

2 Stand der Forschung

2.1 Strukturelle Übersicht und physikalische Eigenschaften von Cs_2CuCl_4 , Cs_2CuBr_4 und dem Mischsystem $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$

Die Verbindungen Cs_2CuCl_4 und Cs_2CuBr_4 kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma mit $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. In Abbildung 2.1 ist die Elementarzelle von Cs_2CuCl_4 mit Koordinationspolyedern (Tetraedern) um die Kupferatome zu sehen.

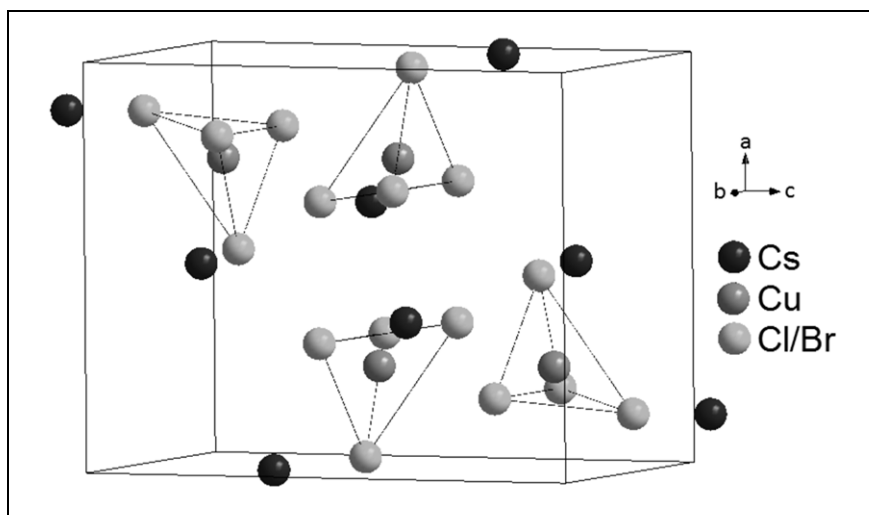


Abbildung 2.1: Elementarzelle von Cs_2CuCl_4

Entsprechend sind in Cs_2CuBr_4 die Br-Atome in Koordinationspolyedern (auch Tetraedern) um die Kupferatome angeordnet. Im Laufe der Zeit wurden zahlreiche Phasen der Material-Systeme $\text{CsCl-CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bzw. $\text{CsBr-CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ untersucht, wobei die wichtigsten in der Tabelle 2.1 zusammengefasst sind.

Tabelle 2.1: Strukturdaten einiger Phasen der Systeme $\text{CsCl-CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bzw. $\text{CsBr-CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$

Phasen	Cs_2CuCl_4	CsCuCl_3	$\text{Cs}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cs_2CuBr_4	CsCuBr_3
Raum-Gruppe	Pnma	$P6_122$	$P4/mnm$	P 1	Pnma	C221
Gitter-Parameter [Å]	a=9.769(3) b=7.607(3) c=12.381(3) [Bai91]	a=7.216(5) b=7.216(5) c=18.178(5) [Sch66]	a=b=7.92 c=8.24 [Vas76]	a=11.81 b=9.05 c=8.91 $\alpha=118.88^\circ$ $\beta=109.89^\circ$ $\gamma=89.42^\circ$ [Vog71]	a=10.195(1) b=7.965(5) c=12.936(2) [Mor60]	a=12.776(2) b=7.666(2) c=12.653(4) [Li73]
Volumen [Å ³]	920.07	919.65	516.87	770.68	1050.44	1239.25

Die Phasendiagramme wurden mit der Verdunstungsmethode bei verschiedenen Temperaturen umfangreich ausgearbeitet, so dass aus diesen die notwendigen Informationen zur Kristallisation entnommen werden konnten. In der Abbildung 2.2 sind die Angaben zur Kristallisation bei einer Temperatur von 25°C dargestellt. Zudem sind die kristallisierten Phasen beschrieben [Vas76].

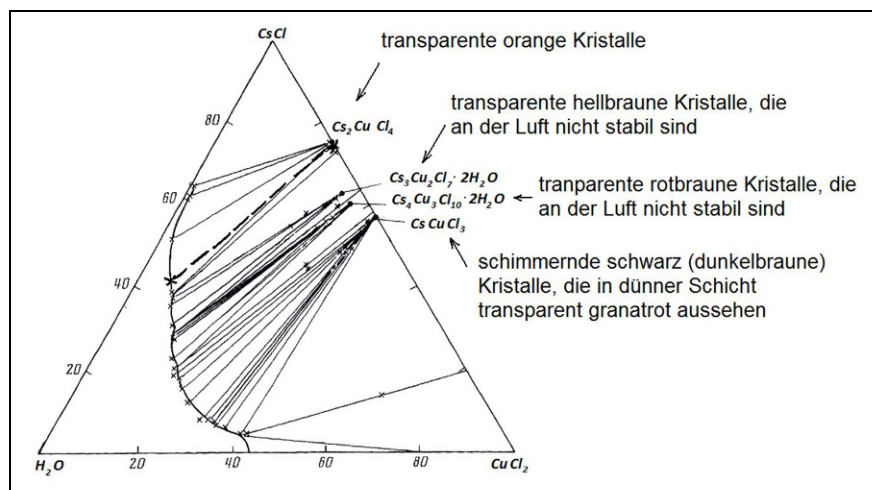


Abbildung 2.2: Angaben zur Kristallisation bei einer Temperatur von 25°C und zu den kristallisierten Phasen [Vas76]

Bei einer Züchtungstemperatur von 50°C verringert sich die Anzahl der kristallisierten Phasen und die, die sich ausbilden, sind an der Luft stabil. Bei Züchtungstemperaturen von 18°C und 25°C bilden sich auch nicht-stabile Phasen aus, die am Anfang transparent sind und anschließend matt werden.

Die Untersuchungen zur Struktur von Cs_2CuCl_4 erfolgten zum ersten Mal im Jahr 1939 von Mellor [Mel39], 1952 von Helmholz und Kruh [Hel52], 1961 von Morosin und Lingafeller [Mor61], 1972 von McGinnety [McG72], gefolgt von der Untersuchung von Bailleul im Jahr 1991 [Bai91]. In dieser Arbeit werden die Daten von Bailleul verwendet.

Die Untersuchungen zur Struktur von Cs_2CuBr_4 wurden erstmals 1960 von Morosin und Lingafeller [Mor60] veröffentlicht. Danach erschienen Untersuchungen von Li und Strucky [Li73] im Jahre 1973, von Puget [Pug90] im Jahr 1990 und Bailleul im Jahr 1991 [Bai91]. In dieser Arbeit werden ebenfalls die Strukturdaten von Bailleul verwendet.

Für strukturelle Untersuchungen wurden Kristalle mit unterschiedlichen Methoden hergestellt. Beispielsweise züchteten Morosin und Lingafeller die Kristalle mittels der Verdunstungsmethode und Puget mit der Temperaturreduktionsmethode. Ono et al. [Ono05], die magnetische Untersuchungen an Cs_2CuBr_4 durchführten, haben die Kristalle aus einer Schmelze gezüchtet. Auch die Kristalle des $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$ Mischsystems wurden erstmalig in den Arbeiten dieser japanischen Wissenschaftler erwähnt. Allerdings gibt es bisher noch keine Veröffentlichung über die Struktur dieser Kristalle.

Die Präparation von Mischkristallen des Systems $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_4$ erfolgte aus den Einkristallen Cs_2CuCl_4 und Cs_2CuBr_4 , die aus wässriger Lösung mit Verdunstungsmethode hergestellt wurden. Diese Einkristalle wurden in einem molarem Verhältnis von $(1 - x) : x$ gemischt und mit der Bridgmanmethode gezüchtet. Das Pulver wurde in eine Quarzampulle gefüllt und in einen Ofen bei 680°C mit einer Geschwindigkeit von 3 mm/h abgesenkt. Die Einkristalle sind 0.5 bis 2 cm³ groß [Ono05].

Cs_2CuCl_4 und Cs_2CuBr_4 sind die Randsysteme. Aus den ersten Ergebnissen der magnetischen Suszeptibilität wurde geschlossen, diese Verbindung als lineare Kette mit antiferromagnetischer Wechselwirkung zu betrachten [Car85]. Die magnetische Suszeptibilität wurde am polykristallinen Pulver von Cs_2CuCl_4 gemessen und ein Maximum von 2.6 K bis 2.7 K bestimmt. Zur Beschreibung der Daten wurde die lineare Kette im Heisenberg-Modell (mit einer kleinen Molekularfeld-Korrektur) benutzt.

Desweiteren wurde für diese Verbindung ein magnetisches Phasendiagramm mit Hilfe von Neutronenstreuung bei tiefen Temperaturen (unter 1 K) und einem Magnetfeld bis zu 10 T für die Achsenrichtung a und c parallel zum Magnetfeld erstellt. Bei tiefen Temperaturen und im Null-Feld arrangieren sich

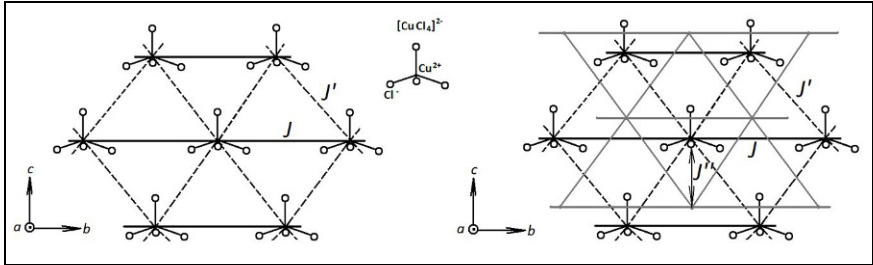


Abbildung 2.3: Die Anordnung der $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ Tetraeder in der bc-Ebene und die Kopplungskonstanten J und J' : a) für das 2D Gitter und b) für das quasi 2D Gitter. In grau ist die nächste Nachbarebene in Richtung der a-Achse eingezeichnet. J'' ist die Kopplungskonstante mit dieser Ebene

die Spins in einer Zykloid-Phase entlang der c-Achse. Die Ordnung dieser Phase ist inkommensurabel entlang der Kettenrichtung [Col96]. Wenn das Magnetfeld angelegt wird und größer als 1.66 T ist, zeigt sich ein Phasenübergang. Die Zykloid-Phase wird instabil und geht in eine ungeordnete mittlere Feldphase mit keiner langreichweitigen inkommensurablen oder antiferromagnetischen Ordnung über. Wenn das Feld entlang der a-Achse angelegt wird, gibt es eine Cone-Phase, die bis zu einem Feld von 8.5 T existiert [Col98].

In experimentellen Beobachtungen zeigte sich bei Cs_2CuCl_4 eine starke Zwei-Dimensionalität in Form eines triangularen Antiferromagneten mit teilweiser Frustration. Wenn die Kopplungskonstanten zwischen den Ketten von gleicher Größenordnung wie die Größenordnung dieser innerhalb der Kette sind, dann ist dieses System ein quasi 2D System. Beispielsweise beträgt $J = 0.375(5)$ meV für die Kopplungskonstante entlang der Kettenrichtung und $2J' = 0.25(1)$ meV für die Kopplungskonstanten zwischen den Ketten. Damit ergibt sich für das Verhältnis J'/J , welcher Frustrationskoeffizient genannt wird, ein Wert von $0.33(1)$ meV. Aufgrund der Ergebnisse entstand eine andere Sichtweise bezüglich der Dimensionalität der magnetischen Struktur von Cs_2CuCl_4 , die in früheren Studien als quasi 1D System angesehen wurde [Col01]. Abbildung 2.3 zeigt die triangularen Gitter des Cs_2CuCl_4 in der bc-Ebene.

In Abbildung 2.4 ist ein schematisches magnetisches Phasendiagramm für Cs_2CuCl_4 in Abhängigkeit von Temperatur und Magnetfeld entlang der a-Achse gezeigt. Entlang der roten Linie kann man die Reihenfolge der magnetischen Phasen in Feld $B = 0$ sehen. Oberhalb von T_{max} erstreckt sich die paramagnetische Phase; $T_{\text{max}} = 2.65$ K ist die Temperatur des Maximums der magnetischen Suszeptibilität. Zwischen den Temperaturen T_{max} und T_N (Ordnungstemperatur) befindet sich die spin-liquid Phase, die durch kurzreichweitige Spinkorrelationen charakterisiert ist. Unterhalb der Temperatur T_N liegt eine spiralförmige magnetische

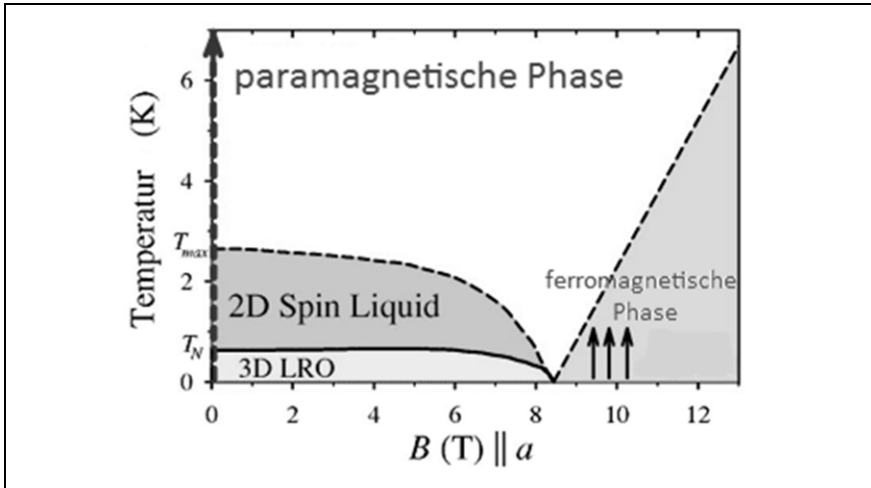


Abbildung 2.4: Schematisches magnetisches Phasendiagramm von Cs_2CuCl_4 [Col03]

Struktur mit langreichweitiger Ordnung vor. Bei einem kritischen Magnetfeld von 8,5 T werden die vorgenannten Phasen unterdrückt. Bei dem weiter steigenden Feld gibt es einen Übergang in eine ferromagnetische Phase.

Dieses Phasendiagramm wurde mittels Neutronenstreuung bestimmt [Col03]. Man kann ein solches Phasendiagramm auch aus den Messungen der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen bestimmen. Abbildung 2.5 a) zeigt die Messung der spezifischen Wärme für Cs_2CuCl_4 im Null-Feld. Das breite Maximum entsteht durch den Übergang vom paramagnetischen zum kurzreichweitigen spinkorrelierten Zustand. Der λ -ähnliche Peak bei einer Übergangstemperatur $T_N = 0,595$ K ist typisch für einen Übergang in einen 3D magnetisch geordneten Zustand, welcher eine magnetische Struktur als Spirale in der bc-Ebene darstellt.

In Abbildung 2.5 b) ist der λ -ähnliche Peak in seiner Höhe unterdrückt und seine Position ist mit ansteigendem Feld zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Ein außergewöhnlicher Wechsel erfolgt, wenn das Feld von 8,40 T auf 8,44 T ansteigt (Fenster in Abbildung 2.5 b)) [Rad05].

Die Verbindung Cs_2CuBr_4 wird ebenfalls schon seit längerer Zeit untersucht. Diese Verbindung ist ein $S = \frac{1}{2}$ quasi 2D frustrierter Antiferromagnet mit einem verzerrten triangularen Gitter parallel zu bc-Ebene. Die Abbildung 2.6 zeigt das triangulare Spingitter von Cs_2CuBr_4 in der bc-Ebene.

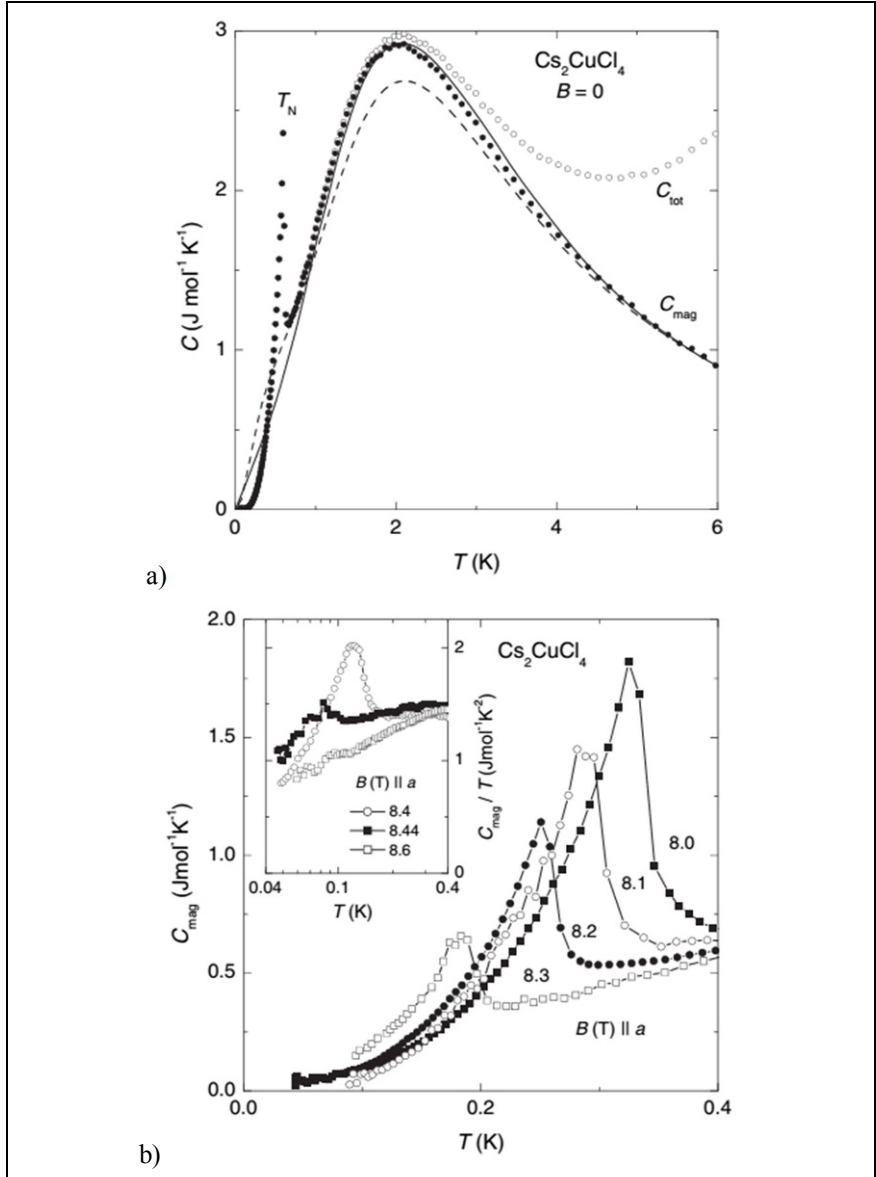


Abbildung 2.5: Messung der spezifischen Wärme von Cs_2CuCl_4 : a) im Null-Feld, b) in der Nähe des kritischen Feldes in Abhängigkeit von der Feldstärke [Rad05]

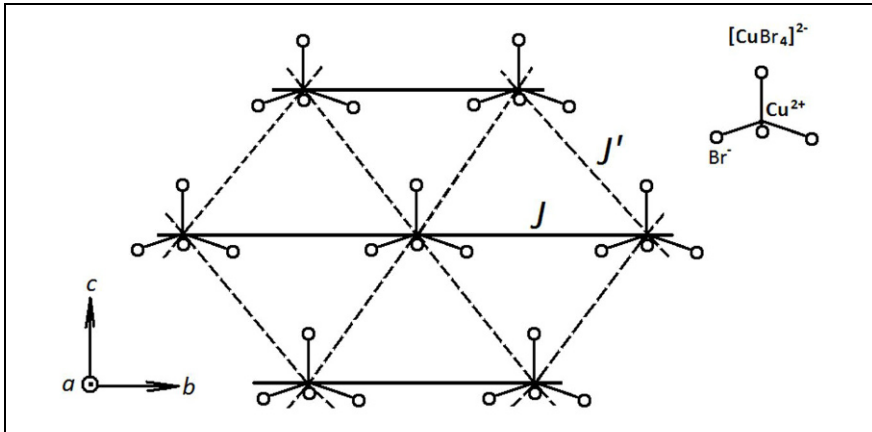


Abbildung 2.6: Die Anordnung der $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ Tetraeder in der bc-Ebene und die Kuppelkonstanten J und J'

Der Quotient J'/J ergibt den Frustrationskoeffizienten für das 2D triangulare Spingitter. Er beträgt 0.74 für Cs_2CuBr_4 . Die magnetische Ordnungstemperatur $T_N = 1.4$ K im Null-Feld wurde über die Messung der spezifischen Wärme ermittelt. Das magnetische Phasendiagramm unterhalb der Ordnungstemperatur zeigt verschiedene Spin-Phasen-Abfolgen bei einer Ausrichtung des Magnetfeldes entlang der kristallografischen Achsen des Kristalls. Diese Phasen, unabhängig von der Ausrichtung des Magnetfeldes, werden bei einem kritischen Feld (ca. 30 T) unterdrückt. Wenn das Magnetfeld über 30 T ansteigt, gibt es einen Phasenübergang in eine ferromagnetische Phase [Ono05].

Durch die Dotierung mit kleinen Mengen von Cl wird eine deutliche Unterdrückung von T_N bei der Messung der spezifischen Wärme beobachtet (siehe Abbildung 2.7 a)). Beispielsweise wird bei einer Cl Dotierung von $x = 0.054$ die Ordnungstemperatur von $T_N = 1.4$ K für Cs_2CuBr_4 auf fast $T_N = 1$ K abgesenkt. Mit einer weiter steigenden Cl Konzentration verschwindet die magnetische Ordnung bei $x_{c1} = 0.17$ vollständig. Es wird auch beobachtet, dass der Phasenübergang mit steigendem Magnetfeld verschmiert wird und unabhängig von der Feldrichtung verschwindet. Dies ist in Abbildung 2.7 b) für eine Cl Dotierung mit $x = 0.03$ dargestellt.

Wie schon erwähnt, ist bei einer kritischen Konzentration von Cl mit $x_{c1} = 0.17$ der Phasenübergang bei der Messung der spezifischen Wärme im Null-Feld nicht mehr feststellbar. Es wird erwartet, dass es eine höhere kritische Cl Konzentration x_{c2} gibt, oberhalb derer wieder ein Phasenübergang auftritt, weil Cs_2CuCl_4 bei $T_N = 0.62$ K einen Phasenübergang zeigt. Man nimmt an, dass

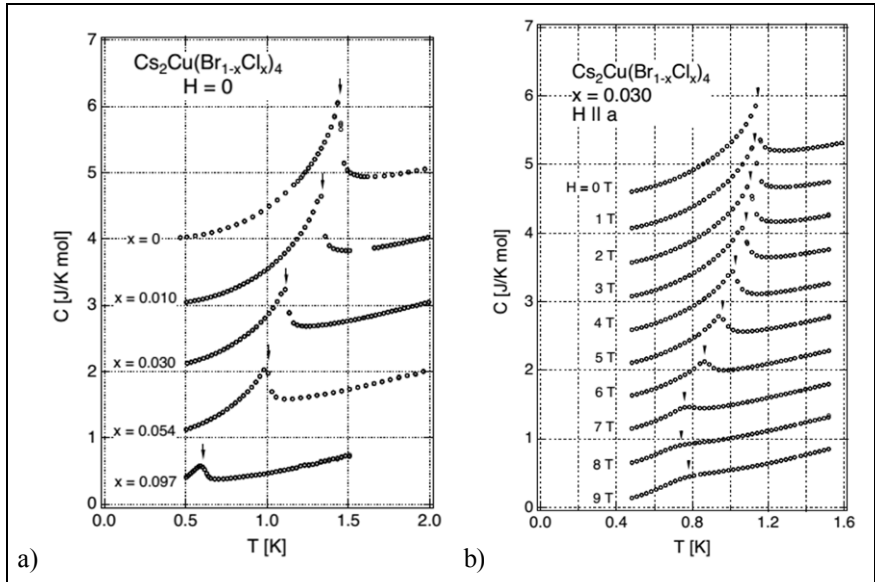


Abbildung 2.7: Messungen der spezifischen Wärme von $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_4$ mit $x \leq 0.097$: a) im Null-Feld in Abhängigkeit von der Temperatur und der Cl Dotierung und b) für einen Wert der Cl Dotierung ($x = 0.03$) entlang der a-Achse in Abhängigkeit von Temperatur und Magnetfeld [Ono05]

zwischen diesen beiden kritischen Cl Konzentrationen $x_{c1} \leq x \leq x_{c2}$ ein Phasenübergang wegen der „Unordnung“ vollständig unterdrückt wird und dass der Spinzustand bis zu $T = 0$ K paramagnetisch bleibt. Es wurde über magnetische Messungen (pulsiertes Feld) für zwei Cl Konzentrationen mit $x = 0.25$ und $x = 0.75$ bei einer Temperatur von 0.5 K berichtet. Dabei wurden keine Anomalien beobachtet. Über die Ursache einer solchen Unterdrückung von T_N wurde keine Aussage gemacht [Ono05].

Das Verschmieren der Peaks der spezifischen Wärmemessungen deutet auf die Verbreiterung des Phasenübergangs hin. Ein ähnliches Verhalten wurde schon beim Phasenübergang von $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$ und $(\text{CH}_3)_4\text{NMnBr}_3$ für ein magnetisches Feld parallel zu c-Achse beobachtet. Wenn aber das magnetische Feld senkrecht zu c-Achse angelegt wurde, beobachtete man einen scharfen Phasenübergang bei diesen Zusammensetzungen. Letztendlich wird das Verschmieren des Phasenübergangs auf einen zufälligen Feldbeitrag zurückgeführt [Imr75]. Bei der Verbindung Cs_2CuBr_4 gibt es keine solchen Verbreiterungen der Peaks bei der Messung der spezifischen Wärme in Abhängigkeit vom Magnetfeld.

Bei der Messungen der Suszeptibilität für einige der Zusammensetzungen des Mischsystems wurde mit steigender Cl Konzentration und bei tiefen Temperaturen ein Anstieg der Suszeptibilität und ein „Upturn“ registriert. Dies bedeutet aber nicht, dass die Cl Konzentration den Curie-Term in der Suszeptibilitätskurve hervorruft. Der Curie-Term ist nicht auf Verunreinigungen zurückzuführen, da die Suszeptibilitätsmessung reproduzierbar und unabhängig von der Probe ist [Ono05].

2.2 Strukturell-chemische Aspekte von Kronenether-Verbindungen

Als über die Synthese von Bis[2-(o-hydroxy-phenoxy)ethyl]ether von C. J. Petersen (1967) berichtet wurde, erwähnte er ein farbloses, faserig-kristallines Nebenprodukt, das sich auf dem Weg der von ihm beschriebenen Synthese gebildet hat. Dieses zeigte ungewöhnlich starke Komplexbindungen mit einer Reihe von Alkali- und Erdalkalimetallen [Ped67]. Die zyklischen Polyether wurden zwar früher beispielsweise von Lüttringhaus et al. [Lue37] und Adams, Whitehill et al. [Ada41] synthetisiert, aber man verbindet mit C. J. Petersen die Entdeckung dieser Verbindungsklasse. Er war der Erste, der diese Substanzen systematisch synthetisierte und als Komplexliganden untersuchte. Der gebräuchliche Name „Kronenether“ und die Nomenklatur „[m]krone-n“ gehen auf ihn zurück. Mit m ist die Gesamtzahl der Ringglieder bezeichnet und mit n die Anzahl der Heteroatome im Ring.

Für die makrozyklischen Verbindungen, wie beispielsweise Polyether, ist ein zentraler, hydrophiler Hohlraum mit elektronegativen oder elektropositiven Donoratomen oder Atomgruppen (O, NH, S) und einem flexiblen hydrophoben Gerüst typisch. Damit können Kationen oder Anionen gebunden werden, was oft mit Konformationsänderungen des Liganden einhergeht (siehe Abbildung 2.8)

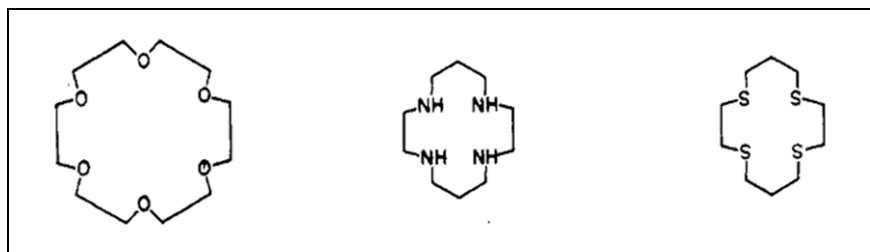


Abbildung 2.8: Beispiele für Makrocyclen mit verschiedenen Donoratomen: Sauerstoff (links), Amino-NH-Gruppen (Mitte) und Schwefel (rechts) [Chr74]

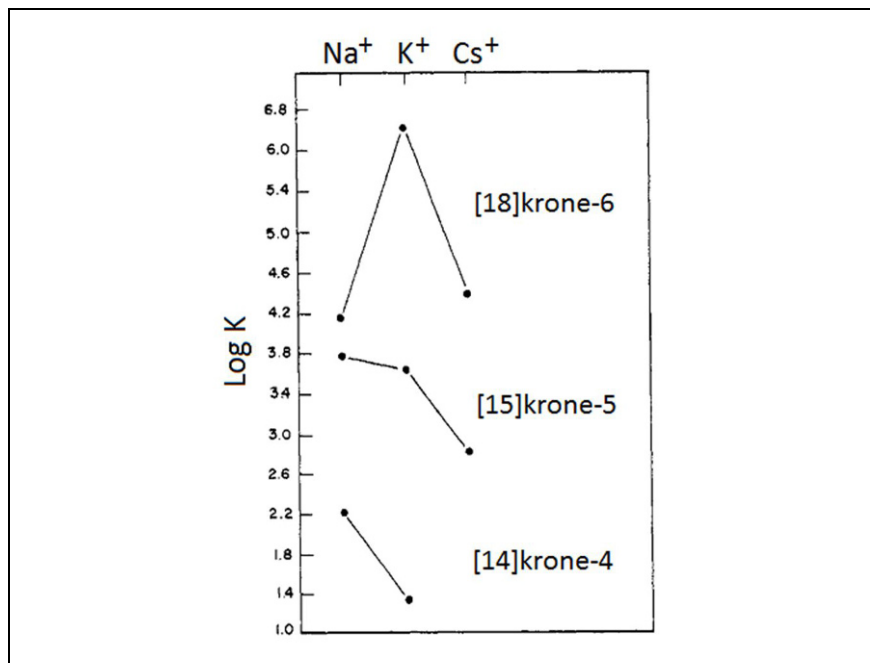


Abbildung 2.9: Komplexbildungskonstanten K (logarithmisch aufgetragen) für Reaktion in Methanol für die verschiedenen cyclischen Polyether (Abhängigkeit von der Ringgröße) in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Donators (Na^+ , K^+ , Cs^+) [Chr74]

An dem Kronenether werden nicht nur neutrale Moleküle über die Wasserstoffbrückenbindungen gebunden, sondern auch Nebengruppenmetallionen (d-Elemente oder f-Elemente) und vor allem auch Alkali- und Erdalkalimetallkationen. Die letzteren werden nicht nur stark, sondern auch selektiv gebunden. Dies kann man in der Abbildung 2.9 sehen.

Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass zum Beispiel Cs^+ mit einem [12]krone-4 Komplex eine Verbindung bildet, wobei die Zahl der Verbindungen mit größeren Kationen geringer ist, als tendenziell die Bildung von 2 : 1 oder 3 : 2 Komplexen.

Um die gewünschten Bindungsabstände zwischen Kation und Donoratom anzunähern, sind die makrozyklischen Verbindungen mit flexiblem Gerüst, wie Kronenether (insbesondere unsubstituierte), durch die Konformationsänderung prädestiniert. In Abbildung 2.10 sind drei Beispiele gezeigt, bei denen Li^+ mit Kronenether unterschiedliche Komplexe bildet. Damit können verschiedene Ab-

Innovative und interdisziplinäre Kristallzüchtung
Materialien mit abstimmbarem quantenkritischen
Verhalten

van Well, N.

2016, XXV, 199 S. 108 Abb., 94 Abb. in Farbe.,
Softcover

ISBN: 978-3-658-11762-7