (c) und Néel-Temperaturen (d) abgeschätzt. Die mit Kreuzen markierten Kreise entsprechen dabei den an Einkristallen gemessenen Werten.

diese auch bei einkristallinen Proben die bevorzugte kristallografische Lage des Scandiums zu sein. Zum anderen wird nun ebenfalls eine leichte Tendenz zur Besetzung der halbbesetzten 4 e-Lage mit etwa 10% bzw. 20 % bemerkbar. Auf Grund der geringeren Multiplizität dieser Lage entspricht dies aber nur einem beinahe vernachlässigbaren Gehalt von 0.1 bzw. 0.2 Sc³⁺ pro Formeleinheit. Zum Vergleich: Die Oktaederposition im R-Block steuert mit 0.9 bzw. 1.1 Äquivalenten über 85 % der Gesamtmenge an Scandium bei. Röntgeneinkristallstrukturuntersuchungen bestätigen neben der zu erwartenden Kristallstruktur der Verbindungen auch die grundlegenden Aussagen zu den Besetzungszahlen: Während keine andere Position mehr als 10 % Scandiumanteil aufweist, ergibt sich für den 4 f-Oktaederplatz mit 39 % bzw. 51 % eine eindeutige Lagepräferenz. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse aus den Verfeinerungen der Röntgeneinkristall-

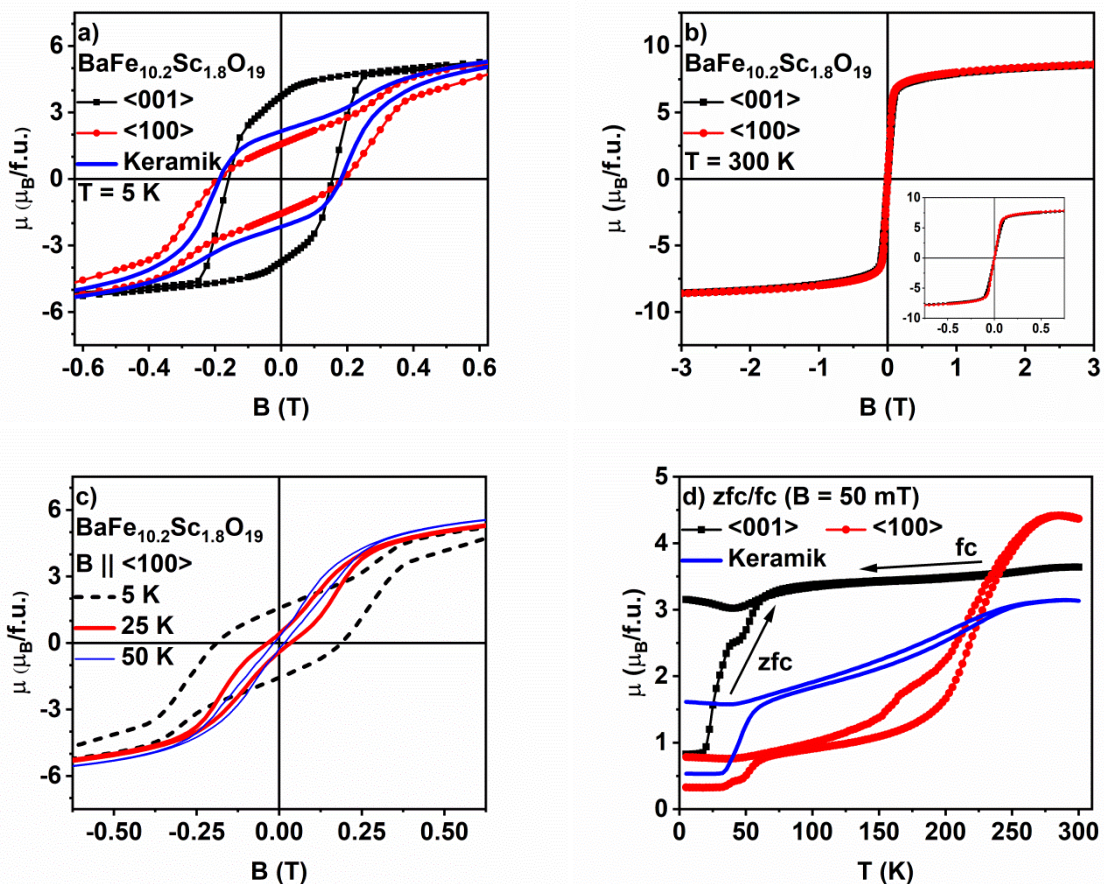


Abb. 29 Richtungs- und feldabhängige Magnetisierungsmessung an einem $\text{BaFe}_{10.2}\text{Sc}_{1.8}\text{O}_{19}$ -Einkristall bei 5 K (a) und 300 K (b). Hystereseverlauf entlang der a-Achse als Funktion der Temperatur (c) und richtungsabhängige zfc/fc-Messung bei 50 mT (d).

beugungsdaten ist in Anhang II gegeben. Ebenso wie bei Röntgenpulverdaten fällt mit $x=0.8$ bzw. $x=1.3$ auch hier ein systematisch zu klein bestimmter Scandiumgehalt auf. In Anbetracht des ähnlichen Streuvermögens der beiden Elemente ist dies aber nicht weiter verwunderlich und wurde auch schon bei der Auswertung der Röntgenpulvermessungen beobachtet.

In Abb. 29 (a) sind die Hysteresekurven entlang und senkrecht zur c-Achse eines $\text{BaFe}_{10.2}\text{Sc}_{1.8}\text{O}_{19}$ -Einkristalls bei 5 K gezeigt. Die blaue durchgezogene Linie entspricht der bereits in Abb. 23 (b) gezeigten Messung an einer polykristallinen Keramik mit ähnlicher Stöchiometrie. Deren ungewöhnlich verzerrte Hysteresekurve kann nun als Folge eines explizit richtungsabhängigen Phänomens verstanden werden, denn ein vergleichbares Verhalten zeigt sich nur bei Messungen entlang der a-Achse. Die Hysterese in c-Richtung zeigt hingegen nur eine Aufspaltung im

Bereich kleiner Felder. An den Einkristallen der reinen Hexaferrite in Kapitel 4.1 waren solche Aufspaltungen jedoch nicht zu beobachten. Im Unterschied zu den Messungen bei 5 K zeigt sich bei 300 K auch für das scandiumsubstituierte Hexaferrit keine merkliche Hysterese und die magnetische Anisotropie ist auch vernachlässigbar, wie Abb. 29 (b) zeigt. Vergleicht man diese mit den Abb. 17 – 19, bei denen eine extreme Richtungsabhängigkeit der Magnetisierung vorlag, so zeigt sich nun ein beinahe isotropes und ausgeprägt weichmagnetisches Verhalten. Der zu Grunde liegende Effekt, der zur Aufspaltung der Hysteresen bei 5 K führt, muss folglich auf tiefe Temperaturen beschränkt sein, was im vorangegangenen Abschnitt bereits diskutiert wurde. In der Tat kann sowohl eine abnehmende Verzerrung der Hysterese als auch eine deutliche Abnahme der Hysteresefläche mit steigender Temperatur beobachtet werden, wie aus Abb. 29 (c) ersichtlich wird. Messungen bei hohen Temperaturen und/oder starken Magnetfeldern zeigen in diesen Bereichen also ein weitestgehend isotropes Verhalten. Deshalb versprechen wohl vor allem Messungen bei kleineren Feldern, beispielsweise richtungsabhängige zfc-Kurven, eine Erklärung der beobachteten Hystereseaufspaltungen und Verzerrungen. Die als durchgezogene blaue Linie gezeigte Messung an einer Keramik in Abb. 29 (d) wurde bereits in Abb. 24 (a) gezeigt. Nun lässt sich erkennen, dass die zwei im vorherigen Abschnitt diskutierten Besonderheiten dieser Kurve beide richtungsspezifisch sind: Die zfc/fc-Aufspaltung ist besonders entlang der c-Richtung ausgeprägt, während hier die Magnetisierung oberhalb von 100 K nahezu konstant ist. Hingegen ist das mit der Temperatur ansteigende magnetische Moment mit einem Maximum grob um 275 K ein Effekt, der bei der Messung senkrecht zu c auftritt. Diese experimentelle Beobachtung wird von anderen Autoren zuweilen als Bestätigung für das Auftreten conicaler Spin-Anordnungen gesehen und die Temperatur dieses Maximums als T_{cone} , also Übergangstemperatur von ferrimagnetischer zu conicaler Spin-Struktur, interpretiert. Die zumeist deutlich größeren Magnetisierungswerte in DC-Messungen entlang der $\langle 001 \rangle$ -Richtung werden, solange vorhanden, durch eine (uniaxiale) magnetische Anisotropie erklärt und sobald größere Werte entlang der a-Richtung gemessen werden, muss sich die Lage der weichen Achse(n) geändert haben. Bisherige Aussagen in der Literatur zur Lage der harten und weichen Achsen in Abhängigkeit der Temperatur sind jedoch widersprüchlich und es erscheint bei offensichtlicher Ausbildung conicaler Spin-Arrangements auch sinnvoll, generell von einer conicalen Anisotropie zu sprechen. Dies würde zwei bereits bekannte

Umstände erklären: Analog zu den Ergebnissen anderer Substitutionsreihen kann das Entstehen der conicalen Anisotropie durch eine *teilweise* Auslenkung der weichen Achse gegen die c-Achse (bei reinem $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) erklärt werden. Wie unter 2.2.2 beschrieben führt dies zu einer Überlagerung von uniaxialer und easy-plane-Anisotropie, also zu conicaler Anisotropie. Zum anderen würde sich so erklären, warum der (scheinbare) Wechsel der magnetisch weichen Richtung hin zur a-Achse von keinem merklichen Verlust an Magnetisierung entlang der c-Richtung begleitet ist, was in Abb. 29 (d) deutlich erkennbar ist. Geht man nur von einer „leichten“ Verkipfung der weichen Achse gegen die $\langle 001 \rangle$ -Richtung aus (wie erwähnt maximal 30°) so wäre auch das Auftreten der conicalen Spin-Anordnung, wie sie über Neutronenbeugung nachgewiesen wurden, ganz einfach als Folge der Lage der magnetisch weichen Achse beschreibbar. Abb. 30 zeigt das Resultat einer AC-Messung an einem $\text{BaFe}_{10.2}\text{Sc}_{1.8}\text{O}_{19}$ -Einkristall mit einer Frequenz von 5000 Hz mit in c-Richtung alternierendem Magnetfeld inklusive einer Skizze, in der illustriert wird, in welche kristallografischen Richtungen die aufgetragenen Magnetisierungen

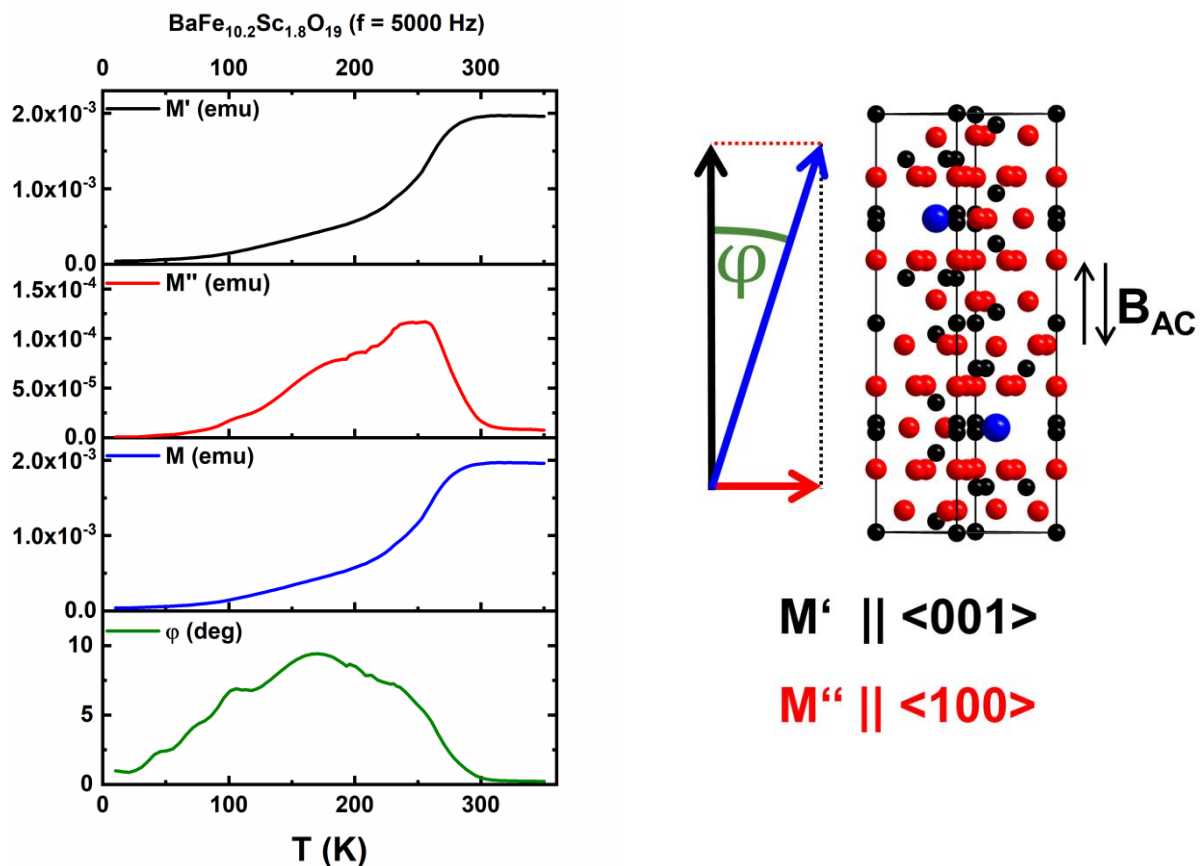


Abb. 30 AC-Messung bei 5000 Hz an einem $\text{BaFe}_{10.2}\text{Sc}_{1.8}\text{O}_{19}$ -Einkristall mit nebenstehender Skizze zur Lage der einzelnen Magnetisierungsvektoren relativ zur Kristallstruktur.

bei einer solchen Messung weisen. In weiten Teilen des betrachteten Temperaturbereichs zwischen 5 K und 350 K findet sich tatsächlich eine Auslenkung der bevorzugten Magnetisierungsrichtung M (blau) gegen die Richtung des anregenden Feldes von bis zu 10° . Dieser Winkel wird für diese Verbindung auf Basis von Neutronenbeugungsdaten (als halber Kegelöffnungswinkel) mit bis zu 30° angegeben^{11,52,53,70}. Analog zu den Messungen an polykristallinen Proben fällt das Gesamtmoment bei tiefen Temperaturen auf null ab. [Anmerkung: Die in Abb. 30 gezeigte Farb- und Richtungswahl (siehe auch Abb. 8) wird ebenso für weitere in dieser Arbeit aufgeführte Messungen *entlang der c-Richtung* in der skizzierten Art beibehalten. M' ist also in schwarz dargestellt, liegt in Feldrichtung und damit parallel zur c -Achse, M'' ist rot und steht senkrecht zum Feld und so weiter.]

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel gezeigt, können andere Anregungsfrequenzen oder auch zusätzlich überlagerte Magnetfelder Einfluss auf die Ergebnisse der AC-Messungen haben. Aus Abb. 31 (a) ist ersichtlich, dass über eine geeignete Frequenzwahl der Winkel φ in etwa verdoppelt werden kann. Unterhalb von 100 K zeigt sich ein vernachlässigbarer Einfluss der Frequenz auf den Phasenwinkel, was sich mit Blick auf die dort auftretende Spin-Glas-ähnliche Phase erklärt. In diesem Bereich zeigen auch M' und M'' die flachsten Anstiege, sprechen also am schlechtesten auf die Anregung durch das äußere Wechselfeld an. Mit dem Ziel, einen größtmöglichen Verkippungswinkel φ zu erzielen, wurde bei einer Frequenz von 100 Hz zusätzlich der Einfluss eines überlagerten DC-Feldes untersucht, siehe Abb. 31 (b). Es zeigt sich dabei ein Maximum bei etwa 100 mT bis

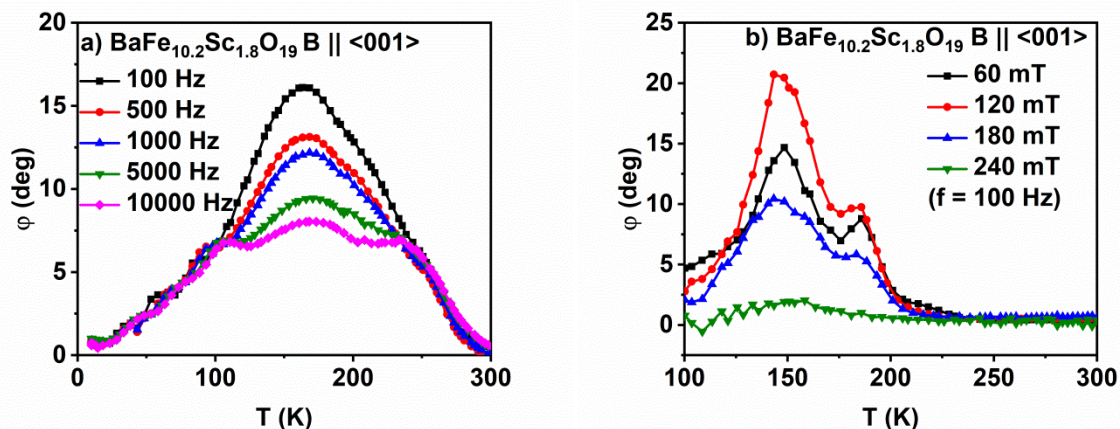


Abb. 31 Frequenz- (a) und Feldabhängigkeit (b) des Winkels φ bei AC-Messungen parallel zur c -Achse an einem $\text{BaFe}_{10.2}\text{Sc}_{1.8}\text{O}_{19}$ -Einkristall.

150 mT bei dem für φ Werte bis etwas über 20° erreicht werden können, was den über Neutronenbeugung ermittelten Winkeln von 30° schon deutlich näher kommt. Im Bereich stärkerer Felder läuft φ wieder gegen null. Die gemessenen Magnetisierungswerte brechen um bis zu zwei Größenordnungen ein und schließlich wird nur noch „Rauschen“ gemessen. Es lässt sich auf diesem Weg also zeigen, dass ein Magnetfeld, das parallel zur c-Achse des untersuchten Kristalls angelegt wird, eine merklich gegen dieses Feld verkippte Magnetisierung hervorruft. Diese Verkipfung trägt folglich der Lage der weichen Achsen Rechnung und kann im beschriebenen Fall deutlich beeinflusst werden. Diese Aussage ist aber nur haltbar, wenn im Gegenzug in einer senkrecht zur c-Achse durchgeführte Messung keine vergleichbaren Werte für φ zu messen sind. Abb. 32 zeigt das Resultat einer Messung unter denselben Bedingungen wie in Abb. 30, jetzt mit 90° gedrehtem Kristall. Das externe Magnetfeld oszilliert nun parallel zur ab-Ebene und vermag offensichtlich nicht, eine nennenswerte Magnetisierung jenseits der eigenen Richtung hervorzurufen. φ überschreitet kaum 1° . Ähnlich zu allen bisherigen Messungen lässt sich ein verschwindend kleines Moment nahe 0 K feststellen. Beim Vergleich der

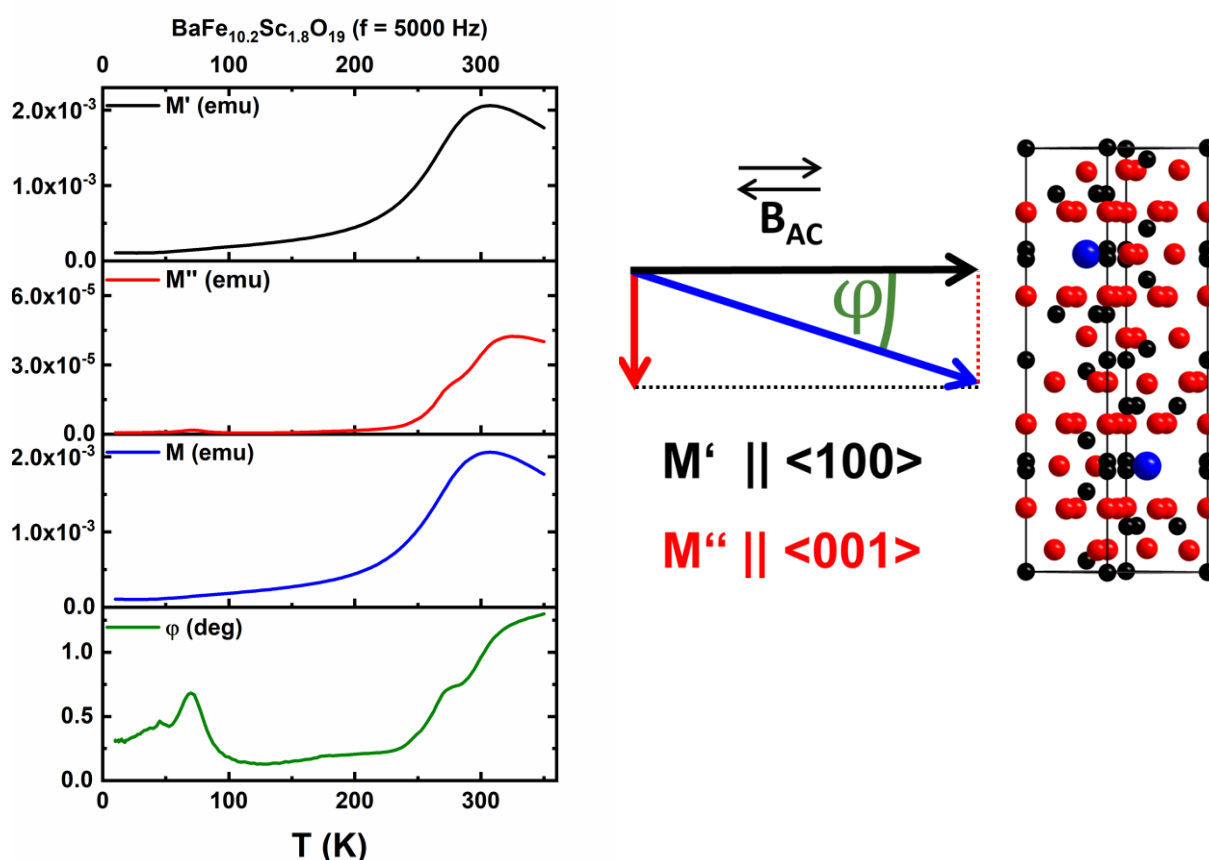


Abb. 32 AC-Messung an einem $\text{BaFe}_{10.2}\text{Sc}_{1.8}\text{O}_{19}$ -Einkristall mit in der ab-Ebene schwingendem Magnetfeld.

Werte von M und M' entlang (Abb. 30) und senkrecht (Abb. 32) der c -Achse fällt auf, dass diese im gesamten betrachteten Temperaturbereich nahezu identisch sind, woraus auf eine ähnliche „magnetische Härte“ der beiden Achsen geschlussfolgert werden kann. [Anmerkung: Für alle im Folgenden gezeigten AC-Messungen *senkrecht zur c -Achse* gilt die in Abb. 32 gezeigte Farb- und Richtungswahl. Wie in Abb. 30 ist M' zwar schwarz gezeichnet und liegt in Feldrichtung, ist aber nun nicht senkrecht zur hexagonalen c -Achse orientiert. Analog bleibt M'' rot, steht senkrecht auf der Feldrichtung, ist hier aber parallel zur c -Achse].

Zum Vergleich mit einem stark anisotropen Material sind in Abb. 33 zwei AC-Messungen an einem $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Einkristall gezeigt, wobei M und M' bei Messungen entlang der c -Achse (a) vier- bis fünfmal größere Werte erreichen als senkrecht dazu (b). Diese Beobachtung ist im Einklang mit den in 4.1 betrachteten Ergebnissen aus DC-Messungen zur Charakterisierung der Anisotropie. Der Verlauf der Phasenwinkel φ entlang beider Richtungen hingegen bestätigt, dass es ohne

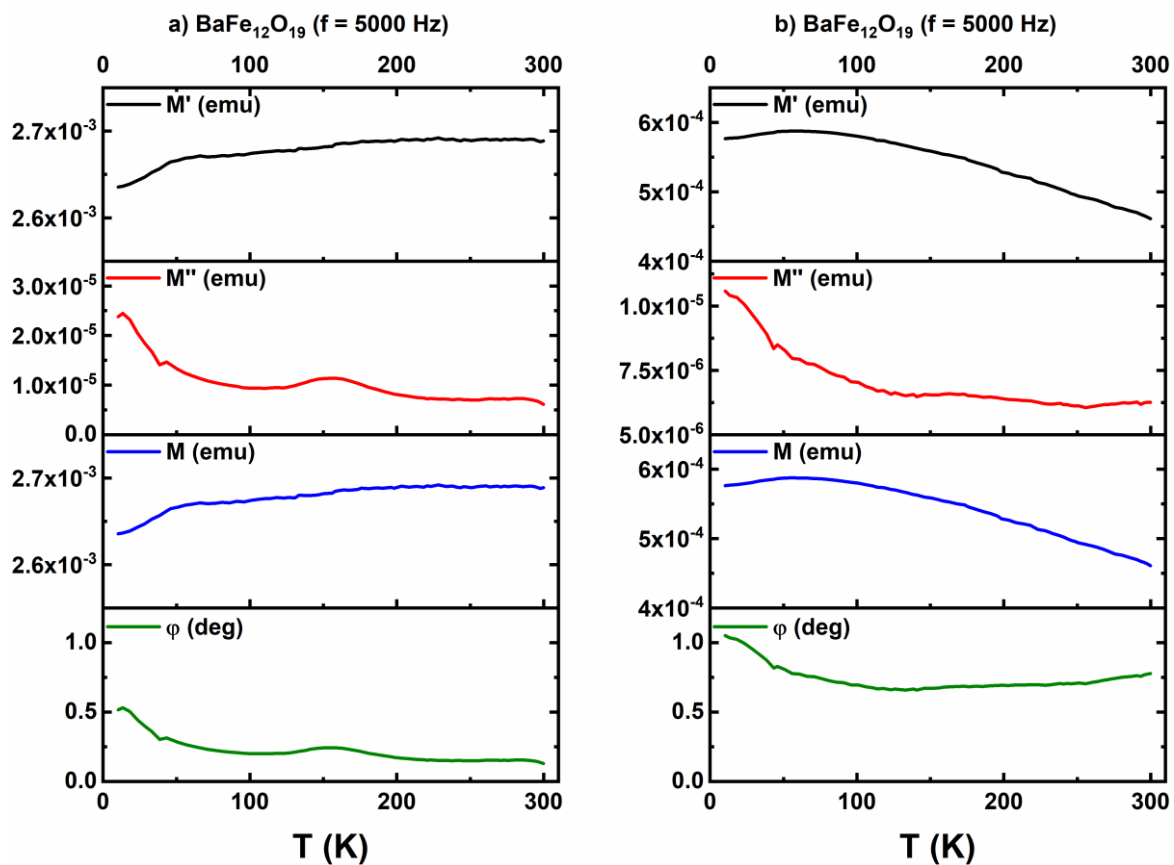


Abb. 33 Richtungsabhängige AC-Messung an einem $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Einkristall mit Magnetfeld in c -Richtung (a) und senkrecht dazu (b). Zur Lage der Magnetisierungsvektoren relativ zur Kristallstruktur siehe Abb. 30 und Abb. 32.

Scandiumsubstitution auch keine weiche Achse zwischen c-Richtung und ab-Ebene zu geben scheint, da keine merkliche Auslenkung der Magnetisierung gegen die Feldrichtung beobachtbar ist. Es bietet sich an dieser Stelle an, einmal die Suszeptibilitäten aus AC- und DC-Messungen zu vergleichen. Dafür eignen sich die in Kapitel 4.1 besprochenen Verbindungen, da sie in feldabhängigen Magnetisierungsmessungen bis zur Sättigung einen linearen Anstieg der Magnetisierung zeigen, in diesem Bereich also eine konstante und leicht zu bestimmende Suszeptibilität aufweisen. (Der Zahlenwert der Suszeptibilität soll hier nicht in einer üblichen SI-Einheit angegeben, sondern der Einfachheit halber direkt als Anstieg der Hysteresekurve ermittelt werden.) Wie in Abb. 18 zu sehen ist, sind im Falle von $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ bei 5 K entlang der c-Achse etwa 0.5 T erforderlich, um die Sättigungsmagnetisierung zu erreichen. Der Anstieg der Magnetisierungskurve beträgt also rund $(20 \mu_B/f.u.) / 0.5 T = 40 \mu_B/f.u. \cdot T^{-1}$. Das über AC-Messung bestimmte Moment bei 5 K parallel zur c-Achse beträgt etwa $2.6 \cdot 10^{-3} emu$. Unter Berücksichtigung der Probenmasse, ihrer molaren Masse und der Umrechnungsfaktoren vom cgs- in das SI-System errechnen sich daraus etwa $0.028 \mu_B/f.u.$ Bei einem AC-Feld von 0.5 mT ergibt sich eine „Suszeptibilität“ von rund $55 \mu_B/f.u. \cdot T^{-1}$. Da die über AC- und DC-Messungen bestimmten Suszeptibilitätswerte leidlich gut übereinstimmen, kann gefolgert werden, dass beide Messmethoden tatsächlich zur Beschreibung ein und desselben Phänomens benutzt werden können. Lägen Größenordnungen zwischen diesen Werten, müsste angenommen werden, dass ihre Resultate Hinweise auf ganz verschiedene Phänomene darstellen, die jeweils verschieden stark auf die Messmethoden ansprechen. [Anmerkung zu den Einheiten: In der Regel werden in dieser Arbeit gängige SI-Einheiten verwendet. Für die gezeigten AC-Messungen wird das magnetische Moment jedoch stets in der cgs-Einheit *emu* angegeben. Wie oben gezeigt, sind im Rahmen von AC-Messungen weder Zahlenwerte in *emu* noch in $\mu_B/f.u.$ gängig. Die Angabe in *emu* ermöglicht aber unabhängig von der gemessenen Probe eine schnelle Beurteilung der Vertrauenswürdigkeit der Messdaten. M-Werte im Bereich unter $10^{-6} emu$ können kaum mehr verlässlich bestimmt werden und sind folglich „Rauschen“.]

Während in Abb. 32 bei etwa 75 K (siehe auch Abb. 25 und 26) wieder ein kleiner Peak im $\varphi(T)$ -Plot zu erkennen ist, verbirgt sich dieser in der Messung entlang der c-Richtung (Abb. 30) beinahe komplett. Unter Zuhilfenahme zusätzlicher DC-Felder sollte es jedoch möglich sein, größere Werte von φ an dieser Stelle, die aus der conicalen Anisotropie resultieren, zu unterdrücken. Dass dies möglich ist, konnte bereits an polykristallinen Proben gezeigt werden, ohne, dass im letzten Kapitel bereits eindeutig bekannt gewesen wäre, warum ausreichend starke DC-Felder oberhalb von 100 K den Winkel φ auf Werte um null zwingen. Abb. 34 (a) zeigt einen gegenüber der feldfreien Messung nur leicht veränderten Verlauf der AC-Magnetisierungen, da das zusätzliche DC-Feld von nur 50 mT den Einfluss der Anisotropie nicht zu egalisieren vermag, siehe auch Abb. 29 (a) & (b). Eine Feldstärke, die zur Egalisierung der Anisotropie ausreicht, 500 mT beispielsweise, lässt kaum magnetisches Moment übrig, das im Rahmen der AC-Messungen auf das schwache Wechselfeld reagieren könnte. Folglich brechen die Magnetisierungs-

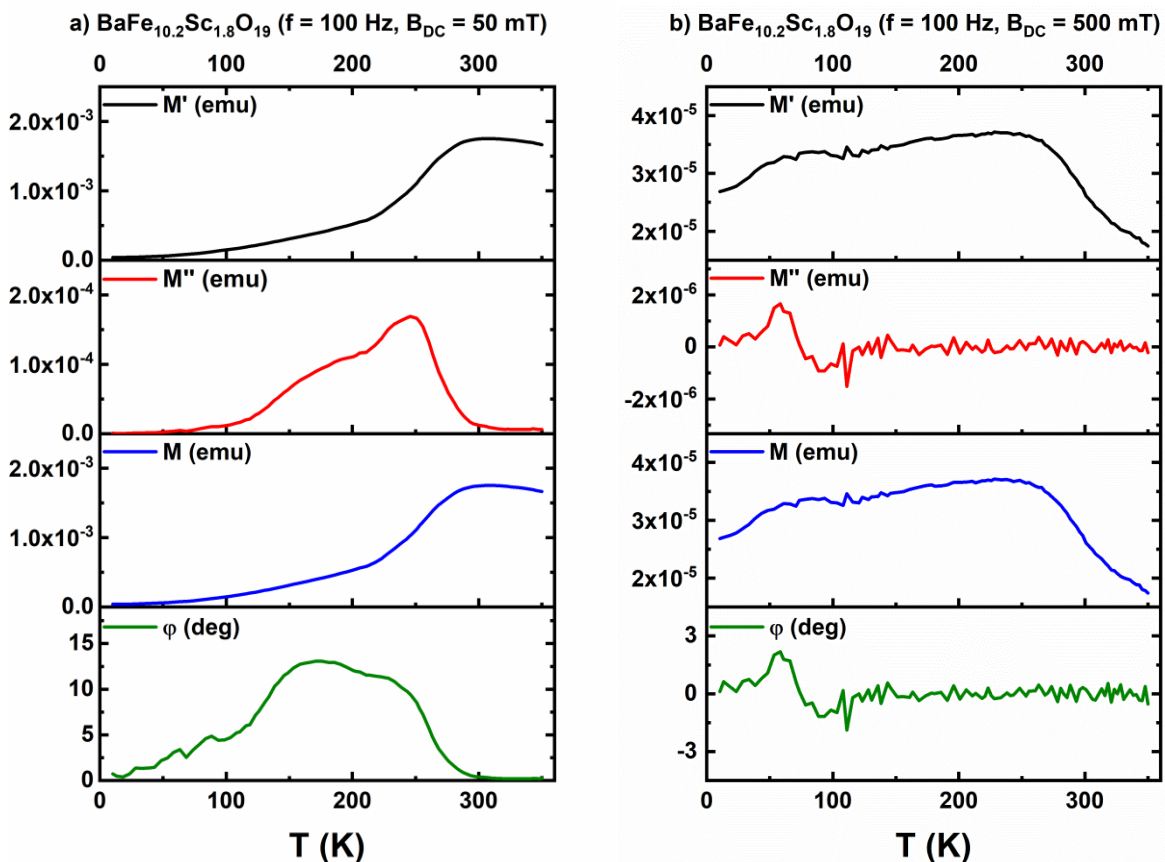


Abb. 34 Ergebnisse der AC-Messungen parallel zur c-Richtung von $\text{BaFe}_{10.2}\text{Sc}_{1.8}\text{O}_{19}$ bei zusätzlichen DC-Feldern von 50 mT (a) und 500 mT (b).

werte um etwa zwei Größenordnungen ein, lediglich ein etwas verrauschtes Maximum ist an erwarteter Stelle sowohl im Imaginärteil M'' als auch im Winkel φ erkennbar, wie in Abb. 34 (b) gezeigt ist. Das Auftreten dieses Signals bei etwa 75 K deutet demnach erneut auf die magnetische Frustration hin, die sich also durch AC- und DC-Messungen an ein- wie auch polykristallinen Proben folgern lässt.

Da über die Flux-Synthesen Kristalle verschiedener Zusammensetzungen ($x = 1.3$ und $x = 1.8$) erhalten wurden, bietet sich die Möglichkeit, den Einfluss der Scandiumsubstitution auch auf Basis von Einkristalldaten zu verfolgen. Abb. 35 zeigt hierzu die Ergebnisse der zu Abb. 29 äquivalenten Messungen am Einkristall der Zusammensetzung $\text{BaFe}_{10.7}\text{Sc}_{1.3}\text{O}_{19}$. Hier kommt es bei tiefen Temperaturen zwar zu einer leichten Hysteresenaufspaltung bei der Messung entlang der c-Achse (Abb. 35 (a)), jedoch in deutlich geringerem Ausmaß als beim höher substituierten Kristall. Auch die Verzerrung der Hysterese bleibt aus. Dafür treten deutlichere

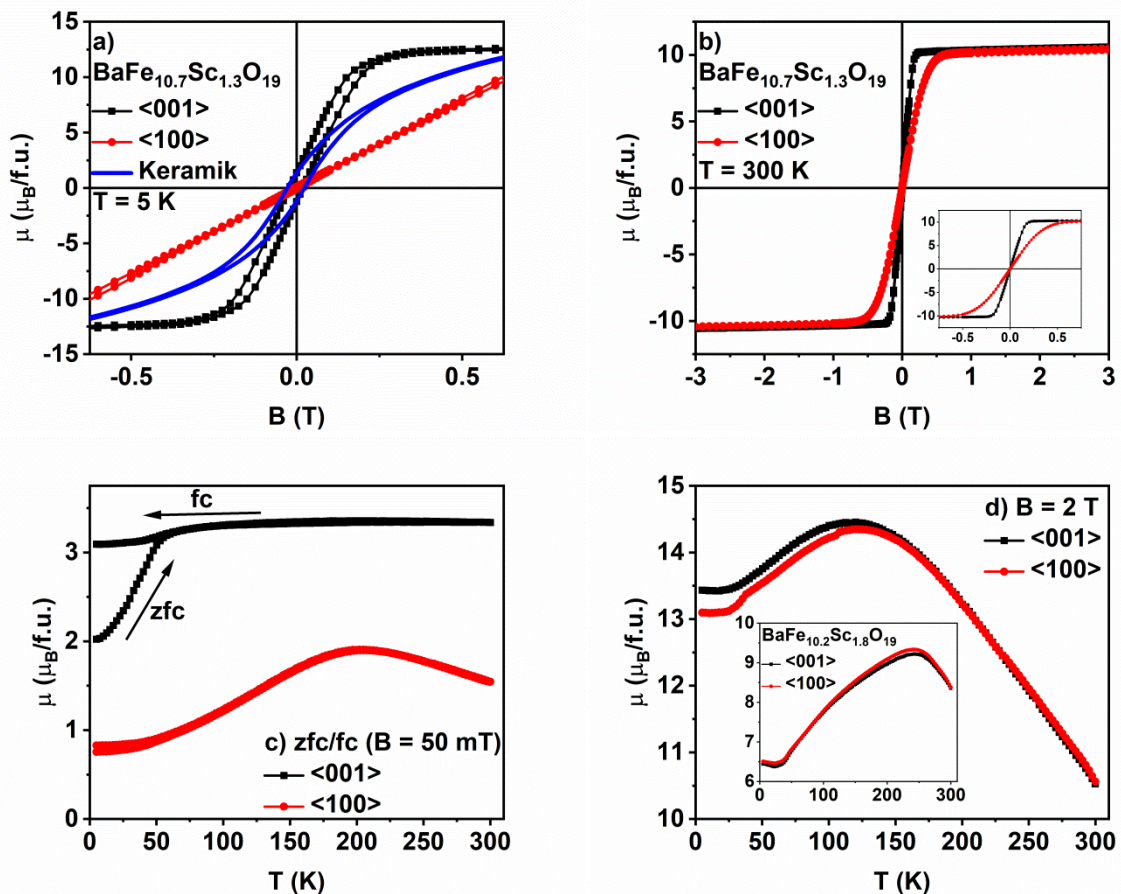


Abb. 35 Richtungsabhängige Magnetisierungsmessungen am $\text{BaFe}_{10.7}\text{Sc}_{1.3}\text{O}_{19}$ -Einkristall bei 5 K (a) und 300 K (b) mit ausgeprägter Anisotropie. Auch die temperatur- und richtungsabhängige zfc/fc-Messung (c) zeigt bei 50 mT deutlich verschiedene Verläufe, die bei 2 T (d) aber fast egalisiert sind.

Unterschiede zwischen den Magnetisierungskurven entlang der ausgewählten Achsen, also eine ausgeprägtere Anisotropie, auf. Diese ist aber sowohl bei 5 K als auch bei 300 K (Abb. 35 (b)) deutlich geringer als beim unsubstituierten $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Die Magnetisierungswerte entlang der beiden betrachteten Achsen unterscheiden sich in der zfc/fc-Messung in Abb. 35 (c) ebenfalls wieder deutlich stärker als dies in Abb. 29 (d) der Fall war. Auch hier macht sich die stärkere Anisotropie temperaturunabhängig bemerkbar. Unterhalb von 50 K deutet sich erneut eine Spin-Glas-ähnliche Phase über eine zfc/fc-Aufspaltung an. Bei Feldstärken jenseits des Anisotropiefeldes liegt das Maximum der Magnetisierung bei etwa 120 K (d), bei $x = 1.8$ (siehe Inset) liegt dieses hingegen bei etwa 240 K. Es bleibt mithin festzuhalten, dass die mit dem Substitutionsgrad stark variierende Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments (siehe auch Abb. 24 (b)) kein richtungsabhängiger Effekt, sondern vielmehr die Folge grundlegender Änderungen des Verhaltens des (oder wenigstens eines) magnetischen (Unter-) Gitters ist. Für ein konsistentes Bild sollten nun auch die Ergebnisse der AC-Messungen ein

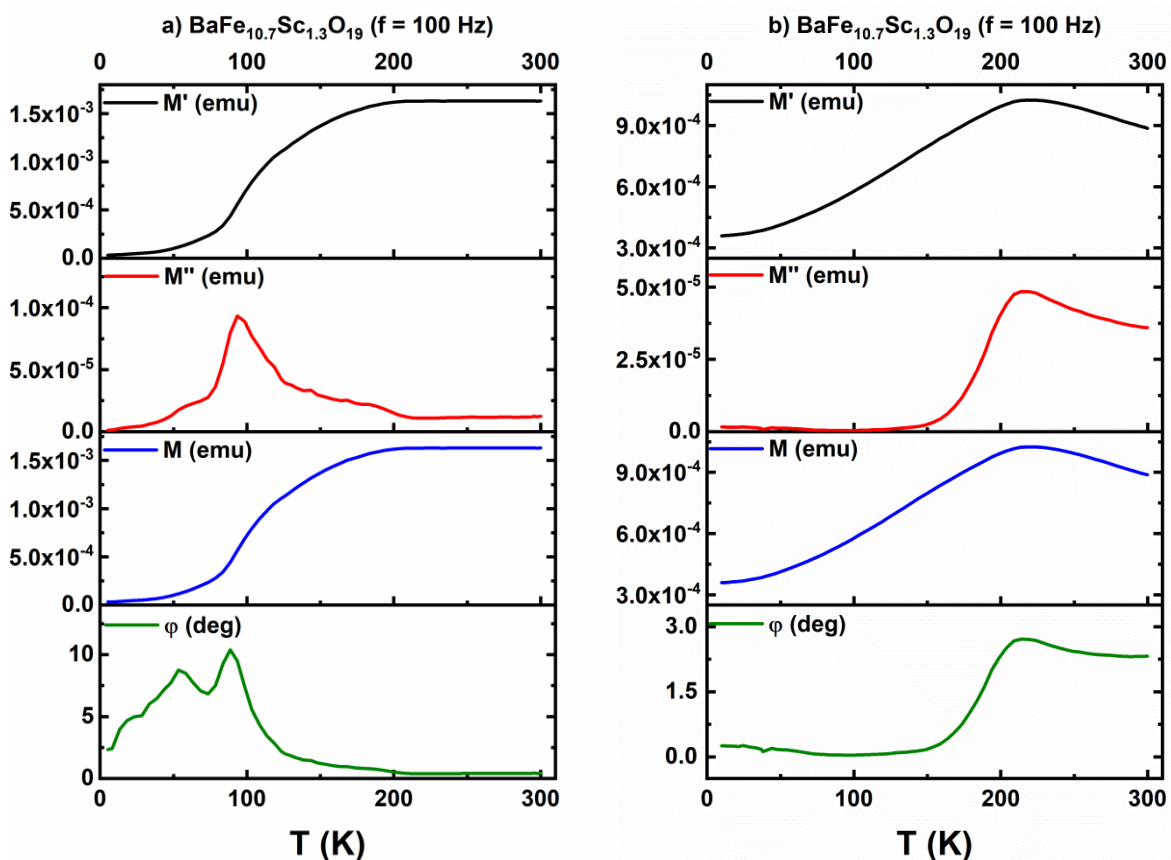


Abb. 36 Temperaturabhängige AC-Messungen bei $f = 100$ Hz entlang (a) und senkrecht (b) zur hexagonalen c -Achse eines $\text{BaFe}_{10.7}\text{Sc}_{1.3}\text{O}_{19}$ -Einkristalls

Verhalten beschreiben, das zwischen dem des reinen $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ und dem maximal substituiertem $\text{BaFe}_{10.2}\text{Sc}_{1.8}\text{O}_{19}$ liegt. Tatsächlich findet man in der entsprechenden Abb. 36 (a) für eine AC-Messung entlang der $\langle 001 \rangle$ -Richtung Auslenkungen der bevorzugten Magnetisierung gegen die Feldrichtung von bis zu 10° . Der Temperaturbereich, in dem ausreichend große φ -Werte auf eine conicale Verkipfung hinweisen, ist jedoch deutlich kleiner: Er endet schon bei tieferen Temperaturen, als es für die scandiumreichere Verbindung der Fall war, nämlich knapp oberhalb von 100 K . Wird in der ab-Ebene gemessen, so findet sich bei diesen Temperaturen ebenso keine Auslenkung gegen das äußere Wechselfeld, wie in Abb. 36 (b) dargestellt. Erst bei Temperaturen oberhalb von ca. 150 K zeigen sich im Verlauf von M'' und φ signifikante Änderungen. Ihr Ursprung ist bisher aber ungewiss; sie scheinen mit keiner der anderen experimentellen Beobachtung verknüpft zu sein oder auf ein und dasselbe Phänomen hinzuweisen. Ein Vergleich der Absolutwerte entlang der beiden Richtungen zeigt entlang der c-Achse stets um den Faktor 1.5 bis 2 größere Werte in der Magnetisierung als in a-Richtung, was den Trend abnehmender Anisotropie mit steigendem Scandiumgehalt bestätigt. Der Vergleich mit den oben gezeigten Messungen am $\text{BaFe}_{10.2}\text{Sc}_{1.8}\text{O}_{19}$ -Einkristall deckt im Wesentlichen drei Unterschiede zwischen den beiden gemessenen Verbindungen auf: Anders als im Kristall mit 1.8 Äquivalenten Sc^{3+} pro Formeleinheit zeigt sich in den Messungen am Kristall mit $x \approx 1.3$ eine vernachlässigbare Frequenzabhängigkeit. Zwei weitere Messungen bei 1000 Hz und 5000 Hz befinden sich in Anhang III. Der zweite Unterschied besteht darin, dass bei der Messung entlang der a-Achse M' und M nun bei tiefen Temperaturen nicht gegen null laufen. Dieses Verhalten ist nach allen bisher gemachten Messungen als frequenzunabhängig anzusehen, was aber prinzipiell für alle bisher diskutierten Effekte gilt. Lediglich die genauen Zahlenwerte lassen sich hin und wieder durch die Änderung der Anregungsfrequenz manipulieren, siehe zum Beispiel Abb. 31 (a). Dieser zweite und bisher noch ungeklärte Unterschied vermag allerdings den dritten großen Unterschied zu vorherigen Messungen an Einkristallen zu erklären: Bei der Messung in Abb. 36 (b)) fehlt der zum Spin-Glas-ähnlichen Übergang gehörige Peak von M'' und φ . Wenn die Werte von M' groß sind gegen M'' (zum Beispiel 2 Zehnerpotenzen oder mehr, wie es unterhalb von 100 K der Fall ist), lässt sich der Imaginärteil nur sehr ungenau messen. Diese Situation tritt in allen anderen Messungen nicht auf, da dort das gesamte Moment zu tiefen Temperaturen hin abfällt und Änderungen

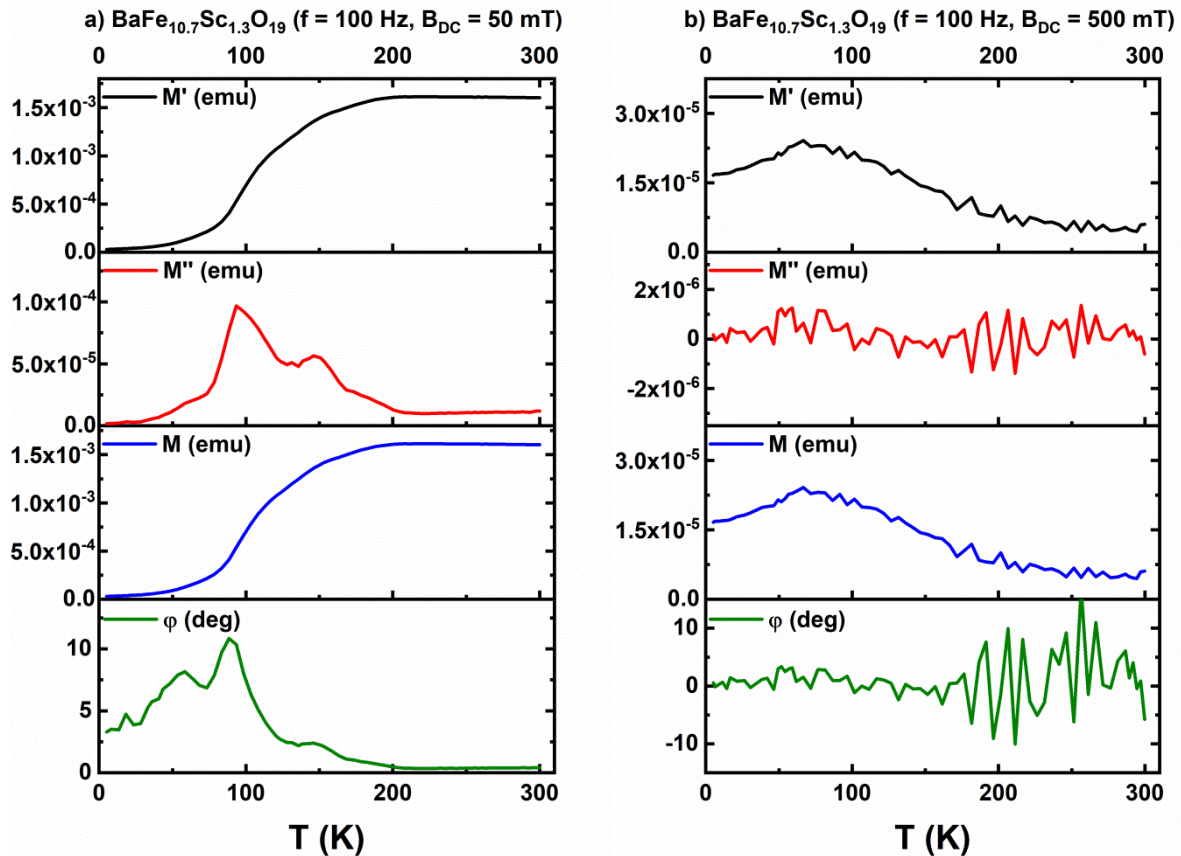


Abb. 37 AC-Messungen entlang der c -Achse von $\text{BaFe}_{10.7}\text{Sc}_{1.3}\text{O}_{19}$ bei $f = 100$ Hz überlagert mit DC-Feldern einer Flussdichte von 50 mT (a) und 500 mT (b).

in M'' relativ zu M' stärker ins Gewicht fallen und genauer aufgezeichnet werden können. War es in Abb. 34 (b) noch möglich, die Signatur dieses Übergangs mit Hilfe ausreichend großer Magnetfelder auch bei Messungen entlang der c -Achse von den Spuren des conicalen Zustandes zu trennen, schlägt nun auch dieser Versuch fehl. In Abb. 37 (a) ist in schon bekannter Weise der Einfluss eines nicht hinreichend starken Feldes (50 mT) auf eine AC-Messung zu erkennen. Während sich hier nur Details im Verlauf von $M''(T)$ und $\phi(T)$ ändern, vermag ein zehnfach stärkeres Feld (Abb. 37 (b)) die Anzeichen einer conicalen (oder generell verkippten) Anordnung des magnetischen Moments vollends zu unterdrücken. Obwohl auch in Abb. 34 (b) die Größenordnung von M'' 10^{-6} emu war, lässt sich in Abb. 37 (b) kein zum Spin-Glas-ähnlichen Übergang gehöriger Peak ausmachen, der doch durch zfc/fc -Messungen scheinbar eindeutig gefunden wurde. Auch wenn das zu erwartende AC-Signal auf diesem Wege nicht auffindbar ist, so ist es doch auf Basis der Daten aus 4.2.1 und diesem Kapitel sehr wahrscheinlich, dass an dieser Stelle ein solches Phänomen zum Tragen kommt.

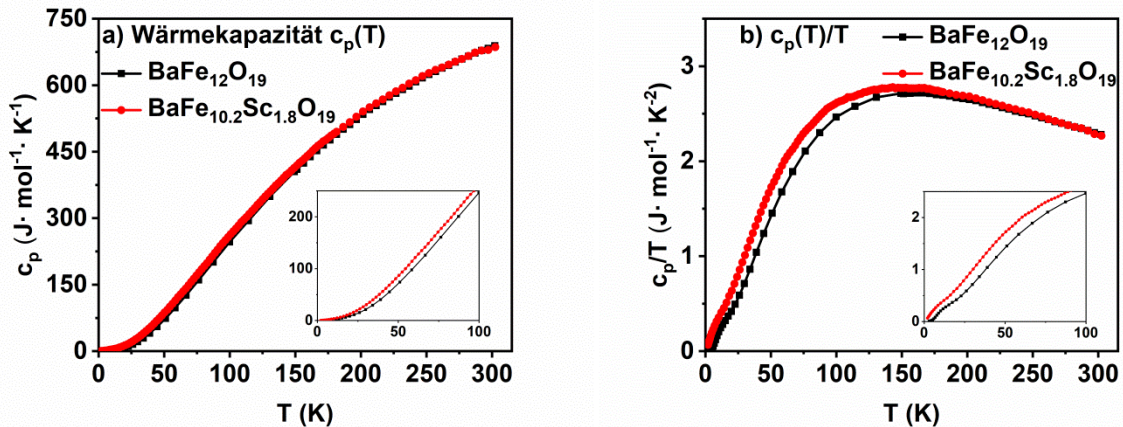


Abb. 38 Vergleich der Wärmekapazitäten c_p (a) und der Auftragung c_p/T (b) von $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ - und $\text{BaFe}_{10.2}\text{Sc}_{1.8}\text{O}_{19}$ -Einkristallen.

Zur Bestätigung des vermuteten Übergangs wurden Wärmekapazitätsmessungen an Einkristallen durchgeführt, siehe Abb. 38. Dabei diente das reine $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ als Referenz, da AC- wie auch DC-Messungen hier keinerlei Hinweise auf magnetische Phasenübergänge liefern und keine anderen (Phasen-) Übergänge unterhalb von 300 K bekannt sind. Dagegen müsste sich $\text{BaFe}_{10.2}\text{Sc}_{1.8}\text{O}_{19}$, für das auf Basis von Magnetisierungsmessungen eine Spin-Glas-ähnliche Umwandlung angenommen werden kann, in einer c_p -Messung durch erhöhte $c_p(T)$ -Werte bei entsprechenden Temperaturen auffällig zeigen. Die Wärmekapazitätsmessungen zwischen etwa 3 K und 300 K zeigen jedoch keine deutlichen Unterschiede bei den erwarteten Temperaturen von etwa 75 K. Zwar liegen im Bereich unterhalb von 150 K sowohl in der $c_p(T)$ - als auch der $c_p/T(T)$ -Auftragung geringfügig erhöhte Werte für den scandiumsubstituierten Kristall vor, diese Beobachtung korreliert aber mit keiner aus den Magnetdaten bekannten Differenz der beiden Verbindungen. Ein Phasenübergang sollte sich, ausreichend große Umwandlungsenthalpie vorausgesetzt, hingegen durch ein Maximum in der $c_p(T)$ -Darstellung zeigen, was in der vorliegenden Messung aber nicht der Fall ist. Diese Beobachtung spricht demnach gegen die Annahme, dass es sich bei dem in AC- und DC-Messungen beobachtetem Spin-Glas-ähnlichen Übergang um einen „echten“ Phasenübergang handelt.

4.2.3 Polykristalline Proben von $\text{SrFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$

Die Ergebnisse aus Kapitel 4.1 belegen einen für kristallografische Eigenschaften oder magnetisches Verhalten beinahe vernachlässigbaren Einfluss des zweiwertigen Kations (Ba^{2+} bzw. Sr^{2+}) auf der 2 d-Position. Vor diesem Hintergrund sind für eine Strontiumhexaferrit-Mischreihe analoge Ergebnisse zu denen aus Kapitel 4.2.1 zu erwarten. Sei es nun diese Erwartungshaltung, die das Thema uninteressant erscheinen lässt, oder die von anderen Autoren gewonnene Erkenntnis, dass die strontiumanalogen Verbindungen weniger vielversprechende Ergebnisse liefern: Es ist jedenfalls sehr auffällig, dass die bariumhaltigen Verbindungen deutlich stärker im Fokus der Forschung stehen. Auch für die Mischreihe $\text{SrFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$, die bis zu 2.0 Äquivalenten Scandium pro Formeleinheit reicht, wurden polykristalline Referenzen hergestellt und der Einfluss der Scandiumsubstitution auf Struktur und Magnetismus der Verbindungen untersucht. Hierbei ist erneut keine Änderung der Kristallstruktur

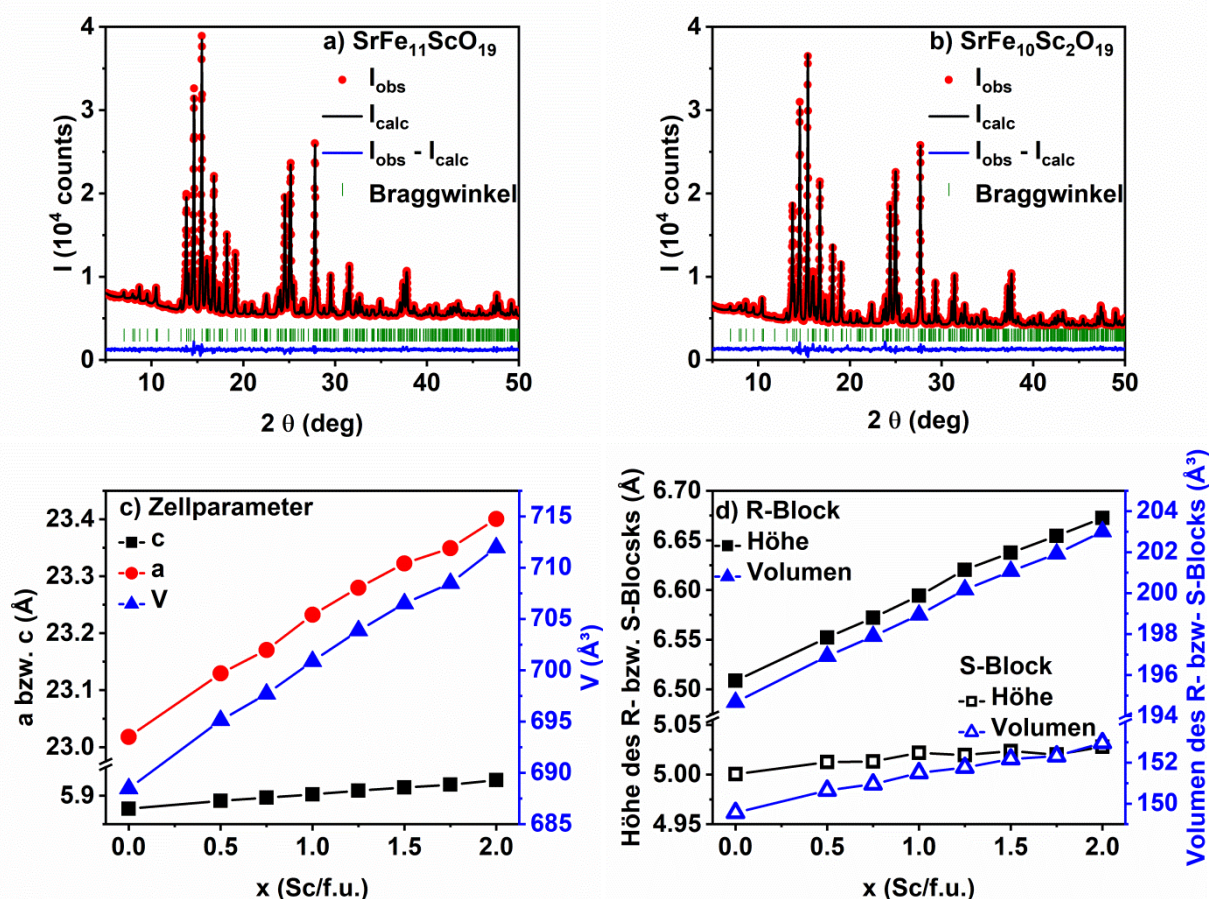


Abb. 39 Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{SrFe}_{11}\text{ScO}_{19}$ (a) und $\text{SrFe}_{10}\text{Sc}_2\text{O}_{19}$ (b) inklusive der Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sowie Änderung der Zellparameter a, c und des Volumens der Elementarzelle (c) und die Verteilung der Expansion auf R- und S-Block (d).

festzustellen. Die Röntgenpulverdiffraktogramme inklusive der Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ für die Verbindungen mit $x = 1.0$ und $x = 2.0$ sind exemplarisch in Abb. 39 (a) und (b) gezeigt. Wieder führt die zunehmende Substitution zur Vergrößerung der Elementarzelle, wobei diese erneut vorrangig über die Expansion der c-Achse realisiert wird. Ein Vergleich mit den Längenänderungen im Laufe der Bariummischreihe zeigt für die scandiumsubstituierten Strontiumhexaferriite eine etwas gleichmäßigere Verteilung auf a- und c-Achse: Mit 382.6 mÅ (1.66 %) entlang c und 50.3 mÅ (0.86 %) entlang a liegt nun weit weniger als eine Zehnerpotenz zwischen den Absolut – und weniger als ein Faktor zwei zwischen den Relativwerten der betrachteten Änderungen, siehe Abb. 39 (c). Gegenüber den bariumanalogen Verbindungen steigt die Differenz entlang der a-Achse, während sich die Änderung entlang der c-Achse vermindert. Auch die Vergrößerung der Elementarzelle um 23.49 Å^3 (3.41 %) verteilt sich gleichmäßiger auf die R- und S-Blöcke, wie Abb. 39 (d) zeigt: Mit 16.53 Å^3 (4.25 %) entfallen nur noch knapp 70 % der Expansion der Elementarzelle auf die R-Blöcke, die S-Blöcke vergrößern sich um 6.96 Å^3 (2.33 %). Die Verfeinerung der Besetzungszahlen von Scandium und Eisen auf den fünf zur Verfügung stehenden Positionen ist in Abb. 40 (a) zu sehen. Die Verteilung wirkt insofern vertraut, als auch in Kapitel 4.2.1 der 4 f-Oktaeder die eindeutig favorisierte Lage für Scandiumionen war. Mit Ausnahme dieser Position ist auch hier für alle anderen Positionen kein stetiger Verlauf der Besetzungszahlen zu erkennen. Die etwas geringere Präferenz der 4 f-Oktaederlage und die damit einhergehende gleichmäßigere Scandiumverteilung sind konsistent mit den bereits diskutierten Änderungen der

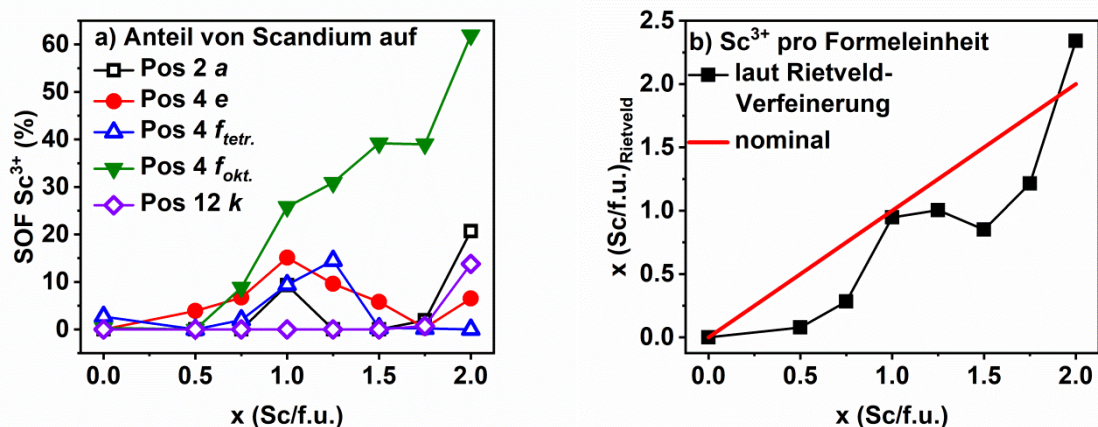


Abb. 40 Besetzungszahlen (a) und gesamter Scandiumgehalt pro Formeleinheit in $\text{SrFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ laut Rietveld-Verfeinerungen (b).

Zellmetrik. Zur Beurteilung der Validität der ermittelten Scandiumverteilung wird wieder die insgesamt auffindbare Scandiummenge betrachtet, was in Abb. 40 (b) gezeigt ist. Erneut kann man hierbei einen Trend zur Unterbestimmung des Scandiumgehaltes gegenüber den nominalen Werten feststellen. Für die Verbindung mit $x = 2$ werden hingegen etwa 2.4 Sc^{3+} pro Formeleinheit ausgemacht, was einer akzeptablen Abweichung von 20 % entspricht. Wenngleich die über Verfeinerungen ausgemachten x -Werte etwas schlechter zu den nominalen Werten passen, als es unter 4.2.1 (und dort insbesondere für hohe x) der Fall war, so kann auf Basis der Besetzungszahlen in Kombination mit den Beobachtungen bezüglich der Abmessungen der Elementarzelle und der sie bildenden R- und S-Blöcke dennoch Folgendes festgehalten werden: *In summa* liegt eine gleichmäßigere Verteilung der Scandiumionen in der Struktur vor, als es bei den Bariumanaloga der Fall war. Bei diesen zeigte sich außerdem im Verlauf der Néel-Temperatur als Funktion des Substitutionsgrades oberhalb von $x = 1.25$ eine deutliche Abweichung vom linearen

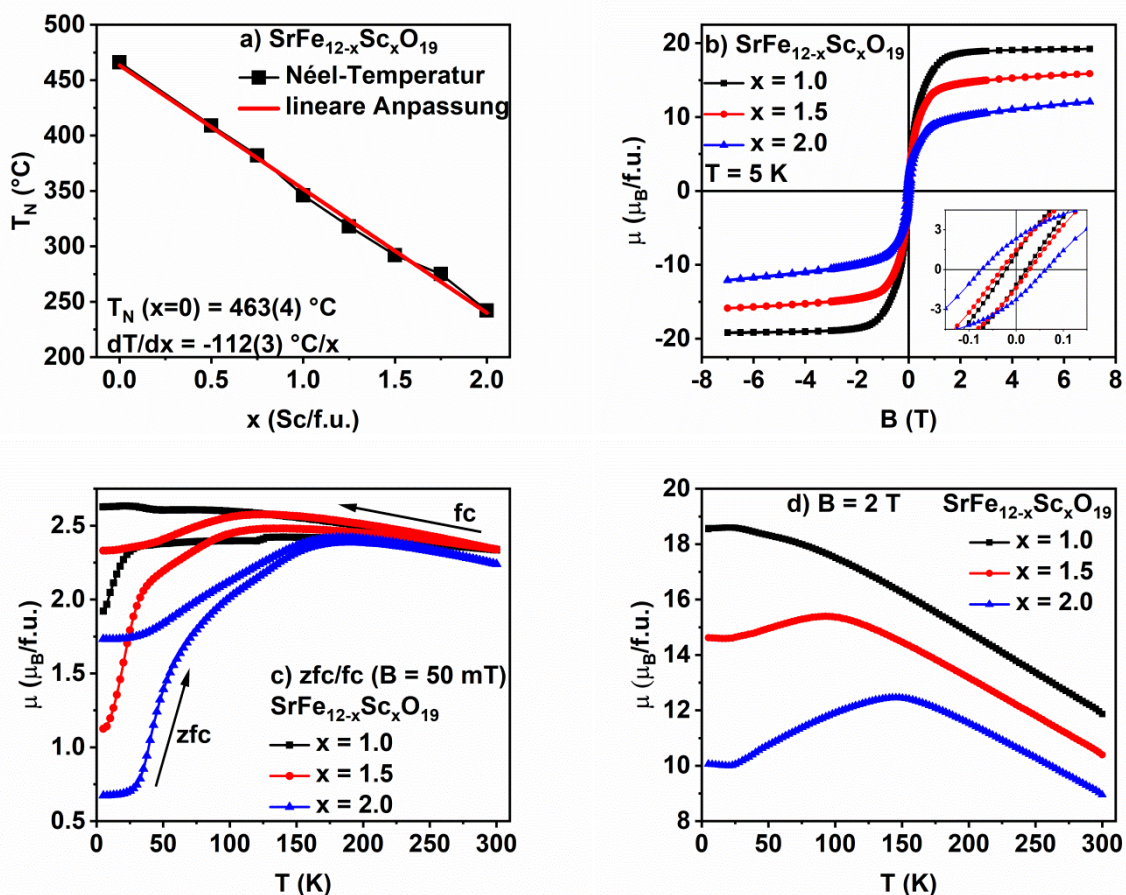


Abb. 41 Néel-Temperatur als Funktion von x (a). Feldabhängige Magnetisierungsmessungen bei 5 K (b), zfc/fc-Messung bei 50 mT (c) sowie die Magnetisierung bei 2 T (d) von Strontiumhexaferriten mit 1, 1.5 und 2 Sc^{3+} pro Formeleinheit.

Verhalten, d.h. einen Abfall 130 K je $\text{Sc}^{3+}/\text{f.u.}$. Für alle Strontiumhexaferrite bis einschließlich $x = 2.0$ liegt ein geradezu idealtypisches, lineares Verhalten vor, wobei die Abnahme der Néel-Temperatur bei gut 110 K je Äquivalent Scandium liegt. Da die Näherung von Gilleo nicht für Äquivalente an diamagnetischem Substitutionselement gemacht wurde, sondern sich auf die mittlere Anzahl an antiferromagnetischen Wechselwirkungen pro Formeleinheit bezieht, kann das in Abb. 41 (a) gezeigte Verhalten auch als zusätzliches Indiz für eine gleichmäßige(re) Verteilung der Scandiumionen über die Struktur gesehen werden^{5,39}. Die deutliche Abweichung von der linearen Abhängigkeit von T_N von x für $x > 1.25$ beim scandiumsubstituierten Bariumhexaferrit erklärt sich wahrscheinlich nicht über die absolute Menge an Scandium, denn die wird bei den strontiumanalogen Verbindung sogar noch überschritten, sondern ist Folge der ungleichmäßigeren Verteilung bzw. sehr stark präferierten Besetzung einer Eisenlage durch das Scandium. Wie schon bei den Bariumhexaferriten zeigt sich erneut, dass für hohe Substitutionsmengen die magnetischen Sättigungen bei tiefen Temperaturen überproportional einbrechen, was in Abb. 41 (b) gezeigt ist. Konvergiert das magnetische Moment der Verbindung mit $x = 1.0$ noch auf etwa $19\ \mu_B/\text{f.u.}$, fallen bei $x = 1.5$ bzw. 2.0 die Momente auf $16\ \mu_B/\text{f.u.}$ bzw. $12\ \mu_B/\text{f.u.}$ drastisch ab. Diese Beobachtung ist ein weiteres Mal nicht alleine über die fehlenden magnetischen Momente in Folge der Substitution zu erklären: Legt man die über Rietveld-Verfeinerung ausgemachten Besetzungszahlen zu Grunde, ergäbe sich für $x = 2.0$ ein Sättigungsmoment von rund $25\ \mu_B/\text{f.u.}$, also mehr als das doppelte des gemessenen Wertes bei 7 T . Auch die bei hohen Feldern noch deutlich ansteigenden Kurven weisen auf unvollständige magnetische Kopplungen und folglich wieder einen massiven Eingriff in das Magnetgitter hin. Es kommt darüber hinaus auch zu einer Aufspaltung der Hysteresen um den Nullpunkt herum, was aber erneut nur bei tiefen Temperaturen und hohen Scandiumgehalten beobachtet werden kann. Die zfc/fc-Messungen in Abb. 41 (c) deuten wohl auf den in diesem Zusammenhang zu erwartenden Zustand magnetischer Frustration hin, da hier eine mit x wachsende zfc/fc-Aufspaltung ebenso deutlich zu Tage tritt wie die Abnahme des magnetischen Moments insgesamt. Die Verwendung eines Feldes von 2 T für temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen zeigt eine massive Beeinflussung des magnetischen Gitters auch bei höheren Temperaturen an. Dies geht wieder soweit, dass $\mu(T)$ gänzlich andere Verläufe zeigt als beim reinen $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ und sich Maxima bei einer von x abhängigen Temperatur ausbilden, siehe

Abb. 41 (d). Wenn die in Abb. 41 (c) dargestellten zfc/fc-Aufspaltungen als Hinweis auf ein Spin-Glas-ähnliches Verhalten gesehen werden sollen, so bietet sich auch in diesem Fall die Untersuchung mittels AC-Suszeptibilitätsmessungen zur Bestätigung an. Abb. 42 (a) zeigt das Resultat einer AC-Messung an polykristallinem $\text{SrFe}_{10}\text{Sc}_2\text{O}_{19}$ bei einer Frequenz von 100 Hz. Daneben ist in Abb. 42 (b) die analoge Messung bei 5000 Hz gezeigt. Die prinzipiellen Kurvenverläufe hängen auch hier sichtlich nicht von der gewählten Frequenz ab, dennoch gibt es leichte Änderungen in den exakten Zahlenwerten. Klar erkennbar sind zwei Peaks im $M''(T)$ - bzw. $\varphi(T)$ -Plot, jeweils bei etwa 50 K und 150 K. Was aus den Messdaten polykristalliner Proben alleine nicht einwandfrei abgeleitet werden kann, wirkt nun auf Grund der Ergebnisse von Messungen an Einkristallen aus dem vorangegangenen Abschnitt vertraut und kann zugeordnet werden: Das Maximum bei ca. 50 K und die zfc/fc-Messungen aus Abb. 41 (c) zeigen wieder das Auftreten einer Spin-Glas-ähnlichen Phase bei tiefen Temperaturen an. Das bei rund 150 K auftauchende Maximum geht von solchen Partikeln in der Probe aus, deren c-Achse etwa in Feldrichtung liegt und deren Magnetisierung in Folge der conicalen Anisotropie nun

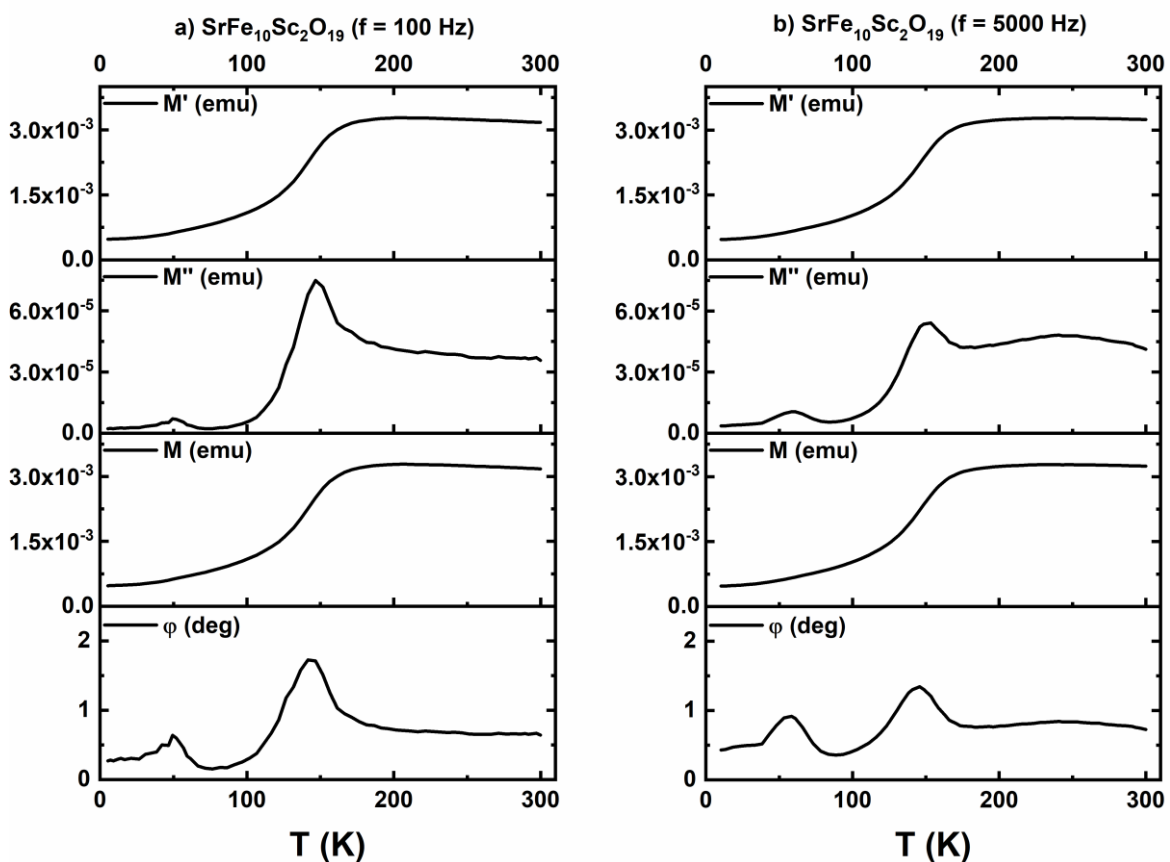


Abb. 42 Ergebnisse der AC-Messungen an einer gesinterten $\text{SrFe}_{10}\text{Sc}_2\text{O}_{19}$ -Probe bei 100 Hz (a) und 5000 Hz (b).

leicht gegen diese Richtung verkippt ist. Beide Effekte lassen sich prinzipiell unabhängig von der verwendeten Frequenz auffinden. Der letztere sollte aber durch ausreichend starke Felder unterdrückt werden, welche alle verfügbaren magnetischen Momente ungeachtet ihrer präferierten Lage in Feldrichtung zwingen. Eine Messung bei 50 mT ist in Abb. 43 (a) zu sehen und zeigt gegenüber Abb. 42 (a) lediglich leicht veränderte Magnetisierungs- (und damit auch φ -) Werte. Ein zehnfach stärkeres Feld ist hingegen ausreichend, um beinahe des gesamte magnetische Moment auszurichten, sodass die Werte von M' und M um beinahe eine Zehnerpotenz einbrechen und für M'' oberhalb von 100 K nicht mehr als Rauschen auffindbar ist, siehe Abb. 43 (b). Das Maximum bei etwa 50 K, welches dem Übergang zum Spin-Glas-ähnlichen Zustand zuzuordnen ist, bleibt dagegen gut sichtbar. Dies ist freilich auch zu erwarten für ein Phänomen, das selbst nicht auf Anisotropie, also einer bevorzugten Ausrichtung, beruht. Vielmehr muss man sich dieses Verhalten wohl wie ein „Einfrieren“ (beinahe) isolierter Momente vorstellen, die auch über starke Felder nicht gänzlich in Feldrichtung gezwungen werden können. Dieser Prozess des langsamen „Einfrierens und Auftauens“ stellt sich in

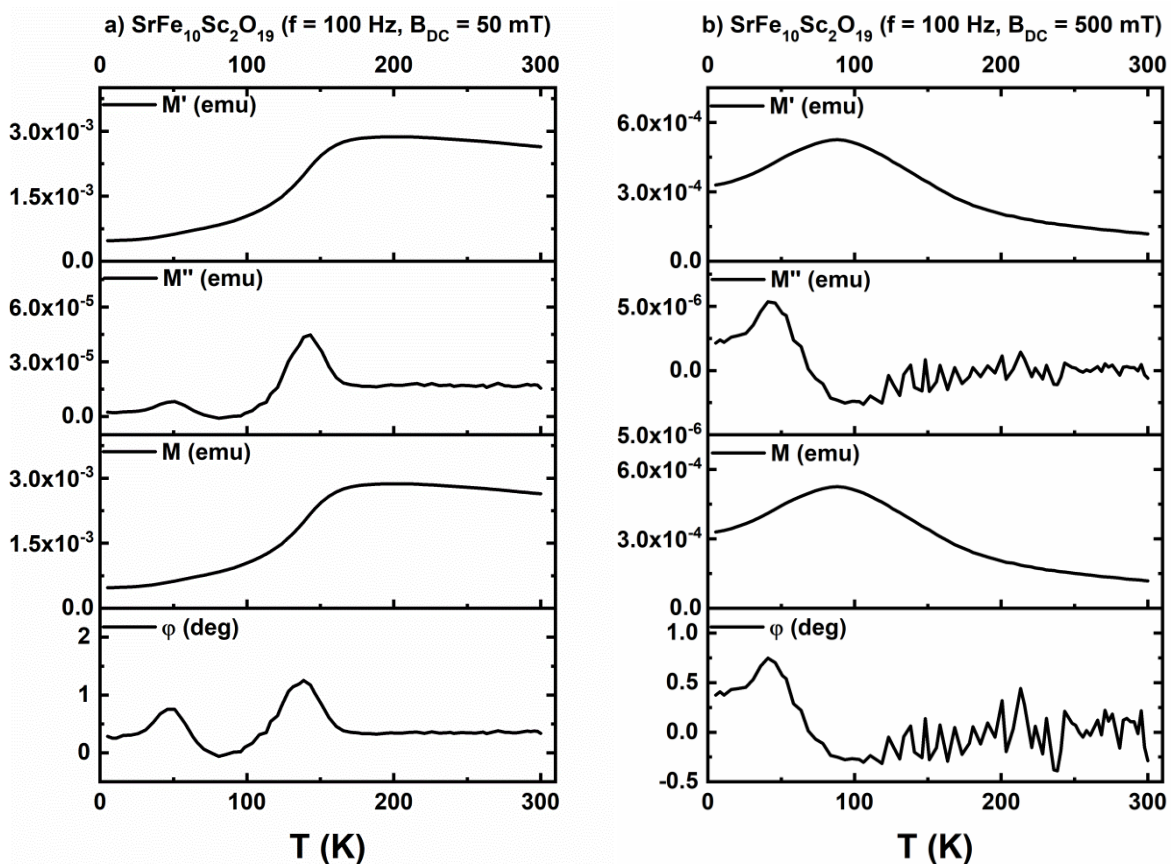


Abb. 43 AC-Messungen bei einer Frequenz von 100 Hz an $\text{SrFe}_{10}\text{Sc}_2\text{O}_{19}$ mit zusätzlich überlagerten DC-Feldern von 50 mT (a) und 500 mT (b).

Abhängigkeit der gewählten Anregungsfrequenz leicht unterschiedlich dar, was eine quantitative Untersuchung und weiterführende Rückschlüsse erlaubt. Dazu wurden temperaturabhängige Messungen bei verschiedenen Frequenzen durchgeführt. Es zeigte sich hier erneut, dass eine Verschiebung des Spin-Glas-ähnlichen Übergangs (charakterisiert über das Maximum von M'' , also die größte Änderung von M') mit der Frequenz beobachtbar ist, wie in Abb. 44 (a) gezeigt. Diese Verschiebung lässt sich als Arrhenius-Plot darstellen (Abb. 44 (b)), bei dem mit einer Energiebarriere von etwa 1160 K und $f_0 = 2.53 \cdot 10^{12}\text{ Hz}$ ähnliche Werte wie bereits unter 4.2.1 erhalten werden. In gleicher Art und Weise lässt sich für die Verbindung mit $x = 1.75$ eine Aktivierungsenergie von rund 960 K bestimmen, siehe hierzu auch Anhang III. Die Abhängigkeit von E_A von x sowie die Verschiebung der Übergangstemperatur als Funktion des Substitutionsgrades wurden unter 4.2.1 schon beschrieben, was zusätzlich den Verdacht erhärtet, dass die Scandiumsubstitution eine Spin-Glas-ähnliche Phase hervorruft, die umso stabiler ist, je größer die magnetische Verdünnung, also x , ist. Zusammenfassend kann für die scandiumsubstituierten Strontiumhexaferrite also festgehalten werden, dass mit bis zu $x = 2.0$ sogar leicht größere Mengen an Substitutionselement in die Struktur eingebaut werden können, als beim Bariumhexaferrit. Die bevorzugte Position bleibt der 4 f -Oktaeder im R-Block. Die Beeinflussung magnetischer Eigenschaften wie Néel-Temperatur oder Sättigungsmagnetisierung fällt etwas geringer aus. Gemein ist beiden Substitutionsreihen die Ausbildung einer Spin-Glas-ähnlichen Phase bei tiefen Temperaturen sowie vermutlich eine zunehmende Verkippung der magnetisch weichen Achse.

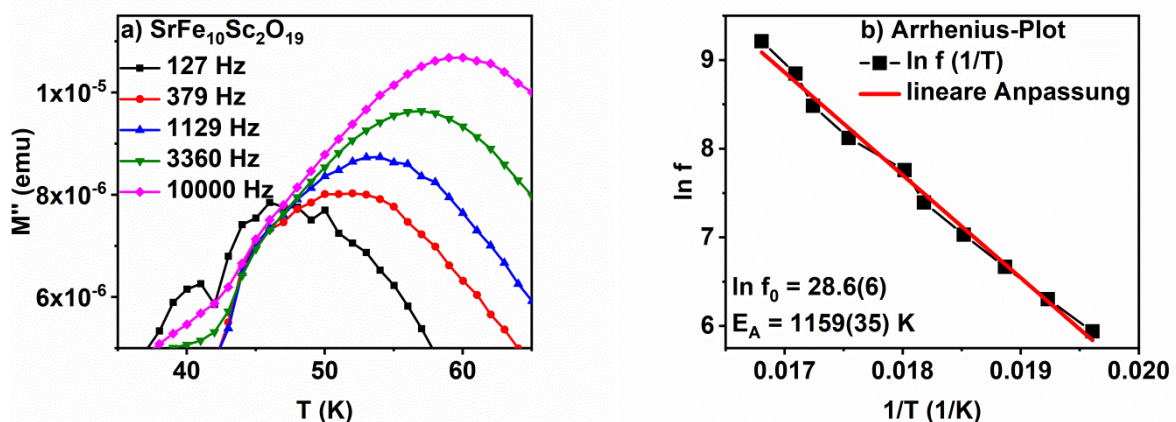


Abb. 44 Verschiebung des Maximums von $M''(T)$ mit der Frequenz (a) und Darstellung des natürlichen Logarithmus der Frequenz über der inversen Temperatur des $M''(T)$ -Maximums (b).

4.2.4 Scandiumsubstituierte Strontiumhexaferriteinkristalle

Versuche zur Darstellung von $\text{SrFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ -Einkristallen mittels Fluxsynthesen waren ebenfalls erfolgreich. Es zeigte sich dabei aber, dass anders als beim Bariumhexaferrit kein Bestreben zum Einbau maximal möglicher Mengen an Scandium in die Struktur vorliegt. So ergaben die Synthesen mit 0.5 bzw. 1.0 Äquivalenten Scandium pro Formeleinheit im Ansatz beide Male Kristalle mit etwa 0.85 $\text{Sc}^{3+}/\text{f.u.}$. Das Röntgenpulverdiffraktogramm eines aufgemörserten Kristalls ist in Abb. 45 (a) zu sehen. Aus dem Vergleich der Zellparameter mit denen aus Kapitel 4.2.3 konnte die ungefähre Zusammensetzung ermittelt werden, siehe Abb. 45 (b). Wie schon bei der polykristallinen Referenzreihe wurde im Rahmen der Besetzungszahlenverfeinerung ein zu kleiner Scandiumgehalt von nur etwa 0.25 Äquivalenten je Formeleinheit gefunden. Eine ähnliche Abweichung bezüglich des Scandiumgehaltes (0.3 $\text{Sc}^{3+}/\text{f.u.}$ laut Rietveld-Verfeinerung bei einem nominalen Wert von 0.75) ist auch für eine Referenzprobe ähnlicher Stöchiometrie in Abb. 40 (b) zu sehen. Erwartungsgemäß befindet sich das Scandium laut Rietveld-Verfeinerung erneut auf der 4 *f*-Oktaederlage. Röntgeneinkristalldiffraktionsdaten stützen ebenfalls die bevorzugte Besetzung dieser Lage, wobei gemäß dieser Daten auch eine kleine Menge Scandium auf der fehlgeordneten 4 *e*-Position liegt. Die aus den Einkristalldaten über die Verfeinerung der Besetzungszahlen bestimmte Kationenstöchiometrie entspricht ebenfalls $x \approx 0.85$. Details zu den Ergebnissen aus den röntgenografischen Messungen befinden sich in Anhang I und II. Auch die Néel-

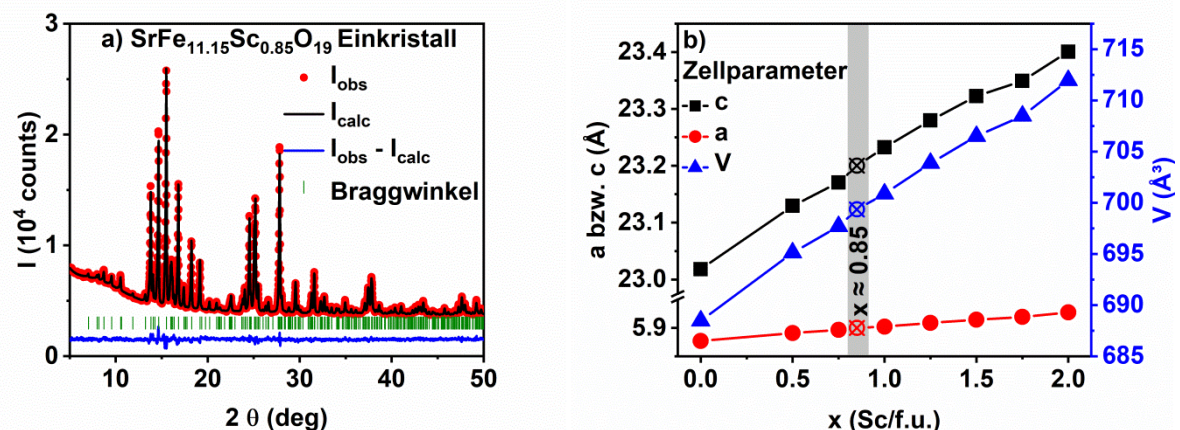


Abb. 45 Röntgenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Verfeinerung von einem aufgemörserten Einkristall der Zusammensetzung $\text{SrFe}_{11.15}\text{Sc}_{0.85}\text{O}_{19}$ (a) sowie Vergleich der Zellparameter mit Referenzdaten (b), über den die gezeigte Zusammensetzung abgeschätzt wurde.

Temperatur bestätigt den Scandiumgehalt, der aus den Abmessungen der Zellparameter abgeleitet wurde, wie in Abb. 46 (a) gezeigt. Die in Abb. 46 (b) und (c) dargestellten Magnetisierungsmessungen am orientierten Einkristall bei 5 K und 300 K zeigen ein Bild, das so gar nicht zu den sonstigen Beobachtungen innerhalb dieses Kapitels der Arbeit passt. Das Sättigungsmoment bei 5 K von etwa $19.6 \mu_B/f.u.$ liegt nur 6 % unter dem des reinen $SrFe_{12}O_{19}$. Auch laufen die Hysteresen tatsächlich in eine Sättigung, die magnetokristalline Anisotropie ist ähnlich stark ausgeprägt wie bei $BaFe_{12}O_{19}$ und $SrFe_{12}O_{19}$ in Kapitel 4.1. Ebenso treten keinerlei erkennbare Aufspaltungen um den Nullpunkt der Hysterese herum auf. Einzig die zfc/fc-Messungen in Abb. 46 (d) deuten auf einen Effekt hin, der erst durch Scandiumsubstitution entstanden ist. Unterhalb von 20 K wird erneut eine Aufspaltung zwischen den beiden Kurven sichtbar. Ob des geringen

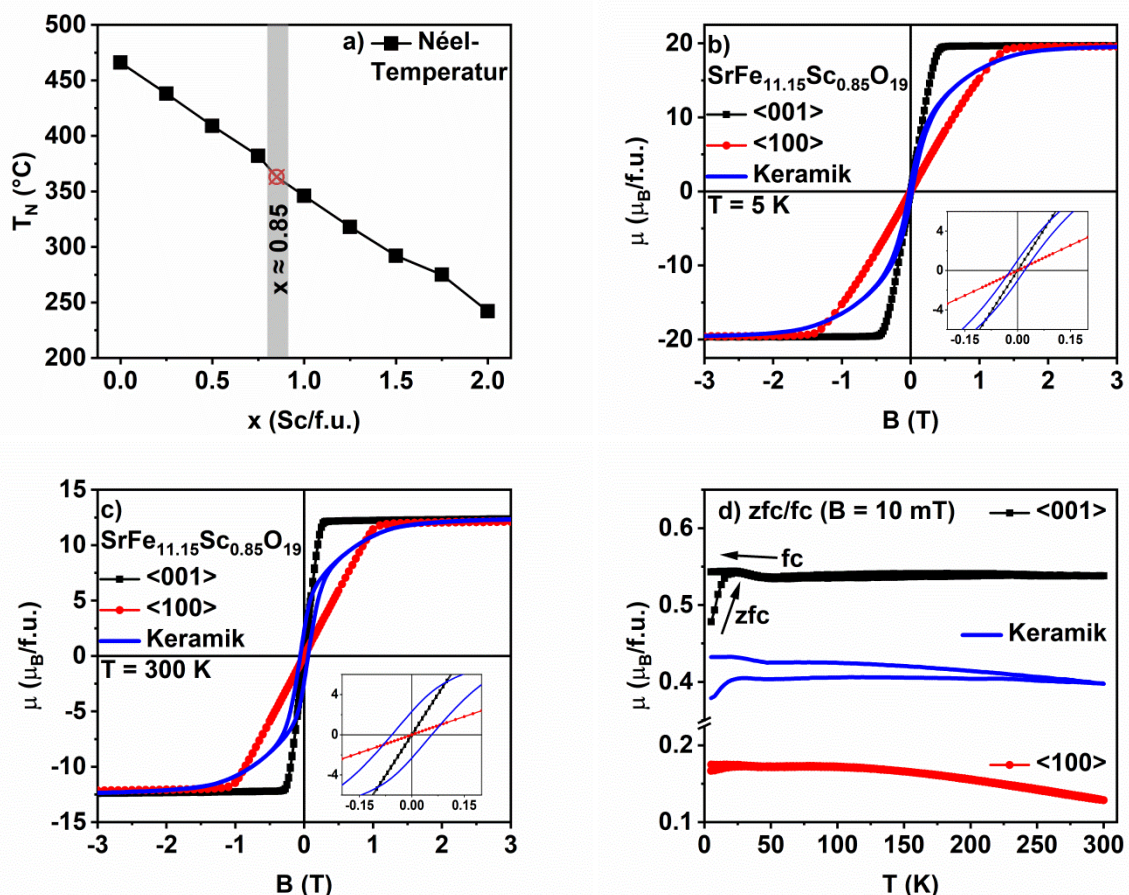


Abb. 46 Néel-Temperaturen der Fluxkristalle im Vergleich mit denen der Referenzverbindungen (a). Magnetisierungsmessungen des $BaFe_{11.15}Sc_{0.85}O_{19}$ -Einkristalls bei 5 K (b) und 300 K (c) jeweils verglichen mit der einer polykristallinen keramischen Probe ($x = 0.75$). Die zfc/fc-Messungen (d) belegen zusätzlich die starke magnetische Anisotropie.

Scandiumgehaltes kann deren Auftreten bei nun derart geringen Temperaturen nicht überraschen. AC-Suszeptibilitätsmessungen als hier nun hinreichend gut etabliertes Mittel der Wahl zur Überprüfung der Ergebnisse aus DC-Messungen zeigen erneut einen unabhängig von Frequenz oder externem DC-Feld auftretenden Peak in den Auftragungen M'' (T) und φ (T). Da dieses Mal der Abfall von M' extrem stark ist und dadurch erstmals die Werte von M'' (T) in derselben Größenordnung liegen, ist auch der so bestimmte Phasenwinkel mit etwa 20° recht groß, siehe Abb. 47 (a) Dieser Umstand ist vor allem zwei bisher nicht gemeinsam aufgetretenen Einflussfaktoren geschuldet: Zum einen wurde die Messung entlang der weichen Achse eines Einkristalls durchgeführt, wodurch jenseits der Spin-Glas-ähnlichen Phase zwangsläufig sehr viel höhere M' -Werte gemessen werden, da die magnetischen Momente einem entlang der weichen Achse oszillierenden Feld sehr gut folgen können. Zum anderen sinkt nun, anders als bei bisherigen Messungen an Einkristallen, die Magnetisierung erst nahe des Übergangs zum Spin-Glas-ähnlichen Zustand ab und nicht schon vorher in Folge von Verkippungen gegen die c-Achse. Abb. 47 (b) zeigt, dass die Größe des Winkels am Phasenübergang kaum durch das

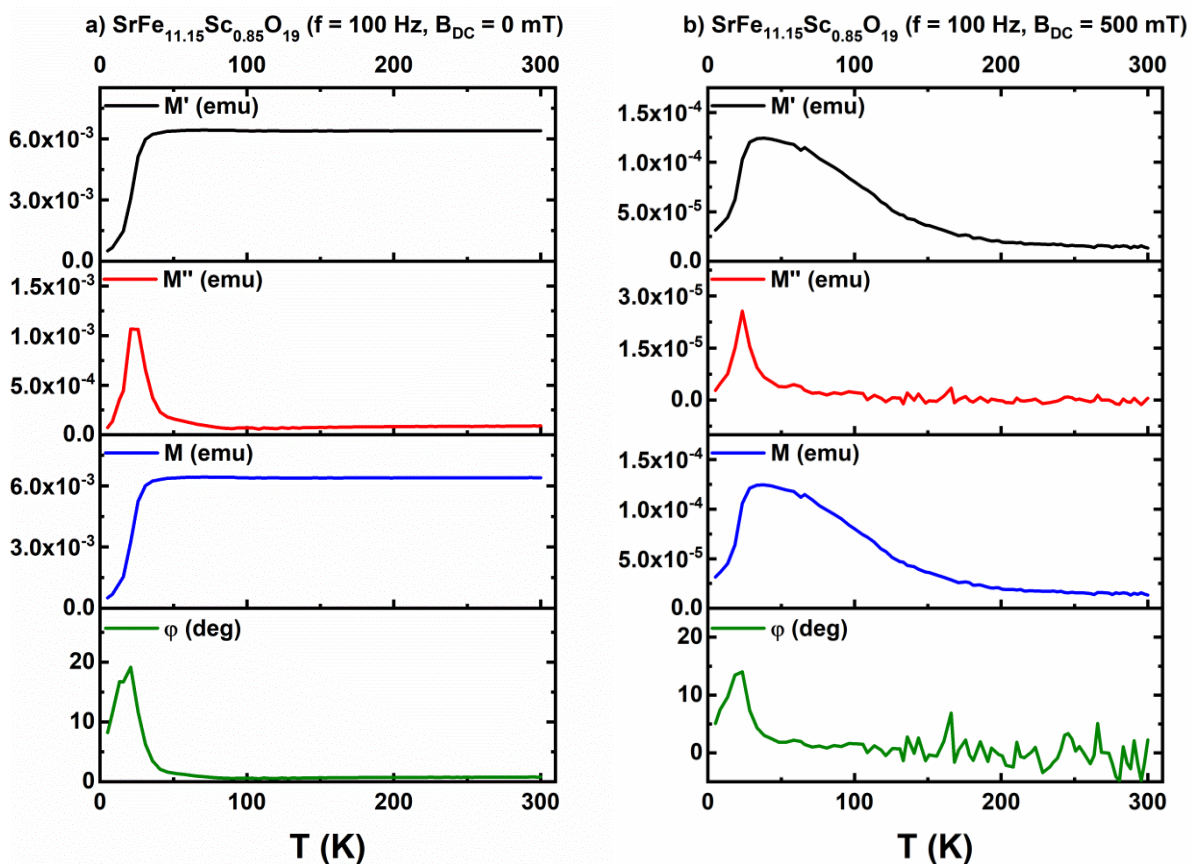


Abb. 47 AC-Messungen entlang der c-Achse des $\text{SrFe}_{11.15}\text{Sc}_{0.85}\text{O}_{19}$ -Einkristalls bei 100 Hz ohne (a) und mit einem äußerem Magnetfeld von 500 mT (b).

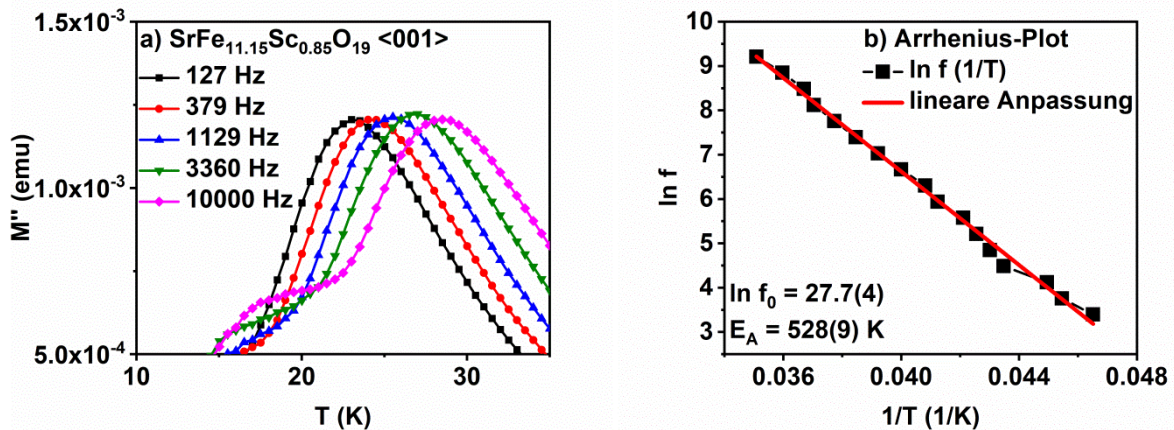


Abb. 48 Verschiebung des $M''(T)$ -Maximums mit der Anregungsfrequenz bei Messung entlang der c -Achse (a) und Arrhenius-Darstellung dieser Verschiebung (b).

äußere Feld beeinflusst und immer noch ein vergleichsweise großer Winkel von etwa 15° gemessen wird. Für die substituierten Bariumhexaferriteinkristalle lag φ in solchen Messungen lediglich bei etwa 3° , wie Abb. 34 (b) zeigt, oder war gar nicht zu sehen, wie in Abb. 37 (b). Derart große Werte für φ wie in Abb. 47 (a) und (b) sind deshalb so bemerkenswert, da diese sonst nur bei den Verkipnungen gegen die c -Achse in Folge der conicalen Anisotropie auftreten. Nur gibt φ in Abb. 47 ja nicht wirklich eine Richtung an, sondern eher einen „mittleren Winkel“ gegen die c -Achse, unter dem die magnetischen Momente „einfrieren“. Wie schon erwähnt, lässt der vergleichsweise geringe Scandiumgehalt im Einkristall keine hohe Übergangstemperatur erwarten. Abb. 48 (a) zeigt, dass das Maximum von $M''(T)$ zwischen 20 K und 30 K liegt. Die Auswertung der Arrhenius-Auftragung in Abb. 48 (b) ergibt eine deutlich geringere Aktivierungsenergie als bei den im letzten Kapitel betrachteten Verbindungen mit $x = 1.75$ und $x = 2.0$. Mit etwa 530 K reduziert sich der Wert um mehr als die Hälfte, f_0 beträgt rund 10^{12} Hz .

Da die Wärmekapazität eines Festkörpers bei derart tiefen Temperaturen selbst sehr niedrig ist und folglich auch eine geringe Phasenübergangsenthalpie leichter auffindbar sein sollte, wurde ein weiterer Versuch unternommen, einen thermodynamischen Abdruck dieses Übergangs mit Hilfe einer c_p -Messung festzustellen. Als Vergleich wurde wieder eine Messung an einem unsubstituierten $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Einkristall herangezogen. Wie schon bei Abb. 38 ist in Abb. 49 bei der fraglichen Temperatur von 20 K bis 30 K keine Auffälligkeit zu erkennen. Wie für die bariumanalogen Verbindungen nähern sich die c_p -Werte für höhere Temperaturen an

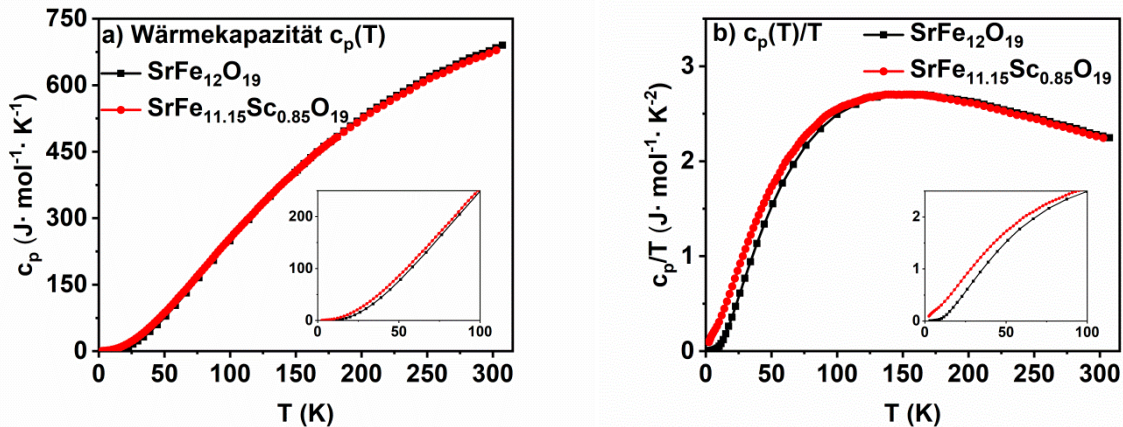


Abb. 49 Vergleich der Wärmekapazitäten c_p (a) und der Auftragung c_p/T (b) von $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ und $\text{SrFe}_{11.15}\text{Sc}_{0.85}\text{O}_{19}$ -Einkristallen.

eine Wärmekapazität von etwa $800 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ an. Dieser Wert entspricht dem nach dem Dulong-Petit-Gesetz zu erwartenden, unter der Annahme, dass jedes Ion pro Formeleinheit mit $3R$ zur Wärmekapazität beiträgt. Dass sich bei tiefen Temperaturen entgegen den Erwartungen kein Anzeichen eines Phasenübergangs zeigt, ist mit den Resultaten der AC-Messungen aber durchaus in Einklang zu bringen. Hierzu muss lediglich von der Idee Abstand genommen werden, dass es sich bei einem Spin-Glas-ähnlichen System um eine eigenständige thermodynamische Phase handelt. Sollte der Übergang zum Spin-Glas-ähnlichen Zustand, der übrigens für Strontiumhexaferrierte bisher nicht literaturbekannt ist, tatsächlich ein Phasenübergang sein, dürfte seine Temperatur nicht von der Anregungsfrequenz abhängen, was aber bei allen Messungen der Fall war. Die untersuchten Spin-Glas-ähnlichen Systeme sind eher als ein metastabiler Zustand zu sehen, dessen Eintreten wie ein langsames Einfrieren eines Magnetclusters betrachtet werden kann. Experimentelle Untersuchungen zur Wärmekapazität dieses Übergangs an Spin-Glas-Legierungen blieben lange erfolglos, lediglich für einige konnten bei sehr tiefen Temperaturen kleinere Beiträge zur Wärmekapazität gefolgert werden¹⁰⁸. Es ist an dieser Stelle also doch nicht verwunderlich, dass die eigenen Wärmekapazitätsmessungen keine Auffälligkeiten zeigen. Diese wie auch die AC-Messungen deuten auf ein Phänomen hin, das nicht als eigener Phasenzustand beschrieben werden kann. Folglich sind beim Erreichen dieses Zustandes keine Übergangsenthalpien zu messen oder Unstetigkeiten einer charakteristischen Größe zu beobachten, anders als beispielsweise beim Verwey-Übergang^{14,109}.

4.3 Titansubstituierte Hexaferrite

4.3.1 Titansubstituierte Bariumhexaferriteinkristalle

Während die Substitution von dreiwertigem Eisen durch dreiwertiges Scandium unter Ladungserhaltung erfolgt, muss das Einbringen von vierwertigem Titan von weiteren Prozessen begleitet werden: a) der Reduktion äquimolarer Mengen Fe^{3+} zu Fe^{2+} oder b) der Entstehung von Fehlstellen auf den Eisenlagen, wodurch sich die Summe an Titan- und Eisenkationen pro Formeleinheit zu einem Wert kleiner als 12 ergibt, oder beides. In der Literatur sind beide Effekte beschrieben worden, wobei für geringe Substitutionsgrade Möglichkeit a) dominiert und Variante b) bei steigendem Titangehalt zusätzlich auftritt^{93,107,110,111}. Wie unter 3.1.2 beschrieben, wurden Fluxsynthesen unter zwei verschiedenen Bedingungen durchgeführt, die auf Grund der eingesetzten Stoffmengenverhältnisse, Fe/Ti-Verhältnisse von 11:1 bzw. 2.6:1,

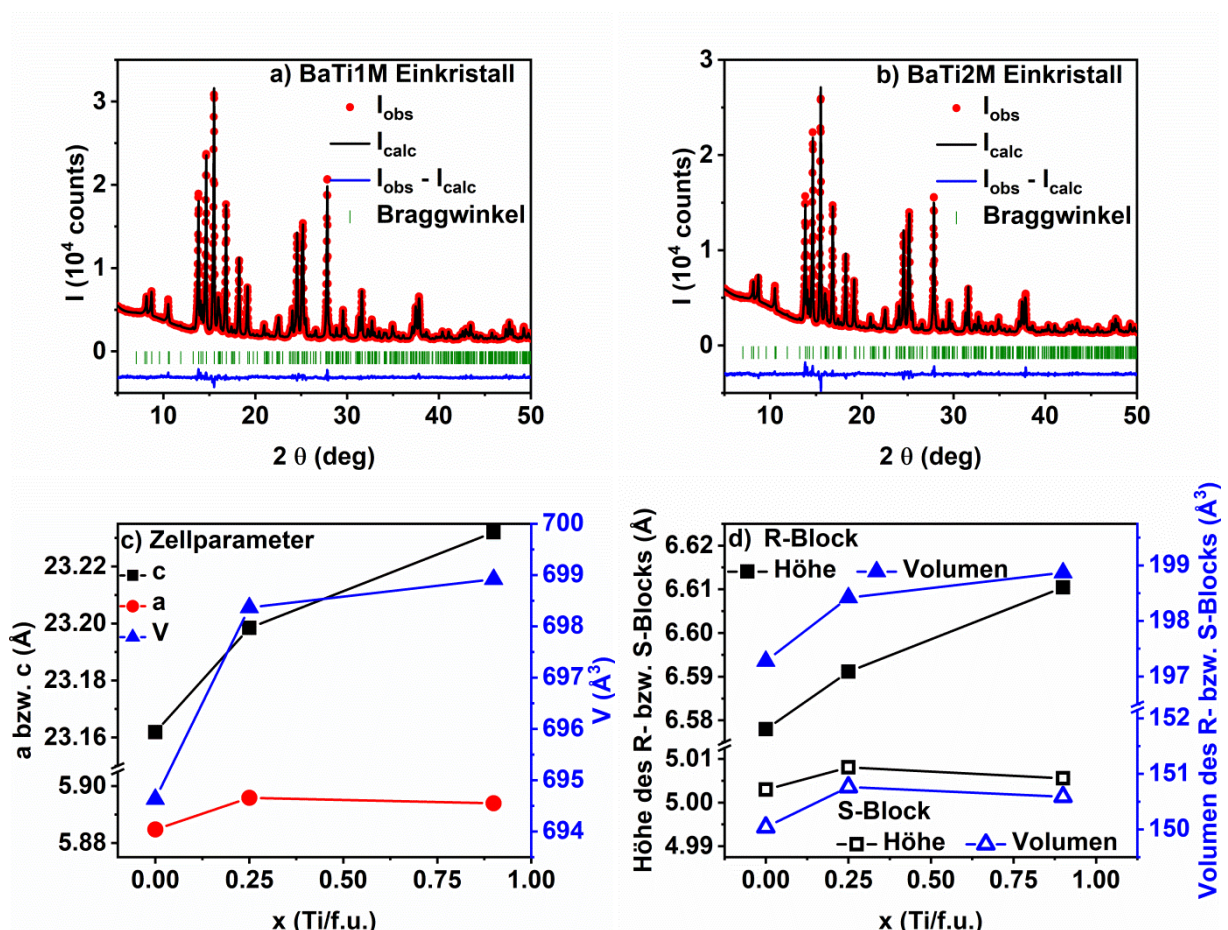


Abb. 50 Röntgenpulverdiffraktogramme und Rietveld-Verfeinerungen für je einen aufgemörserten Kristall aus Fluxsynthesen mit einem Barium-Titan-Verhältnis von 1:1 (a) und 1:2 (b). Die dazugehörigen Zellparameter beginnend bei $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (c) sowie die Abmessungen von R- und S-Block (d) zeigen ein unerwartetes Verhalten. Die auf der x-Achse aufgetragenen Titangehalte basieren auf XRF-Daten.

zu deutlich verschiedenen Titangehalten führen sollten. Im Folgenden werden die Kristalle aus dem titanärmeren Ansatz als „BaTi1M“ (im Flux-Ansatz liegen Barium und Titan im Verhältnis 1:1 vor), die aus dem titanreicheren Ansatz mit deutlichem Eisenunterschuss mit „BaTi2M“ (Ba/Ti-Verhältnis 1:2) bezeichnet. Abb. 50 (a) und (b) zeigen Röntgenpulverdiffraktogramme aufgemörselter Kristallproben von BaTi1M und BaTi2M inklusive der Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen. Dabei wurde für alle Eisenlagen eine Mischbesetzung mit Eisen und Titan angenommen, für die als Grundannahme lediglich galt, dass sich die Besetzungszahlen einer Position zu 100 % addieren müssen. Diese Annahme schließt zwar die oben diskutierte Variante b) systematisch aus, die sich daraus ergebende Konsequenz für die Interpretation der Ergebnisse der Verfeinerungen wird aber weiter unten diskutiert. Insgesamt werden laut Verfeinerungen etwa 0.35 bzw. 0.65 Äquivalente Titan in BaTi1M bzw. BaTi2M pro Formeleinheit gefunden. Der Verlauf der Zellparameter und der Ausdehnungen der R- und S-Blöcke, dargestellt in Abb. 50 (c) und (d), wird ebenfalls weiter unten besprochen. Bei den Verfeinerungen der Besetzungszahlen werden auf allen außer der 12 *k*-Position Titananteile von bis zu 10 % gefunden. Laut Einkristalldatenverfeinerung bleibt neben der 12 *k*-Position auch Position 2 *a* frei von Titan. Die fehlgeordnete Lage 4 *e* spielt eine untergeordnete Rolle, vor allem auf den beiden 4 *f*-Positionen scheint das Substitutionsgeschehen stattzufinden. Während der entsprechende Oktaeder im R-Block aus den vorherigen Kapiteln als bevorzugte Position für ein Substitutionselement bekannt ist, ist nun auch die 4 *f*-Tetraederposition im S-Block deutlich stärker präferiert. Das ist an dieser Stelle auch durchaus nicht verwunderlich, da ein Ti⁴⁺-Ion bei gleicher Umgebung (KZ = 4) mit einem Radius von 0.42 Å kleiner ist als Fe³⁺ mit 0.49 Å⁷⁴. Ebenso wie bereits für Sc³⁺ gilt freilich auch für das Ti⁴⁺, dass es keine präferierte Position für diese Ionen als Folge von Ligandenfeldstabilisierungsenergien (LFSE) gibt. Da beides d⁰-Systeme sind, ist die LFSE in beiden Fällen null. Ebenso ergibt sich auch für ein Fe³⁺ im High-Spin-Zustand keine Stabilisierung im Ligandenfeld, weswegen aus solchen Überlegungen keine Lagepräferenzen für diese Ionen abgeleitet werden können.

Da Titan, genau wie auch Scandium, in der Röntgenbeugung dem Eisen sehr ähnlich ist, empfiehlt sich eine alternative Analytik der Metallgehalte. Zu diesem Zwecke wurden Röntgenfluoreszenz-Messungen an aufgemörserten Einkristallen sowie Referenzproben mit genau bekannten Barium-, Eisen- und Titangehalten

aufgenommen und die Intensitäten der charakteristischen Röntgenstrahlung der einzelnen Elemente mit denen der zu untersuchenden Kristallproben verglichen. Die Stöchiometrie eines Kristalls aus dem BaTi1M-Ansatz ergibt sich laut XRF zu $\text{Ba}_{1\pm 0.04}\text{Fe}_{11.6\pm 0.5}\text{Ti}_{0.28\pm 0.03}\text{O}_{19}$, für den titanreicheren Ansatz ergibt sich $\text{Ba}_{1\pm 0.03}\text{Fe}_{11.5\pm 0.5}\text{Ti}_{0.9\pm 0.1}\text{O}_{19}$. Für weitere Betrachtungen wurde stets ein Bariumion pro Formeleinheit angenommen, weswegen die dazugehörigen Standardabweichungen weiter unten nicht mehr auftauchen. Mittels XRF kann keine Aussage zur Menge an Sauerstoff gemacht werden, weswegen in diesen Formeln einfach die zu erwartende Anzahl an 19 Ionen pro Formeleinheit geschrieben ist. Da die Quantifizierung von Titan und Barium nebeneinander auf Basis ihrer charakteristischen Röntgenstrahlung potentiell fehlerbehaftet ist, (siehe auch 3.2.3) sind die damit verbundenen Unsicherheiten, insbesondere beim Titan, recht groß. Bezüglich des Titangehalts lässt sich eine knapp 10 % des Messwerts betragende Standardabweichung feststellen, bei Barium und Eisen etwa 4 %. Da *à priori* keiner der Metallgehalte oder das in den Proben vorliegende Verhältnis der Metalle zueinander bekannt waren, wurden auch hier ähnliche Annahmen wie bei der Auswertung der Röntgenbeugungsdaten zu Grunde gelegt: Zum einen sei die 2 *d*-Position des Bariums zu 100 % besetzt und die aufsummierte Stoffmenge an Eisen und Titan verhalte sich zur Stoffmenge an Barium wie 12 : 1. Beiden Annahmen basieren auf den verfeinerten Besetzungszahlen aus den Röntgenbeugungsdaten, die in Anhang I und II aufgeführt sind. Da die Gesamtmenge an Eisen in der Struktur mehr als eine Größenordnung größer als die des Titans ist, schlägt die über XRF bestimmte Standardabweichung von lediglich 4 % (d.h. 0.5 Äquivalente Standardabweichung bei 11.6 bzw. 11.5 bestimmten Äquivalenten Fe pro Formeleinheit) für die Summenformel deutlich stärker zu Buche als die rund 10 % Unsicherheit bei der Titanbestimmung. Unter der Annahme, die Titanstöchiometrie hinreichend genau bestimmt zu haben und vernachlässigbarer Mengen an Fehlstellen können die Zusammensetzungen daher insgesamt etwa mit $\text{BaFe}_{11.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_{19}$ bzw. $\text{BaFe}_{11.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{19}$ angegeben werden, was im Folgenden der Übersichtlichkeit halber so gehandhabt wird. Betrachtet man die Änderungen der Zellparameter *a* und *c* sowie des Zellvolumens (Abb. 50 (c)) mit steigendem Titangehalt beginnend bei $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, so fällt auf, dass ein Titangehalt von 0.25 das Zellvolumen stark anwachsen lässt und dass ein weiterer deutlicher Anstieg der Titanmenge auf 0.9 Äquivalente hingegen die Zelle kaum weiter ausdehnt. Die *a*-Achse wird sogar leicht kürzer. Der S-Block

wird insgesamt kleiner, wie in Abb. 50 (d) gezeigt. Unter der Annahme einer Vollbesetzung der Kationenplätze in den Lücken der Kugelpackung ist zunächst ein Anwachsen der Elementarzelle zu erwarten: Da zwei Äquivalente Fe^{3+} ($V = 1.124 \text{ \AA}^3$) durch je ein Äquivalent des etwas kleineren Ti^{4+} ($V = 0.928 \text{ \AA}^3$) und des deutlich größeren Fe^{2+} ($V = 1.988 \text{ \AA}^3$) ersetzt werden, muss insgesamt ein größeres Kationen-Volumen in der Struktur untergebracht werden. (Alle Angaben zur Größe der Ionen beziehen sich auf ihren Ionenradius bei Koordinationszahl 6 und im High-Spin-Zustand⁷⁴.) Da eine Vergrößerung der Zelle aber nicht durchgehend zu beobachten ist und es bei höherem Substitutionsgrad sogar zur Schrumpfung des S-Blocks kommt, muss mindestens ein zusätzlicher Prozess im Laufe der Mischreihe Einfluss auf die Struktur nehmen. Prinzipiell sind hierfür drei Möglichkeiten denkbar: a) Es kommt zu einer Unterbesetzung der 2 d-Position des Bariums, wodurch die Zelle schrumpft. Somit würde auch die Notwendigkeit zur Reduktion des Eisens teilweise eliminiert, was einer weiteren Expansion der Zelle entgegenwirken würde. Gegen diese Annahme sprechen die verfeinerten Besetzungszahlen des Bariums, welche stabil auf 1 konvergieren sowie die Tatsache, dass der R-Block bei höheren Substitutionsgraden weiter anwächst. Oder b) es kommt trotz des Einbaus von Ti^{4+} nicht zur Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} . Somit wäre ein Überschuss an positiver Ladung in der Struktur vorhanden, was durch zusätzliche Oxidionen ausgeglichen werden müsste. Da die Packung aus Oxidionen nicht dichter als dichtest sein kann und sich die Zelle durch zusätzliches Einbringen von Oxidionen in die Struktur auch bei höheren x aufweiten müsste, ist diese Möglichkeit ebenfalls unwahrscheinlich. Viel wahrscheinlicher ist c) kleinere Mengen an Titan werden im Rahmen der vollbesetzten M-Struktur durch entsprechende Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} ermöglicht. Die Zelle erfährt die beobachtete starke Ausdehnung. Da mit zunehmendem Titangehalt nun das Volumen kaum mehr zunimmt, also keine weitere Reduktion des Eisens stattfindet, bleibt nur die Möglichkeit der Entstehung eines Eisendefizits. Diese Kombination aus einer teilweisen Reduktion des Eisens und dem Entstehen eines Eisendefizits bei höheren Substitutionsgraden ist auch von anderen Autoren vorgeschlagen worden. Zum Teil wird auch ein Wechsel zwischen High-Spin- und Low-Spin-Zustand des Fe^{2+} diskutiert¹¹⁰⁻¹¹². Zur bevorzugten Position des Titans in der M-Struktur gibt es widersprüchliche Aussagen sowie die Vermutung, dass die präferierte Lage selbst vom Substitutionsgrad x abhängt. Die eigenen ermittelten Lagepräferenzen des Titans, insbesondere auf der 4 f-Tetraeder-

position im S-Block und der 4 *f*-Oktaederlage im R-Block müssen vor dem Hintergrund eines möglichen Eisendefizits hinterfragt werden. Da Röntgenbeugungsmethoden ein Abbild der Elektronendichteverteilung wiedergeben, ist eine Eisenposition, die zunehmend mit Titan besetzt wird, von einer teilweise unbesetzten Lage nicht zu unterscheiden. Vom Eisen über Titan hin zur Fehlstelle nimmt einfach das Streuvermögen der Kristallbasis ab. Wann immer die Verfeinerung der Besetzungszahlen auf einen gewissen Titananteil konvergiert, kann dies folglich auch Anzeichen für eine Unterbesetzung dieser Lage sein. Nimmt man entgegen der verfeinerten Besetzungszahlen an, dass Fe²⁺ (und nicht Ti⁴⁺) die Oktaederlücke im R-Block besetzt, erklärt sich dessen Ausdehnung mit steigendem *x*. Eine solche Verteilung wäre konsistent mit dem kürzlich von Vinnik *et al.*¹¹¹ gemachten Vorschlag zur Verteilung der Kationen bei Substitutionsmengen bis zu 1 Äquivalent Titan pro Formeleinheit. Außerdem ist diese Oktaederlücke im R-Block aus Platzgründen vorteilhafter für das zweiwertige Eisenion. Zusätzlich erfährt Fe²⁺, anders als Fe³⁺, in einer Oktaederlücke bei High-Spin-Konfiguration eine LFSE von - 4 *Dq*. Hingegen erklärt die über Röntgenbeugung an Einkristallen und Pulvern ermittelte Präferenz des Ti⁴⁺ für die 4 *f*-Position im S-Block, wieso dieser bei steigendem *x* wieder kleiner wird.

Die als Variante b) diskutierte Möglichkeit, die Ladungsbilanz über zusätzliche Oxidationen bei gleichzeitiger Vermeidung der Reduktion von Fe³⁺ auszugleichen, erscheint aus erwähnten Gründen unwahrscheinlich. Um diesen Fall dennoch möglichst auszuschließen, wurde der Oxidgehalt mittels Thermogravimetrie in reduzierender Atmosphäre überprüft. Hierzu wurden die Kristalle fein aufgemörsert, in Formiergas auf 950 °C aufgeheizt und der entstandene Massenverlust aufgezeichnet, was in Abb. 51 zu sehen ist. Im Verlauf der dargestellten Messung wird einzig das enthaltene Eisen bis zur Oxidationsstufe null reduziert, sodass für die Verbindungen am Ende der Reduktion eine (rein formale) Summenformel der Form BaO · Fe_{12-x} · x TiO₂ angegeben kann. Eventuelle Reduktionen von Ti⁴⁺ werden dabei nicht berücksichtigt. Aus dem Vergleich der molaren Massen der Reaktionsprodukte mit denen der aufgemörserten Hexaferriteinkristalle (19 Oxidionen pro Formeleinheit vorausgesetzt) vor der Reaktion ergibt sich ein zu erwartender Massenverlust. Die Summenformeln und dazugehörigen molaren Massen sowie der daraus resultierende theoretisch zu erwartende Massenverlust sind in Tab. 6 zusammengefasst.

Tab. 6 Summenformeln und molare Massen der mittels Thermogravimetrie untersuchten Hexaferrite sowie ihrer Reduktionsprodukte und dabei zu erwartender Massenverluste.

Edukt	M_{Edukt} (g/mol)	Produkt	M_{Produkt} (g/mol)	$\Delta m_{\text{theor.}}^{(1)}$
$\text{BaFe}_{11.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_{19}$	1110	$\text{BaO} \cdot \text{Fe}_{11.75} \cdot 0.25 \text{TiO}_2$	830	25.23 %
$\text{BaFe}_{11.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{19}$	1104	$\text{BaO} \cdot \text{Fe}_{11.1} \cdot 0.9 \text{TiO}_2$	845	23.46 %

⁽¹⁾ Der zu erwartende Massenverlust ergibt sich als Differenz zwischen den (molaren) Massen der Edukte und Produkte und resultiert einzig aus dem der Probe bei der Reduktion entzogenen Sauerstoff.

Diese Werte sind sehr ähnlich zu denen in Abb. 51. Wird zum besseren Vergleich nun die Anzahl an Oxidionen im ursprünglichen Hexaferrit betrachtet, die sich unter der Annahme einer exakt bestimmten Kationenstöchiometrie und den experimentell gemessenen Massenverlusten ergeben, betragen die Abweichungen etwa 0.2, bzw. 0.4 Äquivalente Oxid pro Formeleinheit, also etwa 1%, bzw. 2 % des gesamten Oxidgehalts. Dass die experimentell bestimmten Massendifferenzen die erwarteten leicht überschreiten, deutet zunächst auf einen größeren Oxidgehalt als 19 /f.u. bei den Hexaferriteinkristallen hin. Ihre Summenformeln ergäben sich zu $\text{BaFe}_{11.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_{19.2}$ bzw. $\text{BaFe}_{11.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{19.4}$. Damit einher ginge eine mittlere Oxidationszahl des Eisens von jeweils 3.0. Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass doch Variante b) der richtigen Annahme entspricht, wengleich diese in unausweichlichem Widerspruch zu den Ergebnissen der Röntgenbeugungs-experimente steht. Aus den Unsicherheiten der Kationenstöchiometrie, welche mit einiger Schwankungsbreite aus XRF-Daten bestimmt wurde, folgen allerdings auch

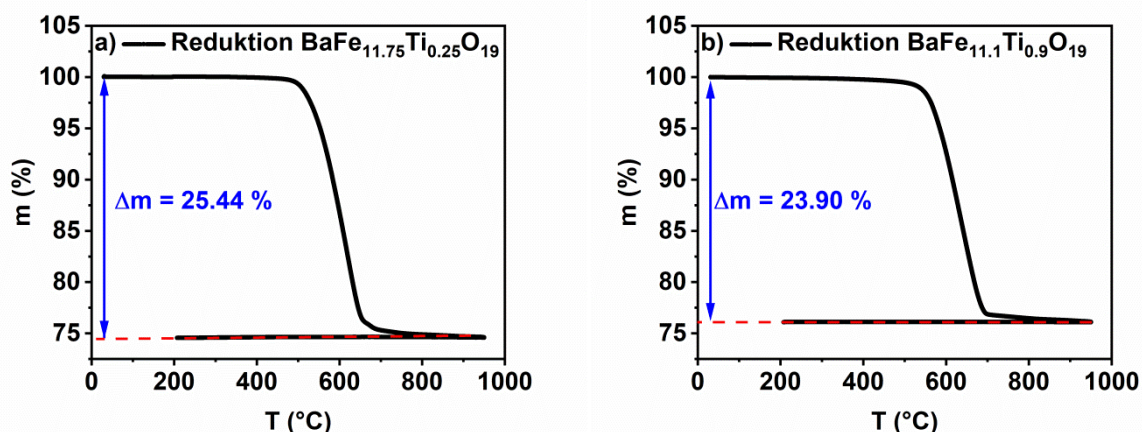


Abb. 51 Masse als Funktion der Temperatur für aufgemörserte Kristalle von $\text{BaFe}_{11.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_{19}$ (a) und $\text{BaFe}_{11.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{19}$ (b) in reduzierendem Formiergas.

Unsicherheiten bezüglich der thermogravimetrischen Analyse. Der Einfachheit halber wurden Titangehalte von 0.25 bzw. 0.9 angenommen, die Standardabweichungen von 0.03 bzw. 0.1 aber bisher ignoriert. Ebenso wurden die Unsicherheiten bezüglich des Eisengehalts (0.5 Ionen pro Formeleinheit) bisher nicht berücksichtigt. Diese sind dann relevant, wenn die Annahme nicht mehr gilt, dass die Summe der Kationen (Eisen + Titan) pro Formeleinheit 12 ist. Unter Berücksichtigung all dieser Umstände in Kombination mit den Ergebnissen der thermogravimetrischen Messungen kann auch für die Oxidionenstöchiometrie eine Schwankungsbreite angegeben werden. Je nach Kationenstöchiometrie ergibt sich für die titanärmere Verbindung eine Anzahl von 18.47 bis 19.30 Oxidionen pro Formeleinheit, für die stärker substituierte Verbindung 19 bis 19.40. Es kann daher aus den thermogravimetrischen Messungen gefolgert werden, dass die erhaltenen Massendifferenzen im Rahmen der zuvor bestehenden Unsicherheiten bezüglich der Stöchiometrien der Kristalle liegen. Eine Über- oder Unterbesetzung auf den Oxid-Lagen kann somit nicht eindeutig gefolgert werden. Wenngleich also die Ergebnisse der Thermogravimetrie an dieser Stelle keine eindeutigen Rückschlüsse auf Oxidgehalte und somit auf die Oxidationsstufe(n) des Eisens zulassen, so sind doch die erhaltenen Produktgemenge von Interesse. Fraglos entsprechen die in Tab. 6 zu findenden „Summenformeln der Produkte“ keinen echten chemischen Verbindungen. Mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktion lässt sich elementares Eisen als eine separate Phase auffinden, während hingegen BaO und TiO₂ nicht nachweisbar sind. Vielmehr finden sich je nach Kationenstöchiometrie verschiedene Barium-Titan-Mischoxide. In den Abb. 52 (a) und (b) sind die Diffraktogramme reduzierter Proben aufgemörserter BaTi1M- und BaTi2M-Kristalle gezeigt. Für letztere Messung konnte Bariumtitanat (BaTiO₃) über den Vergleich mit Datenbankeinträgen identifiziert werden. Das Bariumorthotitanat (Ba₂TiO₄) konnte auf Grund der extrem vielen (über 1400 im betrachteten 2 θ-Bereich) aber oftmals wenig intensiven Reflexe nur über das Ausprobieren mehrerer denkbarer Nebenphasen beim Verfeinern des Diffraktogramms identifiziert werden. Details zu den in Abb. 52 auftauchenden Barium-Titan-Oxiden sind in Anhang I aufgeführt. Die in den beiden Mischoxiden vorliegenden Barium/Titan-Verhältnisse bestätigen grob die bisher gemachten Aussagen zur Kationenstöchiometrie. Über die aus Rietveld-Verfeinerungen ermittelten Massenanteile von Eisen und den entsprechenden Oxiden kann dies präzisiert werden. Für Abb. 52 (a) ergibt sich der Anteil von Eisen zu 84.5 % und von

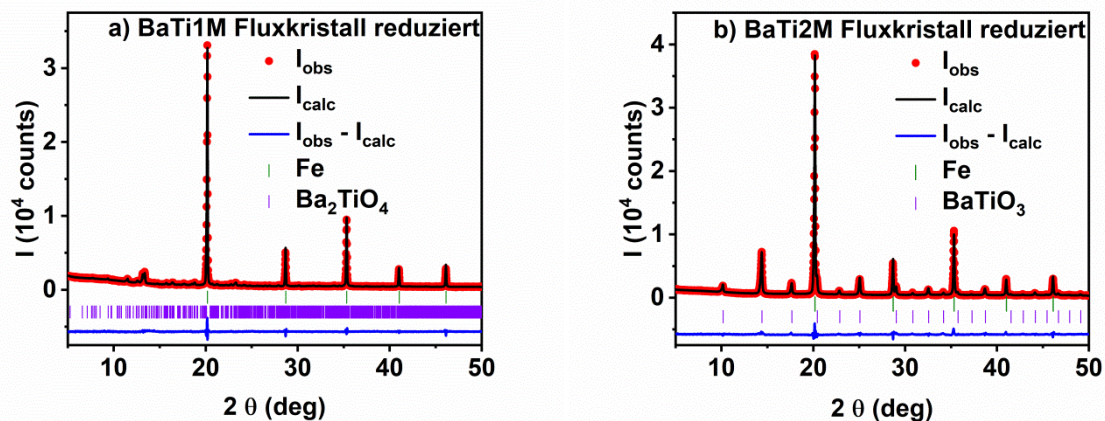


Abb. 52 Röntgenpulverdiffraktogramme mit Rietveld-Verfeinerungen von reduzierten, aufgemörserten BaTi1M- (a) und BaTi2M- (b) Kristallen.

Ba_2TiO_4 entsprechend zu 15.5 %. Für die ablaufende Reaktion zur Bildung von Ba_2TiO_4 ist Titan die limitierende Unterschusskomponente. Das Eisen/Titan-Verhältnis beträgt etwa 38 : 1. Der Titangehalt pro Formeleinheit an Hexaferrit liegt somit bei etwa 0.3 und stimmt recht gut mit dem Wert aus den XRF-Daten (0.28 ± 0.03) überein. Analog ergeben für BaTi2M die Massenanteile von Eisen und BaTiO_3 (77.7 % und 22.3 %) ein Eisen/Titan-Verhältnis von 14.5 : 1 und entsprechend etwa 0.8 Ti/f.u. im titanreicheren Kristall.

In den vorangegangenen Kapiteln konnte die starke Abhängigkeit der Néel-Temperatur vom Substitutionsgrad bereits als Mittel zur Quantifizierung eingesetzt werden. An dieser Stelle müssen nun, obwohl mit Titan nur ein (diamagnetisches) Substitutionselement eingebracht wird, zwei Prozesse berücksichtigt werden: Ti^{4+} ist auf Grund der d^0 -Elektronenkonfiguration wie schon Sc^{3+} außer Stande am Superaustausch teilzunehmen und verringert entsprechend seines Gehaltes in der Verbindung die Néel-Temperatur um 100 K bis 130 K je Äquivalent pro Formeleinheit. Unter der Annahme, dass zur Ladungserhaltung je Ti^{4+} äquimolare Mengen an Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert sind, muss der Einfluss des zweiwertigen Eisens auch beachtet werden. Unter 2.2.1 ist dargelegt, dass die $\text{Fe}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{2+}$ -Superaustausch-Wechselwirkung deutlich schwächer ist, als die durch stärkeren kovalenten Bindungsanteil behaftete $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$ -Wechselwirkung. Nimmt man analog zu Gilleo³⁹ nun auch für das im FeO zweiwertig auftretende Eisen, mit je 6 Wechselwirkungen zu benachbarten Fe^{2+} (Oktaederkoordination) einen entsprechenden Einfluss auf die Néel-Temperatur an, die für FeO 198 K beträgt, so

ergibt sich pro $\text{Fe}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{2+}$ -Wechselwirkung einen Beitrag von etwa 30 K. Ein $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{2+}$ -Superaustausch sollte einen Beitrag zwischen den beiden Zahlenwerte zur Übergangstemperatur leisten. Ein Blick auf das Beispiel $\text{BaFe}_{11.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_{19}$ zeigt, dass es nicht ausreicht, die gegenüber $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($T_N = 460$ °C) niedrigere Néel-Temperatur von 408 °C über das enthaltene Titan zu erklären: Selbst wenn die rund 0.3 Äquivalente Titan die maximal stärkste Reduzierung von 130 K je Formeleinheit mit sich brächten, müsste sich $T_N \approx 420$ °C ergeben, was noch immer über dem gemessenen Wert liegt. Die Differenz von etwa 10 K bis zur gemessenen Néel-Temperatur erklärt sich über die schwächeren Austauschwechselwirkungen unter Beteiligung von Fe^{2+} . Eine entsprechende Betrachtung von $\text{BaFe}_{11.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{19}$ führt damit übereinstimmend zu dem Ergebnis, dass nicht alleine die substituierte Titanmenge das magnetische Gitter abschwächt. Die dann im Extremfall zu erwartende Néel-Temperatur von rund 345 °C wird vom gemessenen Wert ($T_N \approx 335$ °C) erneut um etwa 10 K unterschritten. Diese Beobachtung kann somit als zusätzliches Indiz für das Vorhandensein von Fe^{2+} -Ionen in den titansubstituierten Bariumhexaferriten gesehen werden. Die von anderen Autoren gefundenen Zusammenhänge zwischen Titangehalt und Néel-Temperatur sind mit den hier diskutierten Werten im Einklang. Aus den Daten von Vinnik *et al.*¹¹² kann für ein $x = 0.3$ eine Néel-Temperatur von etwa 400 °C interpoliert werden, was nur leicht unter den gemessenen 408 °C liegt und für einen leicht kleineren Wert als 0.3 Ti/f.u. beim BaTi1M-Kristall spricht. Hernández-Gómez *et al.*⁹³ fanden für $\text{BaTiFe}_{11}\text{O}_{19}$, dass $T_N = 325$ °C. Diese Verbindung enthält also 0.1 Äquivalent Titan mehr als der BaTi2M-Kristall, hat aber auch eine um 10 K geringere Übergangstemperatur.

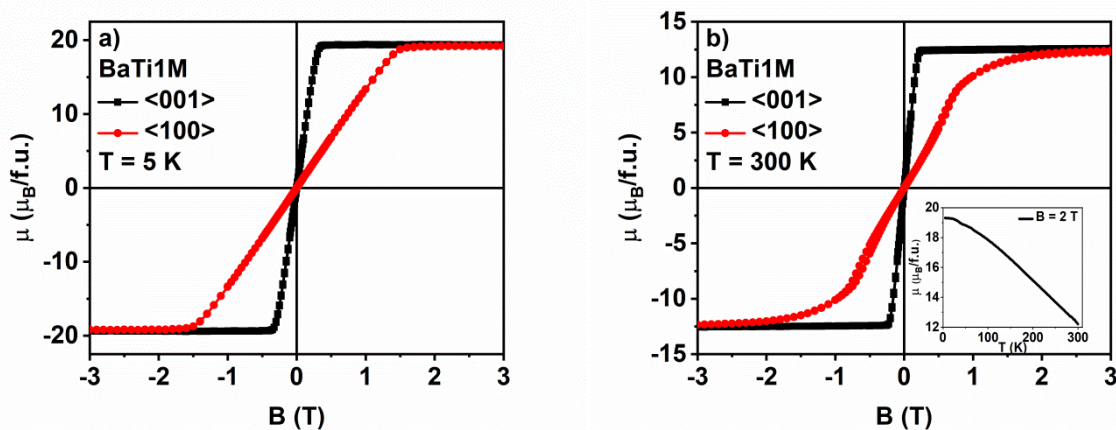


Abb. 53 Hysteresen eines BaTi1M-Einkristalls bei 5 K (a) und 300 K (b) entlang und senkrecht zur c-Achse.

Abb. 53 zeigt die magnetischen Hysteresen eines BaTi1M-Kristalls bei 5 K (a) und 300 K (b). Mit Ausnahme einer etwas geringeren Sättigung von etwa $19.5 \mu_B/f.u.$ bei 5 K sind diese von Messungen an unsubstituiertem $BaFe_{12}O_{19}$ kaum zu unterscheiden. Auch das Sättigungsmoment fällt in ähnlicher Art und Weise monoton mit steigender Temperatur ab, siehe Inset in Abb. 53 (b). Auch die zfc/fc-Messungen vermögen keine signifikanten Unterschiede zum Verhalten von reinem Bariumhexaferrit zu zeigen. Die Ergebnisse der richtungsabhängigen AC-Messungen in Abb. 54 sind daher umso verwunderlicher. Hier tritt entlang der c-Achse (Abb. 54 (a)) ein ähnliches Verhalten auf wie bei dem in Kapitel 4.2.4 diskutierten $SrFe_{11.15}Sc_{0.85}O_{19}$ -Einkristall. Der Realteil der Magnetisierung ist bis etwa 100 K konstant und fällt darunter stark ab, wengleich nicht auf den Wert null. Bei der Messung senkrecht zur c-Achse (Abb. 54 (b)) zeigen M und M' ein ähnliches Verhalten wie im Falle des reinen $BaFe_{12}O_{19}$ in Abb. 33 (b). Der Realteil steigt bei fallender Temperatur monoton an, vergleichbar mit dem Verlauf der DC-Messung

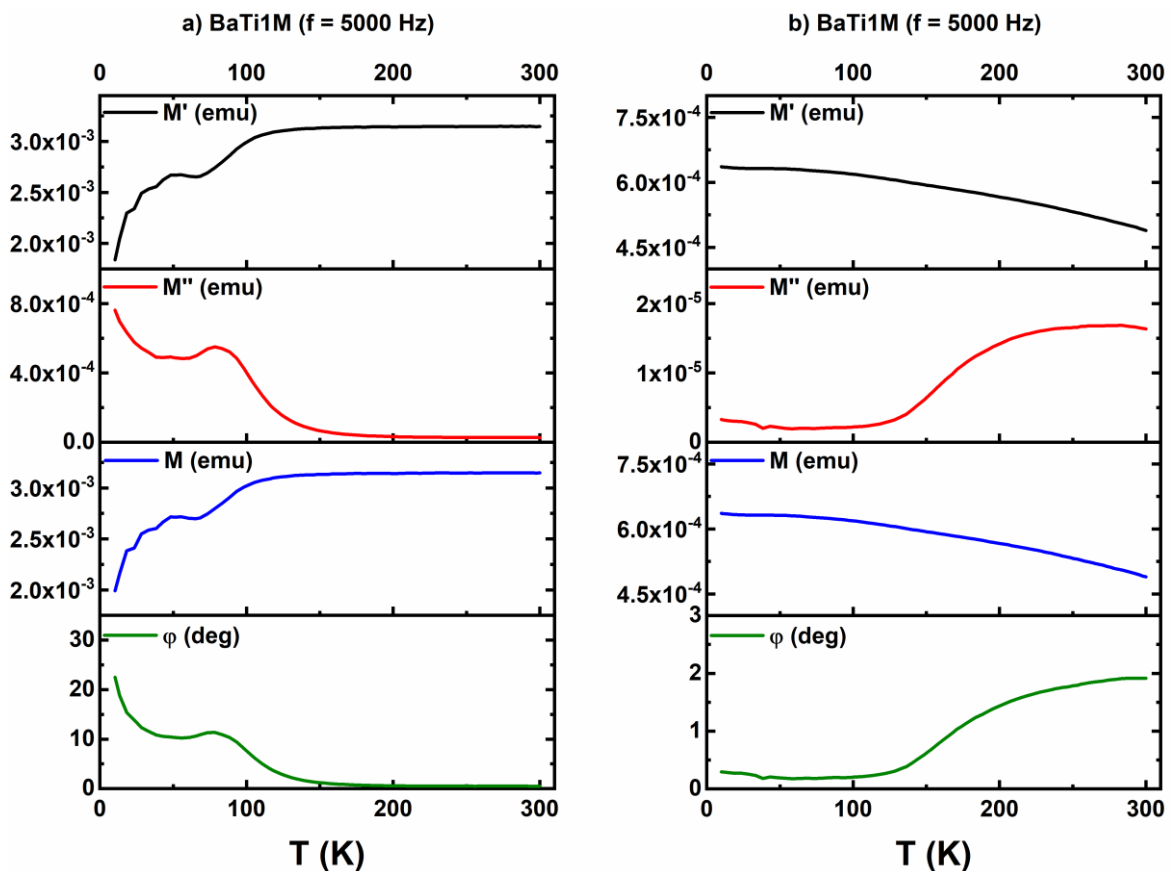


Abb. 54 AC-Messungen am BaTi1M-Kristall entlang (a) und senkrecht (b) zur c-Achse bei einer Frequenz von 5000 Hz.

aus dem Inset von Abb. 53 (b). M'' und ϕ zeigen keine relevante Verkipfung des magnetischen Moments gegen das Feld bei Messungen in der $\langle 100 \rangle$ -Richtung. Wird bei einer AC-Messung entlang der $\langle 001 \rangle$ -Richtung ein starkes DC-Feld mit einer Flussdichte von 1 T überlagert, so fallen alle Magnetisierungswerte in die Größenordnung von 10^{-6} emu ab und es bleibt kein Hinweis auf ein Spin-Glas-ähnliches Verhalten übrig, was zu den unauffälligen zfc/fc-Messungen passt, die im Anhang III gezeigt sind. Folglich können die in Abb. 54 (a) gezeigten Phasenwinkel einer conicalen Verkipfung des magnetischen Moments gegen die c -Achse zugeordnet werden. Die zu tieferen Temperaturen noch ansteigenden M'' -Werte könnten auf einen noch zu erreichenden Spin-Glas-ähnlichen Zustand hindeuten, was im Rahmen der durchgeführten Messungen nicht eindeutig bestätigt werden konnte.

Falls sowohl die conicalen Spin-Zustände als auch die magnetische Frustration bei tiefen Temperaturen erneut explizit vom Substitutionsgrad abhängig sind, sollten

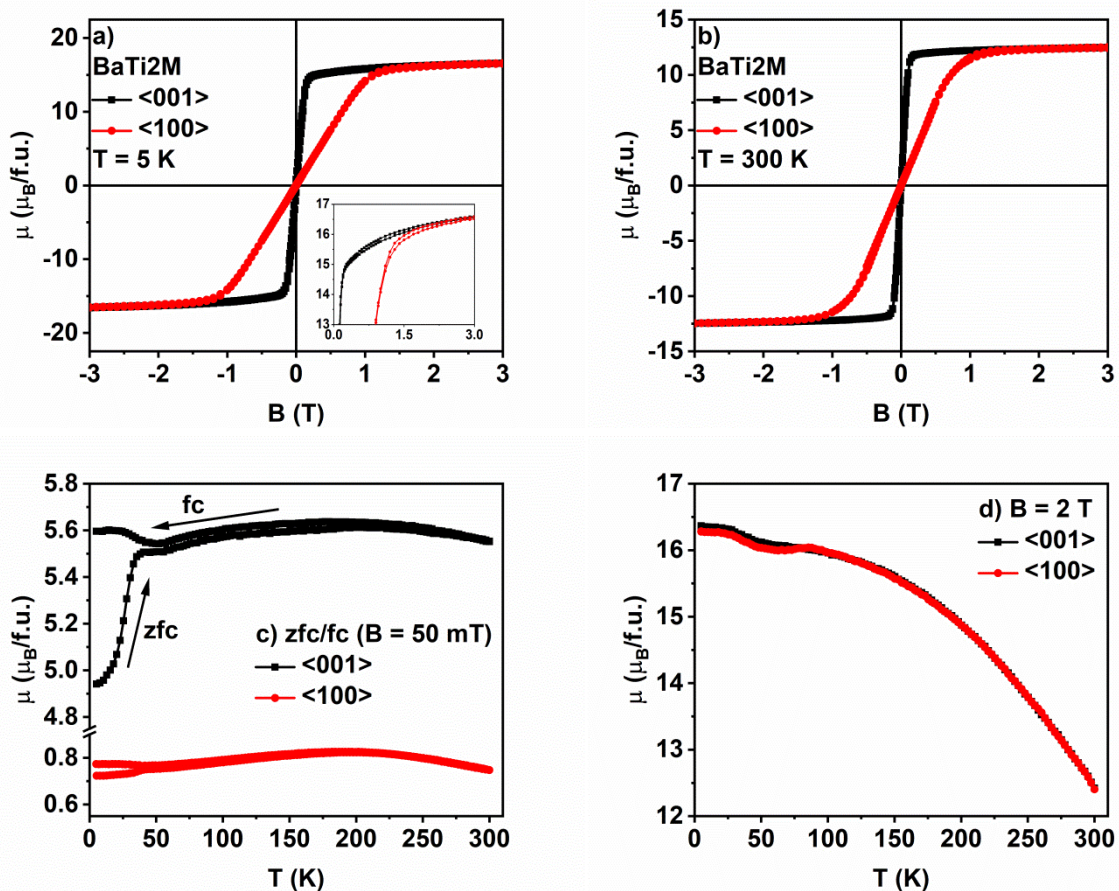


Abb. 55 Richtungs- und feldabhängige Magnetisierungsmessungen bei 5 K (a) und 300 K (b) an einem BaTi₂M-Einkristall sowie zfc/fc-Messung (c) und Temperaturabhängigkeit des Sättigungsmoments (d).

Untersuchungen am BaTi2M-Kristall Aufschluss darüber geben können. Abb. 55 zeigt die Ergebnisse der entsprechenden DC-Messungen. Das bei 5 K erreichte magnetische Moment liegt deutlich unter dem von BaTi1M und die Hysteresen steigen auch bei einer Flussdichte von mehreren Tesla noch merklich an (Abb. 55 (a) inklusive Inset), was auch bei den stärker scandiumsubstituierten Hexaferriten beobachtet wurde. Dass hier erneut keine endgültige Sättigung erreicht wird, spricht für eine gestörte magnetische Kopplung. Für alle titanhaltigen Bariumhexaferrite bleibt im betrachteten Temperaturbereich die $\langle 001 \rangle$ -Richtung die deutlich weichere Achse im Vergleich zu $\langle 100 \rangle$. In den richtungsabhängigen zfc/fc-Messungen in Abb. 55 (c) spiegelt sich dies in den entlang der c-Richtung deutlich größeren magnetischen Momenten wieder. Bei einem Feld von 2 T spielt die Anisotropie keine Rolle mehr, weswegen die temperaturabhängigen Magnetisierungen dann im Wesentlichen deckungsgleich verlaufen, was in Abb. 55 (d) gut zu sehen ist. Die in Abb. 56 gezeigten AC-Messungen bestätigen zusätzlich die deutliche Anisotropie, da

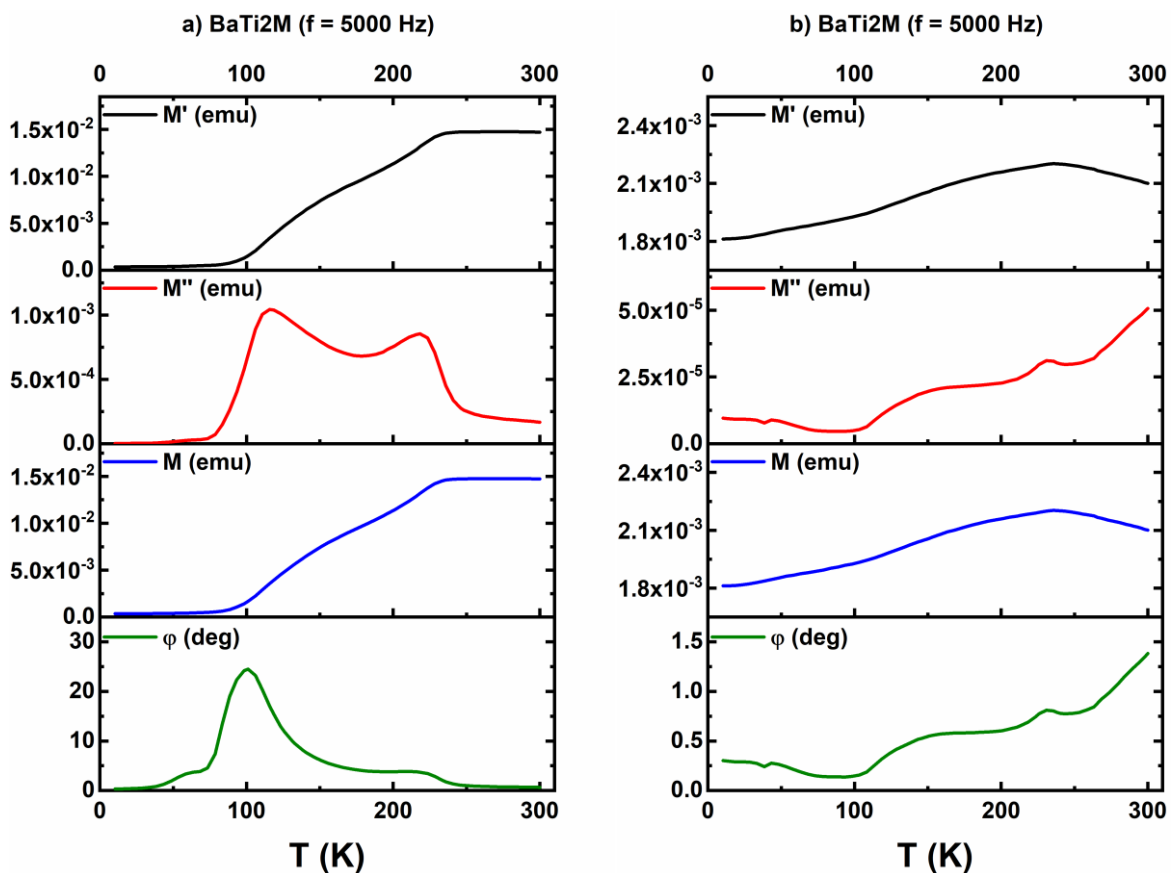


Abb. 56 Richtungsabhängige AC-Messungen am BaTi2M-Kristall bei einer Frequenz von 5000 Hz entlang (a) und senkrecht (b) zur c-Achse.

M' -Werte entlang der c -Achse stets knapp eine Größenordnung über denen in der ab -Ebene liegen. Unterhalb von etwa 250 K zeigen sich deutliche Abweichungen von einer kollinearen Ausrichtung der Magnetisierung in $\langle 001 \rangle$ -Richtung, wobei um 100 K herum knapp 25° Verkipfungswinkel erreicht werden, siehe Abb. 56 (a). Im Gegensatz dazu vermag ein senkrecht zur c -Richtung schwingendes Magnetfeld keine relevante Auslenkung der Magnetisierung gegen die Feldrichtung auszulösen, Abb. 56 (b). Die Verläufe der temperaturabhängigen AC-Messungen von BaTi1M (Abb. 54 (a)) und BaTi2M (Abb. 56 (a)) entlang der c -Achse sehen einander ähnlich, wobei letztere entlang der Abszisse um etwa 100 K zu höheren Temperaturen verschoben sind. Vor diesem Hintergrund ist die Frage zu klären, zu welchen Phänomenen die Signaturen aus diesen Messungen gehören. Dazu bietet es sich an, wieder den Einfluss zusätzlicher DC-Felder zu betrachten. Abb. 57 zeigt die Resultate von AC-Messungen entlang der c -Achse unter dem Einfluss äußerer Felder von 0.01 T (a) bzw. 1.0 T. Da 0.01 T deutlich unterhalb des Sättigungs- oder

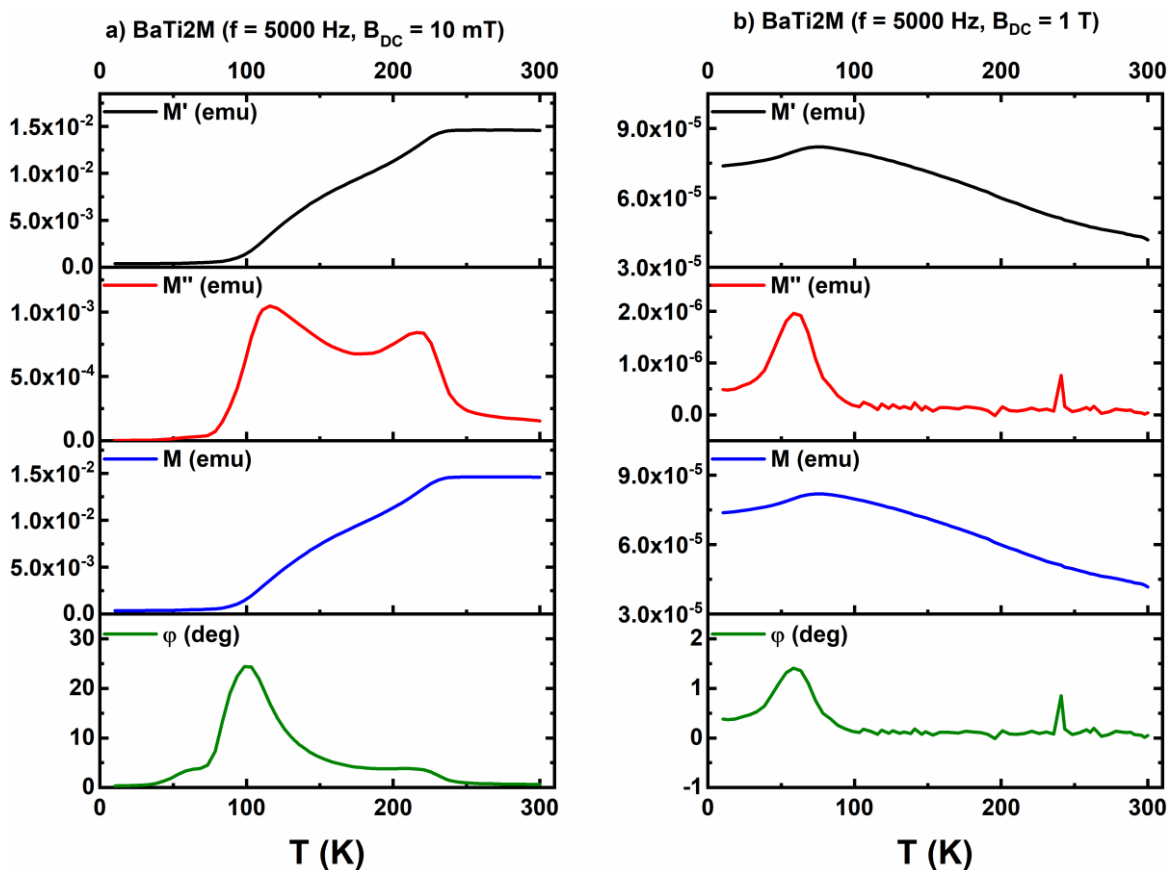


Abb. 57 AC-Messungen ($f = 5000 \text{ Hz}$) entlang der c -Achse des BaTi2M-Kristalls mit überlagerten Magnetfeldern von 0.01 T (a) und 1.0 T (b).

Anisotropiefeldes liegt, ist der Einfluss auf das Resultat der AC-Messung marginal. Hingegen bewirkt ein Tesla eine Verringerung sämtlicher Magnetisierungswerte um mehr als zwei Zehnerpotenzen und ein vollständig anderes Temperaturverhalten. Dabei bleibt weder im $M''(T)$ - noch im $\varphi(T)$ -Plot eines der hervorstechenden Merkmale im Bereich oberhalb von 100 K bestehen. Der Ursprung des verbliebenen Peaks in $M''(T)$ und $\varphi(T)$ bei etwa 70 K kann in Abb. 56 (a) und 57 (a) nur als kleine Schulter des Peaks bei rund 100 K erahnt werden. Eins ähnliches Bild war bereits beim Einkristall der Zusammensetzung $\text{BaFe}_{10.2}\text{Sc}_{1.8}\text{O}_{19}$ beobachtet worden. Dabei war es jedoch nicht gelungen, über eine Frequenz- und Temperaturabhängigkeit quantitative Aussagen zum vermuteten Übergang zu machen. Im nun vorliegenden Fall mussten für eine Quantifizierung im gesamten zugänglichen Frequenzbereich von 10 Hz bis 10000 Hz zwei verschiedene Messungen durchgeführt werden, von denen die erste in Abb. 58 (a) zu sehen ist. Die M'' -Werte zwischen 40 K und 60 K

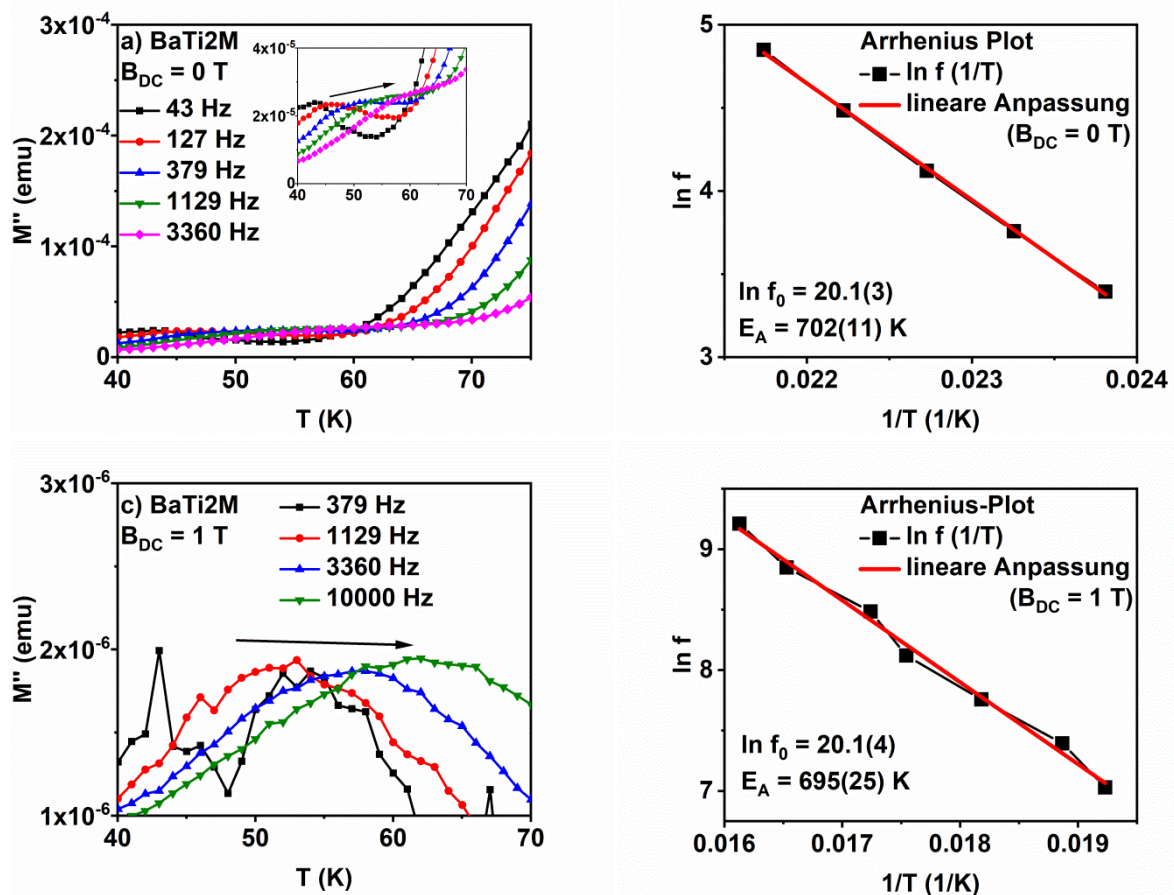


Abb. 58 Temperatur- und Frequenzabhängigkeit des $M''(T)$ -Maximums bei 40 K bis 60 K ohne überlagertes Gleichfeld (a) sowie der dazugehörige Arrhenius-Plot (b). Analoge Ergebnisse unter einem Gleichfeld von 1 T (c) und der sich daraus ergebenden $\ln f(1/T)$ -Auftragung.

sind beinahe verschwindend gering gegenüber denen bei 70 K oder 80 K. Für tiefe Frequenzen ist die besagte Schulter im $M''(T)$ -Plot bei ausreichend tiefen Temperaturen verortet, was im Inset zu sehen ist. Erfolgt die Anregung mit immer höheren Frequenzen wird dieser Peak zu höheren Temperaturen und somit in die Flanke des Peaks bei 100 K geschoben. Somit stört die Überlagerung dieser beiden Signaturen eine Beschreibung der magnetischen Frustration bei tieferen Temperaturen. Für die auswertbaren Frequenzen (etwa bis 130 Hz) kann aus der Arrhenius-Darstellung in Abb. 58 (b) eine Energiebarriere von etwa 700 K sowie ein f_0 von $5.3 \cdot 10^8$ Hz bestimmt werden. Da der bei höheren Frequenzen störende Peak seinen Ursprung im conicalen Spin-Arrangement um die c-Achse herum hat, kann dieses Signal, wie schon in Abb. 57 (b) gezeigt, unterdrückt werden. Die Magnetisierungswerte, die dann zur Charakterisierung des Spin-Glas-ähnlichen Übergangs verbleiben, liegen mehr als zwei Größenordnungen unterhalb derer, die ohne externes Feld gemessen werden. Nichtsdestotrotz kann auf diesem Wege die Signalverschiebung des Imaginärteils für hohe Frequenzen (1129 Hz bis 10.000 Hz) ausgewertet werden. Wenn sich dieser Übergang mit und ohne überlagertem Magnetfeld über AC-Messungen auffinden lässt, so sollte die dazugehörige Energiebarriere unabhängig von den Messbedingungen sein. Die aus Abb. 58 (c) und (d) erhaltene Aktivierungsenergie beträgt erneut etwa 700 K und ist (im Rahmen der gegebenen Standardabweichungen der linearen Anpassung) mit der aus tiefen Frequenzen ohne überlagertes DC-Feld gewonnenen Energiebarriere identisch. Auch f_0 ist identisch. Das bedeutet zum einen, dass auch eine Titansubstitution zu einer magnetischen Frustration führt, die über zfc/fc- sowie mehrere AC-Messungen nachgewiesen werden kann. Diese ist jedoch bei titanärmeren Verbindungen zumindest im Rahmen der hier gemachten Messungen nicht auffindbar. Zum anderen sind bei titanärmeren wie auch titanreicheren Kristallen nicht-kollineare Spin-Zustände um die c-Achse herum nachweisbar, deren Auftreten mit steigendem Titangehalt zu höheren Temperaturen verschoben wird. Dies konnte bereits in Kapitel 4.2.2 an scandiumsubstituierten Bariumhexaferriteinkristallen beobachtet werden. Dort wurde auch gezeigt, dass zusätzlich überlagerte Gleichfelder einen großen Einfluss auf die Verkipfung des magnetischen Moments gegen die $\langle 001 \rangle$ -Richtung haben. Dabei wurden für φ Werte von etwas über 20° erreicht. Abb. 56 (a) zeigt, dass ohne äußeres Feld am BaTi₂M-Kristall schon Verkipfungen über 25° auftreten. Im Rahmen der in Abb. 59 gezeigten temperatur- und

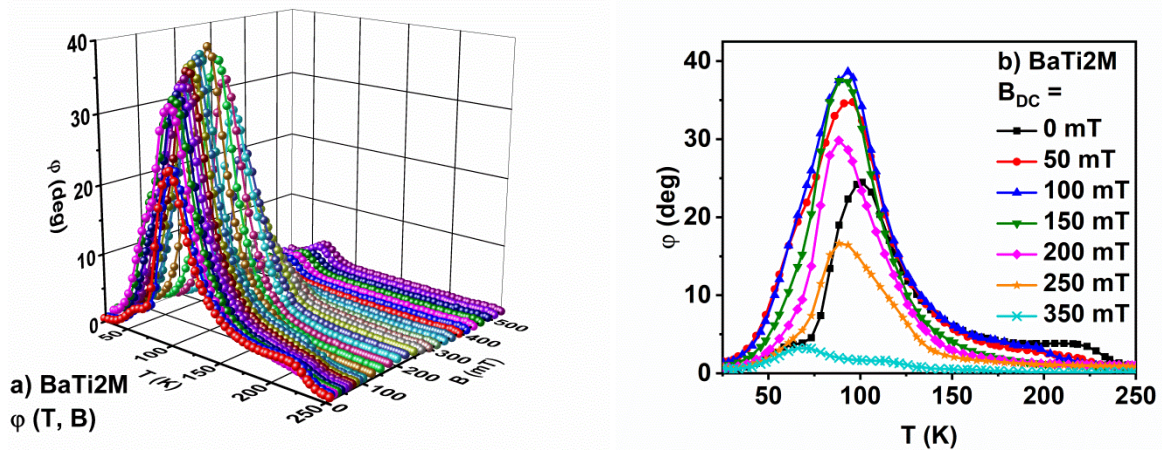


Abb. 59 Verkippungswinkel φ als Funktion der Temperatur und des überlagerten DC-Feldes in 3 D-(a) und 2 D-Darstellung (b), gemessen entlang der c -Achse des BaTi₂M-Kristalls.

feldabhängigen Messungen bei 5000 Hz konnte dieser Winkel auf knapp 40° gesteigert werden. Insbesondere in Abb. 59 (b) ist zu erkennen, dass bei überlagerten Feldern bis rund 300 mT der zum Spin-Glas-ähnlichen Zustand gehörende Peak bei etwa 70 K teils nicht einmal mehr als Schulter des deutlich größeren Peaks bei etwa 100 K zu sehen ist. Ab einem DC-Feld von rund 350 mT ergibt sich das auch in Abb. 57 (b) gezeigte Bild: Die bevorzugt um die c -Achse herum rotierenden magnetischen Momente werden durch das Feld in die Parallele zur $\langle 001 \rangle$ -Richtung gezwungen und es verbleibt weder im $M''(T)$ - noch im $\varphi(T)$ -Plot ein Hinweis auf nicht-kollineare Magnetisierungsanordnungen. Vor dem Hintergrund der hier untersuchten Einflussfaktoren muss insgesamt festgehalten werden, dass eine vollständige Beschreibung der magnetokristallinen Anisotropie ein sehr umfangreiches Problem ist. Die Diskussion erschöpft sich keinesfalls mit einer schlichten Aussage zu *einer* bevorzugten Magnetisierungsrichtung. Wie auf den letzten Seiten gezeigt wurde, hängt die bevorzugte Magnetisierungsrichtung von der Richtung und Feldstärke des externen Feldes, der Temperatur und der Frequenz des Wechselfeldes ab, mit dem die bevorzugte Lage des Magnetisierungsvektors im Raum analysiert wird.

4.3.2 Titansubstituierte Strontiumhexaferriteinkristalle

Die titansubstituierten Strontiumhexaferrite sind in analoger Weise zu den zuvor beschriebenen Bariumverbindungen hergestellt und charakterisiert worden. Daher soll im Folgenden eine äquivalente Nomenklatur Verwendung finden. Einkristalle aus

der Fluxsynthese mit geringerer Titaneinwaage werden als SrTi1M und solche aus der mit höherem Titangehalt gezüchteten Schmelze als SrTi2M bezeichnet. Abb. 60 (a) und (b) zeigen Röntgenpulverdiffraktogramme aufgemörselter Kristalle. In Kapitel 3.1.2 wurde darauf hingewiesen, dass die titanreichen Fluxansätze nach der Synthese zum Teil mit feinem bräunlichem Pulver verunreinigt waren. Dieses stellte sich über Röntgenpulverdiffraktion als BaTiO₃ bzw. SrTiO₃ heraus, wobei dessen braune Farbe von Eisendotierungen herrühren dürfte. Dieses lag teilweise in Form von Einschlüssen in den gewachsenen Kristallen vor, wobei die Anpassung des in Abb. 60 (b) gezeigten Diffraktogrammes lediglich einen Massenanteil von 2 % Strontiumtitanat ergab. Die Verfeinerungen der Besetzungszahlen der Eisenpositionen ergaben als bevorzugte Titanposition die 4 *f*-Tetraederposition im S-Block. Die fehlgeordnete 4 *e*-Lage sowie die zwischen R- und S-Block liegende 12 *k*-Position sind mit etwa zehn Prozent Titan besetzt. Diese über Rietveld-

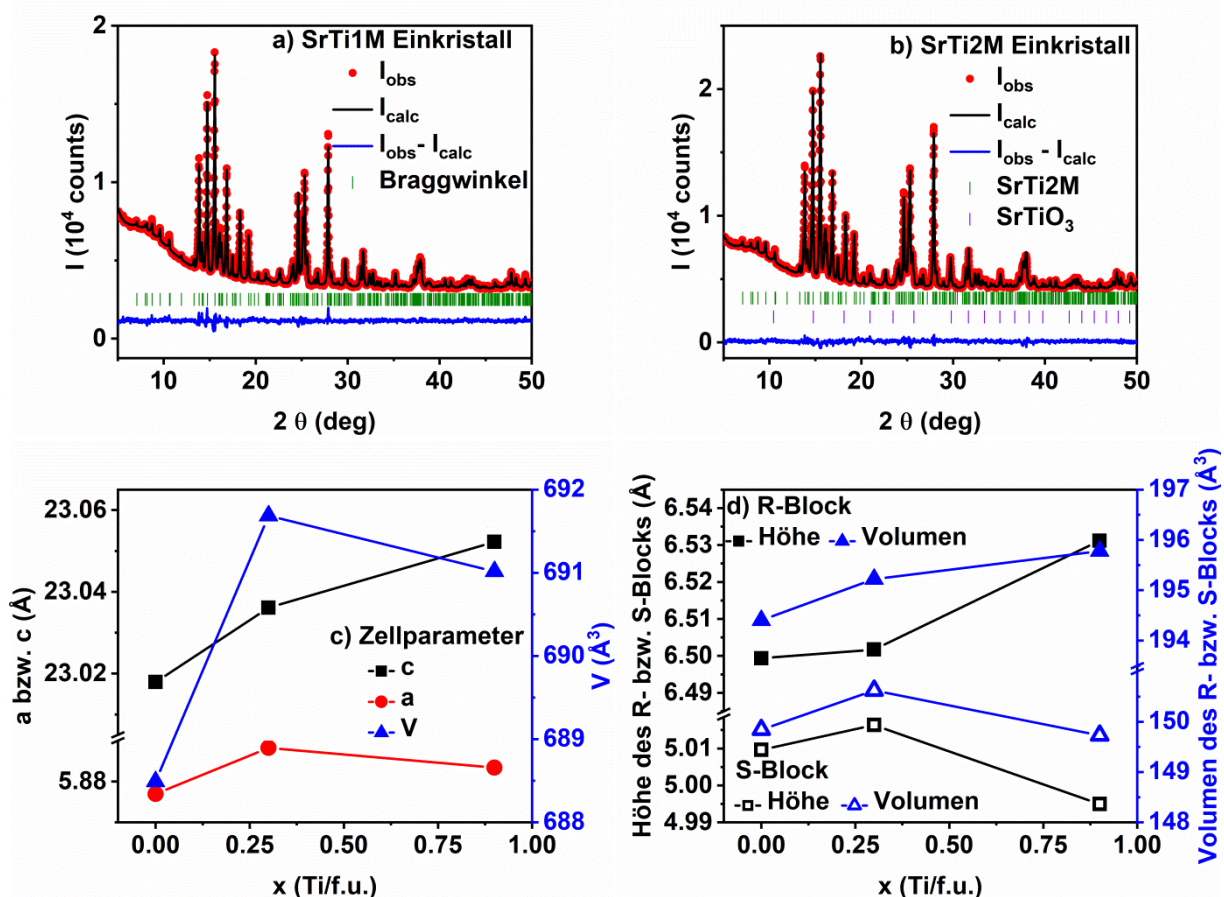


Abb. 60 Röntgenpulverdiffraktogramme inklusive Rietveld-Verfeinerungen von aufgemörserten BaTi1M- (a) und BaTi2M- (b) Einkristallen. Verlauf der Zellparameter a und c, des Zellvolumens und der Maße von R- und S-Block (c) und (d) als Funktion des Titangehalts x. Die Bestimmung von x über XRF wird weiter unten diskutiert.

Verfeinerung gewonnene Kationenverteilung führt zu einem gegenüber der *via* XRF (siehe weiter unten) bestimmten Stöchiometrie deutlich zu großen Titangehalt. Diese Beobachtung lässt sich im Rahmen der zu erwartenden Fehlstellen auf den Eisenlagen verstehen, wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert wurde. Für die Verfeinerungen wurde wie zuvor angenommen, dass sich die Besetzungszahlen von Eisen und Titan auf einer Lage zu eins addieren. Laut Einkristalldiffraktionsdaten ist hingegen die 4 *f*-Oktaederlage im R-Block an Stelle der 12 *k*-Position besetzt. Insbesondere für höhere Titangehalte muss davon ausgegangen werden, dass ein Großteil des Titans bevorzugt im S-Block zu finden ist, da dieser offensichtlich mit steigendem Titangehalt wieder schrumpft, wie Abb. 60 (c) zeigt, und die dortige Tetraederlücke für das kleine Ti⁴⁺ am vorteilhaftesten ist.

Am auffälligsten und in allen Verfeinerungen (Röntgenpulver- wie auch Einkristalldaten) auftauchend, ist eine Unterbesetzung auf der 2 *d*-Position des Strontiums, die nur zu 95 % bzw. 90 % für SrTi1M bzw. SrTi2M besetzt zu sein scheint. Dies ist im vorherigen Kapitel als eine Variante zur Ermöglichung der Substitution dreiwertigen Eisens durch vierwertiges Titan diskutiert worden. Die Besetzungszahlen auf der Bariumlage sowie die weitere Auswertung der XRF- und XRD-Daten hatten aber gegen diese Theorie gesprochen. Unter der Annahme von genau einem Strontiumion pro Formeleinheit ergibt sich die Summenformel von SrTi1M aus Röntgenfluoreszenzdaten dann zu Sr_{1±0.06}Fe_{11.25±0.58}Ti_{0.3±0.01}O₁₉. Die laut Verfeinerung der Röntgenbeugungsdaten erhaltene leichte Unterbesetzung auf der Strontiumlage (SOF = 0.95) ist im Rahmen der aus den XRF-Daten anzugebenden Unsicherheit von 0.06 Sr²⁺/f.u., weswegen hier der Einfachheit halber für diese Verbindung noch genau ein Strontiumion pro Formeleinheit angenommen werden soll. Wie im vorherigen Abschnitt kann unter der Annahme eines hinreichend genau bestimmten Titangehalts die Unsicherheit bezüglich des Eisengehalts weiter eingegrenzt werden. Bei einer vernachlässigbaren Menge an Fehlstellen lässt sich als Summenformel für die titanärmeren Kristalle in etwa SrFe_{11.7}Ti_{0.3}O₁₉ angeben. Die Vermutung wird durch den Vergleich der Néel-Temperaturen zusätzlich untermauert: Mit 420 °C liegt diese etwa 10 K über der von BaTi1M-Kristallen. In etwa diese Differenz besteht auch schon zwischen reinem BaFe₁₂O₁₉ und SrFe₁₂O₁₉. Der zu erwartende Massenverlust bei der Reduktion von SrFe_{11.7}Ti_{0.3}O₁₉ zu SrO · 11.7 Fe · 0.3 TiO₂ beträgt 26.27 % und weicht geringfügig vom in Abb. 61 (a)

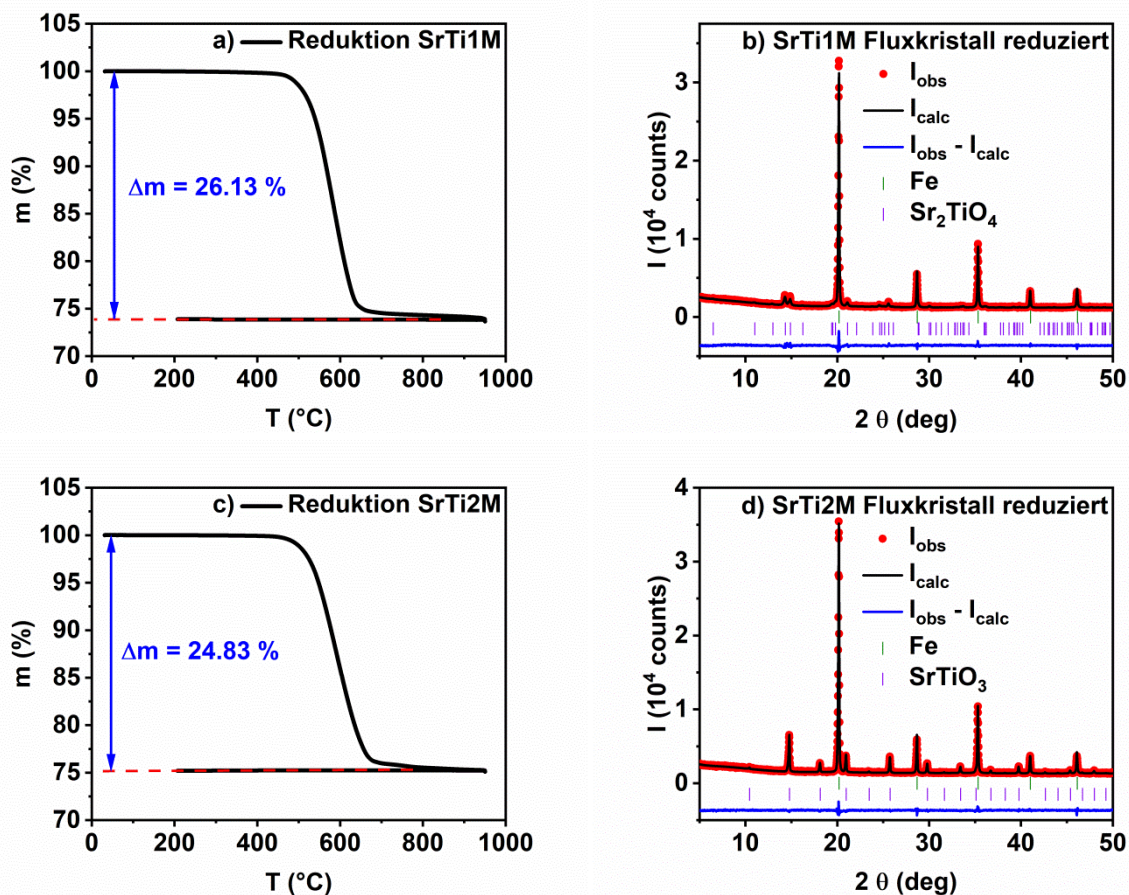


Abb. 61 Massenverlauf bei der Reduktion von SrTi1M (a) und Röntgenpulverdiffraktogramm inklusive Rietveld-Plot des erhaltenen Gemenges (b). Analoge Ergebnisse für SrTi2M (c) und (d).

ermittelten Massenverlust von 26.13 % ab. Das hieße 19.1 an Stelle von 19.0 Oxidionen pro Formeleinheit. Da die Kationenstöchiometrie nicht exakt bekannt ist, ist eine Abweichung der aus Thermogravimetrie gewonnen Daten in dieser Größenordnung akzeptabel. Die Produkte der Reduktion in Formiergasatmosphäre sind elementares Eisen sowie Sr_2TiO_4 , siehe Abb. 61 (b). Dieses Ergebnis ist äquivalent zu dem im vorangegangenen Kapitel, bei dem ebenso reines Eisen und Ba_2TiO_4 erhalten wurden. Die über Rietveld-Verfeinerungen ermittelten Massenanteile im Reaktionsgemenge von 79 % Eisen und 21 % Sr_2TiO_4 spiegeln die angenommene Kationenstöchiometrie aus unbekanntem Gründen jedoch nicht wieder. Das damit einhergehende Stoffmengenverhältnis Eisen/Titan von rund 19 : 1 würde ein starkes Eisendefizit bedeuten. Da in Abb. 60 (b) eindeutig Verunreinigungen des SrTi2M-Kristalls mit $SrTiO_3$ zu erkennen sind, liegt es nahe, dass auch der für die Röntgenfluoreszenz- sowie Thermogravimetriemessungen

verwendete Teil des Kristalls Einschlüsse von Strontiumtitanat enthält, dessen genauer Anteil im Dunkeln liegt. Unter Vernachlässigung dieser Nebenphase liefert die Auswertung der XRF-Daten des SrTi₂M-Einkristalls die Summenformel Sr_{1±0.06}Fe_{9.46±0.48}Ti_{0.74±0.04}O₁₉. Ein derart großes Eisendefizit ist sehr unwahrscheinlich. Des Weiteren hätte Eisen in dieser Verbindung eine mittlere Oxidationszahl von 3.5, was ebenfalls höchst unwahrscheinlich ist. Bei Berücksichtigung der aus Röntgenbeugungsdaten ermittelten 2 % Massenanteil der Strontiumtitanat-Nebenphase, ergibt sich die Zusammensetzung Sr_{1±0.06}Fe_{10.48±0.54}Ti_{0.74±0.04}O₁₉, was immer noch einem starken Eisendefizit und einer mittleren Oxidationsstufe des Eisens von 3.15 entspräche. Man muss daher von etwas mehr als 2 % Nebenphase ausgehen. Vor dem Hintergrund, dass weder die genaue Kationenstöchiometrie zugänglich ist, noch die Nebenphase ausreichend exakt quantifizierbar ist, wird auch die Interpretation der bei der Reduktion des aufgemörserten Kristalls auftretenden Massendifferenz (Abb. 61 (c)) zusehends weniger aussagekräftig. Von Interesse sind aber erneut die nach der Reduktion vorliegenden Verbindungen sowie ihr Verhältnis zueinander: Beim titanreicheren Hexaferrit bildet sich hier erneut das 1 : 1 Mischoxid, nämlich SrTiO₃ sowie elementares Eisen. Das dazugehörige Röntgenpulverdiffraktogramm ist in Abb. 61 (d) gezeigt. Aus den dabei vorliegenden Massenanteilen von 74.1 % Eisen und 25.9 % SrTiO₃ ergibt sich ein Stoffmengenverhältnis Eisen/Titan von rund 9.5 : 1. Das entspricht genau der oben genannten Zusammensetzung laut XRF, wenn der Anteil der SrTiO₃-Nebenphase ignoriert wird. Vernachlässigt man diese jedoch, ergeben sich die deutlich zu gering bestimmten Eisenanteile. Es vermag also keine der bisher diskutierten Methoden genaueren Aufschluss über die Kationenzusammensetzung zu geben. Da die Titansubstitution aber auf Barium- wie auch auf Strontiumhexaferrit in sehr ähnlicher Weise zu wirken scheint (anders als bei der Scandiumsubstitution), kann ein Vergleich mit den Ergebnissen von Kapitel 4.3.1 gezogen werden. Wie auch bei den titanärmeren Kristallen liegt die Néel-Temperatur von SrTi₂M- mit 345 °C erneut 10 K über der von BaTi₂M-Kristallen. Dies spricht also für einen Titangehalt um 0.9 pro Formeleinheit. Der Vergleich weiterer magnetischer Eigenschaften (siehe unten) mit denen des untersuchten BaTi₂M-Kristalls aus 4.3.1 deutet indes auf einen Titangehalt etwas unter 0.9 hin, da einige typische Effekte der Titansubstitution hier bei etwas tieferen Temperaturen

auftauchen. *Summa summarum* kann der Titangehalt des SrTi₂M-Kristalls also im Bereich 0.8 – 0.9 pro Formeleinheit verortet werden.

Abb. 62 zeigt feldabhängige Magnetisierungsmessungen am SrTi₁M-Einkristall bei 5 K (a) und 300 K (b) sowie eine zfc/fc-Messung im Inset. Sowohl das Sättigungsmoment bei 5 K von knapp über 20 $\mu_B/f.u.$ wie auch die ausgeprägte Anisotropie bezüglich $\langle 001 \rangle$ und $\langle 100 \rangle$ sowie schließlich die unauffälligen zfc/fc-Kurven mit richtungsabhängig stark verschiedenen μ -Werten deuten auf einen geringen Substitutionsgrad und somit die große Ähnlichkeit zum reinen SrFe₁₂O₁₉ hin. Nicht nur der Zahlenwert der Sättigungsmagnetisierung, auch ihr tatsächliches Vorhandensein als horizontale Linie, verweist auf eine vollständige kollineare Orientierung im magnetischen Gitter. Erneut zeigen einzig die AC-Messungen eindeutige Unterschiede zum magnetischen Verhalten der unsubstituierten Stammverbindung an, siehe Abb. 63. Wie schon beim BaTi₁M in Abb. 54 ist die Magnetisierung entlang $\langle 001 \rangle$ oberhalb von 100 K von der Temperatur nahezu unabhängig und bricht darunter stark ein, wengleich keineswegs auf null. Der Imaginärteil durchläuft dabei ein lokales Maximum und steigt auch bei immer weiter fallender Temperatur noch an. Keine dieser Signaturen dürfte aber ihren Ursprung in einem Spin-Glas-ähnlichen Zustand haben, da diese bei ausreichend starkem überlagertem DC-Feld gänzlich verschwinden, siehe auch Anhang III. Mit Ausnahme eines recht flachen aber deutlich wahrnehmbaren Minimums der Magnetisierung bei 150 K verhält es sich auch bei der Messung in $\langle 100 \rangle$ -Richtung ebenso so wie schon in Abb. 54. Mit steigender Temperatur fällt das magnetische Moment in ähnlicher Art

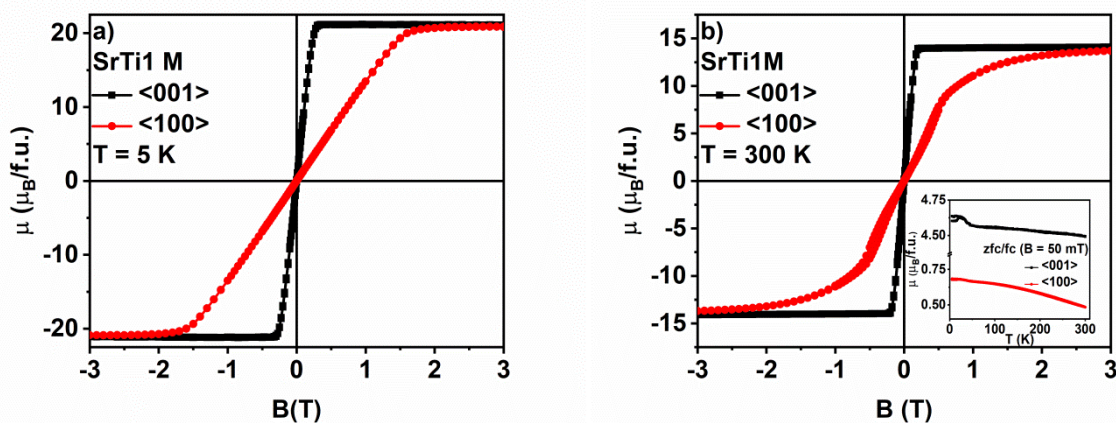


Abb. 62 Richtungsabhängige Magnetisierungsmessungen an einem SrTi₁M-Kristall bei 5 K (a) und 300 K (b) mit zfc/fc-Kurve bei 50 mT im Inset.

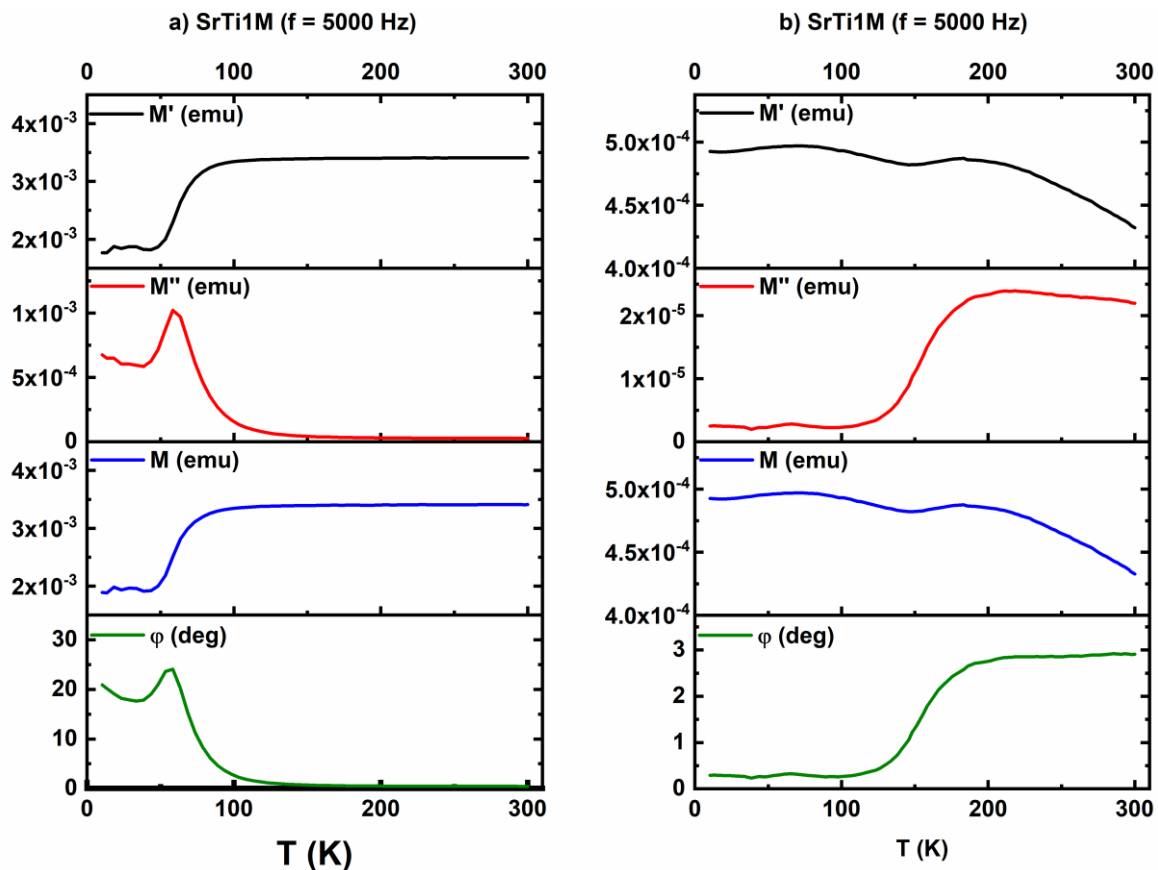


Abb. 63 AC-Messungen an einen SrTi1M-Kristall entlang (a) und senkrecht (b) zur c-Achse.

und Weise ab, wie in DC-Messungen. Die maximal erreichten Verkippungswinkel liegen eine Größenordnung unter denen entlang der c-Achse, was heißt, dass die weiche Achse bei Messungen parallel zur a-Achse für das magnetische Moment unerreichbar ist. Anders als Abb. 62 zeigt Abb. 64 DC-Messungen an einem Kristall mit eindeutig stark beeinflusstem magnetischem Gitter. Die bei tiefen Temperaturen erreichten μ -Werte für SrTi2M liegen deutlich unter $20 \mu_B/f.u.$ und es stellt sich auch bei hohen Feldern keine vollständige Sättigung ein, wie Abb. 64 (a) zeigt. Die Anisotropie bezüglich a- und c-Achse ist bei 5 K wie auch bei 300 K (Abb. 64 (b)) deutlich reduziert gegenüber SrTi1M. Auch zeigt die richtungsabhängige zfc/fc-Messung in Abb. 64 (c) nun bei tiefen Temperaturen eine deutliche Aufspaltung. Diese, wie generell alle Werte, ist wegen der Anisotropie in c-Richtung deutlich größer als in a-Richtung. Einzig bei einer temperaturabhängigen Bestimmung des magnetischen Moments bei einer Feldstärke jenseits des Anisotropiefeldes in Abb. 64 (d) treten erwartungsgemäß keine bedeutenden Unterschiede entlang der

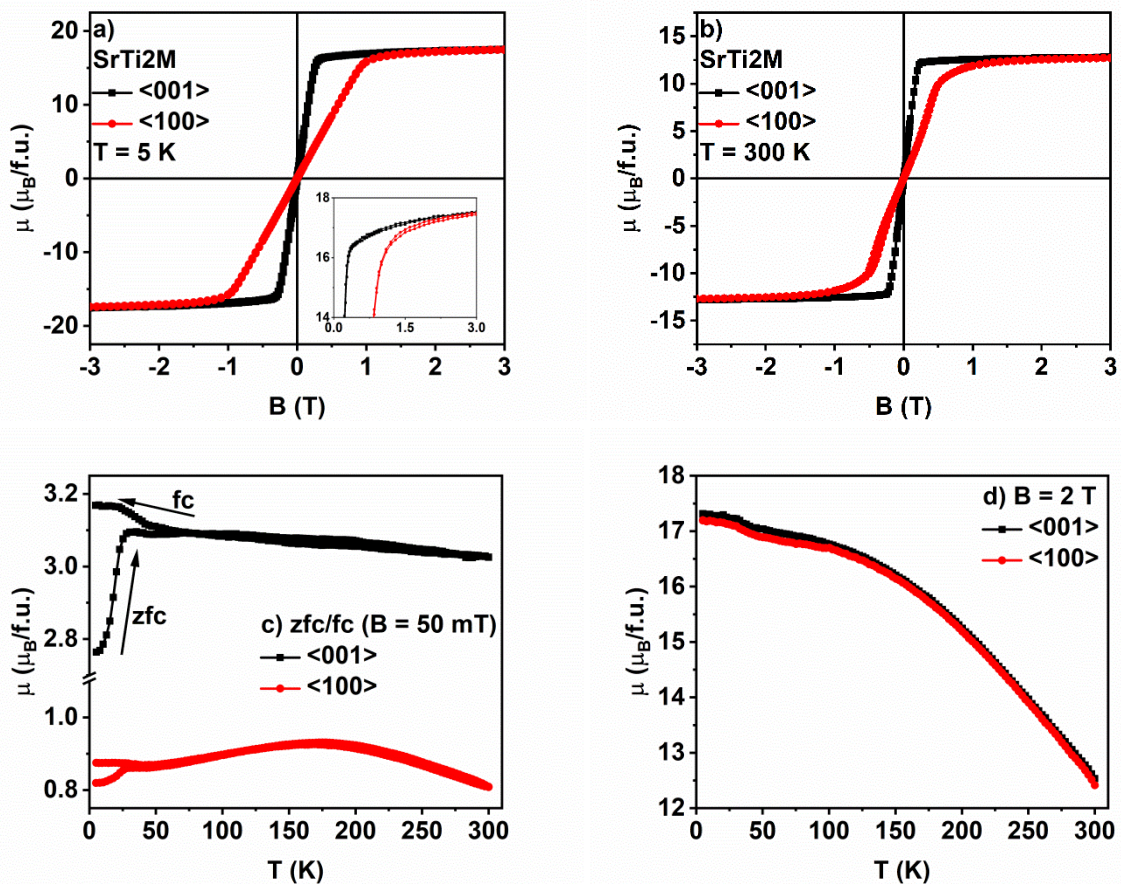


Abb. 64 Magnetisierungsmessungen an einem SrTi₂M-Einkristall bei 5 K (a) und 300 K (b) sowie richtungsabhängige zfc/fc-Messungen bei 50 mT (c) und die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments bei 2 T (d).

betrachteten Richtungen auf. Die in Abb. 65 (a) gezeigte AC-Messung entlang der <001>-Richtung besitzt einige Gemeinsamkeiten mit der in Abb. 56 dargestellten. Oberhalb von 200 K folgt die Magnetisierung konstant dem äußeren Feld, wohingegen der Imaginärteil verschwindend gering ist. Unterhalb dieser Temperatur zeigen ansteigende $M''(T)$ - und $\varphi(T)$ -Werte eine Auslenkung der bevorzugten Magnetisierungsrichtung gegen die c-Achse an, welche bei etwa 90 K mit rund 20° ihr Maximum erreicht. (In Abb. 56 traten merkliche Verkippungen ab ca. 250 K auf und das $\varphi(T)$ -Maximum lag bei 100 K, was für einen leicht höheren Titangehalt im BaTi₂M spricht, vergleiche hierzu auch Abb. 54 und 63.) Unter 200 K bricht die Magnetisierung entlang c stark ein, zum Teil zu Gunsten des Imaginärteils, woraus der hohe Phasenwinkel resultiert. Ab ca. 50 K ($M''(T)$ durchläuft hier ein letztes lokales Maximum) lässt sich der Spin-Glas-ähnliche Zustand erahnen. Dieser deutet sich auch durch einen entsprechenden Peak in $M''(T)$ und $\varphi(T)$ bei der in Abb. 65 (b)

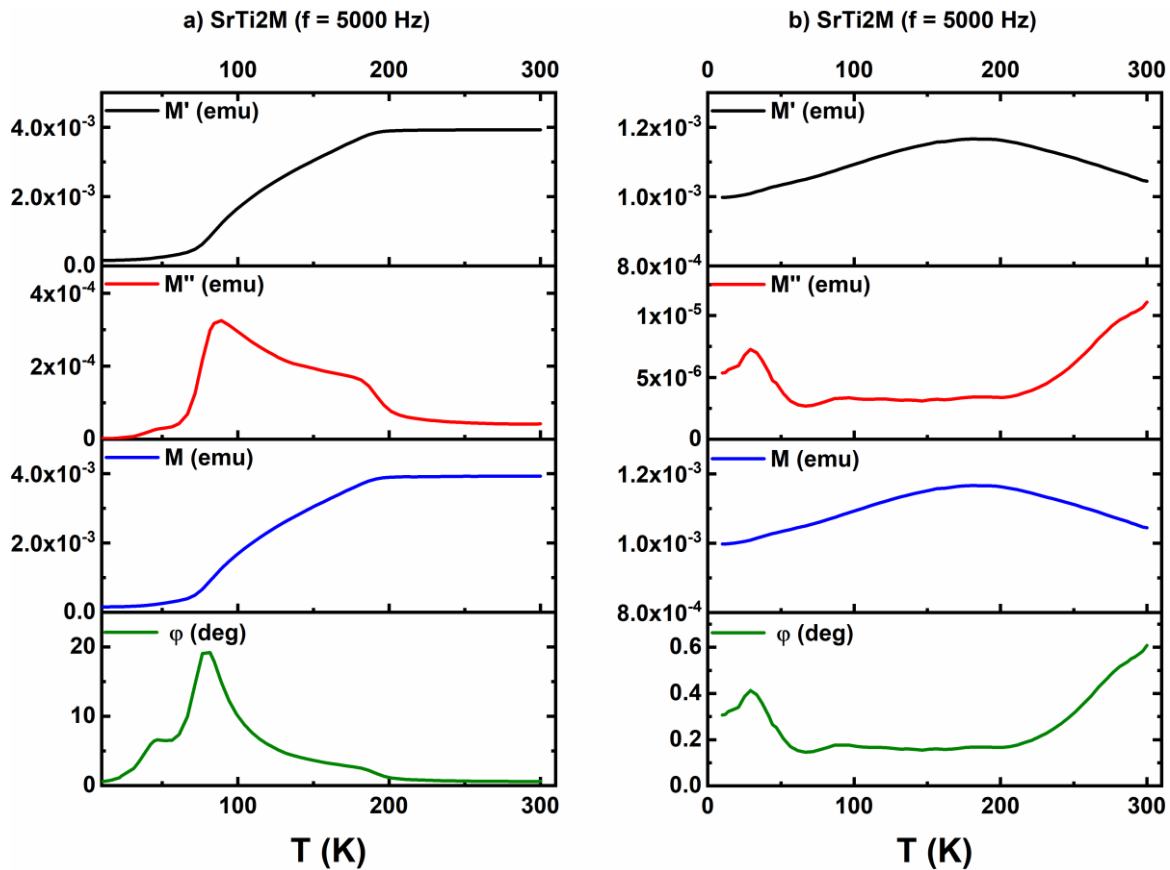


Abb. 65 AC-Messungen an einem SrTi₂M-Einkristall parallel (a) und senkrecht (b) zur c-Achse.

gezeigten Messung entlang der $\langle 100 \rangle$ -Richtung deutlich an. Auch für diese Messung gilt, dass die Magnetisierung M ein analoges Verhalten zur der in Abb. 64 (c) gezeigten DC-Messung bei schwachem Feld zeigt. Beide Male liegt das Maximum im Bereich 150 K bis 200 K (und somit erneut bei etwas tieferen Temperaturen als für BaTi₂M in Abb. 55 (b) und 56 (d)). Dass die Zahlenwerte von M in Abb. 65 (a) und (b) von der gleichen Größenordnung sind, zeigt zusätzlich die gegenüber SrFe₁₂O₁₉ oder auch SrTi₁M deutlich reduzierte Anisotropie bezüglich der c- und a-Achse. Die Zuordnung der in Abb. 65 (a) sichtbaren Anzeichen für conicale Spin-Anordnungen und Spin-Glas-ähnlichen Zustand ist an dieser Stelle im Prinzip schon bekannt. Dennoch soll dies auch für die letzte in dieser Arbeit charakterisierte Verbindung mit Hilfe von AC-Messungen unter dem Einfluss überlagerter DC-Felder bestätigt werden. Abb. 66 (a) und (b) zeigen den Einfluss eines zu schwachen bzw. hinreichend starken Feldes zur Unterdrückung der Effekte magnetischer Anisotropie auf AC-Messungen. So vermag ein schwaches Feld von 10 mT (a) lediglich Details im Kurvenverlauf, jedoch nicht das prinzipielle Verhalten oder die Größenordnung der

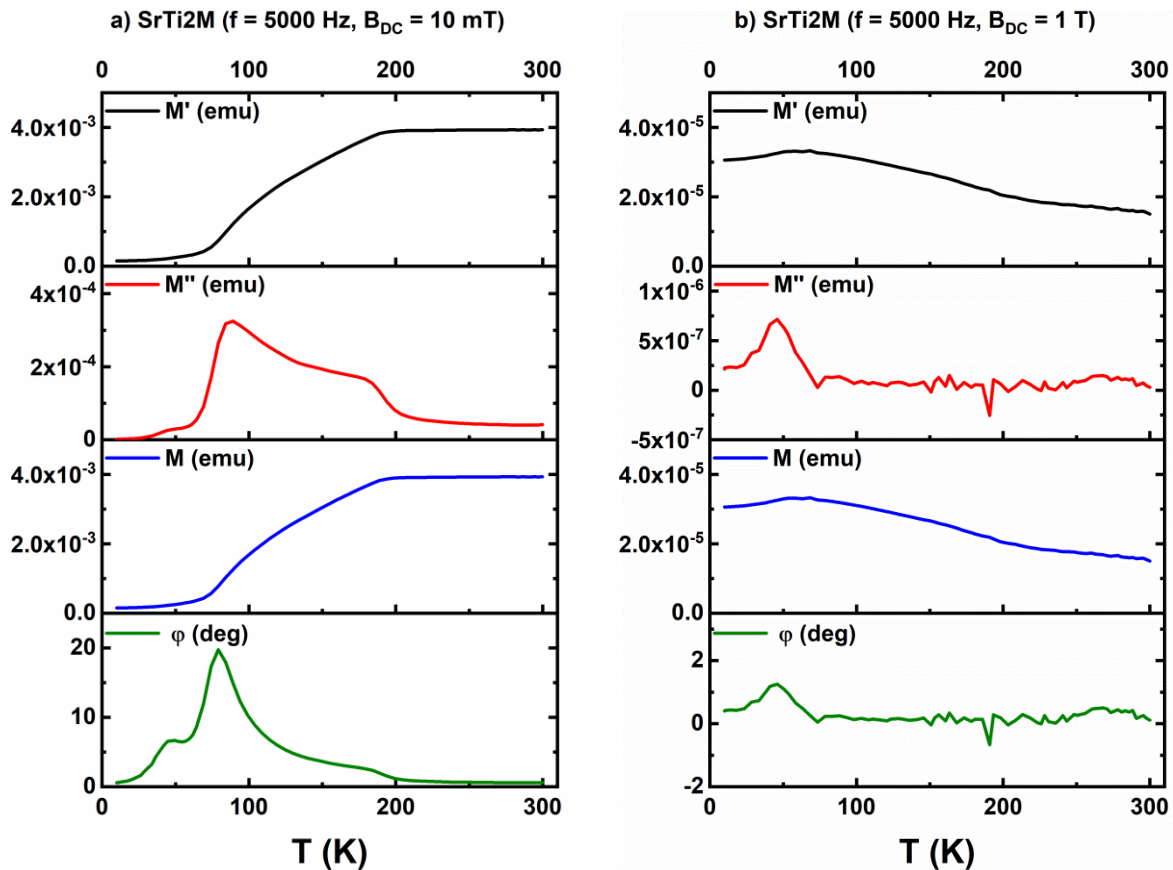


Abb. 66 AC-Messungen an SrTi₂M bei zusätzlich überlagerten DC-Feldern einer Flussdichte von 10 mT (a) und 1 T (b).

Zahlenwerte im Vergleich mit der feldfreien Messung in Abb. 65 (a) zu ändern. Hingegen bewirkt eine weit oberhalb der zur Sättigung notwendigen Flussdichte einen Einbruch aller Magnetisierungswerte um mehr als zwei Größenordnungen, was in Abb. 66 (b) gezeigt ist. Damit einher geht eine andere Temperaturabhängigkeit des verbleibenden magnetischen Moments, deren Ursprung hier wie für alle anderen vorangegangenen Messungen dieser Art unbekannt bleibt. Das Signal des Imaginärteils sowie des Phasenwinkels ist in weiten Teilen von Rauschen geprägt, einzig im Bereich um 50 K herum zeigt sich der zu erwartende Peak. Die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit dieses Signals magnetischer Frustration sollte sich, wie in den vorangegangenen Kapiteln dargelegt, erneut über ein Arrhenius-Verhalten beschreiben lassen. Hierzu ist der $M''(T)$ -Verlauf bei verschiedenen Anregungsfrequenzen in Abb. 67 (a) gezeigt. Die lineare Anpassung der $\ln f(1/T)$ -Auftragung in Abb. 67 (b) ergibt eine Aktivierungsbarriere von etwa 420 K. Dieser Wert liegt deutlich unter den etwa 700 K der analogen Bariumverbindung aus dem letzten Kapitel, was zusätzlich für einen geringeren

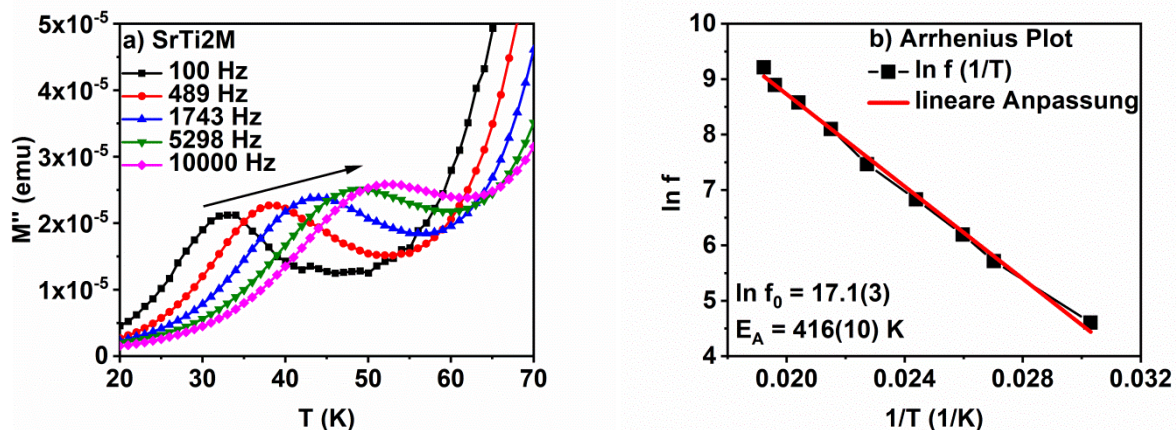


Abb. 67 Frequenz- und Temperaturabhängigkeit des Maximums des Imaginärteils um 40 K herum (a) und der dazugehörige Arrhenius-Plot (b).

Titangehalt spricht. Schon aus Abb. 65 (a) war erkennbar, dass dieser Peak nun isoliert auftritt, also nicht als Schulter verborgen im Signal der nicht-kollinearen Spin-Anordnung auftaucht, wie es beim BaTi₂M-Kristall der Fall war. Dieser Umstand hatte die Quantifizierung im vorangegangenen Kapitel etwas aufwendiger werden lassen. Vermutlich ebenfalls in Folge eines geringeren Titangehalts liegt der Übergang zum Spin-Glas-ähnlichen Verhalten jetzt jeweils etwa 10 K tiefer. Die Beschreibung eines Spin-Glas-ähnlichen Verhaltens (und das auch nur auf DC-Messungen gegründet) findet sich für titansubstituiertes Bariumhexaferrit in der Literatur bislang nur vereinzelt¹⁰⁷. Für strontiumanaloge Verbindungen ist dieses Verhalten gänzlich unbekannt. Die Temperatur- und DC-Feldabhängigkeit der bevorzugten Magnetisierungsrichtung ist in Abb. 68 (a) und (b) zu sehen. Wie schon in Abb. 59 ist dabei zu erkennen, dass für einen bestimmten Feldstärkenbereich (etwa 100 mT bis 300 mT) der Peak, der den Spin-Glas-ähnlichen Übergang auszeichnet, bestenfalls noch als Schulter des bei höheren Temperaturen liegenden Maximums zu erkennen ist. Auch lässt sich der Temperaturbereich, in dem deutliche Verkippungen gegen die c-Achse auftreten, nicht allzu sehr durch das äußere Feld beeinflussen: Oberhalb von 200 K zeigen die vernachlässigbaren ϕ -Werte ein überwiegend kollineares magnetisches Verhalten an. Im Vergleich mit BaTi₂M fällt insgesamt eine weniger ausgeprägte Feldabhängigkeit des Verkippungswinkels auf. Konnte dieser im letzten Kapitel von etwa 20° im Nullfeld auf fast 40° bei Flussdichten um 100 mT verdoppelt werden, so erfolgt hier nur eine Steigerung von 20° auf 25°. Beiden Substanzen ist hingegen gemein, dass bei etwa 350 mT

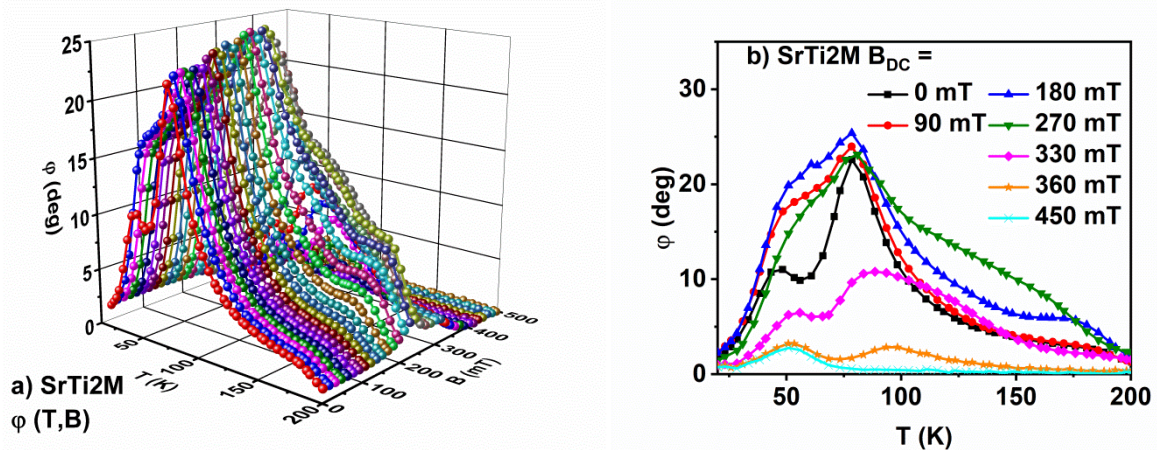


Abb. 68 3D - (a) und 2D - (b) Darstellung der Feld- und Temperaturabhängigkeit des Phasenwinkels φ von SrTi₂M entlang der <001>-Richtung gemessen.

(unabhängig von der Temperatur) die conicalen Spin-Zustände verschwinden und lediglich das bei tieferen Temperaturen liegende Signal der magnetischen Frustration zu sehen bleibt. Die über Flux-Synthesen erhaltenen titanhaltigen Hexaferrit-Einkristalle verhalten sich insbesondere hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften also beinahe unabhängig vom großen zweiwertigen Kation in der Struktur, Ba²⁺ oder Sr²⁺, sehr ähnlich, während im Falle der Scandiumsubstitution hier große Unterschiede für die gewachsenen Kristalle festgestellt werden konnten.

5. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die Beeinflussung insbesondere magnetischer Eigenschaften von M-Hexaferriten durch die Substitution mit den diamagnetischen Ionen Sc^{3+} und Ti^{4+} zu untersuchen. Da eine grundlegende magnetische Eigenschaft der Hexaferrite ihre starke magnetokristalline Anisotropie ist, empfiehlt es sich in besonderem Maße, diese Untersuchungen richtungsabhängig durchzuführen. Zu diesem Zwecke wurden über Fluxsynthesen unter Verwendung von Na_2CO_3 Einkristalle aus insgesamt fünf verschiedenen Mischreihen hergestellt und untersucht. Als grundlegende Methoden zur strukturellen Charakterisierung der erhaltenen Verbindungen wurden dabei sowohl Röntgeneinkristall- als auch Röntgenpulverdiffraktion eingesetzt. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der gezüchteten Kristalle erfolgte, sofern möglich, über Vergleich mit Daten von polykristallinen Referenzmaterialien. Alternativ wurden Röntgenfluoreszenzmessungen, die Néel-Temperaturen und Reduktionsreaktionen der Verbindungen sowie die Analyse der dabei erhaltenen Produkte zu Rate gezogen. Neben der Ermittlung der Néel-Temperatur umfasste die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften temperatur-, feld-, und frequenzabhängige Magnetisierungsmessungen unter Verwendung alternierender und bzw. oder statischer Felder. Schwerpunkt der Arbeit war die Untersuchung der magnetischen Anisotropie über AC-Suszeptibilitätsmessungen an orientierten Einkristallen. Insbesondere bei Messungen entlang der hexagonalen c-Achse erlaubt diese Methode die Untersuchung des Übergangs von uniaxialer zu conicaler Anisotropie als Funktion des Substitutionsgrades. Daneben können Phänomene magnetischer Frustration auf diesem Wege aufgefunden und quantitativ beschrieben werden. Beides, sowohl die magnetischen Anisotropie und ihre Veränderung als auch das Auftreten magnetischer Frustration, wurde außerdem mit DC-Messungen untersucht. Ergänzend wurden auch thermogravimetrische Experimente, Dilatometrie und Wärmekapazitätsmessungen herangezogen, um einige Probleme umfangreicher zu charakterisieren.

Die erste der untersuchten Mischreihen ist die lückenlose aber bisher wenig beachtete $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ -Reihe. Lediglich im Rahmen dieser Substitutionsreihe entspricht die Stöchiometrie der Kristalle auch der Zusammensetzung der Schmelze, aus welcher diese hervorgegangen sind. Mit steigendem Strontiumgehalt treten

lediglich geringe strukturelle und magnetische Änderungen auf. Sowohl in der Reaktion auf chemische Substitution (x) als auch auf Temperatur (Dilatometrie) erweist sich die c -Achse dabei als mechanisch weiche Achse, reagiert also durch Längenänderung stärker auf diese Einflüsse, als es senkrecht zu ihr in a -Richtung der Fall ist. Auch bei Magnetisierungsmessungen entspricht die $\langle 001 \rangle$ -Richtung der weichen und die $\langle 100 \rangle$ -Richtung der harten Achse. Das Ausmaß der Anisotropie wird über die Anisotropiekonstanten beschrieben und steigt im Laufe der Mischreihe zum Strontiumhexaferrit hin lediglich leicht an. Auch die Néel-Temperatur sowie das Sättigungsmoment sind beim $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ geringfügig größer.

Deutlich umfangreicher untersucht sind hingegen verschiedene Spielarten der Eisensubstitution bei den Hexaferriten. In den letzten Jahren erneut in den Fokus gerückt, ist unter anderem die Substitution von Bariumhexaferrit mit Scandium. Aus dem Vergleich mit den Zellparametern, Néel-Temperaturen und anderen magnetischen Eigenschaften polykristalliner Referenzen konnten die Zusammensetzungen von Einkristallen aus zwei Schmelzfluss-Synthesen ermittelt werden. Als Effekt der Scandiumsubstitution wird eine ebenfalls stark anisotrope Expansion der Elementarzelle beobachtet, bei der sich die Sc^{3+} -Ionen bevorzugt auf den 4 f -Oktaederlagen in unmittelbarer Nähe zum Barium im R -Block befinden. Neben einem starken Absinken der Néel-Temperatur treten außerdem bei höheren Substitutionsgraden deutlich verringerte magnetische Momente, ein zunehmend ausgedehnter Bereich magnetischer Frustration sowie eine Verkipfung der magnetisch weichen Achse gegen die $\langle 001 \rangle$ -Richtung auf. Für eben diese Verbindungen konnte in verschiedenen Untersuchungen gezeigt werden, dass mit der Verlagerung der bevorzugten Magnetisierungsrichtung die Ausbildung conicaler Spin-Anordnungen um die c -Achse herum einhergeht. Die charakteristischen Signaturen dieses Phänomens in AC-Messungen wurden hier das erste Mal untersucht und konnten bei der Interpretation entsprechender Messungen an anderen Kristallen wiedergefunden werden. Es zeigte sich hierbei auch eine ausgeprägte Frequenzabhängigkeit, was auf die Dynamik dieser Zustände hinweist.

Die Untersuchung scandiumsubstituierter Strontiumhexaferrite ergab für polykristalline Referenzproben ähnliche Ergebnisse wie im Falle der Bariumhexaferrite. Einzig eine gleichmäßigere Verteilung des Scandiums und damit eine gleichmäßigere Expansion der Elementarzelle waren als Unterschiede zu

beobachten. Die über Fluxsynthesen erhaltenen Einkristalle waren deutlich weniger aufschlussreich für diese Arbeit als die Bariumanaloge. Grund hierfür ist die Stöchiometrie der aus spontaner Kristallisation hervorgegangenen Kristalle. Während Bariumhexaferrit dazu neigt, maximal mögliche Mengen an Scandium in die Struktur einzubauen (rund 1.8 Äquivalente pro Formeleinheit), weist Strontiumhexaferrit im Mittel nur etwa eine halb so große Scandiummenge auf (0.85 Äquivalente pro Formeleinheit). Derartige Substitutionsmengen genügten offenkundig nicht zum Verkippen der magnetisch weichen Achse. Aus Untersuchungen an höher substituierten keramischen Proben wurde jedoch deutlich, dass insgesamt ähnliche Effekte wie beim Bariumhexaferrit anzutreffen sind. Über AC-Suszeptibilitätsmessungen wurde für ausreichend große Scandiumgehalte ein Übergang zu einem Spin-Glas-ähnlichen Zustand bei tiefen Temperaturen beobachtet. Deutlich auftretende zfc/fc-Aufspaltungen sowie aufgeweitete Hysteresen im Bereich schwacher Magnetfelder bestätigten diese Vermutung. Der Verwendung des Begriffs „Phase“ steht an dieser Stelle das Fehlen einer nachweisbaren Übergangsenthalpie aus Wärmekapazitätsmessungen entgegen. Ebenso konnten in keiner Messung bei den zu erwartenden Temperaturen Unstetigkeiten oder sprunghafte Änderungen irgendeiner physikalischen Größe beobachtet werden, was gegen eine Phasenumwandlung im thermodynamischen Sinne spricht. Die Beschreibung dieses Phänomens des Spin-Glas-ähnlichen Zustandes als eher metastabiler Zustand ist äquivalent zu klassischen Spin-Gläsern und mag zur Rechtfertigung des Terminus herhalten. Auch kann dieser Umwandlungsprozess über AC-Messungen und deren Auswertung mittels einer Arrhenius-Darstellung beschrieben und quantifiziert werden.

Das Einbauen von Titan in Bariumhexaferrit bringt etwas komplexere Folgeerscheinungen mit sich. Zum einen geht diese Substitution mit der teilweisen Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} einher, wodurch es zunächst zur Vergrößerung der Elementarzelle kommt. Für höhere Titangehalte wird dieser Prozess um die Ausbildung von Eisenfehlstellen ergänzt. Eine zunehmende Verkleinerung der Elementarzelle ist nun die Folge. Im Falle des Strontiumhexaferrites gibt es sogar deutliche Anzeichen für das Entstehen eines leichten Strontiumdefizits. Über Fluxsynthesen mit deutlich verschiedenen Metallgehalten der Elemente Eisen und Titan konnten je auch Kristalle mit zwei verschiedenen Substitutionsgraden erhalten werden. Die Unterschiede zwischen Barium- und Strontiumhexaferrit sind hier nun

viel geringer als im Rahmen der Scandiumsubstitutionen. Vieles spricht dafür, dass die Titangehalte von Kristallen aus gleichen Synthesen auch ähnlich sind, unabhängig vom A-Kation. Für geringe Titanmengen in der Kristallstruktur zeigte sich hinsichtlich magnetischer Eigenschaften ein fast identisches Bild zu den unsubstituierten Stammverbindungen $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ bzw. $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Über DC-Magnetisierungsmessungen ließ sich eine vergleichbar starke magnetische Anisotropie finden: Anisotropiefelder von mehr als 1.5 T und Sättigungsmagnetisierungen von rund $20\ \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ bei tiefen Temperaturen deuten noch stark auf ein streng kollineares ferrimagnetisches Gitter hin. Einzig über die deutlich sensibleren AC-Messungen lässt sich unterhalb von 100 K schon auf eine Verkippung der bevorzugten Magnetisierungsrichtung gegen $\langle 001 \rangle$ schließen. Ein Spin-Glas-ähnlicher Übergang konnte aber nicht beobachtet werden. Erst für höhere Titangehalte von etwa 0.9 Ti/f.u. zeigten sich auch in DC-Messungen Anzeichen für veränderte Anisotropie und das Auftreten magnetischer Frustration. Letztere lässt sich ebenfalls über die Auswertung von AC-Messungen beschreiben. Eine Untersuchung des Einflusses von Temperatur und zusätzlich überlagerten statischen Magnetfeldern zeigt die Komplexität der Lage der weichen Achse(n) auf.

Da Scandium als Kation ausschließlich in der Oxidationszahl +III und Titan bevorzugt in +IV auftritt, sind freilich verschiedene Einflüsse der beiden Metalle bei einer Substitutionsreihe zu erwarten. Dies zeigte sich beispielsweise an Hand der selbst unter gleichen Synthesebedingungen verschiedenen Mengen an Substitutionselement in den gewachsenen Einkristallen. Hingegen sind die Einflüsse der beiden diamagnetischen Substitutionselemente auf die magnetischen Eigenschaften der Hexaferrite prinzipiell ähnlich. Beide Elemente vermögen das kollineare ferrimagnetische Gitter von Barium- und Strontiumhexaferrit soweit zu beeinflussen, dass es zu deutlich veränderter magnetokristalliner Anisotropie, gestörten magnetischen Kopplungen und magnetischer Frustration kommt. Diese Veränderungen konnten unter Zuhilfenahme einer Vielzahl an Magnetisierungsmessungen zum Teil erstmalig beschrieben und auch quantifiziert werden. Die Kombination aus AC- und DC-Messungen zur Untersuchung anisotroper Phänomene bedarf dabei nicht einmal zwingend des Vorhandenseins von Einkristallen. Insofern hat diese Methode einiges Potential für Untersuchungen richtungsabhängiger magnetischer Eigenschaften auch bei anderen Substanzen.

Abkürzungsverzeichnis

Im Text unkommentiert verwendete Abkürzungen, dem Alphabet nach geordnet, bedeuten:

Å	Ångström, Längeneinheit entsprechend $1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
AC	<i>alternating current</i> , also Wechselstrom
[A]/f.u.	Angabe der physikalischen Größe A in [A] pro Formeleinheit (formula unit)
a.u.	<i>arbitrary unit</i> , beliebige (oder auch willkürliche) Einheit einer physikalischen Größe
[A]/u.c.	Angabe der physikalischen Größe A in [A] pro Elementarzelle (unit cell)
c_p	molare isobare Wärmekapazität
DC	<i>direct current</i> , also Gleichstrom. Wie auch AC bezieht sich diese Bezeichnung auf Magnetisierungsmessungen die entweder im Gleichfeld (DC) oder im Wechselfeld (AC) durchgeführt wurden.
deg	Angabe des Winkels in Grad (°)
E_A	Aktivierungsenergie
erg	Energieeinheit, $1 \text{ erg} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ J}$
emu	Einheit der Magnetisierung/ des magnetischen Moments
$\text{Im}\{Z\}$	Imaginärteil der komplexen Zahl Z
$I_{\text{obs}/\text{calc}}$	beobachtete (<i>observed</i>) / berechnete (<i>calculated</i>) Intensität
k_B	Boltzmann-Konstante, $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
μ_0	Magnetische Permeabilität des Vakuums, $\mu_0 = 4 \pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs A}^{-1}\text{m}^{-1}$
μ_B	Bohrsches Magneton, $\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
μ_r	relative Permeabilität, eine stoffspezifische, dimensionslose Kennzahl
R	universelle Gaskonstante, $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$Re\{Z\}$	Realteil der komplexen Zahl Z
SOF	<i>Site Occupation Factor</i> , Besetzungszahl einer kristallografischen Position
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie
T_N	Néel-Temperatur (Übergangstemperatur zwischen dem ferri- (oder antiferro-) magnetischen und dem paramagnetischen Zustand)
XRF	<i>X-ray fluorescence</i> , also Röntgenfluoreszenz (-Spektroskopie)
zfc/fc	<i>zero-field-cooled/field-cooled-Messung</i> , eine spezielle Art der temperaturabhängigen Magnetisierungsmessung, bei der ohne externes Feld abgekühlt und dann mit schwachem äußerem Feld aufgeheizt und anschließend wieder abgekühlt wird

Wobei gängige physikalische Größen und dazugehörige SI-Einheiten hier nicht aufgeführt sind.

Literaturverzeichnis

- 1 R. C. Pullar, Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics, *Progress in Materials Science*, 2012, **57**, 1191–1334.
- 2 J. Smit and H. Wijn, *Ferrites*, Eindhoven, 1959.
- 3 B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, 2008.
- 4 K. Schüler and K. Brinkmann, *Dauermagnete. Werkstoffe und Anwendungen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1970.
- 5 S. Krupička, *Physik der Ferrite und der verwandten magnetischen Oxide*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 1973.
- 6 W. P. Wolf, Ferrimagnetism, *Report on Progress in Physics*, 1961, **24**, 212–303.
- 7 J. M. D. Coey, *Magnetism and magnetic materials*, Cambridge University Press, Cambridge, New York, 2009.
- 8 C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Wiley, Hoboken, NJ, 9th edn., 2018.
- 9 J. E. Huheey, E. A. Keiter and R. L. Keiter, *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, de Gruyter, Berlin, New York, 2nd edn., 1995.
- 10 D. Holtstam and U. Hålenius, Nomenclature of the magnetoplumbite group, *MinMag*, 2020, **84**, 376–380.
- 11 O. P. Aleshko-Ozhevskii, R. A. Sizov, I. I. Yamzin and V. A. Lubimtsev, Helicoidal Antiphase Spin Ordering in Hexagonal Ferrites of the $\text{BaSc}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}(\text{M})$ System, *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1969, **28**, 425.
- 12 K. Maruyama, S. Tanaka, S. Natori, I. Bizen, K. Amemiya, R. Kiyonagi, A. Nakao, K. Moriyama, Y. Ishikawa, Y. Amako, T. Iiyama, R. Futamura and S. Utsumi, Magnetic phase diagram of helimagnetic $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) hexagonal ferrite, *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **892**, 162125.
- 13 C. V. Topping and S. J. Blundell, A.C. susceptibility as a probe of low-frequency magnetic dynamics, *Journal of physics. Condensed matter: an Institute of Physics journal*, 2019, **31**, 13001.
- 14 V. Skumryev, H. J. Blythe, J. Cullen and J. Coey, AC susceptibility of a magnetite crystal, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, **196-197**, 515–517.
- 15 E. W. Gorter, Saturation magnetization of some ferrimagnetic oxides with hexagonal crystal structures, *Proceedings of the IEE - Part B: Radio and Electronic Engineering*, 1957, **104**, 255–260.
- 16 P. B. Braun, Crystal Structure of $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$, *Nature*, 1952, **170**, 708.
- 17 H. P. J. Wijn, A New Method of Melting Ferromagnetic Semiconductors. $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$, a New Kind of Ferromagnetic Crystal with High Crystal Anisotropy, *Nature*, 1952, **170**, 707–708.
- 18 A. Collomb, P. Wolfers and X. Obradors, Neutron diffraction studies of some hexagonal ferrites: $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, BaMg_2W and BaCo_2W , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1986, **62**, 57–67.

- 19 F. Leccabue, R. Panizzieri, G. Bocelli, G. Calestani, C. Rizzoli and N. Suarez Almodovar, Crystal structure and magnetic characterization of $\text{Sr}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}(\text{SrZn-X})$ hexaferrite single crystal, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1987, **68**, 365–373.
- 20 M. Wu, X. Zhou, M. Croft, S. Ehrlich, S. Khalid, W. Wen, S. H. Lapidus, X. Xu, M.-R. Li, Z. Liu and S.-W. Cheong, Single-Crystal Growth and Room-Temperature Magnetocaloric Effect of X-Type Hexaferrite $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$, *Inorganic Chemistry*, 2020, **59**, 6755–6762.
- 21 M. Komabuchi, D. Urushihara, Y. Kimata, M. Okabe, T. Asaka and K. Fukuda, Multiaxial magnetocrystalline anisotropy in the X -type hexaferrite $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ at low temperature, *Physical Review B*, 2019, **100**, 94406.
- 22 H. Khanduri, M. Chandra Dimri, H. Kooskora, I. Heinmaa, G. Viola, H. Ning, M. J. Reece, J. Krustok and R. Stern, Structural, dielectric, magnetic, and nuclear magnetic resonance studies of multiferroic Y-type hexaferrites, *Journal of Applied Physics*, 2012, **112**, 73903.
- 23 Y. Takada, T. Nakagawa, M. Tokunaga, Y. Fukuta, T. Tanaka, T. A. Yamamoto, T. Tachibana, S. Kawano, Y. Ishii and N. Igawa, Crystal and magnetic structures and their temperature dependence of Co_2Z -type hexaferrite $(\text{Ba,Sr})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ by high-temperature neutron diffraction, *Journal of Applied Physics*, 2006, **100**, 43904.
- 24 D. Lisjak, D. Makovec and M. Drogenik, Formation of U-type hexaferrites, *Journal of Materials Research*, 2004, **19**, 2462–2470.
- 25 X. Obradors, A. Isalgué, A. Collomb, M. Pernet, J. Tejada and J. C. Joubert, Magnetic Properties of $\text{BaFe}_4\text{Mn}_2\text{O}_{11}$ R-Type Hexagonal Ferrite, *Journal Physique Colloques*, 1985, **46**, C6-339-C6-343.
- 26 M. C. Cadée and D. Ijdo, Refinements of the six-layer structures of the R-type hexagonal ferrites $\text{BaTi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ and $\text{BaSn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$, *Journal of Solid State Chemistry*, 1984, **52**, 302–312.
- 27 X. Obradors, A. Collomb, J. Pannetier, A. Isalgué, J. Tejada and J. C. Joubert, Crystal structure and cationic distribution of $\text{BaFe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ R-type hexagonal ferrite, *Materials Research Bulletin*, 1983, **18**, 1543–1553.
- 28 F. Haberey and M. Velicescu, Herstellung und Struktur von $\text{BaTi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ (R-Block), *Acta Crystallographica Section B*, 1974, **30**, 1507–1510.
- 29 T. Birchall, C. Hallett and D. Hanzel, A ^{57}Fe and ^{119}Sn Mössbauer study of $\text{BaFe}_4\text{Sn}_2\text{O}_{11}$, *Solid State Communications*, 1985, **56**, 77–82.
- 30 B. Martínez, F. Sandiumenge, S. Gali, X. Obradors and R. Rodríguez-Clemente, Crystal structure and spin-glass behaviour in R-type $\text{BaFe}_{4-2x}\text{Sn}_{2+x}\text{Co}_x\text{O}_{11}$ ($x=1.1$) hexagonal ferrite, *Solid State Communications*, 1992, **83**, 649–654.
- 31 B. S. Niewa, L. Shlyk, S. Kryukov, L. E. de Long and R. Niewa, $\text{BaFe}_{3.39(5)}\text{Ru}_{2.61(5)}\text{O}_{11}$ And $\text{BaCo}_{1.85(6)}\text{Ru}_{4.15(6)}\text{O}_{11}$ Preparation, Crystal Structures, And Magnetic And Transport Properties Of Quaternary Transition Metal Oxoruthenates, *Zeitschrift für Naturforschung B*, 2007, **62**, 753–758.

- 32 L. Shlyk, L. E. de Long, S. Kryukov, B. Schüpp–Niewa and R. Niewa, Structural, magnetic, and transport properties of a novel class of ferromagnetic semiconductors: $\text{SrM}_{2\pm x}\text{Ru}_{4\pm x}\text{O}_{11}$ (M=Fe,Co), *Journal of Applied Physics*, 2008, **103**, 07D112.
- 33 S. Okamoto, S. I. Okamoto and T. Ito, The crystal structure of barium diferrite, *Acta Crystallographica Section B*, 1973, **29**, 832–838.
- 34 T. Ferreira, G. Morrison, W. M. Chance, S. Calder, M. D. Smith and H.-C. zur Loye, BaFe_4O_7 and $\text{K}_{0.22}\text{Ba}_{0.89}\text{Fe}_4\text{O}_7$: Canted Antiferromagnetic Diferrites with Exceptionally High Magnetic Ordering Temperatures, *Chemistry of Materials*, 2017, **29**, 2689–2693.
- 35 H. Kramers, L'interaction Entre les Atomes Magnétogènes dans un Cristal Paramagnétique, *Physica*, 1934, **1**, 182–192.
- 36 J. B. Goodenough and A. L. Loeb, Theory of Ionic Ordering, Crystal Distortion, and Magnetic Exchange Due to Covalent Forces in Spinel, *Physical Review*, 1955, **98**, 391–408.
- 37 J. H. van Vleck, Recent developments in the theory of antiferromagnetism, *Journal de Physique et Le Radium*, 1951, **12**, 262–274.
- 38 J. Kanamori, Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1959, **10**, 87–98.
- 39 M. A. Gilleo, Superexchange Interaction Energy for $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$ -Linkages, *Physical Review*, 1958, **109**, 777–781.
- 40 C. M. Fang, F. Kools, R. Metselaar, G. de With and R. A. de Groot, Magnetic and electronic properties of strontium hexaferrite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ from first-principles calculations, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2003, **15**, 6229–6237.
- 41 B. T. Shirk and W. R. Buessem, Temperature Dependence of M_s and K_1 of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Single Crystals, *Journal of Applied Physics*, 1969, **40**, 1294–1296.
- 42 F. K. Lotgering, P. R. Locher and R. P. van Stapele, Anisotropy of hexagonal ferrites with M, W and Y structures containing Fe^{3+} and Fe^{2+} as magnetic ions, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1980, **41**, 481–487.
- 43 L. Jahn, Crystal Anisotropy and Saturation Magnetisation of Hard Ferrites with a Composition near the M-Compound Prepared by Means of the Verneuil Method, *physica status solidi (b)*, 1967, **19**, K75-K77.
- 44 L. Jahn and H. G. Müller, The Coercivity of Hard Ferrite Single Crystals, *physica status solidi (b)*, 1969, **35**, 723–730.
- 45 K. Kang, J. Byun, M. Jeon, G. Jo, Y.-K. Baek, J. Lee and H. Jeon, Effect of sintering time on electronic properties of strontium hexaferrite, *Ceramics International*, 2022, **48**, 12476–12482.
- 46 D. C. Jiles and D. L. Atherton, Theory of ferromagnetic hysteresis, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1986, **61**, 48–60.
- 47 G. Bate, Magnetic recording materials since 1975, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1991, **100**, 413–424.
- 48 R. K. Tenzer, Influence of Particle Size on the Coercive Force of Barium Ferrite Powders, *Journal of Applied Physics*, 1963, **34**, 1267–1268.

- 49 K. Kang, J. Byun, M. Jeon, G. Jo, Y.-K. Baek, J. Lee and H. Jeon, Effect of sintering time on electronic properties of strontium hexaferrite, *Ceramics International*, 2022, **48**, 12476–12482.
- 50 N. S. S. Murthy, M. G. Natera, S. I. Youssef, R. J. Begum and C. M. Srivastava, Yafet-Kittel Angles in Zinc-Nickel Ferrites, *Physical Review*, 1969, **181**, 969–977.
- 51 Y. Yafet and C. Kittel, Antiferromagnetic Arrangements in Ferrites, *Physical Review*, 1952, **87**, 290–294.
- 52 Y. Tokunaga, Y. Kaneko, D. Okuyama, S. Ishiwata, T. Arima, S. Wakimoto, K. Kakurai, Y. Taguchi and Y. Tokura, Multiferroic M-type hexaferrites with a room-temperature conical state and magnetically controllable spin helicity, *Physical Review Letters*, 2010, **105**, 257201.
- 53 O. P. Aleshko-Ozhevskii, R. A. Sizov, V. P. Cheparin and I. I. Yazmin, Helicoidal Antiphase Spin Ordering in Hexagonal Ferrites with Magnetoplumbite Structure, *ZhETF Pisma Redaktsiiu*, 1968, **7**, 207.
- 54 N. Qureshi, M. D. Ruiz-Martín, I. Puente-Orench, M. T. Fernández-Díaz, A. M. Balbashov, V. Y. Ivanov, V. Skumryev and A. A. Mukhin, Conical magnetic structures in multiferroic SrSc_xFe_{12-x}O₁₉ hexaferrites derived from powder neutron diffraction, *Physical Review B*, 2018, **98**, 94411.
- 55 X. Yu, M. Mostovoy, Y. Tokunaga, W. Zhang, K. Kimoto, Y. Matsui, Y. Kaneko, N. Nagaosa and Y. Tokura, Magnetic stripes and skyrmions with helicity reversals, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, **109**, 8856–8860.
- 56 S. Seki and M. Mochizuki, Skyrmions in Magnetic Materials, *Skyrmions in Magnetic Materials. Series: SpringerBriefs in Physics*, 2016. DOI: 10.1007/978-3-319-24651-2.
- 57 B. Göbel, I. Mertig and O. A. Tretiakov, Beyond skyrmions: Review and perspectives of alternative magnetic quasiparticles, *Physics Reports*, 2021, **895**, 1–28.
- 58 S. E. Rowley, Y.-S. Chai, S.-P. Shen, Y. Sun, A. T. Jones, B. E. Watts and J. F. Scott, Uniaxial ferroelectric quantum criticality in multiferroic hexaferrites BaFe₁₂O₁₉ and SrFe₁₂O₁₉, *Scientific Reports*, 2016, **6**, 25724.
- 59 H. Katsura, N. Nagaosa and A. V. Balatsky, Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets, *Physical Review Letters*, 2005, **95**, 57205.
- 60 W. Kleemann, Multiferroic and magnetoelectric nanocomposites for data processing, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, **50**, 223001.
- 61 N. A. Spaldin and M. Fiebig, Materials science. The renaissance of magnetoelectric multiferroics, *Science (New York, N.Y.)*, 2005, **309**, 391–392.
- 62 T. Walther, R. Köferstein and S. G. Ebbinghaus, Novel magnetoelectric composites of cobalt iron alloy and barium titanate, *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, **100**, 1502–1507.
- 63 T. Walther, U. Straube, R. Köferstein and S. G. Ebbinghaus, Hysteretic magnetoelectric behavior of CoFe₂O₄–BaTiO₃ composites prepared by reductive sintering and reoxidation, *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, **4**, 4792–4799.

- 64 *Physical Property Measurement System AC Measurement System (ACMS) Option User's Manual*, 2017.
- 65 J. A. Mydosh, Disordered magnetism and spin glasses, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1996, **157-158**, 606–610.
- 66 *Introduction to ac susceptibility. Quantum Design*, 2000.
- 67 H. J. HOOK, Thermal Stability of Barium Ferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), *Journal of the American Ceramic Society*, 1964, **47**, 579–581.
- 68 A. M. Balbashov and S. K. Egorov, Apparatus for growth of single crystals of oxide compounds by floating zone melting with radiation heating, *Journal of Crystal Growth*, 1981, **52**, 498–504.
- 69 H. B. Cao, Z. Y. Zhao, M. Lee, E. S. Choi, M. A. McGuire, B. C. Sales, H. D. Zhou, J.-Q. Yan and D. G. Mandrus, High pressure floating zone growth and structural properties of ferrimagnetic quantum paraelectric $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, *APL Materials*, 2015, **3**, 62512.
- 70 A. M. Balbashov, V. Y. Ivanov, A. A. Mukhin, L. D. Iskhakova, Y. F. Popov, G. P. Vorob'ev and M. E. Voronchikhina, Magnetic and magnetoelectric properties of M-type substitution hexaferrites $\text{TSc}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ (T = Ba, Sr), *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 2015, **101**, 489–496.
- 71 S. G. Pavlova, A. M. Balbashov and L. N. Rybina, Single crystal growth from the melt and magnetic properties of hexaferrites–aluminates, *Journal of Crystal Growth*, 2012, **351**, 161–164.
- 72 H. Morishita, A. Amano, H. Ueda, C. Michioka and K. Yoshimura, Single Crystal Growth of Strontium Ferrite with Magnetoplumbite Structure Using the Traveling Solvent Floating Zone Method, *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 2014, **61**, S64-S66.
- 73 R. J. Gambino and F. Leonhard, Growth of Barium Ferrite Single Crystals, *Journal of the American Ceramic Society*, 1961, **44**, 221–224.
- 74 R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica A*, 1976, **32**, 751–767.
- 75 R. O. Savage and A. Tauber, Growth and Properties of Single Crystals of Hexagonal Ferrites, *Journal of the American Ceramic Society*, 1964, **47**, 13–18.
- 76 C. Dubs, J. Kräußlich and P. Gönert, Growth and defect structure of seeded solution grown Sc-substituted barium hexaferrite crystals using different seed orientation, *Journal of Crystal Growth*, 2011, **318**, 800–804.
- 77 V. E. Zhivulin, E. A. Trofimov, O. V. Zaitseva, D. A. Zherebtsov, D. A. Uchaev and D. A. Vinnik, Flux Single Crystal Growth of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ with Titanium Gradient, *Crystals*, 2020, **10**, 264.
- 78 L. Shlyk, D. A. Vinnik, D. A. Zherebtsov, Z. Hu, C.-Y. Kuo, C.-F. Chang, H.-J. Lin, L.-Y. Yang, A. S. Semisalova, N. S. Perov, T. Langer, R. Pöttgen, S. Nemrava and R. Niewa, Single crystal growth, structural characteristics and magnetic properties of chromium substituted M-type ferrites, *Solid State Sciences*, 2015, **50**, 23–31.

- 79 S. Nemrava, D. A. Vinnik, Z. Hu, M. Valldor, C.-Y. Kuo, D. A. Zherebtsov, S. A. Gudkova, C.-T. Chen, L. H. Tjeng and R. Niewa, Three Oxidation States of Manganese in the Barium Hexaferrite $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$, *Inorganic Chemistry*, 2017, **56**, 3861–3866.
- 80 D. A. Vinnik, D. A. Zherebtsov, L. S. Mashkovtseva, S. Nemrava, A. S. Semisalova, D. M. Galimov, S. A. Gudkova, I. V. Chumanov, L. I. Isaenko and R. Niewa, Growth, structural and magnetic characterization of Co- and Ni-substituted barium hexaferrite single crystals, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **628**, 480–484.
- 81 D. A. Vinnik, A. Tarasova, D. A. Zherebtsov, L. S. Mashkovtseva, S. A. Gudkova, S. Nemrava, A. K. Yakushechkina, A. S. Semisalova, L. I. Isaenko and R. Niewa, Cu-substituted barium hexaferrite crystal growth and characterization, *Ceramics International*, 2015, **41**, 9172–9176.
- 82 D. A. Vinnik, A. S. Semisalova, L. S. Mashkovtseva, A. K. Yakushechkina, S. Nemrava, S. A. Gudkova, D. A. Zherebtsov, N. S. Perov, L. I. Isaenko and R. Niewa, Growth, structural and magnetic characterization of Zn-substituted barium hexaferrite single crystals, *Materials Chemistry and Physics*, 2015, **163**, 416–420.
- 83 S. Utsumi, S. Tanaka, K. Maruyama, N. Hatakeyama, K. Itoh, J. Koike, A. Horikawa, H. Iriyama, H. Kanamaru, Y. Amako, T. Iiyama, R. Futamura, R. Kiyonagi, A. Nakao, K. Moriyama, Y. Ishikawa and N. Momozawa, Flux Growth and Magnetic Properties of Helimagnetic Hexagonal Ferrite $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ Single Crystals, *ACS Omega*, 2020, **5**, 24890–24897.
- 84 F. Haberey, R. Leckebusch, M. Rosenberg and K. Sahl, Flux growth of $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}$ single crystals, *Journal of Crystal Growth*, 1983, **61**, 284–288.
- 85 F. M. M. Pereira, C. A. R. Junior, M. R. P. Santos, Sohn, R. S. T. M., F. N. A. Freire, J. M. Sasaki, J. A. C. de Paiva and A. S. B. Sombra, Structural and dielectric spectroscopy studies of the M-type barium strontium hexaferrite alloys ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$), *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2008, **19**, 627–638.
- 86 F. M. M. Pereira, M. R. P. Santos, Sohn, R. S. T. M., J. S. Almeida, A. M. L. Medeiros, M. M. Costa and A. S. B. Sombra, Magnetic and dielectric properties of the M-type barium strontium hexaferrite ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$) in the RF and microwave (MW) frequency range, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2009, **20**, 408–417.
- 87 F. Pereira and A. Sombra, A Review on $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ Hexagonal Ferrites for use in Electronic Devices, *Ferrites and Ceramic Composites*, 2013, **202**, 1–64.
- 88 T. A. Vanderah, Q. Huang, W. Wong-Ng, B. C. Chakoumakos, R. B. Goldfarb, R. G. Geyer, J. Baker-Jarvis, R. S. Roth and A. Santoro, Preparation, Crystal Structure, Dielectric Properties, and Magnetic Behavior of $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}_{13}$, *Journal of Solid State Chemistry*, 1995, **120**, 121–127.
- 89 B. H. Toby and R. B. von Dreele, GSAS-II : the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package, *Journal of Applied Crystallography*, 2013, **46**, 544–549.

- 90 G. M. Sheldrick, A short history of SHELX, *Acta Crystallographica A*, 2008, **64**, 112–122.
- 91 D. A. Vinnik, S. A. Gudkova, D. A. Zhrebtsov, E. A. Trofimov, L. S. Mashkovtseva, A. V. Trukhanov, S. V. Trukhanov, S. Nemrava, B. Blaschkowski and R. Niewa, Flux single crystal growth of M-type strontium hexaferrite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ by spontaneous crystallization, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, **470**, 97–100.
- 92 P. C. Dorsey, S. B. Qadri, J. L. Feldman, J. S. Horwitz, P. Lubitz, D. B. Chrisey and J. B. Ings, Coefficients of thermal expansion for barium hexaferrite, *Journal of Applied Physics*, 1996, **79**, 3517–3520.
- 93 P. Hernández-Gómez, C. de Francisco, V. A. M. Brabers and J. H. J. Dalderop, Thermal expansion of Ti-substituted barium hexaferrite, *Journal of Applied Physics*, 2000, **87**, 3576–3578.
- 94 H. Gerth and H. Kronmüller, Magnetic phase transition in $(\text{Ba,Sr})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ single crystals, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1994, **130**, 73–80.
- 95 A. G. Chesnokov and E. P. Naiden, Influence of diamagnetic cations Sc^{3+} on the magnetoelastic energy of M-type hexaferrites, *Physics of the Solid State*, 2001, **43**, 1728–1730.
- 96 A. Yang, Y. Chen, Z. Chen, C. Vittoria and V. G. Harris, Magnetic and atomic structure parameters of Sc-doped barium hexagonal ferrites, *Journal of Applied Physics*, 2008, **103**, 07E511.
- 97 S. Gupta, S. K. Deshpande, V. G. Sathe and V. Siruguri, Effect of scandium substitution on magnetic and transport properties of the M-type barium hexaferrites, *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **815**, 152467.
- 98 M. Alba, J. Hammann and M. Nogues, Phase diagrams of two dilute insulating systems with competing interactions: $\text{CdCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$ and $\text{ZnCr}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{S}_4$, *Journal of Physics C: Solid State Physics.*, 1982, **15**, 5441–5454.
- 99 M. A. Hakim, M. Manjurul Haque, M. Huq and P. Nordblad, Spin-glass-like ordering in the spinel ZnFe_2O_4 ferrite, *Physica B: Condensed Matter*, 2011, **406**, 48–51.
- 100 H. Khurshid, P. Lampen-Kelley, Ò. Iglesias, J. Alonso, M.-H. Phan, C.-J. Sun, M.-L. Saboungi and H. Srikanth, Spin-glass-like freezing of inner and outer surface layers in hollow $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles, *Scientific Reports*, 2015, **5**, 15054.
- 101 V. Sagredo, M. C. Morón, L. Betancourt and G. E. Delgado, Antiferromagnetic versus spin-glass like behavior in MnIn_2S_4 , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, **312**, 294–297.
- 102 V. Tsurkan, M. Baran, R. Szymczak, H. Szymczak and R. Tidecks, Spin-glass like states in the ferrimagnet FeCr_2S_4 , *Physica B: Condensed Matter*, 2001, **296**, 301–305.
- 103 V. Tsurkan, J. Hemberger, M. Klemm, S. Klimm, A. Loidl, S. Horn and R. Tidecks, Ac susceptibility studies of ferrimagnetic FeCr_2S_4 single crystals, *Journal of Applied Physics*, 2001, **90**, 4639–4644.

- 104 M. Balanda, AC Susceptibility Studies of Phase Transitions and Magnetic Relaxation: Conventional, Molecular and Low-Dimensional Magnets, *Acta Physica Polonica Series A*, 2013, **124**, 964–976.
- 105 S. Gupta, V. G. Sathe, K. G. Suresh and V. Siruguri, Evidence for cluster spin-glass like phase with longitudinal conical magnetic structure in Ga doped M-type barium hexaferrite, $\text{BaFe}_{10}\text{Ga}_2\text{O}_{19}$, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2021, **540**, 168483.
- 106 S. Gupta, S. K. Upadhyay, V. Siruguri, V. G. Sathe and E. V. Sampathkumaran, Observation of magnetoelastic and magnetoelectric coupling in Sc doped $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ due to spin-glass-like phase, *Journal of Physics. Condensed Matter: an Institute of Physics journal*, 2019, **31**, 295701.
- 107 D. A. Vinnik, V. E. Zhivulin, D. A. Uchaev, S. A. Gudkova, D. E. Zhivulin, A. Y. Starikov, S. V. Trukhanov, V. A. Turchenko, T. I. Zubar, T. P. Gavrilova, R. M. Eremina, E. Fadeev, E. Lähderanta, A. Sombra, D. Zhou, R. B. Jotania, C. Singh and A. V. Trukhanov, Effect of titanium substitution and temperature variation on structure and magnetic state of barium hexaferrites, *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **859**, 158365.
- 108 P. J. Ford, Spin glasses, *Contemporary Physics*, 1982, **23**, 141–168.
- 109 S. Takai, Y. Akishige, H. Kawaji, T. Atake and E. Sawaguchi, *Low-temperature heat capacities and Verwey transition of magnetite*, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1994, **26**, 1259-1266.
- 110 P. Quiroz, B. Halbedel, A. Bustamante and J. C. González, Effect of titanium ion substitution in the barium hexaferrite studied by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction, *Hyperfine Interactions*, 2011, **202**, 97–106.
- 111 D. A. Vinnik, A. Y. Starikov, V. E. Zhivulin, K. A. Astapovich, V. A. Turchenko, T. I. Zubar, S. V. Trukhanov, J. Kohout, T. Kmječ, O. Yakovenko, L. Matzui, A. S. B. Sombra, Di Zhou, R. B. Jotania, C. Singh, Y. Yang and A. V. Trukhanov, Changes in the Structure, Magnetization, and Resistivity of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, *ACS Applied Electronic Materials*, 2021, **3**, 1583–1593.
- 112 D. A. Vinnik, D. A. Zhrebtssov, L. S. Mashkovtseva, S. Nemrava, N. S. Perov, A. S. Semisalova, I. V. Krivtsov, L. I. Isaenko, G. G. Mikhailov and R. Niewa, Ti-Substituted $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ Single Crystal Growth and Characterization, *Crystal Growth & Design*, 2014, **14**, 5834–5839.

Anhang

Anhang I: Ergebnisse der Verfeinerungen von Röntgenpulverbeugungsdaten

Tab. I A: Daten zu aufgemörserten Ba_{1-x}Sr_xFe₁₂O₁₉-Einkristallen

	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	SOF	
Ba/Sr	2 d	2/3	1/3	1/4	Σ Ba+Sr =1	
Fe1	2 a	0	0	0	1	
Fe2	4 e	0	0	z	1/2	
Fe3	4 f	1/3	2/3	z	1	
Fe4	4 f	1/3	2/3	z	1	
Fe5	12 k	x	2 x	z	1	
O1	4 e	0	0	z	1	
O2	4 f	1/3	2/3	z	1	
O3	6 h	x	2x	1/4	1	
O4	12 k	x	2x	z	1	
O5	12 k	x	2x	z	1	
	x (Sr/f.u.)	0	0.25	0.5	0.75	1
Ba/Sr	SOF* (Sr)	0	0.285(11)	0.445(9)	0.758(8)	1
	U _{iso} /Å ²	0.0152(4)	0.0218(8)	0.0136(6)	0.0098(6)	0.0213(10)
Fe1	U _{iso} /Å ²	0.0075(10)	0.0069(15)	0.0080(11)	0.0076(10)	0.0118(13)
Fe2	z/c	0.26002(30)	0.26090(50)	0.25967(40)	0.25760(50)	0.25831(60)
	U _{iso} /Å ²	0.0096(15)	0.0052(20)	0.0078(16)	0.0106(16)	0.0117(20)
Fe3	z/c	0.02757(14)	0.02862(21)	0.02798(14)	0.02779(14)	0.02770(15)
	U _{iso} /Å ²	0.0103(7)	0.0099(11)	0.0094(8)	0.0153(8)	0.0098(9)
Fe4	z/c	0.19071(12)	0.19051(18)	0.19061(12)	0.19087(14)	0.19109(13)
	U _{iso} /Å ²	0.0132(7)	0.0112(11)	0.0097(8)	0.0113(8)	0.0085(9)
Fe5	x/a	0.1695(7)	0.1722(10)	0.1702(7)	0.1703(7)	0.1692(8)
	z/c	-0.10800(6)	-0.10804(9)	-0.10827(6)	-0.10849(6)	-0.10882(7)
	U _{iso} /Å ²	0.0110(4)	0.0119(5)	0.0089(4)	0.0106(3)	0.0101(4)
O1	z/c	0.1473(4)	0.1444(6)	0.1465(5)	0.1471(4)	0.1481(5)
	U _{iso} /Å ²	0.0064(28)	0.001(4)	0.0014(28)	0.0008(26)	0.009(4)
O2	z/c	-0.0551(4)	-0.0570(5)	-0.0561(4)	-0.0554(3)	-0.0556(4)
	U _{iso} /Å ²	0.0141(29)	0.001(4)	0.0077(26)	0.0049(26)	0.0143(28)
O3	x/a	0.1727(40)	0.1828(60)	0.1733(60)	0.1744(50)	0.1712(50)
	U _{iso} /Å ²	0.0198(29)	0.016(4)	0.0414(31)	0.044(3)	0.0313(32)
O4	x/a	0.1568(30)	0.1565(40)	0.1619(40)	0.1577(32)	0.1535(31)
	z/c	0.0512(2)	0.0513(3)	0.0510(2)	0.0511(2)	0.0514(3)
	U _{iso} /Å ²	0.0135(16)	0.0114(23)	0.0182(19)	0.0201(18)	0.0219(21)
O5	x/a	0.5071(29)	0.5071(50)	0.5043(40)	0.5109(40)	0.5116(40)
	z/c	0.1492(3)	0.1484(4)	0.1480(3)	0.1480(3)	0.1500(3)
	U _{iso} /Å ²	0.0253(18)	0.0280(30)	0.0277(21)	0.0246(20)	0.0200(23)
	a/Å	5.8847(1)	5.8846(2)	5.8842(1)	5.8810(1)	5.8769 (2)
	c/ Å	23.1618(4)	23.1469(6)	23.1196(3)	23.0729(3)	23.0179(5)
	wR/%	2.847	2.771	2.760	2.463	1.827
	GOF	1.57	1.56	1.75	1.73	1.43
	χ²	2.48	2.44	3.06	3.01	2.05

*Angegeben ist jeweils die Besetzungszahl von Sr. Es gilt: SOF(Sr) + SOF (Ba) = 1.0

Tab. I B: Daten zur polykristallinen Mischreihe BaFe_{12-x}Sc_xO₁₉

	x (Sc/f.u.)	0.5	0.75	1.0
Ba	U _{iso} /Å ²	0.01243(29)	0.0118(6)	0.01230(28)
Fe1/Sc1	SOF (Sc)*	0.014(16)	0	0.070(8)
	U _{iso} /Å ²	0.0070(7)	0.0135(14)	0.0096(7)
Fe2/Sc2	SOF (Sc)*	0	0	0
	z/c	0.26058(20)	0.26223(26)	0.26260(17)
	U _{iso} /Å ²	0.0069(11)	0.0009(17)	0.0081(11)
Fe3/Sc3	SOF (Sc)*	0.012(13)	0	0
	z/c	0.02742(9)	0.02775(17)	0.02740(9)
	U _{iso} /Å ²	0.0095(5)	0.0202(9)	0.0119(5)
Fe4/Sc4	SOF (Sc)*	0.112(10)	0.150(5)	0.321(8)
	z/c	0.19012(8)	0.19006(14)	0.18976(8)
	U _{iso} /Å ²	0.0111(5)	0.0092(9)	0.0104(5)
Fe5/Sc5	SOF (Sc)*	0	0	0
	x/a	0.1688(5)	0.16785(8)	0.1690(5)
	z/c	-0.10773(4)	-0.10749(7)	-0.10716(4)
	U _{iso} /Å ²	0.00977(26)	0.0078(5)	0.01039(26)
O1	z/c	0.1460(3)	0.1482(6)	0.1475(3)
	U _{iso} /Å ²	0.0106(19)	0.021(4)	0.0143(22)
O2	z/c	-0.0555(3)	-0.0551(5)	-0.0558(3)
	U _{iso} /Å ²	0.0021(18)	0.031(4)	0.0179(20)
O3	x/a	0.1783(30)	0.1712(60)	0.1781(30)
	U _{iso} /Å ²	0.0185(20)	0.037(4)	0.0205(20)
O4	x/a	0.1579(20)	0.1543(30)	0.1555(18)
	z/c	0.0512(2)	0.0516(3)	0.0513(2)
	U _{iso} /Å ²	0.0091(12)	0.0131(20)	0.0115(11)
O5	x/a	0.5006(20)	0.5020(29)	0.5042(18)
	z/c	0.1477(2)	0.1470(3)	0.1468(2)
	U _{iso} /Å ²	0.0043(12)	0.0013(16)	0.0157(12)
	a/Å	5.9036(1)	5.9063(1)	5.9137(1)
	c/Å	23.3085(2)	23.3630(3)	23.4207(2)
	wR/%	2.869	3.734	3.416
	GOF	1.65	2.07	1.89
	χ ²	2.73	4.3	3.57

* Angegeben ist jeweils die Besetzungszahl von Sc. Es gilt: SOF(Fe) + SOF(Sc) = 1.0 (bzw. 0.5 auf Position 2)

	x (Sc/f.u.)	1.25	1.5	1.75
Ba	$U_{iso}/\text{\AA}^2$	0.0119(5)	0.0115(4)	0.0087(3)
Fe1/Sc1	SOF (Sc)*	0	0	0.167(22)
	$U_{iso}/\text{\AA}^2$	0.0103(12)	0.0029(10)	0.0067(10)
Fe2/Sc2	SOF (Sc)*	0	0.073(12)	0
	z/c	0.26455(25)	0.26395(25)	0.26644(21)
	$U_{iso}/\text{\AA}^2$	0.0065(17)	0.0100(17)	0.0097(14)
Fe3/Sc3	SOF (Sc)*	0	0	0
	z/c	0.02774(14)	0.02757(13)	0.02684(12)
	$U_{iso}/\text{\AA}^2$	0.0099(7)	0.019(4)	0.0126(6)
Fe4/Sc4	SOF (Sc)*	0.324(13)	0.423(16)	0.760(13)
	z/c	0.18986(14)	0.18918(13)	0.18859(12)
	$U_{iso}/\text{\AA}^2$	0.0147(9)	0.0140(8)	0.0103(3)
Fe5/Sc5	SOF (Sc)*	0	0.111(10)	0
	x/a	0.1699(8)	0.1675(7)	0.1700(6)
	z/c	-0.10696(6)	-0.10668(6)	-0.10638(5)
	$U_{iso}/\text{\AA}^2$	0.0110(4)	0.0066(4)	0.0103(3)
O1	z/c	0.1467(5)	0.1469(5)	0.1462(4)
	$U_{iso}/\text{\AA}^2$	0.010(3)	0.0114(31)	0.0050(24)
O2	z/c	-0.0566(4)	-0.0545(4)	-0.0550(3)
	$U_{iso}/\text{\AA}^2$	0.028(4)	0.0177(31)	0.0160(25)
O3	x/a	0.1732(40)	0.17008(50)	0.18185(40)
	$U_{iso}/\text{\AA}^2$	0.017(4)	0.037(3)	0.0335(29)
O4	x/a	0.1572(29)	0.1556(27)	0.1572(25)
	z/c	0.0513(2)	0.0512(2)	0.0515(2)
	$U_{iso}/\text{\AA}^2$	0.0092(17)	0.0114(16)	0.0151(14)
O5	x/a	0.5052(29)	0.5117(27)	0.5033(23)
	z/c	0.1459(3)	0.1466(3)	0.1479(3)
	$U_{iso}/\text{\AA}^2$	0.0104(17)	0.0201(19)	0.0180(15)
	a/\AA	5.9188(1)	5.9254(1)	5.9279(1)
	c/\AA	23.4752(4)	23.5480(3)	23.5777(4)
	wR/%	4.878	4.595	3.089
	GOF	2.54	2.53	1.70
	χ^2	6.46	6.42	2.90

* Angegeben ist jeweils die Besetzungszahl von Sc. Es gilt: SOF(Fe) + SOF(Sc) = 1.0 (bzw. 0.5 auf Position 2)

Tab. I C: Daten zur polykristallinen Mischreihe SrFe_{12-x}Sc_xO₁₉

	x (Sc/f.u.)	0.5	0.75	1.0
Sr	U _{iso} /Å ²	0.0128(11)	0.013(1)	0.0165(9)
Fe1/Sc1	SOF (Sc)*	0	0	0.093(15)
	U _{iso} /Å ²	0.030(8)	0.008(2)	0.0092(11)
Fe2/Sc2	SOF (Sc)*	0.039(7)	0.033(1)	0.076(8)
	z/c	0.25741(7)	0.25889(10)	0.26069(30)
	U _{iso} /Å ²	0.0051(25)	0.006(3)	0.0052(18)
Fe3/Sc3	SOF (Sc)*	0	0.020(6)	0.093(11)
	z/c	0.02698(17)	0.02723(24)	0.02739(13)
	U _{iso} /Å ²	0.0071(11)	0.006(2)	0.0044(9)
Fe4/Sc4	SOF (Sc)*	0	0.088(2)	0.258(11)
	z/c	0.19064(16)	0.19074(23)	0.19036(12)
	U _{iso} /Å ²	0.0070(11)	0.011(2)	0.0100(9)
Fe5/Sc5	SOF (Sc)*	0	0	0
	x/a	0.1667(10)	0.1671(2)	0.1673(6)
	z/c	-0.10836(8)	-0.10818(14)	-0.10808(5)
	U _{iso} /Å ²	0.0023(4)	0.006(1)	0.00367(31)
O1	z/c	0.1496(5)	0.1483(11)	0.1485(4)
	U _{iso} /Å ²	0.006(4)	0.041(8)	0.0021(28)
O2	z/c	-0.0543(5)	-0.0540(10)	-0.0536(4)
	U _{iso} /Å ²	0.001(4)	0.055(10)	0.011(3)
O3	x/a	0.1722(40)	0.1771(50)	0.1760(40)
	U _{iso} /Å ²	0.038(5)	0.016(1)	0.0376(28)
O4	x/a	0.1571(30)	0.1578(60)	0.1556(28)
	z/c	0.0520(3)	0.0517(5)	0.0519(2)
	U _{iso} /Å ²	0.0159(25)	0.004(3)	0.0172(17)
O5	x/a	0.0159(25)	0.5034(60)	0.5055(40)
	z/c	0.1495(3)	0.1492(4)	0.1492(2)
	U _{iso} /Å ²	0.0037(27)	0.013(3)	0.0059(15)
	a/Å	5.8911(1)	5.8966(1)	5.9022 (1)
	c/ Å	23.1293(3)	23.1706(4)	23.2325(3)
	wR/%	1.681	1.858	1.470
	GOF	1.33	1.39	1.20
	χ ²	1.76	1.93	1.45

* Angegeben ist jeweils die Besetzungszahl von Sc. Es gilt: SOF(Fe) + SOF(Sc) = 1.0 (bzw. 0.5 auf Position 2)

	x (Sc/f.u.)	1.25	1.5	1.75	2.0
Sr	$U_{\text{iso}}/\text{Å}^2$	0.0129(13)	0.0117(12)	0.0065(14)	0.0135(7)
Fe1/Sc1	SOF (Sc)*	0	0	0	0.206(23)
	$U_{\text{iso}}/\text{Å}^2$	0.0371(7)	0.005(25)	0.0442(27)	0.0013(9)
Fe2/Sc2	SOF (Sc)*	0.048(7)	0.029(12)	0.03(16)	0.032(12)
	z/c	0.26052(50)	0.26083(40)	0.2612(60)	0.26216(25)
	$U_{\text{iso}}/\text{Å}^2$	0.0056(26)	0.0025(23)	0.0072(30)	0.0028(15)
Fe3/Sc3	SOF (Sc)*	0.144(16)	0.004(15)	0.018(15)	0
	z/c	0.02712(20)	0.02749(16)	0.02715(23)	0.02743(12)
	$U_{\text{iso}}/\text{Å}^2$	0.0038(13)	0.0012(11)	0.0066(14)	0.0075(8)
Fe4/Sc4	SOF (Sc)*	0.309(15)	0.391(15)	0.390(15)	0.619(21)
	z/c	0.19002(20)	0.18955(17)	0.18937(27)	0.18988(12)
	$U_{\text{iso}}/\text{Å}^2$	0.0105(13)	0.0080(12)	0.0050(20)	0.0097(8)
Fe5/Sc5	SOF (Sc)*	0	0	0.004(13)	0.138(9)
	x/a	0.1677(12)	0.1720(11)	0.1736(17)	0.1692(15)
	z/c	-0.10781(9)	-0.10770(8)	-0.10750(13)	-0.10743(5)
	$U_{\text{iso}}/\text{Å}^2$	0.0094(7)	0.0126(6)	0.0259(11)	0.0056(4)
O1	z/c	0.1487(7)	0.1495(6)	0.1481(8)	0.1459(4)
	$U_{\text{iso}}/\text{Å}^2$	0.013(6)	0.013(5)	0.015(7)	0.0014(26)
O2	z/c	-0.0538(6)	-0.0539(6)	-0.0532(10)	-0.0548(4)
	$U_{\text{iso}}/\text{Å}^2$	0.015(6)	0.007(5)	0.063(10)	0.0150(31)
O3	x/a	0.1704(80)	0.1672(60)	0.1706(70)	0.1732(40)
	$U_{\text{iso}}/\text{Å}^2$	0.021(5)	0.009(4)	0.003(5)	0.0349(27)
O4	x/a	0.1576(50)	0.1536(40)	0.1595(50)	0.1554(26)
	z/c	0.0516(3)	0.0522(3)	0.0519(5)	0.0507(2)
	$U_{\text{iso}}/\text{Å}^2$	0.0086(25)	0.0099(24)	0.009(3)	0.0113(15)
O5	x/a	0.5021(70)	0.5003(30)	0.5044(70)	0.5050(40)
	z/c	0.1489(4)	0.1488(3)	0.1492(4)	0.1477(2)
	$U_{\text{iso}}/\text{Å}^2$	0.024(4)	0.0100(29)	0.009(4)	0.0159(16)
	a/Å	5.9088(1)	5.9144(1)	5.9193(1)	5.9272(1)
	c/Å	23.2798(3)	23.3223(3)	23.3493(4)	23.4006(3)
	wR/%	1.782	1.772	2.310	2.150
	GOF	1.36	1.37	1.69	1.58
	χ^2	1.84	1.88	2.86	2.51

* Angegeben ist jeweils die Besetzungszahl von Sc. Es gilt: SOF(Fe) + SOF(Sc) = 1.0 (bzw. 0.5 auf Position 2)

Tab. I D: Daten zu aufgemörserten (Ba/Sr)Fe_{12-x}Sc_xO₁₉-Einkristallen

		BaFe_{12-x}Sc_xO₁₉		SrFe_{12-x}Sc_xO₁₉
	x (Sc/f.u.)	1.3	1.8	0.85
Ba/Sr	U _{iso} /Å ²	0.0113(6)	0.0114(3)	0.0108(12)
Fe1/Sc1	SOF (Sc)*	0	0	0
	U _{iso} /Å ²	0.0085(17)	0.0105(10)	0.0026(15)
Fe2/Sc2	SOF (Sc)*	0.043(17)	0.089(22)	0
	z/c	0.26521(30)	0.26698(80)	0.26082(60)
	U _{iso} /Å ²	0.0021(22)	0.0022(14)	0.0044(25)
Fe3/Sc3	SOF (Sc)*	0	0	0
	z/c	0.02730(19)	0.02792(12)	0.02775(20)
	U _{iso} /Å ²	0.0089(10)	0.0101(6)	0.0049(13)
Fe4/Sc4	SOF (Sc)*	0.470(17)	0.569(11)	0.125(7)
	z/c	0.19000(20)	0.18931(12)	0.19066(19)
	U _{iso} /Å ²	0.0102(11)	0.0109(7)	0.0136(13)
Fe5/Sc5	SOF (Sc)*	0	0.004(3)	0
	x/a	0.1672(10)	0.1679(6)	0.1706(9)
	z/c	-0.10661(8)	-0.10649(5)	-0.10799(9)
	U _{iso} /Å ²	0.0079(5)	0.0098(3)	0.0064(5)
O1	z/c	0.1434(7)	0.1443(4)	0.1463(7)
	U _{iso} /Å ²	0.004(4)	0.0017(21)	0.001(4)
O2	z/c	-0.0578(5)	-0.0571(3)	-0.0539(6)
	U _{iso} /Å ²	0.005(4)	0.0139(23)	0.005(5)
O3	x/a	0.1701(60)	0.1722(40)	0.1714(70)
	U _{iso} /Å ²	0.022(4)	0.0287(24)	0.021(4)
O4	x/a	0.1619(40)	0.15981(23)	0.1569(50)
	z/c	0.0501(3)	0.0504(2)	0.0514(3)
	U _{iso} /Å ²	0.0122(22)	0.0124(13)	0.0054(23)
O5	x/a	0.5067(40)	0.5089(22)	0.5138(70)
	z/c	0.1443(4)	0.1447(2)	0.1495(4)
	U _{iso} /Å ²	0.0183(26)	0.0137(15)	0.0096(24)
	a/Å	5.9205(2)	5.9320(1)	5.8999(1)
	c/Å	23.4800(1)	23.5880(4)	23.2001(4)
	wR/%	2.787	3.416	1.979
	GOF	1.42	1.89	1.41
	χ²	2.02	3.57	1.99

* Angegeben ist jeweils die Besetzungszahl von Sc. Es gilt: SOF(Fe) + SOF(Sc) = 1.0 (bzw. 0.5 auf Position 2)

Tab. I E: Daten zu aufgemörserten (Ba/Sr)Fe_{12-x}Ti_xO₁₉-Einkristallen

		BaFe _{12-x} Ti _x O ₁₉		SrFe _{12-x} Ti _x O ₁₉	
		BaTi1M	BaTi2M	SrTi1M	SrTi2M
	<i>x</i> (Ti/f.u.)	≈ 0.25	≈ 0.9	≈ 0.25	≈ 0.9
Ba/Sr	SOF*	1	1	0.959(6)	0.897(5)
	U _{iso} /Å ²	0.0106(4)	0.0114(4)	0.0155(14)	0.0156(13)
Fe1/Ti1	SOF (Ti)**	0.130(23)	0.040(31)	0	0
	U _{iso} /Å ²	0.0031(10)	0.0008(10)	0.014(15)	0.0014(13)
Fe2/Ti2	SOF (Ti)**	0.041(12)	0.038(16)	0.109(12)	0.128(16)
	<i>z/c</i>	0.25994(30)	0.25990(30)	0.25561(100)	0.25870(70)
	U _{iso} /Å ²	0.0014(13)	0.0041(15)	0.0040(27)	0.0057(23)
Fe3/Ti3	SOF (Ti)**	0.076(16)	0.156(21)	0.121(27)	0.261(23)
	<i>z/c</i>	0.02771(13)	0.02748(14)	0.02759(21)	0.02721(17)
	U _{iso} /Å ²	0.0076(6)	0.0071(7)	0.0110(13)	0.0042(11)
Fe4/Ti4	SOF (Ti)**	0	0.117(19)	0	0
	<i>z/c</i>	0.19067(11)	0.19029(12)	0.19030(17)	0.19118(14)
	U _{iso} /Å ²	0.0103(7)	0.0082(7)	0.0104(13)	0.0052(10)
Fe5/T5	SOF (Ti)**	0	0	0.111(15)	0.081(13)
	<i>x/a</i>	0.1695(7)	0.1680(8)	0.1669(11)	0.1674(9)
	<i>z/c</i>	-0.10803(5)	-0.10782(6)	-0.10888(8)	-0.10834(7)
	U _{iso} /Å ²	0.0068(4)	0.0074(4)	0.0013(5)	0.0006(4)
O1	<i>z/c</i>	0.1465(4)	0.1461(4)	0.1490(6)	0.1476(5)
	U _{iso} /Å ²	0.0058(27)	0.0060(26)	0.001(5)	0.005(4)
O2	<i>z/c</i>	-0.0576(4)	-0.0584(3)	-0.0580(6)	-0.0560(4)
	U _{iso} /Å ²	0.0076(27)	0.0046(28)	0.008(5)	0.010(4)
O3	<i>x/a</i>	0.1564(28)	0.1710(50)	0.1620(70)	0.1690(50)
	U _{iso} /Å ²	0.0077(15)	0.0300(29)	0.034(4)	0.0205(32)
O4	<i>x/a</i>	0.1564(28)	0.1590(30)	0.1600(50)	0.1550(30)
	<i>z/c</i>	0.0513(2)	0.0517(2)	0.0523(3)	0.0517(3)
	U _{iso} /Å ²	0.0077(15)	0.0123(17)	0.0146(27)	0.0092(21)
O5	<i>x/a</i>	0.5050(26)	0.4986(30)	0.5110(50)	0.5110(40)
	<i>z/c</i>	0.1484(3)	0.1474(3)	0.1495(4)	0.15081(30)
	U _{iso} /Å ²	0.0137(16)	0.0171(18)	0.0122(30)	0.0105(25)
	a/Å	5.8959(1)	5.8939(1)	5.8882(2)	5.8833(2)
	c/ Å	23.1984(3)	23.2319(3)	23.0361(5)	23.0522(5)
	wR/%	2.971	2.968	1.940	1.783
	GOF	1.62	1.56	1.29	1.33
	χ²	2.64	2.44	1.68	1.77

* Einzig für SrTi1M und SrTi2M konvergierten die Besetzungszahlen der 2 *d*-Position nicht auf 1.

** Angegeben ist jeweils die Besetzungszahl von Ti, es gilt: SOF(Fe) + SOF(Ti) = 1.0 (bzw. 0.5 auf Position 2)

Tab. I F: Daten zu den reduzierten Proben aufgemörselter (Ba/Sr)Fe_{12-x}Ti_xO₁₉-Einkristalle

Kristall	Produkte	ICSD*	Raum- gruppe	a/Å**	b/Å**	c/Å**	m (%)
BaTi1M	Ba ₂ TiO ₄	29389	<i>P2₁nb</i>	6.0873(3)	22.9367(5)	10.5633(3)	15.5
	Fe	52258	<i>Im-3m</i>	2.8639(2)			84.5
BaTi2M	BaTiO ₃	67518	<i>Pm-3m</i>	4.0027(2)			22.3
	Fe	52258	<i>Im-3m</i>	2.8630(2)			77.7
SrTi1M	Sr ₂ TiO ₄	20293	<i>I4/mmm</i>	3.8743(2)		12.5684(4)	21
	Fe	52258	<i>Im-3m</i>	2.8629(3)			79
SrTi2M	SrTiO ₃	23076	<i>Pm-3m</i>	3.9012(2)			25.9
	Fe	52258	<i>Im-3m</i>	2.8639(3)			74.1

* Als Grundlage für die Verfeinerungen wurden cif-Dateien, die in ICSD-Datenbank unter den aufgeführten Nummern hinterlegt sind, verwendet.

** Die angegebenen Zellparameter sind das Ergebnis eigener Verfeinerungen. Atompositionen, Besetzungszahlen und Auslenkungsparameter wurden im Rahmen der Anpassungen nicht verfeinert.

Anhang II: Ergebnisse der Verfeinerungen von Röntgeneinkristallbeugungsdaten

Tab. II A: Daten zu Ba_{1-x}Sr_xFe₁₂O₁₉-Einkristallen

	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	SOF	
Ba/Sr	2 d	2/3	1/3	1/4	Σ Ba+Sr =1	
Fe1	2 a	0	0	0	1	
Fe2	4 e	0	0	z	1/2	
Fe3	4 f	1/3	2/3	z	1	
Fe4	4 f	1/3	2/3	z	1	
Fe5	12 k	x	2 x	z	1	
O1	4 e	0	0	z	1	
O2	4 f	1/3	2/3	z	1	
O3	6 h	x	2x	1/4	1	
O4	12 k	x	2x	z	1	
O5	12 k	x	2x	z	1	
	x (Sr/f.u.)	0	0.25	0.5	0.75	1
Ba/Sr	SOF* (Sr)	0	0.17(3)	0.40(3)	0.65(3)	1
	U _{iso} /Å ²	0.0045(2)	0.00361(19)	0.00642(18)	0.0068(2)	0.0086(3)
Fe1	U _{iso} /Å ²	0.0027(3)	0.0016(3)	0.0038(2)	0.0025(2)	0.0018(3)
Fe2	z/c	0.25727(9)	0.25726(8)	0.25709(8)	0.2565(3)	0.2558(5)
	U _{iso} /Å ²	0.0033(4)	0.0009(3)	0.0024(3)	0.0017(12)	0.0018(14)
Fe3	z/c	0.02719(5)	0.02721(4)	0.02724(4)	0.02730(4)	0.02724(5)
	U _{iso} /Å ²	0.0028(3)	0.0014(2)	0.0034(2)	0.0023(2)	0.0010(2)
Fe4	z/c	0.19030(5)	0.19045(5)	0.19050(4)	0.19066(4)	0.19091(5)
	U _{iso} /Å ²	0.0030(3)	0.0014(2)	0.0034(2)	0.0026(2)	0.0018(2)
Fe5	x/a	0.16878(7)	0.16873(5)	0.16878(5)	0.16878(5)	0.16871(5)
	z/c	0.89180(3)	0.89163(3)	0.89144(2)	0.89112(2)	0.89075(3)
	U _{iso} /Å ²	0.0030(2)	0.00164(19)	0.00353(17)	0.0027(2)	0.0020(2)
O1	z/c	0.1506(3)	0.1505(2)	0.1506(2)	0.1508(2)	0.1514(2)
	U _{iso} /Å ²	0.0045(9)	0.0026(7)	0.0044(7)	0.0022(7)	0.0015(7)
O2	z/c	-0.0544(3)	-0.0542(2)	-0.0546(2)	-0.0549(2)	-0.0548(2)
	U _{iso} /Å ²	0.0043(10)	0.0022(8)	0.0042(8)	0.0036(7)	0.0028(8)
O3	x/a	0.1829(6)	0.1827(4)	0.1822(4)	0.1824(4)	0.1825(4)
	U _{iso} /Å ²	0.0074(9)	0.0048(7)	0.0074(7)	0.0060(7)	0.0066(8)
O4	x/a	0.1561(3)	0.1563(3)	0.1563(3)	0.1564(2)	0.1561(3)
	z/c	0.05197(16)	0.05217(14)	0.05221(13)	0.05227(13)	0.05247(16)
	U _{iso} /Å ²	0.0041(6)	0.0024(5)	0.0046(5)	0.0031(4)	0.0024(5)
O5	x/a	0.5021(3)	0.5027(3)	0.5031(3)	0.5038(2)	0.5046(3)
	z/c	0.14962(16)	0.15003(13)	0.15017(12)	0.15064(12)	0.15109(15)
	U _{iso} /Å ²	0.0037(6)	0.0027(5)	0.0051(5)	0.0039(4)	0.0037(5)
	a/Å	5.8998(8)	5.8956(8)	5.8915(8)	5.8955(8)	5.8896(8)
	c/Å	23.259(5)	23.224(5)	23.155(5)	23.100(5)	23.100(5)
		-9 < h < +8	-8 < h < +6	-9 < h < +9	-7 < h < +9	-9 < h < +9
	hkl-Range	-9 < k < +3	-8 < k < +9	-6 < k < +9	-9 < k < +9	-9 < k < +8
		-27 < l < +36	-36 < l < +18	-24 < l < +36	-27 < l < +36	-36 < l < +14
	R ₁	0.0628	0.0495	0.0449	0.0442	0.0544
	wR ₂	0.1426	0.1169	0.1069	0.1193	0.1297
	GOF	1.336	1.348	1.340	1.449	1.229

*Angegeben ist jeweils die Besetzungszahl von Sr. Es gilt: SOF(Sr) + SOF (Ba) = 1.0

Tab. II B: Daten zu (Ba/Sr)Fe_{12-x}Sc_xO₁₉-Einkristallen

	x (Sc/f.u.)	BaFe _{12-x} Sc _x O ₁₉		SrFe _{12-x} Sc _x O ₁₉
		1.3	1.8	0.85
Ba/Sr	SOF	1	1	1
	U _{iso} /Å ²	0.00580(17)	0.00654(18)	0.0110(2)
Fe1/Sc1	SOF (Sc)*	0	0.02(5)	0
	U _{iso} /Å ²	0.0032(3)	0.0045(3)	0.0032(3)
Fe2/Sc2	SOF (Sc)*	0.04(3)	0	0.06(2)
	z/c	0.26057(14)	0.26335(10)	0.25884(10)
	U _{iso} /Å ²	0.0050(7)	0.0073(4)	0.0036(7)
Fe3/Sc3	SOF (Sc)*	0	0	0
	z/c	0.02726(7)	0.02702(4)	0.02714(4)
	U _{iso} /Å ²	0.0037(2)	0.0045(2)	0.0030(2)
Fe4/Sc4	SOF (Sc)*	0.29(3)	0.51(5)	0.30(4)
	z/c	0.18972(7)	0.18926(5)	0.19026(4)
	U _{iso} /Å ²	0.0038(3)	0.0047(2)	0.0032(2)
Fe5/Sc5	SOF (Sc)*	0	0.05(4)	0
	x/a	0.16895(9)	0.16908(6)	0.16892(4)
	z/c	0.89254(4)	0.89310(3)	0.89162(2)
	U _{iso} /Å ²	0.00415(17)	0.00502(19)	0.0038(2)
O1	z/c	0.1481(3)	0.1477(2)	0.1497(2)
	U _{iso} /Å ²	0.0043(12)	0.0065(8)	0.0046(7)
O2	z/c	-0.0542(3)	-0.0539(2)	-0.0540(2)
	U _{iso} /Å ²	0.0055(12)	0.0051(8)	0.0055(8)
O3	x/a	0.1811(6)	0.1802(5)	0.1812(4)
	U _{iso} /Å ²	0.0069(11)	0.0088(8)	0.0084(7)
O4	x/a	0.1568(4)	0.1568(3)	0.1565(2)
	z/c	0.0515(2)	0.05143(14)	0.05217(13)
	U _{iso} /Å ²	0.0043(7)	0.0061(5)	0.0038(4)
O5	x/a	0.5037(4)	0.5047(3)	0.5054(2)
	z/c	0.1484(2)	0.14797(15)	0.15002(12)
	U _{iso} /Å ²	0.0051(7)	0.0077(5)	0.0054(4)
	a/Å	5.9232(8)	5.9385(8)	5.9150(8)
	c/Å	23.448(5)	23.545(5)	23.302(5)
		-9 < h < +8	-9 < h < +9	-9 < h < +4
	hkl-Range	-5 < k < +9	-9 < k < +7	-9 < k < +9
		-37 < l < +19	-25 < l < +37	-33 < l < +35
	R ₁	0.0531	0.0473	0.0501
	wR ₂	0.0797	0.1211	0.1244
	GOF	1.319	1.271	1.141

* Angegeben ist jeweils die Besetzungszahl von Sc. Es gilt: SOF(Fe) + SOF(Sc) = 1.0 (bzw. 0.5 auf Position 2)

Tab. II C: Daten zu (Ba/Sr)Fe_{12-x}Ti_xO₁₉-Einkristallen

	x (Sc/f.u.)	BaFe _{12-x} Ti _x O ₁₉		SrFe _{12-x} Ti _x O ₁₉	
		BaTi1	BaTi2M	SrTi1M	SrTi2M
Ba/Sr	SOF*	1	1	0.96(5)	0.90 (5)
	U _{iso} /Å ²	0.00567(16)	0.00517(11)	0.0109(3)	0.01118(15)
Fe1/Ti1	SOF (Ti)**	0	0	0	0
	U _{iso} /Å ²	0.0037(2)	0.00284(16)	0.0030(3)	0.00231(15)
Fe2/Ti2	SOF (Ti)**	0.02(3)	0	0.04(3)	0.04(2)
	z/c	0.25757(6)	0.25904(5)	0.2569(3)	0.2554(4)
	U _{iso} /Å ²	0.0037(3)	0.0049(4)	0.0016(10)	0.0033(10)
Fe3/Ti3	SOF (Ti)**	0.20(3)	0.04(3)	0	0.14(3)
	z/c	0.02697(4)	0.02678(2)	0.02680(5)	0.02687(3)
	U _{iso} /Å ²	0.0040(2)	0.00308(14)	0.0032(3)	0.00336(13)
Fe4/Ti4	SOF (Ti)**	0.11(3)	0.18(3)	0.18(3)	0.21(2)
	z/c	0.18998(4)	0.18959(3)	0.19006(5)	0.19013(3)
	U _{iso} /Å ²	0.0039(2)	0.00348(14)	0.0038(3)	0.00267(13)
Fe5/Ti5	SOF (Ti)**	0	0	0	0
	x/a	0.16838(5)	0.16844(3)	0.16834(4)	0.16825(3)
	z/c	0.89183(2)	0.892190(16)	0.89116(3)	0.890891(15)
	U _{iso} /Å ²	0.00411(17)	0.00372(12)	0.0038(2)	0.00273(10)
O1	z/c	0.15129(18)	0.15134(14)	0.1528(3)	0.15323(14)
	U _{iso} /Å ²	0.0060(7)	0.0056(5)	0.0044(7)	0.0038(5)
O2	z/c	-0.0555(2)	-0.05505(14)	-0.0559(2)	-0.05662(14)
	U _{iso} /Å ²	0.0067(8)	0.0048(5)	0.0041(7)	0.0041(5)
O3	x/a	0.1833(4)	0.1829(3)	0.1831(4)	0.1826(3)
	U _{iso} /Å ²	0.0079(7)	0.0049(4)	0.0069(6)	0.0062(4)
O4	x/a	0.1554(3)	0.15592(17)	0.1560(2)	0.15502(18)
	z/c	0.05267(12)	0.05233(8)	0.05316(15)	0.05323(8)
	U _{iso} /Å ²	0.0064(5)	0.0043(3)	0.0039(4)	0.0051(3)
O5	x/a	0.5019(3)	0.50129(17)	0.5033(2)	0.50289(19)
	z/c	0.14985(10)	0.15008(8)	0.15193(15)	0.15163(7)
	U _{iso} /Å ²	0.0046(4)	0.0045(3)	0.0052(5)	0.0040(3)
	a/Å	5.9129(8)	5.9061(8)	5.8879(8)	5.9008(8)
	c/Å	23.288(5)	23.318(5)	23.098(5)	23.116(5)
		-3 < h < +9	-8 < h < +9	-9 < h < +8	-8 < h < +8
	hkl-Range	-7 < k < +8	-7 < k < +9	-9 < k < +9	-5 < k < +9
		-37 < l < +37	-37 < l < +37	-34 < l < +4	-36 < l < +36
	R ₁	0.0367	0.0295	0.0435	0.0268
	wR ₂	0.0953	0.0685	0.1163	0.0649
	GOF	1.343	1.228	1.306	1.207

* Einzig für SrTi1M und SrTi2M konvergierten die Besetzungszahlen der 2 d – Position nicht auf 1.

** Angegeben ist jeweils die Besetzungszahl von Ti. Es gilt: SOF(Fe) + SOF(Ti) = 1.0 (bzw. 0.5 auf Position 2)

Anhang III: Zusätzliche Magnetisierungsmessungen

In diesem Kapitel sind weitere Magnetisierungsmessungen gezeigt, die aus Gründen der Übersichtlichkeit oder zur Vermeidung von Redundanz nicht im laufenden Text auftauchen.

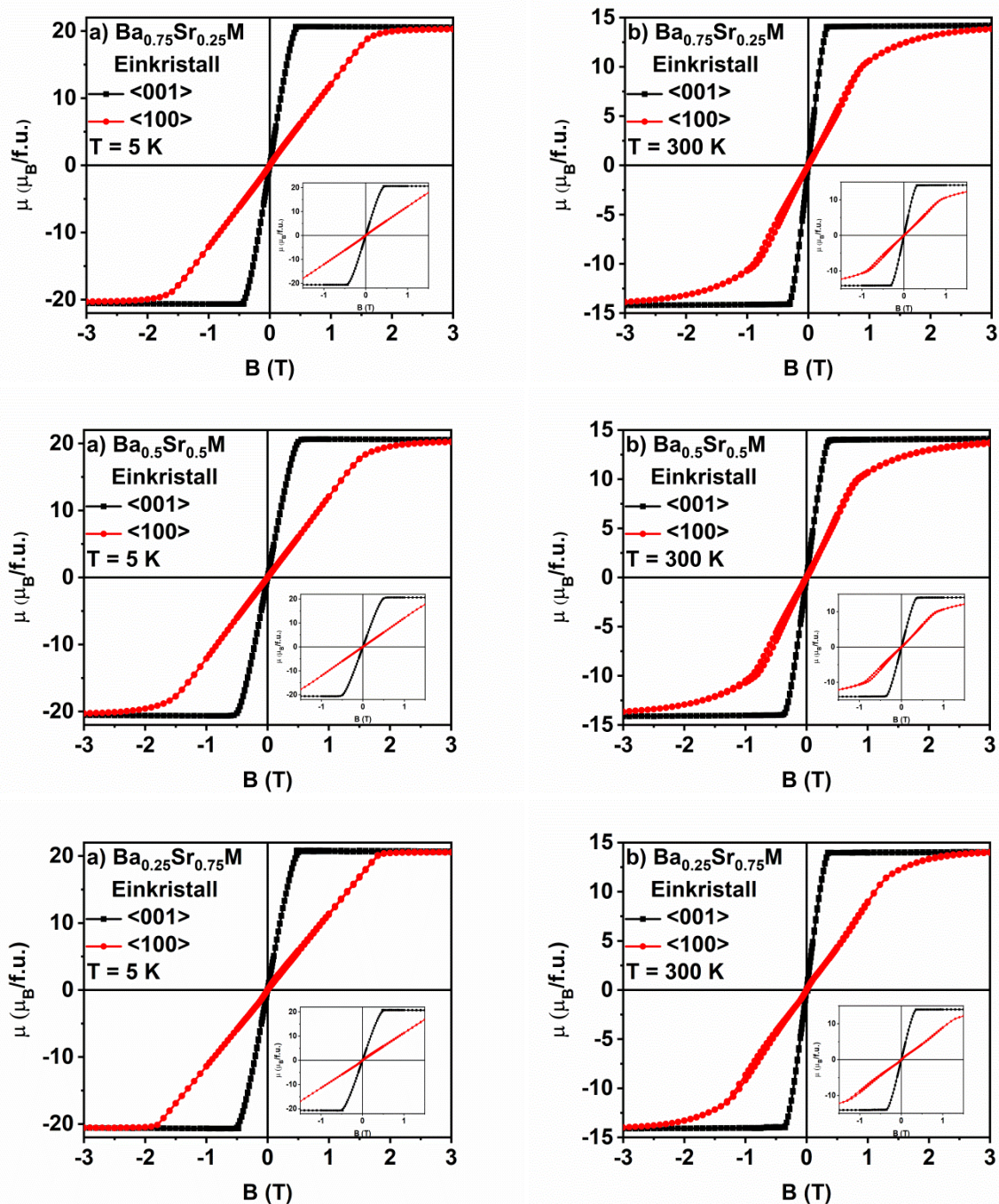


Abb. III A: In Abschnitt 4.1 sind die Magnetisierungsmessungen der beiden Endglieder $BaFe_{12}O_{19}$ und $SrFe_{12}O_{19}$ gezeigt. Hier gezeigt sind die feldabhängigen Messungen der gemischten Hexaferriite entsprechend $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ mit $x = 0.25, 0.5$ und 0.75 bei 5 K (linke Seite) und 300 K (rechte Seite).

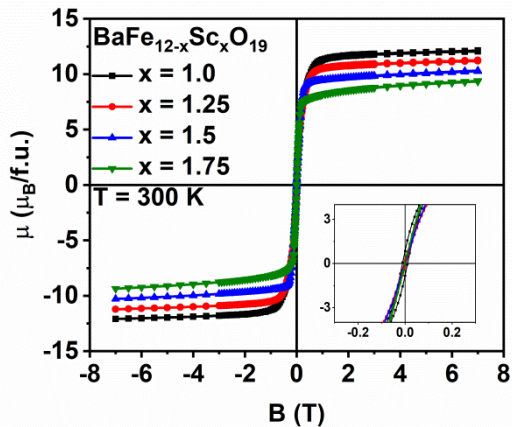


Abb. III B: Ergänzend zu Abb. 23 in Kapitel 4.2.1 sind hier die Hysteresen scandiumsubstituierter Bariumhexaferrite bei 300 K gezeigt. Anders als bei den Messungen bei $T = 5$ K tritt hier keine Hystereseaufspaltung mit steigendem x auf.

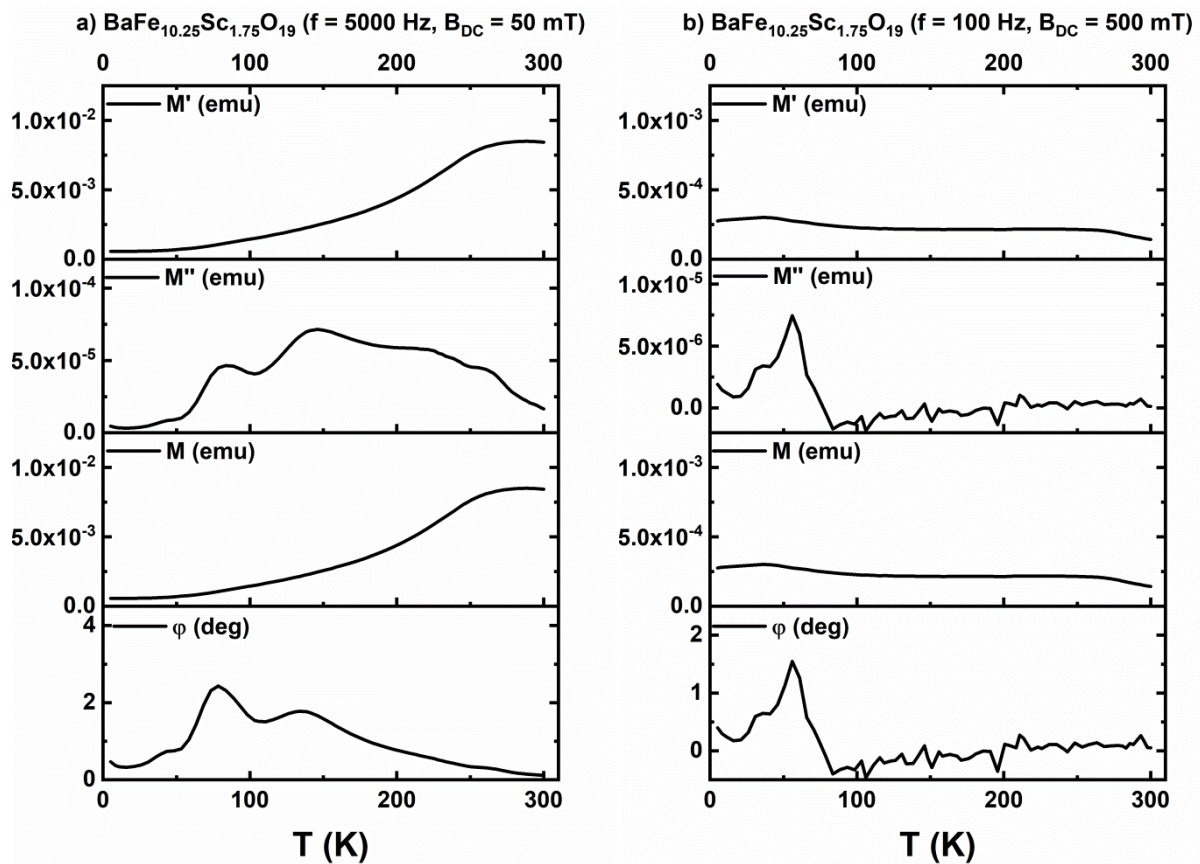


Abb. III C: Ergänzend zu Abb. 25 & 26 aus Kapitel 4.2.1 sind hier die AC-Messungen an polykristallinem $\text{BaFe}_{10.25}\text{Sc}_{1.75}\text{O}_{19}$ gezeigt bei 5000 Hz mit einem nicht zur Sättigung führenden DC-Feld (a) und bei 100 Hz mit einem Gleichfeld von 500 mT (b).

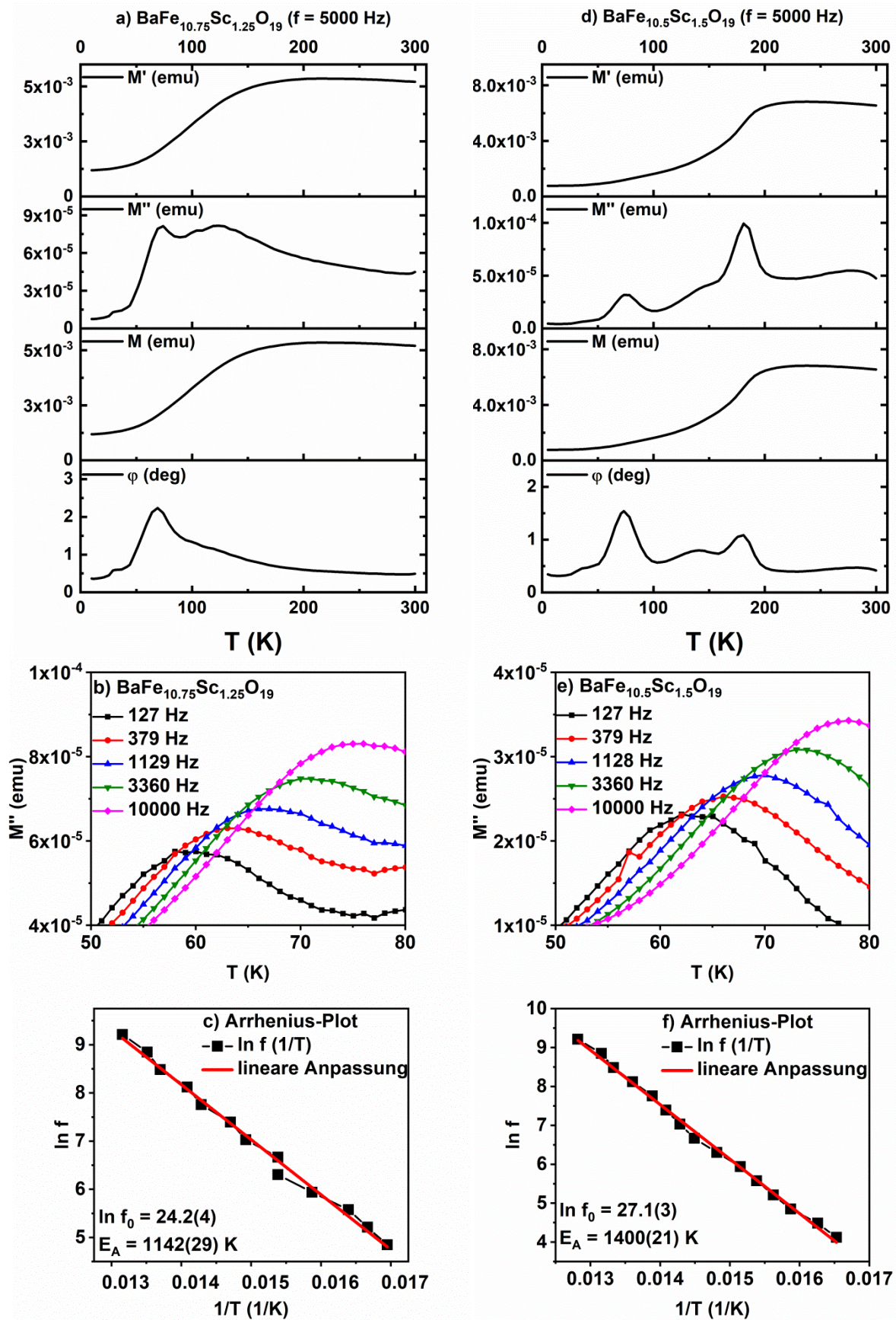


Abb. III D: Ergänzend zu Abb. 27 sind hier die AC-Messungen bei 5000 Hz inklusive Frequenz und Temperaturabhängigkeit des Imaginärteils zwischen 50 K und 80 K sowie Arrhenius-Plot von BaFe_{10.75}Sc_{1.25}O₁₉ (a) - (c) und BaFe_{10.5}Sc_{1.5}O₁₉ (d) - (f) gezeigt.

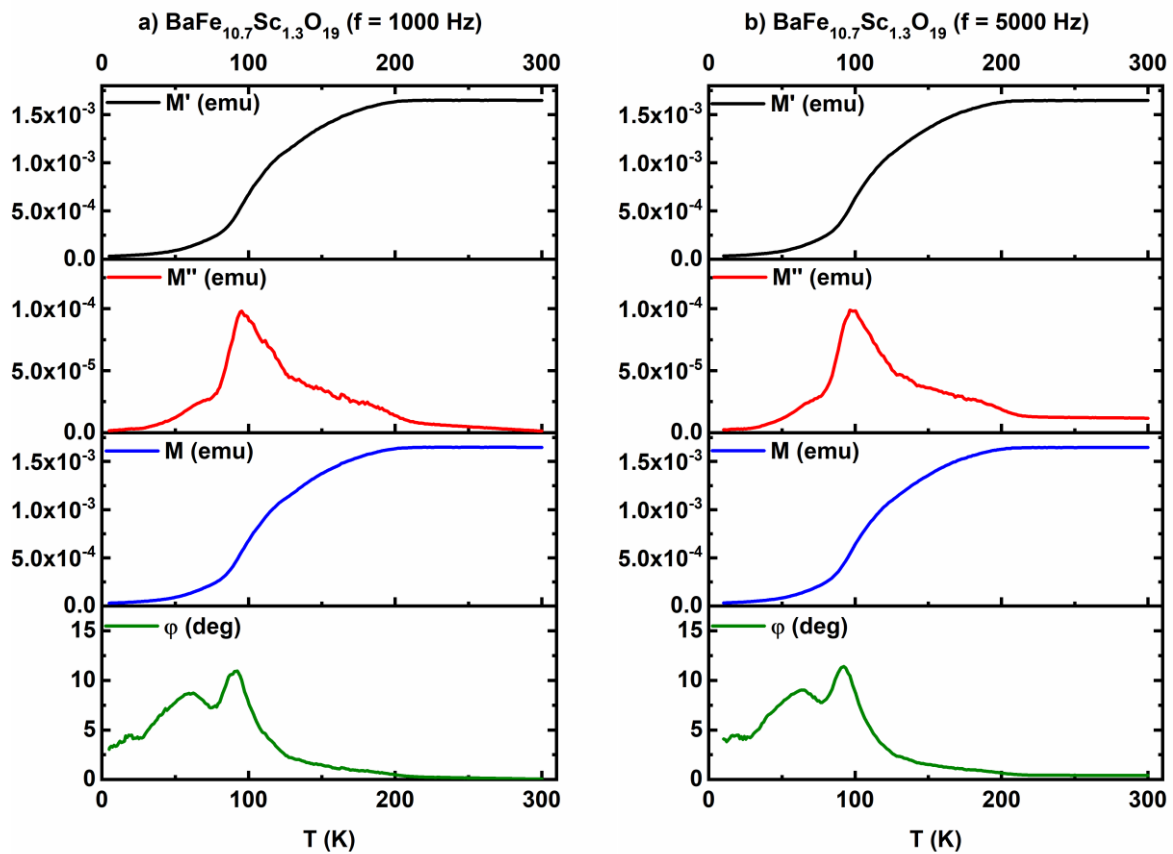


Abb. III E: AC-Messungen am $\text{BaFe}_{10.7}\text{Sc}_{1.3}\text{O}_{19}$ -Einkristall entlang der c -Achse bei einer Frequenz von 1000 Hz (a) und 5000 Hz (b) zeigen gemeinsam mit Abb. 36 (a) eine vernachlässigbare Frequenzabhängigkeit der AC-Signale für diese Verbindung, anders als für $\text{BaFe}_{10.2}\text{Sc}_{1.8}\text{O}_{19}$.

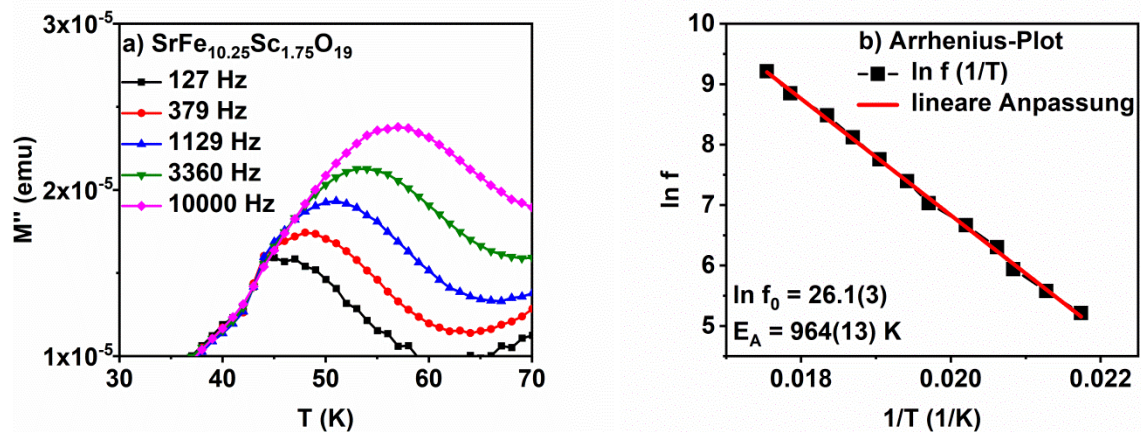


Abb. III F: Verschiebung des Imaginärteil-Maximums als Funktion der Anregungsfrequenz (a) sowie dazugehöriger Arrhenius-Plot für $\text{SrFe}_{10.25}\text{Sc}_{1.75}\text{O}_{19}$. Aktivierungsenergie und f_0 weisen jeweils kleinere Werte auf als für $\text{SrFe}_{10}\text{Sc}_2\text{O}_{19}$, vgl. Abb. 44.

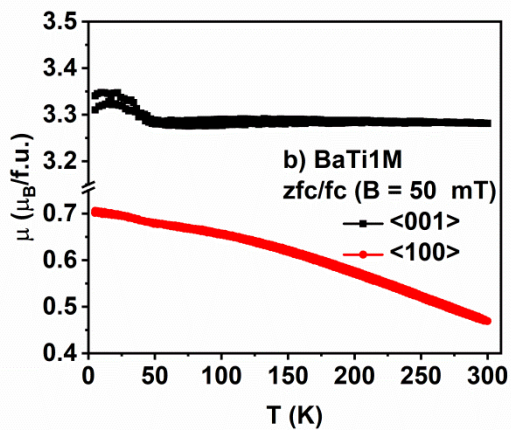
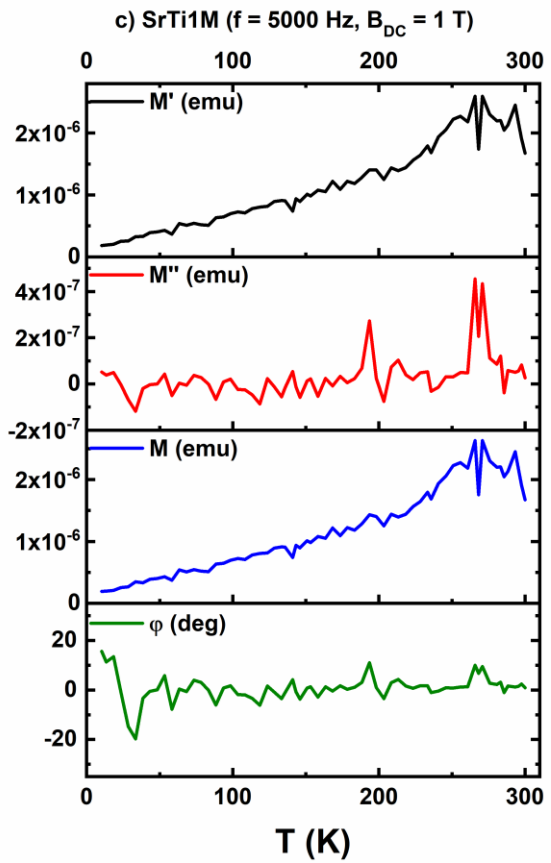
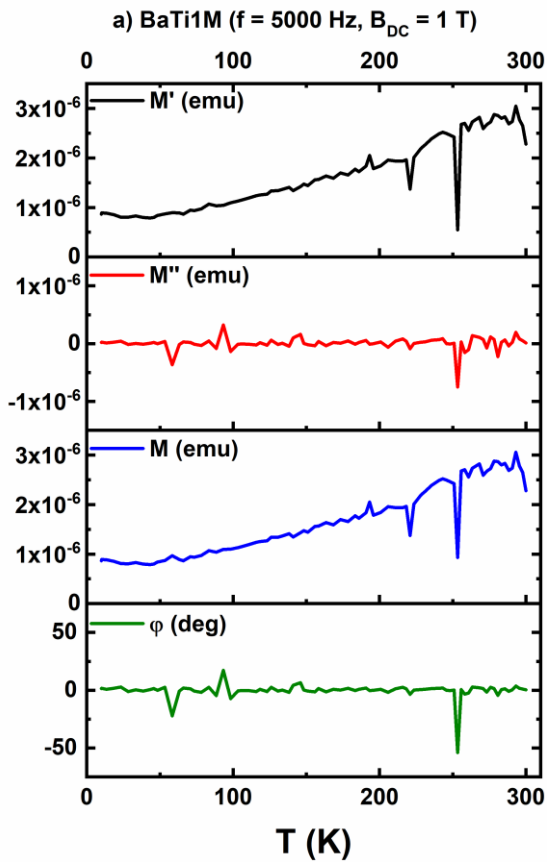


Abb. III G: Die Überlagerung eines Feldes von 1 T führt bei den AC-Messungen an BaTi1M (a) und SrTi1M (c) zur vollständigen Ausrichtung der magnetischen Momente entlang der c-Achse, vgl. auch Abb. 54 und Abb. 63. Es verbleibt kein Signal, das auf ein Spin-Glas-ähnliches Verhalten hinweist. Auch die zfc/fc-Messungen deuten kein derartiges Verhalten bei tiefen Temperaturen an (b), vgl. auch Abb. 62 (b).

Danksagung

Auch wenn das Schreiben einer solchen Arbeit eine einsame und sehr individuelle Tätigkeit ist, so sind doch viele Menschen an ihrem Entstehen insgesamt beteiligt. Ihnen/ Euch allen soll an dieser Stelle gedankt werden.

Zu Beginn möchte ich meinem akademischen Ziehvater Prof. Dr. Stefan Ebbinghaus danken. Ich habe es als große Ehre empfunden, überhaupt die Möglichkeit zu erhalten, mich in Ihrer Arbeitsgruppe als Doktorand zu versuchen. Neben allen Geräten, Methoden und Kenntnissen, die Sie ihren Mitarbeitern zur Verfügung stellen, möchte ich mich vor allem für die umfangreichen Freiheiten im Rahmen meiner Arbeiten bei Ihnen bedanken.

Auch allen anderen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Festkörperchemie bin ich für insgesamt fünf sehr schöne und bereichernde Jahre zu großem Dank verpflichtet.

Dr. Jonas Jacobs und Dr. Florian Oehler möchte ich dabei gesondert hervorheben. Ihr beide habt mir in der Übergangszeit von „Lehrer-Timmy“ zu (einfach nur) „Timmy“ Orientierung gegeben und mich in vielen praktischen Belangen unterstützt. Ohne eure Beiträge wäre diese Arbeit eine andere, sicherlich weniger lesenswerte gewesen. Auch möchte ich mich vielmals für die gemeinsame Zeit jenseits der Arbeit (Weinwanderungen, Grill- und Chillabende, Silvester-Feiern, Paddeltouren, ...) oder kurz nach Feierabend bedanken... wann immer der dann auch war.

Aber auch jenseits des Chemie-Instituts haben mich meine Freunde in den letzten Jahren, alle auf ihre spezielle Art und Weise, begleitet. Ich danke (Architekten-) Nico und (Mechatroniker-) Robert, dass wir es immer noch schaffen, uns zehn Jahre nach unserem gemeinsamen Abitur einmal jährlich zu treffen und unsere Freundschaft seither am Laufen zu halten. Ebenso möchte ich mich bei (Juristen-) Basti und (Juristen-) Nico für ein paar unvergessliche gemeinsame Jahre in Halle (Würfeltrinken, Slipjigs, Spieleabende, Fußball schauen, ...) bedanken und hoffe, dass wir noch viele weitere erleben. Wenn ich auch im Fachstudium viel gelernt und für mein weiteres Leben mitgenommen habe, so kamen doch kaum enge Freundschaften hinzu. Einzig Anja, meine Lieblings-Kommilitonin vom Start weg, ist nun seit zehn Jahren ein nicht mehr wegzudenkender Teil meines Lebens. Dir danke ich für eine ganz besondere Freundschaft, in der beide manchmal der Meinung sind,

dem anderen gegenüber ersatzweise als große(r) Schwester (Bruder) auftreten zu müssen. Und beide haben dabei manchmal Recht.

Um eine solche Chance, wie ich sie in den letzten Jahren hatte, zu erhalten und dann auch nutzen zu können, müssen verschiedene Dinge passieren und zusammenkommen, die nur an einer Universität denkbar sind. Jedoch werden einige Grundlagen, derer es dafür auch bedarf, ganz woanders gelegt. Ich bedanke mich daher bei meinen Eltern Heike und Frank, dass Ihr mir lebenslang zur Seite gestanden und alle nur erdenklichen Möglichkeiten für mein Vorankommen geschaffen habt. In den letzten Jahren wart Ihr mir vor allem ein sicherer Rückzugsort und habt mich dadurch immer wieder angeschoben. Bei der Vermittlung so mancher Einstellungen und Haltungen, die einen im Leben weiter bringen, haben auch meine Großeltern Edda und Otto sowie Ursel und Achim geholfen. Ich möchte auch meinem Bruder Sebastian und seiner Svenja danken, dass Ihr mir in den letzten Jahren die eine oder andere Flucht aus dem Hallenser Alltag ermöglicht habt. Danke außerdem, dass ihr so zentrale Figuren in meinem Leben seid und ich auch eine in eurem Leben sein darf. Meiner lieben Luise danke ich nicht nur für das Korrekturlesen des Erstentwurfs sondern auch für den Gleichmut, mit dem du in den letzten Wochen und Monaten die verlängerten Arbeitszeiten, die kurz angebundene Grundstimmung und ausbleibende Beiträge zur Haushaltsführung ertragen und ausgeglichen hast. Vielen Dank, für ein schöneres und reicheres Leben mit dir an deiner Seite.

Wenngleich der oben formulierte Anspruch war, *allen* zu danken, so muss eine solche Aufzählung immer unvollständig bleiben. Das Leben ist zu bunt und zu groß, um immer an alle zu denken und allen zu danken. Wer sich auf den letzten Seiten daher nicht wiederfindet, möge mir dies bitte nachsehen. Ich jedenfalls bin dankbar und demütig, ein Leben mit sehr vielen interessanten Freunden und Bekannten zu haben und sage daher nochmal groß und laut: DANKE!

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Tim Fricke
Geboren	28.08.1993 in Quedlinburg
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulische Laufbahn

2000 bis 2004	Grundschule Friedrichsbrunn
2004 bis 2012	GutsMuths-Gymnasium Quedlinburg, Abitur mit Abschlussnote: 1,0

Akademische Laufbahn

10. 2012 bis 03. 2018	Studium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg für das Lehramt an Gymnasien in den Fächern Physik und Chemie, Abschlussnote: 1,3
04. 2018 bis 06.2022	wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand in der Arbeitsgruppe Festkörperchemie bei Prof. Dr. Stefan Ebbinghaus am Institut für Chemie der MLU Halle-Wittenberg Titel der Dissertation: „Untersuchungen zum Einfluss von Kationensubstitutionen auf strukturelle und magnetische Eigenschaften von Hexaferrit-Einkristallen des M- Strukturtyps“

Publikationsliste

Publikationen in wissenschaftlichen Zeitschriften

- (1) Fricke, T.; Ebbinghaus, S.G. Anisotropic properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ single crystals. *CrystEngComm*, 2022, **24**, 5052. DOI: 10.1039/d2ce00165a

Vorträge

- (1) Fricke, T.; Ebbinghaus, S.G. Harte und weiche Achsen, Hemdsärmelkolloquium, Kiel, 07.-09.03.2019

Postervorträge

- (1) Buttlar, T.; Fricke, T.; Ebbinghaus, S.G. Material-, Richtungs- und Temperaturabhängigkeit des Magnetoelektrischen Effekts von Kompositen, Vortragstagung für Anorganische Chemie der FG Wöhler-Vereinigung und Festkörperchemie und Materialforschung, Regensburg, 24.-27.09.2018

Erklärung an Eides statt

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, dabei keine anderen als die aufgeführten Quellen benutzt habe und an entsprechender Stelle kenntlich gemacht habe. Die vorliegende Arbeit wurde an keiner anderen wissenschaftlichen Einrichtung zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht.

Ort, Datum

Unterschrift