

**Darstellung und Untersuchung
von Materialien mit
negativem Magnetowiderstand**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Olaf Lang
geb. in Friedberg/Hessen

Mainz, 2000

Die experimentellen Arbeiten zur vorliegenden Arbeit wurden am Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz in der Zeit vom März 1997 bis Februar 2000 unter der Leitung von Prof. Dr. W. Tremel durchgeführt.

Tag der mündlichen Prüfung: 18.8.2000

Für Petra

*Wer sie nicht konnte,
Die Elemente,
Ihre Kraft
Und Eigenschaft,
Wäre kein Meister
Über die Geister.*

Goethe, Faust

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	3
2.1.	Reflexion und Transmission	4
2.2	Rietveld-Methoden	5
3.	Neutronenbeugung	7
3.1.	Aufklärung der magnetischen Struktur	8
4.	Magnetismus	9
4.1.	Dia- und Paramagnetismus	10
4.2.	Ferro- und Antiferromagnete	10
4.3.	Ferrimagnetismus	12
4.4.	SQUID-Messungen	12
5.	Elektrische Transporteigenschaften	13
5.1.	Metallische Leiter	14
5.2.	Halbleiter und Isolatoren	16
5.3.	GMR und CMR	17
6.	Transportmessungen	18
6.1.	Leitfähigkeit	18
6.2.	Magnetowiderstandsmessungen	20
7.	Mößbauer-Spektroskopie	22
8.	Präparative Methoden	25
8.1.	Klassische Festkörper-Reaktionen	25
8.2.	Reaktionen im Lichtbogen	27
8.3.	Austauschreaktionen	28
9.	Kubische Systeme	30
9.1.	Die Spinellstruktur	30
9.2.1.	$\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$	31
9.2.2.	$\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Cr}_2\text{S}_4$	37
9.2.3.	Diskussion	44
9.2.4.	Experimentelle Details	46

9.3.	Die MgCu₂-Struktur: Laves-Phasen	47
9.4.1.	GdAl₂	49
9.4.2.	Diskussion	53
9.4.3.	Experimentelle Details	56
10	Die tetragonale Verbindung KCo_{0,5}Cu_{1,5}S₂	57
10.1.	Die ThCr₂Si₂-Struktur	57
10.2.1.	KCo_{0,5}Cu_{1,5}S₂	59
10.2.2.	Diskussion	67
10.2.3.	Experimentelle Details	69
11.	Hexagonale Systeme	70
11.1.	Die Ni₂In-Struktur	70
11.2.1	GdPdP	72
11.2.2	GdPtP	77
11.2.3.	Diskussion	82
11.2.4.	Experimentelle Details	84
11.3.	Die Fe₂P-Struktur	85
11.4.1.	Fe₂P	87
11.4.2.	Diskussion	92
11.4.3.	Experimentelle Details	94
12.	Zusammenfassung	95
13.	Anhang	97
	Rietveld-Verfeinerungen der Röntgenbeugungen	97
	Rietveld-Verfeinerungen der Neutronenbeugung	98
	Eingesetzte elektronische Hilfsmittel	99
	Chemikalien und Geräte	99
14.	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	100
	Abbildungen	100
	Tabellen	103
15.	Literaturverzeichnis	104

1. Einleitung

In zunehmendem Maße wird an die Naturwissenschaften auch der Anspruch auf die Anwendbarkeit der von ihnen geleisteten Forschungsarbeiten gestellt. Die Suche nach neuen Technologien, Verfahrenstechniken und Materialien beginnt in den Laboratorien von Universitäten und Industrie. Als Beispiel sei hier die Anwendung von magnetoresistiven Materialien genannt. So basiert die Sensorik bei der Datenspeicherung auf Fe/Cr-Schichtsystemen. Seit der Entdeckung des großen negativen Magnetowiderstandes an solchen Multilagen durch Grünberg^[1] 1986 wird auf der ganzen Welt an Systemen mit CMR^[83] und GMR^[84]-Effekten intensiv geforscht. Der ungewöhnliche Effekt, auf ein äußeres Magnetfeld mit einer Widerstandssenkung zu reagieren, war schon vorher bekannt, doch die Entdeckung der Fe-Cr-Multilagen „katapultierten“ den negativen Magnetowiderstand in technologische Anwendungsbereiche^[2]. Drehzahlmessgeräte, magnetische Massenspeicher und MRAM's sind einige Beispiele für die Anwendung dieser Technologie.

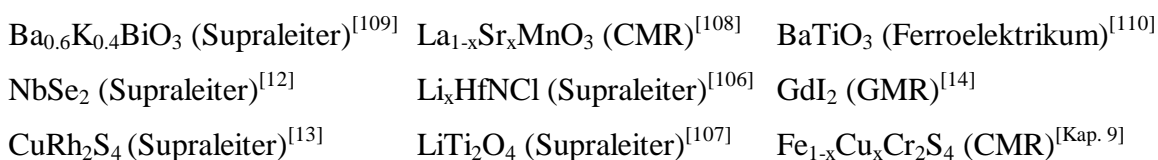
Die Entwicklung von einphasigen Materialien, die ähnlich große Effekte zeigen und dabei unempfindlich gegen umweltbedingte Einflüsse sind, kann in der Zukunft zu einfacheren Herstellungsverfahren, besseren magnetosensitiven Sensoren und damit mittelfristig zu einer allgemeinen Verbesserung von z.B. Datenspeichermedien führen. In diesem Zusammenhang sei dem Leser die einfache Frage gestellt: Wer freut sich nicht über eine schnellere Festplatte mit höherer Kapazität und niedrigerem Preis ?

Die anorganische Festkörperchemie erfährt zur Zeit einen fundamentalen Wandel. Wachsendes Verständnis der Zusammenhänge zwischen Kristallstruktur und elektronischer Struktur, gezielte Darstellung von Verbindungen mit bestimmten chemischen und physikalischen Eigenschaften und damit einhergehende wachsende interdisziplinärität zwischen Physik, Chemie und Mathematik gewinnen an Bedeutung. Hierbei spielen Modifikation der elektronischen Struktur bekannter Verbindungen durch gezielte Dotierung nach vorhergehender Betrachtung und Analyse der Bandstruktur eine herausragende Rolle.

Die *trial and error*-Methode beginnt aufgrund der immer schneller voranschreitenden Erkenntnisse der Naturwissenschaften an Bedeutung zu verlieren. Der Aufwand von z.B. kombinatorischen Synthesewegen^[79,82] wird dem wachsenden Druck moderner Methoden nicht in allen Fällen gerecht. Auf der anderen Seite steht der theoretische Ansatz, der zur Vorhersage von Eigenschaften entweder nicht ausgereift und in seiner Anwendbarkeit

beschränkt, oder derart komplex ist, daß der präparative Chemiker ihn nicht nutzen wird. Im Mittelpunkt der Sicht der präparativen anorganischen Festkörperchemie werden mehr und mehr strukturelle und elektronische Gemeinsamkeiten und parallelen zwischen unterschiedlichen Verbindungen stehen.

Aus den Erkenntnissen über Zusammenhänge zwischen Bandstruktur und Eigenschaft, und miteinhergehend die Ähnlichkeit von Bandstrukturen supraleitender und magnetoresistiver Materialien, sowie von Verbindungen mit Spin- und Ladungsdichtewellen, folgt notwendigerweise eine genaue Untersuchung von Systemen mit diesen Eigenschaften^[3,101,102,103,104]. Hier einige Beispiele von strukturell verwandten Verbindungen mit elektronischen Instabilitäten:



Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit solchen Systemen, genauer: mit Systemen, welche negativen Magnetowiderstand zeigen. Zunächst erfolgt dies nicht mit dem Ziel, ein technisch anwendbares Material zu produzieren, wohl aber damit, das Verhalten von Verbindungen zu verstehen und eine Grundlage für zukünftige Anwendungen zu schaffen. Über die Synthese und Untersuchung magnetoresistiver Materialien kann viel über andere Substanzklassen mit elektronischen Instabilitäten gelernt werden. Hierzu kommen noch einige Vorteile von magnetischen Verbindungen. Zum einen ist Magnetismus gut mess- und beschreibbar. Zum anderen verhindern geringe Anteile von Fremdphasen das Messen und Erkennen eines negativen Magnetowiderstandes nicht, obwohl möglichst hohe Phasenreinheit wünschenswert ist. Ladungs- und Spindichtewellen sind im Vergleich zu negativem Magnetowiderstand messtechnisch schwerer zu finden und zu beschreiben, während Supraleiter eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen zeigen. Wenn man also durch die Beobachtung von Magnetowiderständen etwas über solche Verbindungen lernen kann, so ist diese Arbeit schlicht der einfachere Weg, konzeptionelle Zusammenhänge zu verstehen.

2. Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Zur Aufklärung der Struktur neuartiger Verbindungen ist die Untersuchung von Einkristallen im Beugungsexperiment unerlässlich. Ist jedoch bekannt, in welcher Struktur eine Verbindung kristallisiert, so können mit Röntgenbeugung an Pulvern wertvolle Informationen über eine Verbindung gewonnen werden.

Alle Pulvermethoden beruhen auf dem gleichen Prinzip. Ein Röntgenstrahl trifft auf eine pulverförmige Probe, deren Kristallite idealerweise eine gleichmäßige Größenverteilung aufweisen und eine statistische Richtungsverteilung im Raum haben. Für jede Netzebenenschar sind dann zumindest einige Kristallite so orientiert, daß das *Bragg'sche Gesetz* erfüllt wird. Um aus Pulverdaten auf die Kristallstruktur schließen zu können, benötigt man ein Strukturmodell, da durch den Verlust einer Dimension Reflexe mit gleicher Lage in 2θ nicht mehr unterschieden werden können. Die heute meist angewandte Pulvermethode ist die Diffraktometrie, bei der zur Detektion der Reflexe statt eines bei Debye-Scherrer und Guinier Aufnahmen üblichen Filmes ein beweglicher Detektor, wie etwa ein Szintillationszähler oder ein CCD benutzt wird^[4].

Eine der wichtigsten Anwendungen der Pulverdiffraktometrie ist die Phasenanalyse. Man nutzt hier die Tatsache aus, daß jede Verbindung ein charakteristisches Beugungsmuster aufweist, und so bestimmt werden kann, welche Substanzen sich in einer Probe befinden. Über die Intensitäten der Reflexe verschiedener Phasen, kann dann abgeschätzt werden, wie viel von welcher Phase vorhanden ist. Diese Abschätzung findet am besten über die Integrale eines Reflexes statt, da die Reflexhöhe an sich wenig aussagekräftig ist. Erfahrungsgemäß haben Verbindungen, welche hochsymmetrisch kristallisieren, schärfere Reflexe und damit ein größeres Intensitäts-Maximum. Schließlich spielt auch die Qualität der Kristallite eine Rolle: Je schlechter die Kristallqualität, desto breiter die Reflexe. Im Extremfall ist eine Substanz röntgenamorph. Als Beispiel sei hier das SiO_2 genannt, welches als Quarzkristall auf der einen Seite und als Glas auf der anderen vorliegen kann. Röntgenamorphe Materialien zeigen keine Reflexe, sondern extrem verbreiterte „Buckel“. Während gute Reflexe eine Halbwertsbreite von $0,5^\circ$ bis 2° in 2θ aufweisen, erstrecken sich die „Buckel“ röntgenamorpher Verbindungen über einen Bereich von bis zu 20° .

2.1. Reflexion und Transmission

In der Pulverdiffraktometrie unterscheidet man zwei unterschiedliche Methoden, die Transmissions- und Reflektionsgeometrie. Beide nutzen konvergente Röntgenstrahlung aus, um einen fokussierten Strahl zu erhalten. Fokussierte Röntgenstrahlung liefert zum einen eine höhere Intensitätsausbeute, zum zweiten eine wesentlich höhere Auflösung in 2θ . Da Röntgenstrahlung nicht durch Linsensysteme gebrochen werden kann, nutzt man zur Fokussierung das Kreistheorem aus. Das Schema hierzu ist in Abb. 1 dargestellt. Dieses Prinzip wird für Reflektionsgeräte in dieser Art verwendet. Nutzt man z.B. eine Kupfer-Röntgenröhre, so wird die gesamte Strahlung, also K_{α} , K_{β} , und weiße Bremsstrahlung durch die Messgeometrie an der Probe gebeugt und detektiert. Dadurch entsteht ein Diffraktogramm, da die Wellenlänge über das *Bragg'sche Gesetz* in die Beugungsbedingung eingeht. Die Wellenlänge wird jedoch durch die Beugung im Kristall nur vernachlässigbar wenig geändert. Modernen Geräten liegt dem Detektor dann noch ein Kantenfilter, ein sogenannter Sekundär-Monochromator vor, der Strahlung unerwünschter Wellenlänge ausfiltert. Man detektiert schließlich nur noch Kupfer $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ -Strahlung, deren Wellenlängen sehr dicht beieinander liegen. Im Diffraktogramm stellt sich dies dann in Form von zwei übereinander liegenden Beugungsmustern, deren entsprechende Reflexe sich mit höheren Winkel immer weiter voneinander entfernen.

Auch für Transmissionsgeräte wird das Prinzip des Kreistheorems angewandt. In Abbildung 2 findet sich das zugehörige Schema. Die Röntgenquelle strahlt einen Einkristall, z.B. Quarz, an. Dort werden die Strahlen unterschiedlicher Wellenlänge unterschiedlich gebeugt. Die Probe befindet sich nun in demjenigen Strahlengang, hier λ_1 deren Wellenlänge praktikabel ist. In den meisten Fällen handelt es sich um Cu- K_{α} -Strahlung. Die Probe beugt nun den monochromatisierten Strahl ähnlich einer Guinier-Kamera. Deshalb spricht man auch bei Transmissionsgeräten oft von Guinier-Geometrie.

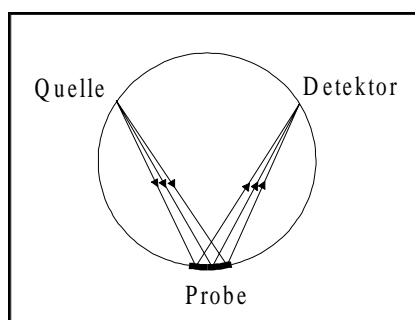


Abbildung 1: Schema zur Fokussierung von Röntgenstrahlung.

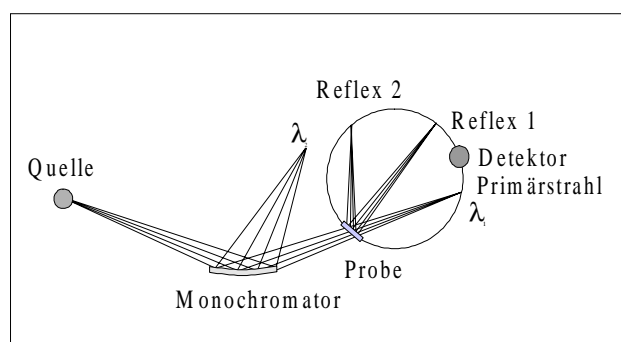


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines Transmissionsgerätes.

Sowohl in Transmission als auch in Reflektion ist der Detektor auf einem beweglichen Kreismechanismus montiert. Die Reflektionsdiffraktometrie erfordert zusätzlich die Beweglichkeit der Strahlenquelle, während bei einem Messaufbau nach Abbildung 2 die Probe im Strahl geneigt wird. So kann ein möglichst großer Winkelbereich mit hoher Auflösung abgetastet werden. Die zugänglichen Messbereiche liegen bei beiden Methoden typischerweise zwischen 5° und 120° in 2θ .

Die Intensitäten der so aufgezeichneten Reflexe nehmen mit steigendem Winkel stark ab. Dies hängt damit zusammen, daß Röntgenbeugung in Kristallen durch die Elektronen der anwesenden Atome stattfindet, eine Funktion der Ordnungszahl ist und diese Streuung zudem noch abhängig vom Einstrahlwinkel ist. Die Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlung und den Valenzelektronen kann als winkelabhängige Interferenz aufgefasst werden. Je größer der Streuwinkel, desto weniger Elektronen befinden sich in Phase mit dem Primärstrahl und desto niedriger wird die Intensität des Reflexes. Dieser Effekt findet in den *Formfaktoren* der Atome Ausdruck. Diesem Intensitätsverlust kann mit sogenannten ortsabhängigen Detektoren entgegengewirkt werden, indem man deren Empfindlichkeit als Funktion von 2θ steigert. Reflexhöhe und -breite werden zusätzlich noch durch die Beweglichkeit der Atome im Kristallverband und deren Atommasse beeinflusst. Man bezeichnet dies als Temperaturfaktor.

2.2. Rietveld-Methoden

Die kristallographische Untersuchung von Verbindungen mittels Pulvermethoden ist nicht trivial. Versucht man, über die 1967 von Rietveld^[5,6] entwickelte Methode, Kristallstrukturen zu verfeinern, so steht man mehreren Problemen gegenüber. Eines dieser Probleme ist ein rein experimentelles; man benötigt ein gutes Diffraktogramm, in welchem das Verhältnis zwischen maximaler Reflexintensität zu Untergrund mindestens 10 zu 1 betragen sollte. Dies läßt sich mit genügend langer Messzeit lösen. Zum nächsten sollte die Probe möglichst sauber und eventuelle Fremdphasen identifiziert sein. Möchte man ein Diffraktogramm mit Rietveld-Methoden vollständig auswerten, so ist es nötig, für alle vorkommenden Verbindungen ein Strukturmodell verfügbar zu haben.

Das Strukturmodell liefert Zellmetrik und Atompositionen. Aufgrund dieser Informationen kann ein Beugungsdiffraktogramm berechnet werden. Dieses theoretische Diffraktogramm wird dann mit dem gemessenen verglichen. Hierbei wird jeder Punkt des Diffraktogramms einzeln betrachtet. Man kann dann erkennen, ob das angenommene Modell richtig ist.

Wenn dies der Fall ist, beginnt man über iterative Veränderung der Zellmetrik, Atompositionen und Besetzungszahlen dieser Positionen, Reflexlagen und Intensitätsverhältnisse anzupassen. Miteinhergehend können geometrisch bedingte Fehler wie eine eventuelle Nullpunktsverschiebung ausgeglichen werden. Ein weiterer wichtiger Punkt betrifft die Reflexprofile. Im Röntgenbeugungsexperiment können diese am besten durch Pseudo-Voigt-Verteilungen beschrieben werden, welche prinzipiell nichts anderes sind als eine anteilige Überlagerung von Lorentz und Gauß-Funktionen. Durch die Änderung dieser Anteile können in den meisten Fällen die Reflexprofile gut angepasst werden. Zusätzliche Faktoren, wie Profil-Asymmetrien, Gitterspannungen, thermische Auslenkung und Textur lassen sich ebenfalls berücksichtigen. All diese Variablen werden durch Iteration nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verändert, um das gemessene Diffraktogramm möglichst gut zu simulieren.

Das Maß für die Güte einer Rietveld-Verfeinerung sind die Residual-Werte R . Diese berechnen sich, nachdem möglichst viele Parameter wie Gitter, Atompositionen, Profil, Textur usw. angepasst sind, folgendermaßen:

$$R_B = \frac{\sum_k |I_{ko} - I_{kc}|}{\sum_k I_{ko}}$$

$$R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_{io}^2}}$$

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}}$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2}}$$

$$R'_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i |y_{io} - y_{ib}|}$$

Mit I_{ko} = beobachtete integrierte Intensität des Reflexes k

I_{kc} = berechnete integrierte Intensität des Reflexes k

N = Anzahl der Messdatenpunkte

P = Anzahl der Verfeinerten Parameter

C = Anzahl der Abhängigkeitsgleichungen

$w_i = 1/y_{io}$ = Gewichtungsfaktor

y_{io} = beobachtete Intensität des Diffraktogramms an der Stelle i

y_{ic} = berechnete Intensität des Diffraktogramms an der Stelle i

y_{ib} = Untergrundintensität des Diffraktogramms an der Stelle i

Die beiden Werte R_B und R_p genügen meist, um eine Aussage über die Güte der Verfeinerung machen zu können. Bewegen sich beide unterhalb 0.2 (20%) bzw. 0.15 (15%), so kann man von der grundlegenden Richtigkeit des Modells ausgehen. Gute Verfeinerungen weisen R_B -Werte von kleiner 0.1 (10%) und R_p kleiner 0.08 (8%) auf.

3. Neutronenbeugung

Als Quelle für Neutronenstrahlung stehen Kernreaktoren oder Teilchenbeschleuniger zur Verfügung. Im ersteren Fall werden bei α -Zerfall von schweren Elementen Neutronen freigesetzt, die dann aus einem Fenster durch die Reaktorwand austreten. Diese sogenannten thermischen Neutronen werden durch elastische Stoßprozesse mit dem im Reaktor enthaltenen schweren Wasser in ihrer kinetischen Energie verändert. Auf diese Art erhält man ein kontinuierliches Spektrum an Neutronenstrahlung mit Wellenlängen, die typischerweise in einem Bereich zwischen 0,5 und 3 Å liegen. Mit einem Kristallmonochromator erhält man dann Neutronenstrahlung einer Wellenlänge mit geringer Intensität. Die Beobachtung von Streuprozessen erfordert deshalb im Vergleich zu Röntgenmethoden Proben in der Größe von einiger mm^3 . Da Einkristalle dieser Größenordnung nur schwer zu erhalten sind, untersucht man im Neutronenbeugungsexperiment meist polykristalline Proben.

Die zweite Art von Neutronenquellen nutzt den *Spallations*-Prozess aus, der bei Beschuss von Schwermetallen mit hochbeschleunigten Protonen stattfindet. Die Beschleunigung der Protonen erreicht man in einem Cyclotron. Diese gepulsten Neutronenquellen liefern hohe Intensitäten an weißer Neutronenstrahlung, da die *Spallation* pro Proton etwa 30 Neutronen liefert. Im Gegensatz zu herkömmlichen Röntgenmethoden und Neutronenbeugung mit Reaktorquellen, bei welchen mit konstanten λ gearbeitet wird und das *Braggsche Beugungsgesetz* über die Variablen d und θ erfüllt wird, nutzt man bei gepulsten Neutronenquellen die *de Broglie* – Beziehung

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

aus. Die Wellenlänge eines gegebenen Neutrons ist über dieses Gesetz abhängig von seiner Geschwindigkeit. Trennt man die weiße Neutronenstrahlung nun über ihre Flugzeit auf, so trifft an der Probe zeitlich versetzt Strahlung unterschiedlicher Wellenlänge ein. Hält man den Beugungswinkel θ konstant, dann wird die Beugungsbedingung nun über die Variablen λ (bzw. Flugzeit) und d erfüllt^[4].

Ein weiterer Vorteil der Neutronenbeugung gegenüber der Röntgenbeugung ist die Art der Streuung. Die Stärke der Beugung von Röntgenstrahlung ist eine Funktion der Ordnungszahl, da der Streuprozess an den Elektronen stattfindet. Neutronen wechselwirken vor allem mit dem Atomkern. Der Zusammenhang zwischen Ordnungszahl und Streufaktor ist bei Röntgenbeugung leicht zu erkennen und nachzuvollziehen. Bei

Neutronenstrahlung ist in diesem Zusammenhang wesentlich komplizierter und nicht trivial. So streut Wasserstoff Neutronen sehr stark, Röntgenstrahlung jedoch schwach. Auch Elemente mit sehr ähnlichen Elektronendichten in der Hülle, wie Fe, Co und Ni können mit Neutronenbeugung aufgrund ihrer sehr unterschiedlichen Streufaktoren (bei Neutronenbeugung spricht man auch von der sogenannten Streulänge) voneinander unterschieden werden. In einigen Fällen findet durch die Beugung am Kern sogar eine Phasenumkehr statt. Diese Elemente haben dann einen negativen Streufaktor.

Da Neutronenbeugung an pulverförmigen Proben durchgeführt wird, erfolgt die Datenauswertung auch hier mit Rietveld-Methoden. Die Intensitätsverteilung ist den unterschiedlichen Streufaktoren zufolge naturgemäß in Neutronen- und Röntgen-Diffraktogrammen sehr verschieden.

3.1. Aufklärung der magnetischen Struktur

Beugungsbedingung wird bei Neutronen- und Röntgenbeugung gleichermaßen nach dem *Bragg'schen Gesetz* erfüllt. Neutronen besitzen ein eigenes magnetisches Moment von $\mu_N = 1,52103 \cdot 10^{-3} \mu_B$. Damit können sie zusätzlich zur Streuung am Kern mit ungepaarten Elektronen ($\mu_E = 1,00116 \mu_B$) in Wechselwirkung treten. Magnetische Ordnung, also eine symmetrische Anordnung der Spins ungepaarter Elektronen über die räumliche Ausdehnung des Kristalls oder Kristallits einer Substanz hinweg führt im Vergleich zum ungeordneten Zustand zur Ausbildung einer Überstruktur. Diese Überstruktur führt im Neutronenbeugungs-Diffraktogramm zu zusätzlichen Reflexen. Die Art und Symmetrie der neuen, durch die Überstruktur gebildeten Elementarzelle und die daraus resultierenden Reflexe liefern wertvolle Informationen über die Art, Stärke und Richtung der magnetischen Wechselwirkung zwischen den Elektronen verschiedener Atome einer gegebenen Verbindung.

Über die Wechselwirkung von Neutronen mit magnetischen Momenten ungepaarter Elektronen erhält man auch Informationen über die Anordnung von Atomen gleicher Ordnungszahl aber unterschiedlichen Oxidationszustands, die in einer Verbindung nach der Röntgenbeugung auf dem gleichen kristallographischen Platz positioniert sind. Als Beispiel hierfür seien zum Beispiel Spinelle genannt. In Spinellen kann (siehe Kapitel 9.2.1.) die Oktaederposition von Eisen, z.B. im Magnetit, besetzt werden. Magnetit, um bei diesem Beispiel zu bleiben ist ein inverser Spinell, d.h. auf der Oktaederposition liegt das Eisen sowohl in der dreiwertigen Form als Fe^{3+} , als auch in der zweiwertigen Form Fe^{2+}

vor. Im Röntgendiffraktogramm kann man diese beiden Spezies nicht unterscheiden. Durch Neutronenbeugung ist man jedoch in der Lage zu erkennen, ob diese Position statistisch durch $\text{Fe}^{2+/3+}$ besetzt ist, oder ein Ordnungsparameter existiert, welcher sich dann in einer Überstruktur manifestiert. Man macht sich hierbei die unterschiedlichen magnetischen Momente von Fe^{3+} , bzw. Fe^{2+} zunutze.

4. Magnetismus

Ein ungepaartes Elektron weist bekanntermaßen einen Spin auf, dessen Quantenzahl den Wert $\pm 1/2$ annehmen kann. Das Vorzeichen gibt die Richtung des dem Spin eigenen Momentes an, während die Größe des Momentes durch

$$|s| = \frac{h}{4\pi} \sqrt{3}$$

gegeben ist. Man kann sich ein Elektron als winzigen, um seine Achse rotierenden Stabmagneten vorstellen. Das magnetische Moment eines Elektrons hat einen definierten Wert von $2\mu_B \sqrt{3}$. Gleichzeitig bewegt sich das Elektron in seinem Aufenthaltsraum, seinem Orbital, und induziert durch seine Bewegung ein zusätzliches Magnetfeld nach den *Maxwell'schen Gleichungen*. In Festkörpern spielt dieser „Orbitalmagnetismus“ des Elektrons jedoch nur eine kleine Rolle, da die Bindungen fixiert sind und deshalb eine räumliche Umorientierung der Orbitale kaum stattfindet. Das Bahnmoment kann nur bei freien Atomen oder Ionen nicht vernachlässigt werden.

Das Anlegen eines äußeren Feldes führt dann zu einer präzessionsartigen Orientierung des Momentes und damit des Spins in diesem Feld. Ein Material in einem magnetischen Feld H erfährt eine magnetische Induktion B . Diese Kraftfeldliniendichte rührt von dem äußeren Feld und einem intrinsischen Beitrag $4\pi I$ her:

$$B = H + 4\pi I$$

Weitere wichtige Größen sind die *Permeabilität* P und die *Suszeptibilität* κ , sowie *Molare Suszeptibilität* χ . Diese Werte sind ein Maß dafür, wie stark und mit welchem Vorzeichen die Feldliniendichte innerhalb des Substanz von ihr selbst beeinflusst wird.

$$\kappa = \frac{I}{H}$$

$$P = \frac{B}{H} = 1 + 4\pi\kappa$$

$$\chi = \frac{\kappa M}{\rho}$$

M ist hierbei die molare Masse, ρ die Dichte der Substanz^[4,7].

4.1. Dia- und Paramagnetismus

Magnetisches Verhalten von Verbindungen basiert auf der Tatsache, dass Elektronen ein magnetisches Eigenmoment besitzen. Besetzen zwei Elektronen das gleiche Orbital, so haben sie unterschiedlichen Spin $m_{s1}=+ \frac{1}{2}$; $m_{s2}=- \frac{1}{2}$. Daraus resultiert nach außen ein Gesamtmoment von Null. Diesen *Diamagnetismus* findet man in allen Elementen (außer atomarem Wasserstoff) und Verbindungen, da die Rumpfelektronen der inneren Orbitale gepaart auftreten. Treten nun in den Valenzorbitalen ungepaarte Elektronen auf, wie bei Verbindungen der Übergangselemente und Lanthaniden, so sind deren Spinmomente für vom Diamagnetismus abweichendes Verhalten verantwortlich. Sind ungepaarte Elektronen vorhanden, so ist eine Verbindung zunächst *Paramagnetisch*, wobei deren Spinrichtungen über den Kristall oder die Verbindung statistisch orientiert. Während diamagnetisches

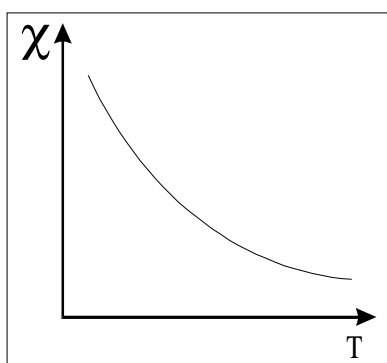


Abbildung 3: $\chi(T)$ eines Paramagneten

Verhalten temperatur- und feldunabhängig mit $0 < \chi < 10^{-6}$ ist, folgen paramagnetische Materialien feldunabhängig dem *Curie-Weiss Gesetz* mit $0 < \chi < 10^{-2}$:

$$\chi = \frac{C}{T + \theta}$$

C und θ sind stoffspezifische Konstanten und werden nach Curie und Weiss benannt. Das Verhalten von χ für einen typischen Paramagneten zeigt Abbildung 3^[4,7].

4.2. Ferro- und Antiferromagnete

Beobachtet man das magnetische Verhalten von Substanzen, so findet man oft Verhalten, das weder dem klassischen Diamagneten, noch dem paramagnetischen Verhalten entspricht. In diesen Fällen folgt $\chi(T)$ nicht über den gesamten Temperaturbereich dem *Curie-Weiss Gesetz*. Hierbei handelt es sich um kooperative Wechselwirkungen zwischen

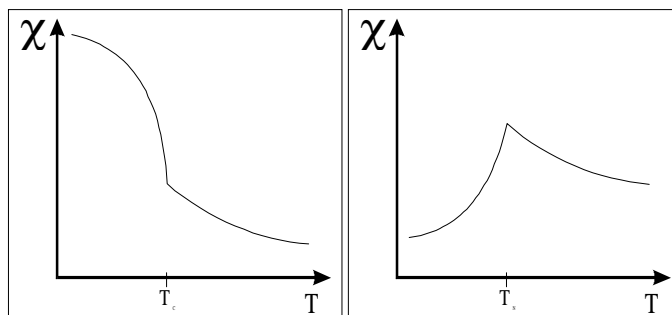


Abbildung 4: Ferromagnetischer (links) und antiferromagnetischer (rechts) Gang von $\chi(T)$.

den ungepaarten Elektronen verschiedener benachbarter Atome. Oberhalb substanzspezifischer Temperaturen weisen solche Substanzen oft Curie-Weiss-Verhalten auf. Bei den sogenannten Ferromagneten ordnen sich die Spins der Elektronen unterhalb der Curie-Temperatur T_C parallel an, bei Antiferromagneten bildet sich eine antiparallele Ordnung unterhalb der Néel-Temperatur T_N aus. Dies geschieht spontan in einem sehr engen Temperaturfenster. Abbildung 4 zeigt schematisch $\chi(T)$ für einen Ferromagneten (links) und antiferromagnetisches Verhalten (rechts). Für Antiferromagnete bewegen sich die Werte für χ im selben Bereich wie für paramagnetische Verbindungen. Ferromagnetische Substanzen weisen χ -Werte auf die zwischen 10^{-2} und 10^6 liegen. Die treibende Kraft hinter dieser Ordnung ist der Energiegewinn durch die Austauschwechselwirkung. Diese Ordnung ist jedoch nicht vollständig, da thermische Anregung, außer bei sehr tiefen Temperaturen und hohen äußeren Feldern immer mit einer gewissen Unordnung in der Spinanordnung verbunden ist.

Magnetismus dieser Art findet man z.B. bei Verbindungen der Übergangsmetalle Cr, Mn, Fe, Co und Ni. Deren ungepaarte d -Elektronen sind hierbei der Grund für Ferro- und Antiferromagnetismus. Bei den Verbindungen der Lanthaniden, mit Ausnahme von Lanthan (f^0), Ytterbium und Lutetium (f^{14}) sind die ungepaarten $4f$ -Elektronen für das Ausbilden von magnetischer Ordnung verantwortlich. Gadolinium mit seiner f^7 -Konfiguration ist in dieser Gruppe von Elementen das einzige, das nur Ferromagnetismus zeigt. Frühere Elemente der Lanthaniden sind Antiferromagnete, spätere zeigen beide Arten des Magnetismus, wobei die ferromagnetische Ordnungstemperatur T_C unterhalb der Néel-Temperatur liegt.

Sowohl Ferro-, als auch Antiferromagnetismus ist abhängig vom äußeren Feld, wobei dieser äußere Einfluss auf Ferromagnete gravierender ist. Das Anlegen eines Magnetfeldes kann zu einer ferromagnetischen Ordnung schon im paramagnetischen Bereich führen, d.h.

der ferromagnetische Bereich und damit T_C wird zu höheren Temperaturen hin verschoben^[4,7].

4.3. Ferrimagnetismus

Ein Spezialfall der magnetischen Ordnungsmechanismen ist der sogenannte Ferrimagnetismus. Hierbei tritt in einer Substanz magnetische Ordnung auf, die sich aus von einander verschiedenen magnetischen Momenten zusammensetzt. Man unterscheidet bei Ferrimagneten zwischen Néel, Yafet-Kittel und Helix-artigen Ordnungen. Ferrimagnete vom Néel-Typ enthalten zwei magnetische Komponenten A und B, die jeweils untereinander parallele Ordnung ausbilden. Die Richtung des Feldes ist jedoch für A und B im Idealfall um

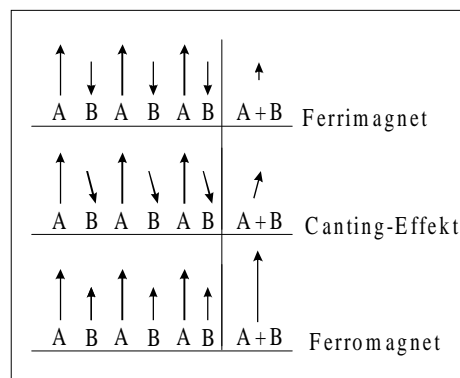


Abbildung 5: Spinanordnung bei Néel-Ferrimagneten.

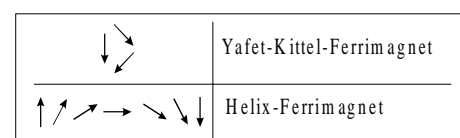


Abbildung 6: Andere Ferrimagnete

180° gedreht. Der Betrag des magnetischen Moments ist bei beiden verschieden und somit ergibt sich ein resultierendes magnetisches Moment in Richtung der größeren Wechselwirkung. Zeigt der Feldvektor des Momentes A in x-Richtung und derjenige des Momentes B nicht in $-x$, sondern weicht er von dieser Richtung um einen Winkel α ab, so spricht man von Canting. Beträgt dieser Winkel 180° , so geht das System in einen Ferromagneten über. Dies ist in Abbildung 5 dargestellt. Yafet-Kittel und Helixartige Ferrimagnete zeigen wie Antiferromagnete kein beobachtbares eigenes magnetisches Moment, die Anordnung der Spins, bzw. magnetischen Momente ist jedoch komplizierter und in Abbildung 6 gezeigt^[4,7].

4.4. SQUID-Messungen

Magnetischen Eigenschaften können über mehrere Meßmethoden bestimmt werden. Die einfachste und älteste ist das Prinzip der Magnetwaage. Hierbei wird an eine Probe ein inhomogenes Magnetfeld angelegt. Die Probe hängt hierbei an einem Faden in dem Feld, welcher wiederum an ein Wägesystem gekoppelt ist. Über die Suszeptibilität des Materials erfährt dieses nun eine Kraft, die Diamagneten in Bereiche mit niedrigerer Feldliniendichte

treibt, die Probe wird scheinbar leichter, Para- und Ferromagneten werden in Regionen gezogen, deren Flussdichte höher ist, was eine scheinbare Gewichtszunahme bewirkt. Moderne Methoden umfassen Magnetometer und SQUIDs (**S**uperconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice) als Mess-Apparaturen. Ein Magnetometer nutzt die Probe als Spulenkern, welcher die Induktivität einer Spule beeinflusst. Die Induktivitätsänderung kann als Funktion des Feldes und der Temperatur aufgezeichnet werden. Tiefe Temperaturen erreicht man durch Kühlung mit flüssigem Helium. Im Gegensatz zu SQUID-Technologien benötigt man hier Substanzmengen von mehreren 100 mg, während man eine SQUID-Messung mit 2 bis 10 mg durchführen kann.

Ein Gleichstrom (dc) SQUID besteht im wesentlichen aus einem supraleitenden Ring in den zwei Josephson-Kontakte eingefügt sind. Der maximale Strom, der durch die Josephson-Kontakte fließen kann, ohne daß ein Spannungsabfall stattfindet, ist abhängig von der Änderung der magnetischen Flussdichte im Ring. Eine Probe, die nun im Ring auf und ab bewegt wird, stellt eine periodische Änderung der Flussdichte im Ring dar. Der Spannungsabfall an den Josephson-Kontakten wird dann als Funktion der Zeit bei einer konstanten Temperatur aufgenommen. Über die Amplitude der dadurch entstehenden sinusartigen Funktion kann man die Suszeptibilität, und damit die Art und Stärke der stattfindenden magnetischen Ordnung sowie über das Einstellen unterschiedlicher Temperaturen gegebenenfalls T_C oder T_N ermitteln.

Mit Hilfe eines SQUID können schon sehr kleine Felder gemessen werden, daher ist es wichtig das Erdmagnetfeld ($5 \cdot 10^{-5}$ Tesla) von der Probenkammer abzuschirmen. Dies geschieht mit einem supraleitenden Schild, der die Probenkammer einschließt. Hierbei macht man sich den perfekten Diamagnetismus von (weichen) Supraleitern ($P=-1$) zunutze. Die Genauigkeit eines SQUID ist durch die kleinste Energieänderung definiert, die bei einer Messdauer von 1 Sekunde noch nachgewiesen werden kann. Diese bewegt sich bei modernen Geräten um einige 10^{-33} Js.

5. Elektrische Transporteigenschaften

Die elektrischen Transporteigenschaften von Festkörpern sind eng mit Bandstruktur und Kristallstruktur korreliert. Man beschreibt den Transport von Ladungsträgern durch eine gegebene Substanz über den ihr eigenen, temperaturabhängigen Widerstand oder ihre Leitfähigkeit. Der Widerstand R wird in Ohm (Ω) gemessen und ist über das *Ohmsche Gesetz* mit Strom I (V) und Spannung U (A) verknüpft.

$$R = \frac{U}{I}$$

Die elektrische Leitfähigkeit wird in Siemens (σ) angegeben und ist der reziproke Widerstand. Oft wird der Widerstand als *spezifischer Widerstand* angegeben und trägt dann die Einheit [Ωcm]. Der spezifische Widerstand ist eine Stoffkonstante, während der gemessene Widerstand von Probenform und Messaufbau abhängt.

Elektrische Widerstände setzen sich aus mehreren Komponenten zusammen, die man durch „Aktivierungsenergien“ beschreiben kann, die ein Ladungsträger überwinden muss, um als solcher wirken zu können. Über die Art und Größe dieser Energien kann man Substanzen in unterschiedliche Klassen einteilen, in metallische Leiter und Isolatoren, bzw. Halbleiter^[4,7,8].

5.1. Metallische Leiter

Diese Klasse von Materialien zeichnet sich durch ohmsches Leitfähigkeitsverhalten aus. Metalle besitzen eine sogenannte U-I Kennlinie, wobei U linear von I abhängt. Der spezifische Widerstand von Metallen bewegt sich in Bereichen zwischen 1 und $10^{-6} \Omega$ und sinkt linear mit fallender Temperatur. Bei tiefen Temperaturen ändert sich der Widerstand nicht mehr. Man nennt dies den Restwiderstand.

Metalle weisen keine Bandlücke in ihrer Bandstruktur auf, besitzen also eine Fermi-Fläche. Die Energie ΔE_L , die ein Ladungsträger, im folgenden der Einfachheit halber ein Elektron, benötigt, um vom Valenz- in das Leitungsband zu gelangen ist klein und ändert sich mit der Temperatur nur wenig. Widerstände in Metallen kommen hauptsächlich durch Elektron-Phonon-Wechselwirkungen und Streuprozessen von Elektron an Kristalldefekten zustande. Mit sinkender Temperatur werden die Gitterschwingungen mehr und mehr unterdrückt. Dieser Unterdrückungsprozess verläuft bei den meisten Metallen linear mit T. Deshalb beobachtet

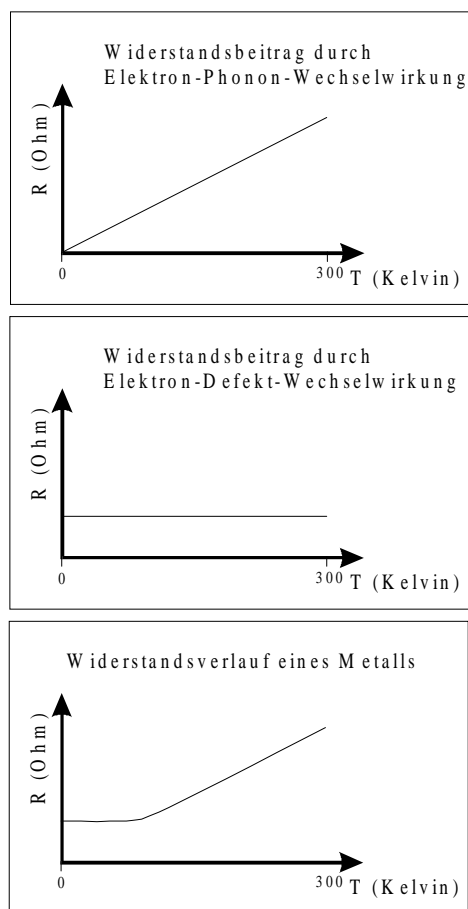


Abbildung 7: Schema metallischen Widerstandsverhaltens

man einen linearen Abfall des Widerstandes mit sinkender Temperatur. Man kann also hierbei von $\Delta E_P=f(T)$ sprechen. Die Kristalldefekt-Dichte bleibt jedoch über den Temperaturbereich von 4 bis 300 K und dadurch der Beitrag durch Elektron-Defekt-Wechselwirkung konstant, also ist $\Delta E_K=Konst.$ Wenn der Widerstand durch Phononen-Wechselwirkung in die Größenordnung der Wechselwirkung mit Kristalldefekten kommt, spielt nur letzterer eine Rolle für das Widerstands-verhalten. Daraus resultiert der Restwiderstand bei tiefen Temperaturen. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 7 dargestellt. Der Übergang in den Restwiderstand verläuft im Normalfall nicht abrupt, sondern fließend. Das Widerstandsverhalten läßt sich also beschreiben, indem man die Energien, welche ein Elektron überwinden muss, kombiniert. Je kleiner diese Energie ist, desto niedriger der Widerstand. Anders ausgedrückt verhält sich der Widerstand eines Metalls antiproportional zur Zahl der Ladungsträger n , deren Ladung e und ihrer Beweglichkeit μ :

$$R = \frac{1}{ne\mu}$$

Hierbei bleibt e über den gesamten Temperaturbereich konstant. In die Beweglichkeit μ gehen die Wechselwirkungen des Ladungsträgers mit dem Kristall ein:

$$\mu = f(\Delta E_P, \Delta E_K)$$

Die Anzahl der Ladungsträger n ist eine Funktion der Energie ΔE_L (Anregung von Valenzelektronen in das Leitungsband):

$$n = f(\Delta E_L)$$

Im wesentlichen ist diese Funktion linear mit sehr geringer Steigung, ändert sich mit der Temperatur also nur wenig. Damit läßt sich das Widerstandsverhalten eines Metalls durch die Gleichung:

$$R = \frac{1}{e} \cdot \frac{1}{f(\Delta E_L) \cdot f(\Delta E_P, \Delta E_K)}$$

darstellen^[4,7,8].

5.2. Halbleiter und Isolatoren

Der grundlegende Unterschied zwischen Metallen und Halbleitern besteht in der Anzahl der Ladungsträger. Halbleiter weisen eine Bandlücke auf, d.h. es existieren keine Bänder, welche die Fermi-Energie schneiden. Dadurch muss ein Ladungsträger, der vom energiereichsten Valenzband in das energieärmste Leitungsband angehoben werden soll eine Energiedifferenz überwinden. Diese Energie entspricht ΔE_L im obigen Modell. Man kann diese Energie aufbringen indem man das Material Strahlung aussetzt, wie es z.B. in Solarzellen technische Anwendung findet. Ist die Bandlücke klein und liegt unterhalb 1 eV, so kann eine Anregung in das Leitungsband durch thermische Energie erfolgen. In diesem Fall spricht man von thermischer Aktivierung. Halbleiter deren Bandlücke größer als 4 eV ist, bezeichnet man als Isolatoren, da hier eine Anregung nur durch sehr energiereiche Strahlung oder überhaupt nicht stattfinden kann. Durch geeignete Dotierung

mit Löchern oder Elektronen kann man die Aktivierungsenergie erniedrigen.

Im Widerstandsverhalten von Halbleitern spielt die Anzahl der Ladungsträger die entscheidende Rolle. Die Anregung von Ladungsträgern vom Valenzband in das Leitungsband folgt der Fermi-Dirac-Statistik. Damit nimmt die Zahl der Ladungsträger mit sinkender Temperatur exponentiell ab, der Widerstand des Materials dementsprechend exponentiell zu. Schematisch ist der Verlauf des Widerstandes verschiedener Halbleiter in Abbildung 8 dargestellt. Die Funktion $f(\Delta E_L)$ überlagert diejenigen der Ladungsträger-Phonon- und Ladungsträger-Kristalldefekt-Wechselwirkung bei tiefen Temperaturen vollständig. Bei sehr kleinen Bandlücken kann man jedoch bei moderaten Temperaturen oft metallähnliches Leitfähigkeitsverhalten beobachten^[4,7,8].

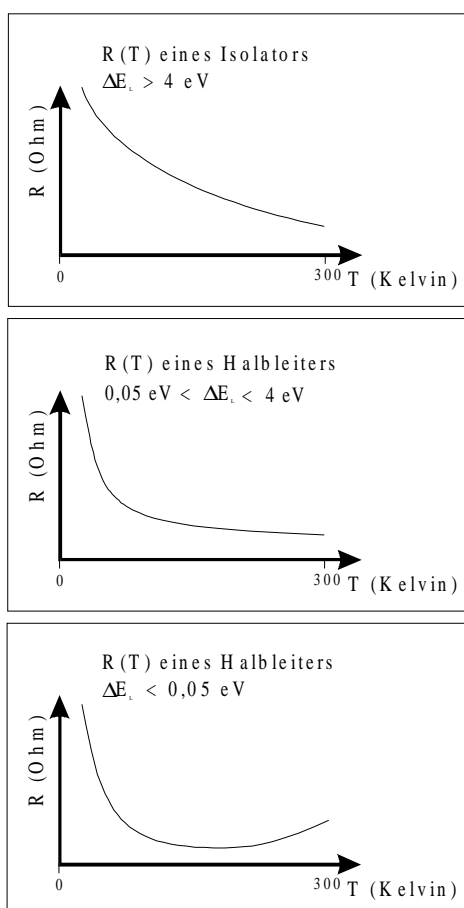


Abbildung 8: Schema halbleitenden Widerstandsverhaltens

5.3. GMR und CMR

Die Effekte, welche mit GMR (Giant Magnetoresistance) und CMR (Colossal Magnetoresistance) bezeichnet werden, gleichen sich. In beiden Fällen sinkt der Widerstand der Probe, legt man ein äußeres magnetisches Feld H an^[2]. Die im Verlauf dieser Arbeit angegebenen prozentualen Werte für Magnetowiderstände sind folgendermaßen definiert:

$$MR(\%) = \frac{R_H - R_{0T}}{R_{0T}}$$

Den Effekt des negativen Magnetowiderstands beobachtet man bei Substanzen,

die eine ferro- oder Néel-ferrimagnetische Ordnung zeigen, also unterhalb einer bestimmten Temperatur ein internes, gerichtetes Magnetfeld aufbauen. Im Leitfähigkeitsverhalten beobachtet man in der Nähe der Ordnungs-Temperatur T_C eine signifikante Änderung. Diese kann sich z.B. im Fall von metallischen Proben in einer Steigungsänderung der $R(T)$ -Kurve, bei Perowskiten in einem Halbleiter-Metall-Übergang zeigen. Im Magnetfeld werden diese Übergänge abgeschwächt oder gar unterdrückt. Dieser Vorgang ist in Abb. 9 gezeigt^[9,10,11].

Viele ferromagnetische und ferrimagnetische Verbindungen der Elemente der Gruppen 6-10 sowie des Gadoliums zeigen eine schwache Absenkung ihres Widerstands im Magnetfeld. Der negative Magnetowiderstand beläuft sich hierbei normalerweise auf Größenordnungen von $MR = 2\% - 3\%$ bei Feldern um 10 Tesla. Die gut untersuchten oxidischen Verbindungen des Mangans in Perowskit-Struktur^[80,81] haben in Form von dünnen Schichten oft negative MR von über 50% in vergleichsweise schwachen Magnetfeldern von 1 T. Eine Verbindung, deren Bulk-Widerstand nahe des magnetischen Phasenüberganges um 10 oder mehr Prozent in 8 bis 10 Tesla fällt, kann man als Verbindung mit großem negativem Magnetowiderstand, also als GMR, bzw. CMR-Material bezeichnen

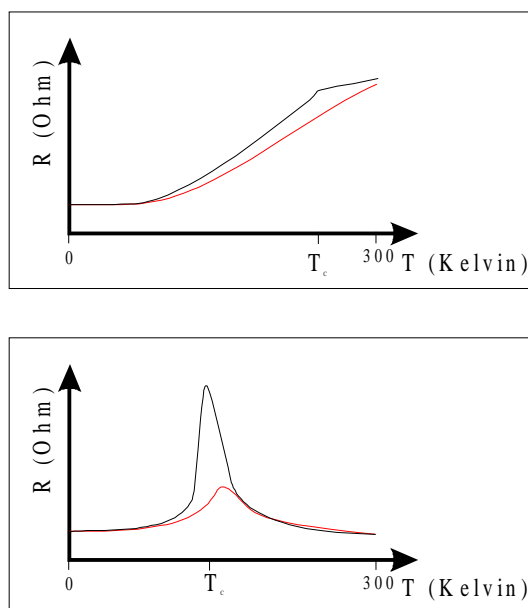


Abbildung 9: $R(T)$ im Nullfeld (schwarz), $R(T)$ im Magnetfeld H (rot) für ein Metall (oben), einen Mn-Perowskit (unten)

6. Transportmessungen

6.1. Leitfähigkeit

Das Leitfähigkeitsverhalten einer Substanz ist eine Eigenschaft, welche vergleichsweise gut zu messen ist. Man unterscheidet bei einfachen Widerstandsmessungen grundsätzlich zwischen zwei Messmethoden, der 2-Punkt- und der 4-Punkt-Messung^[8]. Welche dieser Methoden angewandt werden kann ist zunächst eine Frage der Probengröße. Kleine Proben mit vier Kontakten zu versehen, kann für den Präparierenden eine feinmotorische Herausforderung sein. Die Kontaktierung erfolgt dadurch, daß ein dünner (50 μm) Draht auf die Probe aufgedrückt wird und dann mit Leitsilber oder Indium fixiert wird. Bei beiden Methoden wird durch die Probe ein definierter Strom geleitet. Dieser beträgt

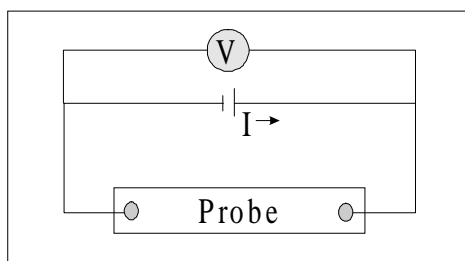


Abbildung 10: Schema einer 2-Punkt-Messung

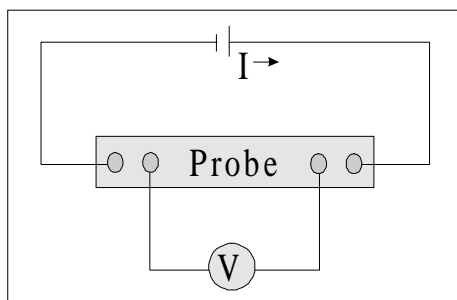


Abbildung 11: Schema einer 4-Punkt-Messung

normalerweise zwischen 10 und 100 mA. Mit einem Potentiometer kann nun der Spannungsabfall gemessen werden, woraus sich der elektrische Widerstand ergibt. An welcher Stelle der Spannungsabfall gemessen wird, unterscheidet die 2-Punkt- von der 4-Punkt-Methode. Bei einer Zweipunkt-Messung erfolgt die Spannungsmessung über die gleichen Kontakte, die auch den Strom leiten (Abbildung 10). Deshalb werden Zuleitungs- und Kontaktwiderstände mitgemessen, was zu erheblichen Fehlern führen kann.

Bei der 4-Punkt-Technik wird die Spannung an zwei separaten Kontakten mit einem Voltmeter mit hoher Eingangsimpedanz direkt an der Probe abgegriffen. Die Kontakt und Zuleitungswiderstände werden nicht mehr mitbestimmt. Ein Schema zur 4-Punkt-Methode findet sich in Abbildung 11.

Vergleicht man die Abbildungen 10 und 11, so findet man leicht auch die Geometrie-Abhängigkeit der Messaufbauten. Der gemessene Widerstand R ist in beiden Fällen vom Abstand der Kontakte voneinander abhängig. Im 2-Punkt-Fall von l_{UI} , dem Abstand der beiden Strom/Spannungs-Kontakte, im 4-Punkt-Fall vom Abstand l_U der Spannungskontakte. Beide Abbildungen zeigen jedoch nicht die dritte Dimension, welche für den Widerstand eine erhebliche Rolle spielt: die Proben-Dicke, oder bei zylindrischen,

bzw. stabähnlichen Proben der Durchmesser d . Dieser geht in den Widerstand (ρ = spezifischer Widerstand) folgendermaßen ein:

$$R = \frac{l \cdot \rho}{d}$$

Da die dritte Dimension im Nenner steht, bedeuten dünne Proben höhere Widerstände, welche wesentlich besser zu messen sind.

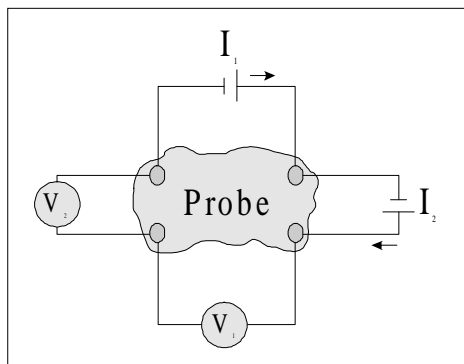


Abbildung 12: Van der Pauw-Kontaktierung

Ein Spezialfall der 4-Punkt-Methode ist der Messaufbau nach *van der Pauw*^[16]. Hierbei spielt die Form der Probe in zwei Raumrichtungen keine Rolle, die Probe muss jedoch möglichst dünn sein. Die Kontakte werden hier punktförmig an den Rändern der Probe angebracht. Hierbei sollte der Abstand zwischen den Kontakten möglichst in gleichen Größenordnungen liegen (siehe

Abbildung 12). Man beschickt dann die Probe über zwei Kontakte mit dem Strom I_1 und misst den zugehörigen Spannungsabfall U_1 . Gleichermäßen verfährt man mit I_2 und U_2 . Den spezifischen Widerstand ermittelt man dann über:

$$\rho = \frac{d \cdot f}{4l} \cdot (R_1 + R_2)$$

Den Faktor f ist eine nicht lineare Funktion aus dem Verhältnis von R_1 zu R_2 . Die *van der Pauw*-Methode ist gut geeignet, um spezifische Widerstände zu bestimmen und wird häufig an plattenförmigen Einkristallen und dünnen Schichten angewandt. Die im Verlauf dieser Arbeit untersuchten Verbindungen lagen alle in polykristalliner Form vor. Daher wurde die Kontaktierung für Widerstandsmessungen zwar nach der *van der Pauw*-Geometrie vorgenommen, eine Bestimmung des spezifischen Widerstandes war jedoch aufgrund der teilweise unregelmäßigen (und auch zu großen) Dicke der Proben nicht möglich. Da aber eine Untersuchung des allgemeinen Widerstandsverhaltens im Vordergrund stand, war eine solche Bestimmung keine Notwendigkeit.

Temperaturabhängiges Widerstandsverhalten, also $R(T)$, erfordert einen Aufbau, mit welchem man die Probe kühlen, bzw. aufheizen kann. Dies erfolgt in einem Kryostat, in den die Probe eingebracht wird. Die Probe befindet sich hierbei am Ende eines Probenstabes, durch den die Zuleitungen für Strom- und Spannungskontakte, eine Heizung und Temperaturfühler gelegt sind. Im Bereich der Probe, in der Probenkammer, befindet sich eine Inertgas-Atmosphäre, die im Falle von Heliumkühlung aus Heliumgas besteht. Diese erfüllt zwei Aufgaben, zum einen als Schutz gegen Luftsauerstoff und

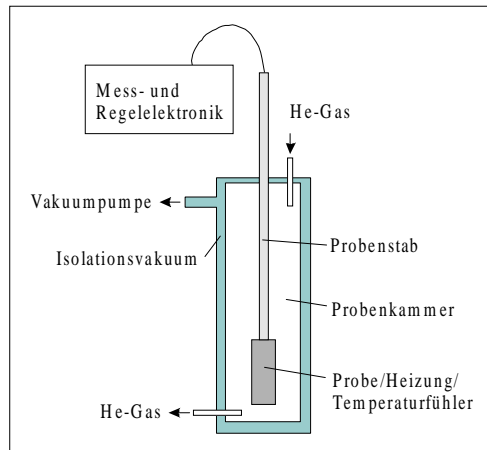


Abbildung 13: Schema eines einfachen Verdampferkryostaten

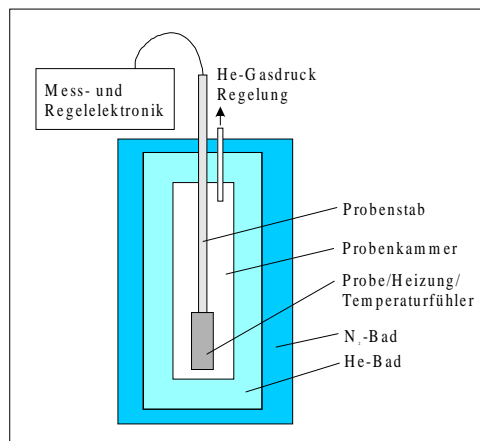


Abbildung 14: Schema eines einfachen Badkryostaten

Feuchtigkeit, zum anderen als Austauschgas zur Temperaturregelung. Bei sogenannten Verdampferkryostaten (Abbildung 13)^[17] wird durch eine Heliumpumpe ein ständiger Strom von kaltem Heliumgas an der Probe vorbei geführt und mit einer Heizung so gegengeheizt, daß ein stabiler Temperaturgradient aufgebaut wird. Der Temperaturgradient ist hierbei eine Funktion der Heizleistung und des Heliumstromes. In regelmäßigen Abständen wird dann die Spannung an der Probe und die Temperatur gemessen. Eine weitere weitverbreitete Art von Kryostaten sind Badkryostaten (Abbildung 14). Hier wird die Probenkammer in flüssiges Helium getaucht. Die Temperaturregelung findet durch die Heizleistung und den Druck des Austauschgases statt. Bei Badkryostaten ist die thermische Isolation von der Umgebung und der Austauschgasdruck wichtig, da bei

thermischem Kontakt das sehr niedrig siedende Helium verdampft und durch den entstehenden Druck problematische Situationen herbeigeführt werden können.

6.2 Magnetowiderstandsmessungen

Widerstandsmessungen im Magnetfeld werden meist in Badkryostaten durchgeführt. Das benötigte Magnetfeld erhält man über eine Spule, die über die Induktionsgesetze ein Magnetfeld aufbaut. Nutzt man einen Badkryostaten, so kann der Magnet in das flüssige Helium eingebracht werden. Besteht die Spule dann aus einem bei flüssigem Helium supraleitenden Material, so kann ein einmal aufgebautes Feld nahezu unbegrenzt erhalten werden. Mit supraleitenden Magneten kann man problemlos Felder bis 10 Tesla aufbauen. Die Widerstandsmessung kann im Magnetfeld jedoch problematisch sein, da die stromführenden Drähte der Lorentz-Kraft ausgesetzt werden. Dies kann im Extremfall zum Abreißen messtechnisch wichtiger Kontakte führen. Messungen im Feld werden ebenso

wie Nullfeldmessungen als $R(T)$ -Messungen durchgeführt. Des Weiteren kann man jedoch auch die Temperatur konstant halten und der Widerstand in Abhängigkeit vom Magnetfeld als $R(B)$ oder $R(H)$ gemessen werden. Mit Hilfe dieser Art Kurven können wichtige Aussagen über das Vorhandensein von Hysterese oder magnetische Sättigung getroffen werden.

Die Krümmung einer solchen $R(B)$ -Kurve gibt qualitative Hinweise auf die magnetische Sättigung des Materials, ist also ein Maß dafür, wie stark sich die Magnetisierung der Probe durch das äußere magnetische Feld beeinflussen läßt. Je flacher die Kurve verläuft desto „perfekter“ ist die magnetische Ordnung ausgebildet. In

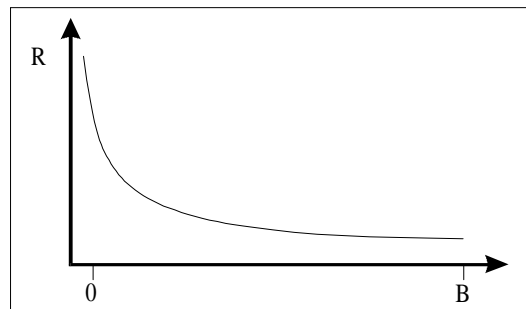


Abbildung 15: $R(B)$ -Verlauf im Falle einer magnetischen Sättigung.

Abbildung 15 ist eine hypothetische $R(B)$ -Kurve gezeigt, deren maximale Magnetisierung nahezu vollständig erreicht wird, die Verbindung also magnetisch gesättigt ist. Aus der Magnetwiderstandsmessung können also neben dem Effekt des negativen MR interessante Informationen über magnetoresistive Materialien gewonnen werden, die Messungen der magnetischen Eigenschaften unterstützen können.

7. Mößbauer-Spektroskopie

Der Effekt der rückstoßfreien Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen wurde 1958 von Rudolf L. Mößbauer^[18] entdeckt. Die Mößbauer-Spektroskopie beruht auf Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen. Als Sender in der Mößbauer-Spektroskopie bedient man sich einer Gesamtheit von Atomkernen, die sich in einem angeregten Kernzustand befinden. Der angeregte Zustand des Kernes ist durch den Energieinhalt E_a charakterisiert. Innerhalb einer messbaren Lebensdauer geht der Kern vom Angeregten in den Grundzustand E_g . Bei diesem Übergang wird ein γ -Quant der Energie $\Delta E = E_a - E_g$ emittiert. Trifft dieses Quant nun auf einen Atomkern, der sich im Grundzustand befindet und einen um ΔE höheren angeregten Zustand besitzt, so kann dieser das γ -Quant vollständig absorbieren und geht dabei in diesen angeregten Zustand über. Bei Untersuchungen an z.B. Eisenverbindungen stellt man fest, daß die Umgebung am Kernort die Resonanzbedingungen verändert. Da Quelle und Absorber in den seltensten Fällen identisch sind, haben beide unterschiedliche Wechselwirkungen mit den sie umgebenden Atomen. So beeinflussen z.B. elektromagnetische Felder oder unterschiedliche Liganden am Kern die Anregungsenergien, so daß ΔE der Quelle leicht von ΔE des Absorbers abweicht, und somit die Resonanzbedingungen nicht erfüllt werden. Zur „Wiederherstellung“ der Resonanzbedingungen bedient man sich des Doppler-Effektes. Man erhält eine graphische Auftragung, bei der die Transmission an Strahlung als Funktion der Dopplergeschwindigkeit dargestellt wird.

Wechselwirkung	Mößbauer Parameter	Darin enthaltene Informationen
Elektrische WW zwischen Kern und Elektron am Kern	Isomerieverschiebung δ [mm/sec]	-Oxidationszustand -Bindungseigenschaften wie Kovalenzeffekte, $d\pi$ -Rückbindung, Abschirmung -Elektronegativität von Liganden
Quadrupol-WW zwischen Quadrupolmoment des Kernes und inhomogenen elektrischen Feldern am Kern	Quadrupol-aufspaltung ΔE_Q [mm/sec]	-Molekülsymmetrie -Oxidationszustand -Bindungseigenschaften
Magnetische Dipol-WW zwischen dem magnetischen Dipolmoment eines Kernes und einem magnetischen Feld am Kern	Magnetische Aufspaltung ΔE_M [mm/sec]	-Magnetisches Verhalten wie Ferro-, Antiferro-, Ferri-, Para- und Diamagnetismus -Wertigkeit

Tabelle 1: Wichtige Wechselwirkungen zwischen Kern und elektromagnetischen Feldern in der Mößbauer-Spektroskopie^[19]

Die Lage und Anzahl der Resonanzlinien werden durch Veränderungen der Anregungsenergie des absorbierenden Kernes durch Wechselwirkungen mit anderen Atomkernen, sowie elektromagnetischen Feldern am Kernort bestimmt. In der Mößbauer-Spektroskopie lassen sich diese Wechselwirkungen durch drei Parameter beschreiben. Diese bezeichnet man als Isomerieverschiebung δ , elektrische Quadrupolaufspaltung ΔE_Q und magnetische Aufspaltung ΔE_M und sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Diese drei Wechselwirkungen sollen im Folgenden kurz beschrieben werden und sind schematisch in Abb. 16 dargestellt.

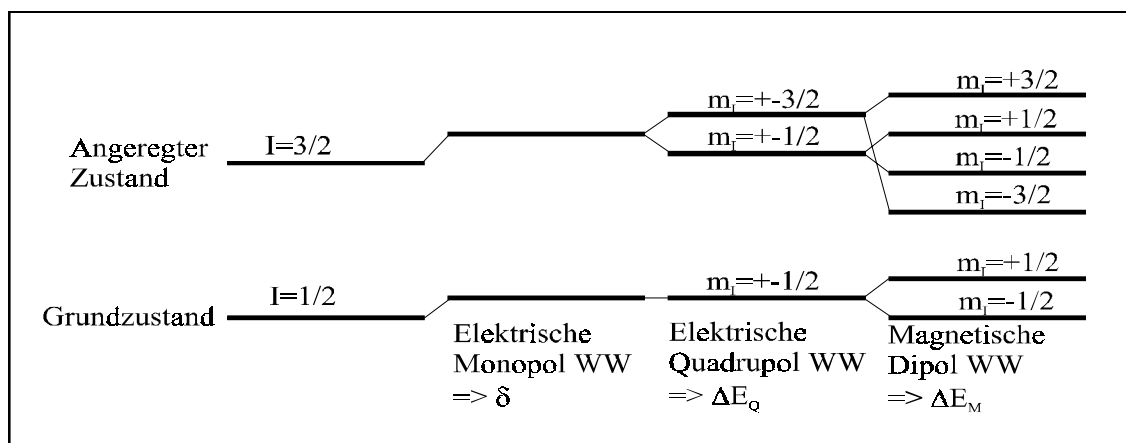


Abbildung 16: Elektromagnetische Wechselwirkung und deren Auswirkung auf Kernenergie-Niveaus.^[19]

Die Isomerieverschiebung, oder chemische Verschiebung, entsteht durch Änderung der Übergangsenergie vom Grundzustand in den angeregten Zustand. Diese Störung erfolgt durch elektrische Monopolwechselwirkungen zwischen Kern und den ihn umgebenden Elektronen, bzw. deren Anzahl (Oxidationszustände) und Energien (Bindungseigenschaften), welche den Grundzustand und angeregten Zustand des Kernes unterschiedlich beeinflussen und so eine neue, von ΔE unterschiedliche, Übergangsenergie ΔE_δ erzeugen. Die Differenz dieser beiden Werte ist die Isomerieverschiebung δ ,

$$\delta = \Delta E - \Delta E_\delta$$

Direkt beeinflussen die Elektronen des s-Orbitals mit der Hauptquantenzahl die Isomerieverschiebung. Da die Wellenfunktionen von s-Orbitalen eine Elektronendichte am Kernort zulassen, bewirkt z.B. ein zusätzliches Elektron in einem s-Orbital eine Erhöhung der Elektronendichte am Kern. Elektronen in Orbitalen höherer Nebenquantenzahlen, also p-, d- und f-Orbitale steuern nichts zur Elektronendichte am Kern bei, schirmen jedoch die Elektronen des s-Orbitals vom Kern ab. Eine Erniedrigung der Abschirmung von s-

Elektronen vom Kern führt zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Kernort und so zu einem veränderten δ .

Ist das elektrische Feld um den Kern inhomogen, so spalten die Kernenergiezustände mit dem Spin I in $I-1/2$ Subzustände auf. Zustände mit dem Spin $I=0$ und $I=1/2$ zeigen demnach keine Quadrupolaufspaltung. Ein Zustand mit $I=3/2$ zeigt eine Aufspaltung in zwei Niveaus mit $I=\pm 3/2$ und $I=\pm 1/2$. Man beobachtet Quadrupoldublett dessen Schwerpunkt bei der Isomerieverschiebung δ liegt.

Zusätzlich zu der elektrischen Wechselwirkung können auch magnetische Wechselwirkungen mit der Mößbauer-Spektroskopie gemessen werden. Atomkerne können, wenn sie ein magnetisches Dipolmoment μ besitzen, miteinander wechselwirken, was zu einem Magnetfeld der Stärke H am Kernort führt. An Substanzen, welche ein nur sehr schwaches oder kein inneres Magnetfeld besitzen, lassen sich durch das Anlegen eines äußeren Feldes magnetische Wechselwirkungen erreichen. In beiden Fällen führt dies zu einer Aufspaltung eines Kernzustands mit $I>0$ in $2I+1$ Niveaus unterschiedlicher Energie. Bei der magnetischen Aufspaltung wird also, wie bei der Quadrupolaufspaltung, der Betrag der magnetischen Spinquantenzahl m_I , zusätzlich jedoch auch deren Vorzeichen in einer Mößbauermessung unterschieden. Die Energiebeträge einer magnetischen Aufspaltung sind proportional der magnetischen Feldstärke H am Kernort, dem Dipolmoment μ und der magnetischen Spinquantenzahl m_I , sowie antiproportional dem Kernspin I des betreffenden Zustands. Wie bei der Quadrupolaufspaltung liegt der Schwerpunkt des Multipletts bei der Isomerieverschiebung δ vom Nullpunkt der Relativgeschwindigkeit Null.

Die durch die Parameter Isomerieverschiebung, Quadrupolaufspaltung und magnetische Aufspaltung messbaren Linien im Mößbauer-Spektrum sind die wichtigsten in der Mößbauer-Spektroskopie. Neben ihnen sind noch die Größe des Resonanzeffektes ϵ und die Linienbreite Γ wichtige Informationsquellen für die Festkörperchemie. Ersterer läßt Erkenntnisse über Bindungsfestigkeit zu (je fester die Bindung, desto mehr γ -Quanten werden rückstoßfrei emittiert, bzw. absorbiert), letzteres gibt Aufschlüsse über Atombewegung, Gitterschwingungen, sowie fluktuierende elektromagnetische Felder, kurz über Dynamik in einem Festkörper^[19].

8. Präparative Methoden

Zur Darstellung der in dieser Arbeit untersuchten Materialien wurden verschiedene präparative Methoden genutzt. Diese werden im folgenden detailliert vorgestellt. Ziel der Präparation war es, möglichst phasenreine zu Substanzen synthetisieren, welche dann in polykristalliner Form vorlagen. Vor- und Nachteile der jeweiligen Methode werden in den entsprechenden Abschnitten erläutert. Die Synthesemethoden wurden dementsprechend substanzspezifisch gewählt und kombiniert, um die bestmögliche Phasenreinheit zu erreichen.

8.1. Klassische Festkörper-Reaktionen

Unter klassischen festkörperchemischen Reaktionen sollen hier Reaktionen in Quarzampullen verstanden werden. Diese Methode fand verschiedene Anwendungsgebiete:

Zum ersten zur direkten Darstellung von ternären und quaternären Verbindungen wie z.B. die Chalkospinelle der Reihe $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x=0,5; 0,25$) oder GdMP ($M=\text{Pd}, \text{Pt}$). Hierzu wurden die Edukte in stöchiometrischem Verhältnis eingewogen und gut homogenisiert. Das so erzeugte Eduktgemisch wurde dann in die gesäuberte und getrocknete Ampulle aus Quarzglas eingebracht. Die gefüllte Ampulle wurde dann evakuiert ($5 \cdot 10^{-6}$ mbar) und im folgenden mit einem Wasserstoffbrenner zugeschmolzen. Der hierzu genutzte Pumpstand wurde im Verlauf dieser Arbeit konstruiert. Solchermaßen vorbereitete Ampullen wurden dann in Rohröfen der Firma *Carbolite* zur Reaktionstemperatur erhitzt, welche typischerweise bei 1023 bis 1273 K lagen. Die Reaktionszeiten betragen zwischen 7 und 21 Tagen, wobei die Reaktion mehrmals unterbrochen wurde, um die Zwischenprodukte erneut zu homogenisieren. In Fällen, in welchen Reaktionen zwischen Chemikalien und Glaswand zu erwarten waren, wurde als sekundäres Reaktionsgefäß ein Fingertiegel mit in die Ampulle eingebracht. In Abbildung 17 ist dieser Reaktionsaufbau schematisch gezeigt.

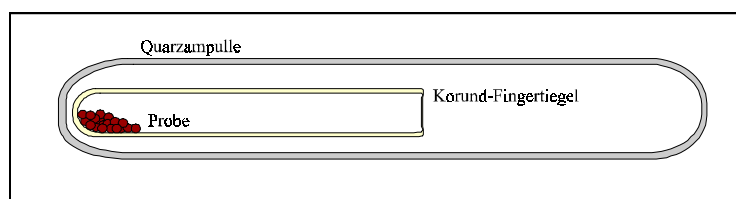


Abbildung 17: Quarzampulle mit Korundfingertiegel

Diese Methode lieferte homogene Produkte, jedoch sind die Reaktionszeiten vergleichsweise lang. Da viele Substanzen ein enges Temperatur-Zeit-Fenster für die Bildung sauberer Phasen aufweisen, ist war eine Optimierung der Reaktionszeit und Reaktionstemperatur erforderlich. Auch Heiz- und Kühlrate spielen eine nicht unerhebliche Rolle bei der Darstellung mit dieser Methode. Das Aufheizen der Ampullen auf die erforderliche Temperatur erfolgte meist mit 1 K / min, das Kühlen auf Raumtemperatur erfolgte innerhalb von 3 bis 5 Stunden durch Abschalten der Öfen.

Im Lichtbogen werden Temperaturen erreicht, die weit oberhalb der Siedetemperatur von z.B. Phosphor erreicht werden. Um also das vorzeitige Verdampfen solcher Substanzen zu verhindern, wurden Verbindungen solcher Elemente in Ampullen vorreagiert, um sie in eine weniger flüchtige Form zu überführen. Die Arbeitsweise unterschied sich hier nicht wesentlich von der oben dargelegten, jedoch wurden Temperaturen und Reaktionszeiten mit 773 bis 873 K, bzw. 48 bis 72 Stunden um einiges niedriger gewählt.

Da in dieser Arbeit die elektrischen Transporteigenschaften der dargestellten Materialien im Vordergrund stand, ist ersichtlich, daß pulverförmige Verbindungen hier denkbar ungeeignet sind, um Messungen dieser Art durchzuführen. Um Pulverproben in eine messbare Form zu bringen, wurden diese mit einem Presswerkzeug (LOT-Oriel, 5, 8 oder 10 mm Stempel) bei Drucken von 4,5 bis 8 Tonnen in einen Pressling überführt, welcher dann nahe der entsprechenden Reaktionstemperatur einige Tage gesintert wurde. Die auf diese Art erhaltenen Produkte waren gut mit einem Skalpell formbare polykristalline Bulkproben, die Leitfähigkeitsmessungen zuließen. Da Presslinge dieser Art einen vergleichsweise geringen Kontakt zur Ampulleninnenseite besitzen, erforderte das Tempern meist keine Vorsichtsmaßnahmen wie Korundfingertiegel, um die Zerstörung des Reaktionsgefäßes zu verhindern.

Auch im Lichtbogen synthetisierte Verbindungen wurden auf diese Weise nachgetempert, da durch das schnelle Abkühlen im Lichtbogenschweißgerät die Proben in einigen Fällen röntgenamorph waren. Dieser Effekt ist durch die Untersuchung von Gläsern bekannt. Hierbei ist die Zeitskala der Kristallbildung deutlich kleiner als die der Abkühlung $t_{\text{krist.}} < t_{\text{kühl.}}$. Die Kristallisation (oder das „Entglasen“) erfolgt dann durch Tempern unterhalb der Erweichtemperatur. Durch Nachbehandlung bei Temperaturen um 1273 K in einer Ampulle gelangt man schließlich zu gut kristallisierten Verbindungen.

8.2. Reaktionen im Lichtbogen

Synthesen im Lichtbogen finden vor allem Anwendung bei der Darstellung von Verbindungen, die durch klassische Ampullenreaktionen aufgrund der zu niedrigen Reaktionstemperatur nicht zugänglich sind. Im folgenden wird zunächst der Aufbau und die Arbeitsweise des während dieser Arbeit eingesetzten Lichtbogenschweißgerätes (Abbildung 18) beschrieben. In einer vakuumdichten Kammer aus Quarzglas befinden sich eine Wolframspitze, welche am oberen Teil der Kammer beweglich befestigt ist und ein Kupferboden. Beide sind wassergekühlt und dienen als Kathode, bzw. Anode. Der Strom zur Erzeugung des Lichtbogens wird von einem Transformator geliefert, der an das konventionelle Stromnetz angeschlossen ist. Befüllt man die Kammer mit einem Gas wie Argon ($E_{\text{Ion}}=15,759 \text{ eV}$) mit einem Druck von etwa 700 mbar und legt mithilfe des Transformators einen Strom an ($U=20 \text{ V}$, $I=60 \text{ A}$), so bildet sich zwischen Kathode und Anode ein leitendes Argonplasma. Dieses Plasma strahlt ein hellblaues bis weißes, intensives Rekombinationslicht ab. Bringt man nun den Lichtbogen über eine auf dem Kupferboden platzierte Probe, so beginnt diese, sich zu erwärmen. Ist dann noch die Voraussetzung erfüllt, daß die Probe eine genügend gute Leitfähigkeit aufweist, so beginnt Strom durch die Probe zu fließen. Der Stromfluss schmilzt die Probe dann zur hellen Rotglut auf Temperaturen oberhalb von 2800 K. Dabei reagieren die enthaltenen Komponenten miteinander. Schaltet man den Strom ab, so kühlt die Schmelze innerhalb von 30 bis 40 Sekunden auf Raumtemperatur ab, da direkter thermischer Kontakt zur wassergekühlten Anode besteht. Man erhielt durch diese Methode je nach verwandter Substanzmenge Schmelzkugeln von 3 bis 6 mm Durchmesser. Der Schmelzvorgang wird zwei bis dreimal wiederholt, um die Probe zu homogenisieren. Für flüchtige Elemente wie etwa die der Gruppen 15 und 16, sowie Zn, Ga, Tl oder Sn ist diese Methode nicht

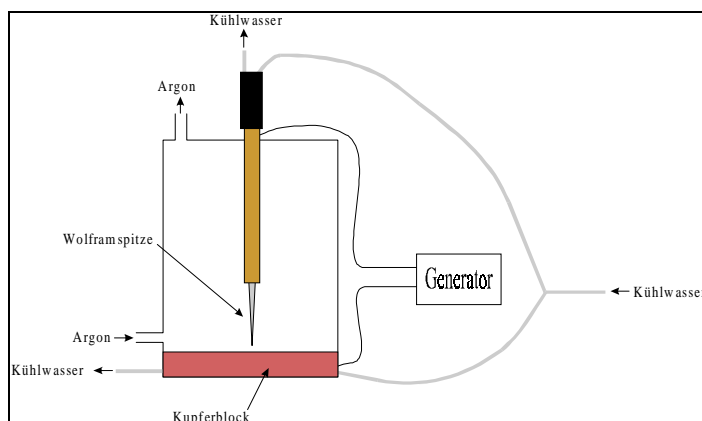


Abbildung 18: Schematischer Aufbau eines Lichtbogenschweißgerätes

geeignet, ohne vorherige Präparation wie unter 8.1. beschrieben. Da bei Bedingungen wie im Lichtbogen die meisten Elemente einen messbaren Dampfdruck besitzen, war es von großer Wichtigkeit, vor und nach den einzelnen

Schmelzvorgängen den Masseverlust der Probe zu beobachten. Bei Verlusten von mehr als 10 % wurde eine Vorreaktion in einer Ampulle durchgeführt. Masseverluste bis zu 5 % sind akzeptabel und waren schwer vermeidbar.

Ein weiterer wichtiger Punkt war die Reinheit der Argon-Atmosphäre. Vor dem Aufschmelzen wurde die Kammer mehrmals evakuiert und mit Argon befüllt, bevor der Druck von 700 mbar eingestellt wurde. Um Reste von Sauerstoff und Wasser aus der Kammer zu entfernen, erfolgte zunächst das Aufschmelzen eines Schwammes des sehr oxophilen Metalls Titan. Auf diese Weise wurde Sauerstoff bzw. Wasser sehr effektiv chemisorbiert.

8.3. Austausch-Reaktionen

Unter den im Verlauf dieser Arbeit eingesetzten Synthesemethoden wird die im folgenden beschriebene unter mildesten Bedingungen durchgeführt. Die Apparatur wurde im Verlauf dieser Arbeit konstruiert, und besteht im wesentlichen aus einem von der Atmosphäre abgeschlossenen, beheizbaren Gasleitungssystem:

Durch eine mit CS_2 gefüllte Waschflasche wurde Stickstoff (Linde; 99,999%) oder Argon (Linde; 99,999%) geleitet. Da CS_2 nahe Raumtemperatur siedet, hat es in einer N_2 -Atmosphäre einen genügend hohen Dampfdruck, um im N_2 -Strom mittransportiert zu werden. Das erzeugte $\text{CS}_2/\text{N}_2(\text{Ar})$ -Gemisch gelangt dann in ein Quarzrohr, welches sich in einem Rohrofen befindet. Die Edukte wurden in Form von Oxyden und Carbonaten in einem Korundschiffchen (DEGUSSIT) in diesem Rohr vorgelegt. Dort erfolgte bei Temperaturen zwischen 770 K und 1120 K die Reaktion zwischen CS_2 und Edukten. Das Gasmisch, welches nun CS_2 , COS und CO_2 enthält wurde dann durch eine weitere Waschflasche geleitet, in der eine gesättigte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung diese erstickenden, bzw. giftigen Gase in die leicht entsorgbaren Carbonate und Thiocarbonate des Calciums

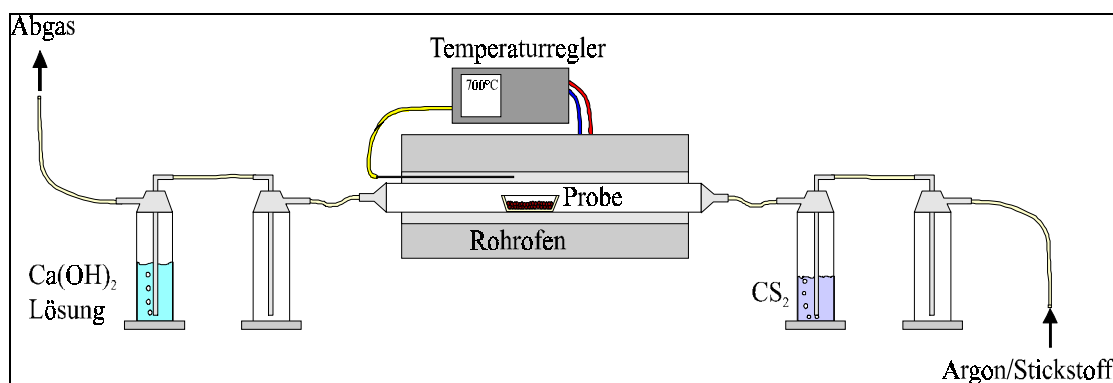


Abbildung 19: Schematischer Aufbau für Gasaustauschreaktionen.

überführte. Die Reaktionszeiten lagen hier bei etwa 48 Stunden bei Heiz- und Kühlraten von 1 K/min. Das Schema zum Aufbau dieser Apparatur findet sich in Abbildung 19.

	ΔH_f (kJ/mol)	Sdp. (K)
CO ₂	-393,77	194,5 (Subl.)
COS	-142,2	222,8
CS ₂	+117,4	319,25

Tabelle 2: Bildungsenthalpien und Siede-, bzw. Sublimationspunkte von Kohlenstoffchalkogeniden

Bei dieser Reaktion macht man sich die unterschiedlichen Bildungsenthalpien^[20] (Tabelle 2) der Kohlenstoffchalkogenide, sowie die Tatsache zunutze, daß diese bei den hier eingesetzten Reaktionstemperaturen gasförmig

sind und so aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt werden. Die Reaktion zwischen oxidischen Verbindungen der Übergangsmetalle und CS₂ führt so zur Bildung von Übergangsmetallsulfiden und (im Idealfall) CO₂. Da die Reaktionstemperaturen vergleichsweise niedrig sind, wurden zusätzlich auch niedrigschmelzende Carbonate, wie K₂CO₃ eingesetzt, welche als Reaktand und Flux dienen. So erhöht man die Mobilität der beteiligten Edukte durch das Entstehen einer Schmelze, was zu einer guten Kristallinität der Produkte führt. Der herausragende Nachteil dieser Darstellungsmethode war die Aufarbeitung der Produkte, bzw. Produktgemische. Die Zersetzung von CS₂ in die Elemente war eine immer auftretende Nebenreaktion, was zu einer Verunreinigung mit C und S, sowie im Falle von KCo_{0,5}Cu_{1,5}S₂ Polysulfiden des Kaliums führte. Die Reinigung der Proben erfolgte durch Spülen mit CS₂, mehrmaligem aufschlännen mit Wasser und schließlich dem Reinigen mit Aceton und anschließendem Trocknen im Trockenschrank bei 390 K. Substanzen, welche deutlich luft- oder feuchtigkeitsempfindlich sind, lassen sich mit dieser Methode also schwer phasenrein darstellen.

9. Kubische Systeme

9.1. Die Spinellstruktur

Die Spinellstruktur^[4] (Abbildung 20) ist ein Strukturtyp, der sich in vielen Fällen herausbildet, wenn eine kubisch dichteste Packung von Anionen (C) vorliegt und zwei Sorten von Kationen (A und B) beteiligt sind, welche unterschiedliche Koordinationssphären bevorzugen. Spinelle besitzen die Summenformel AB_2C_4 . In einer kubisch dichtesten Anionenpackung bilden sich oktaedrische und tetraedrische Lücken aus, die von Kationen besetzt werden können. Die AC_6 -Oktaeder sind kantenverknüpft und bilden ein dreidimensionales Netzwerk, in welchem sich von einander isolierte BC_4 -Tetraeder befinden. Spinelle bilden große kubische Elementarzellen aus, wobei der Gitterparameter a_0 in Oxiden zwischen 8 und 9 Å, in isostrukturellen Verbindungen des

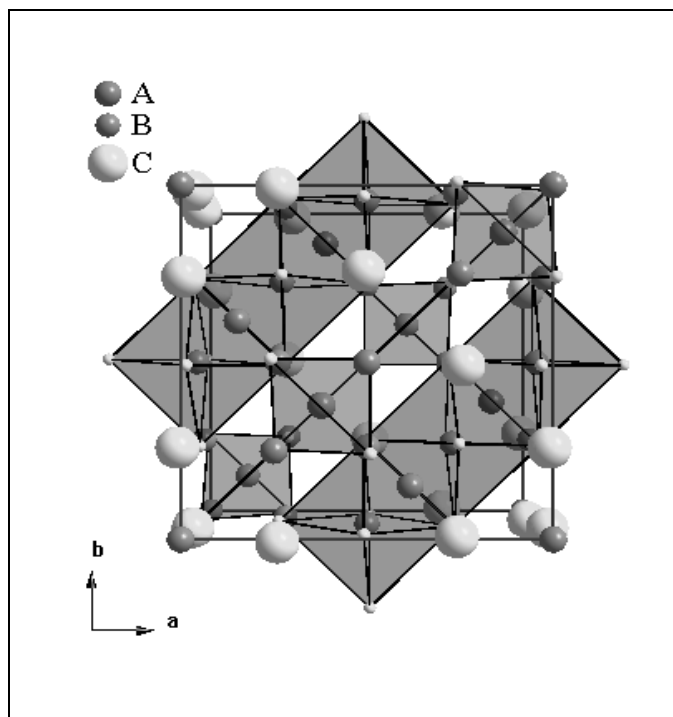


Abbildung 20: Die Spinell-Struktur entlang einer der drei Achsen.

Schwefels, Selens und Tellurs zwischen 9 und 11 Å liegt. Innerhalb der Elementarzelle werden 16 der 32 Oktaederplätze und 8 von 32 Tetraederplätzen durch Kationen besetzt. Der klassische Vertreter dieser Verbindungsklasse ist $MgAl_2O_4$, ein sogenannter Normal-Spinell. Spinelle sind strukturell eng mit den Olivinen (Mg_2SiO_4) verwandt und unterscheiden sich nur in der Stapelfolge der anionischen Packung von diesen. In $MgAl_2O_4$ besetzen Magnesiumatome die Tetraederplätze, während die Oktaeder von

Aluminiumatomen belegt werden. Ausschlaggebend hierfür sind die Kristallfeldstabilisierung der Ionen im entsprechenden Koordinationsfeld und kovalente Bindungsanteile. Eine Schreibweise für Normal-Spinelle ist $[A]^{tet}[B_2]^{okt}[C_4]$, wobei A und B die kationischen und C der anionische Bestandteil der Verbindung sind. In Fällen, in welchen das Kation A im Oktaederfeld besser stabilisiert wird, bilden sich sogenannte *inverse* Spinelle aus. Als Beispiel hierfür sei der Spinell $NiFe_2O_4$ genannt. Ni liegt hier formell in der zweiwertigen Form in d^8 -Konfiguration vor. In tetraedrischer Koordination wird dieses Ion mit $35,9 \text{ kJ/mol}^{[4]}$ stabilisiert, im oktaedrischen Feld jedoch mit $122,1 \text{ kJ/mol}^{[4]}$. Für dreiwertiges Eisen (d^5) liegen beide Werte nahe $0 \text{ kJ/mol}^{[4]}$. Demnach wird die Oktaederposition je zur Hälfte von Ni^{2+} , bzw. Fe^{3+} und die Tetraederposition vollständig mit Fe^{3+} besetzt. Man kann also für *inverse* Spinelle die Schreibweise $[B]^{tet}[A,B]^{okt}[C_4]$ aufstellen. Zwischen diesen Extremen ist jede Zwischenform möglich. Man spricht dann auch vom Inversionsgrad γ . Unter zu Hilfenahme von γ läßt sich eine für alle Spinelle gültige Schreibweise der Form $[A_{1-\gamma}, B_\gamma]^{tet}[A_\gamma, B_{2-\gamma}]^{okt}[C_4]$ aufstellen, wobei für $\gamma=0$ ein Normal-Spinell und für $\gamma=1$ ein inverser Spinell beschrieben wird. Der Parameter γ ist in einigen Fällen auch temperaturabhängig^[4,7].

9.2.1. $Fe_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2S_4$

Die systematische Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Supraleitern und Materialien mit großem negativem Magnetowiderstand führen zu dem Schluss, daß Ähnlichkeiten in Struktur und Elektronenzahl zur Vorhersage von neuen interessanten Materialien führen können. Das System $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ ist eines der ersten nicht oxidischen Systeme, die einen negativen Magnetowiderstand aufweisen^[24,25]. Das Widerstandsverhalten der Verbindung $Fe_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2S_4$ wurde von Ramirez, Cava und Krajewski^[21] über den Temperaturbereich von 4 bis 400 K untersucht. Hierbei weist die Verbindung um T_C (= 340 K) einen negativen Magnetowiderstand von 7% auf. Die Frage des Mechanismus des CMR-Verhaltens dieser Verbindung kann nur mit der Aufklärung ihrer elektronischen und magnetischen Struktur beantwortet werden.

Die genaue elektronische Struktur des kupfersubstituierten $FeCr_2S_4$ hängt stark von der Valenz der beteiligten, strukturbildenden Atome ab. Um die elektronischen und magnetischen Verhaltensweisen von $Fe_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2S_4$ zu verstehen, wurden spin-polarisierte Bandstrukturechnungen durchgeführt, deren Ergebnisse mit Neutronenbeugungs-Experimenten und Mößbauer-Spektroskopischen Messungen überprüft wurden.

Neutronenbeugung wurde an etwa 8 g Substanz mit der nominellen Zusammensetzung $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ durchgeführt. Die Datensammlung erfolgte bei den Temperaturen 4 K, 200 K, 300 K und 400 K. Bei 400 K ist die Substanz paramagnetisch, bei 4 K magnetisch geordnet. Das Beugungsdiffraktogramm bei 400 K konnte mit Rietveld-Methoden in der Spinellstruktur (Raumgruppe $Fd\bar{3}m$) mit $a=9,9139(3)$ Å verfeinert werden. Als struktureller Parameter wurde die Schwefelposition (x, x, x) zu $x=0.25895(12)$ bei 4 K berechnet. Das Fe/Cu-Verhältnis wurde aus der Verfeinerung zu 47:53 mit einem Fehler von 2% bestimmt, und für die magnetischen Verfeinerungen auf diesen Werten festgehalten.

Palmer und Greaves^[22] bestimmten aus Neutronenbeugung eine Ordnung des Fe/Cu-Verteilung auf den Tetraederplätzen und daraus resultierend die Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Aus

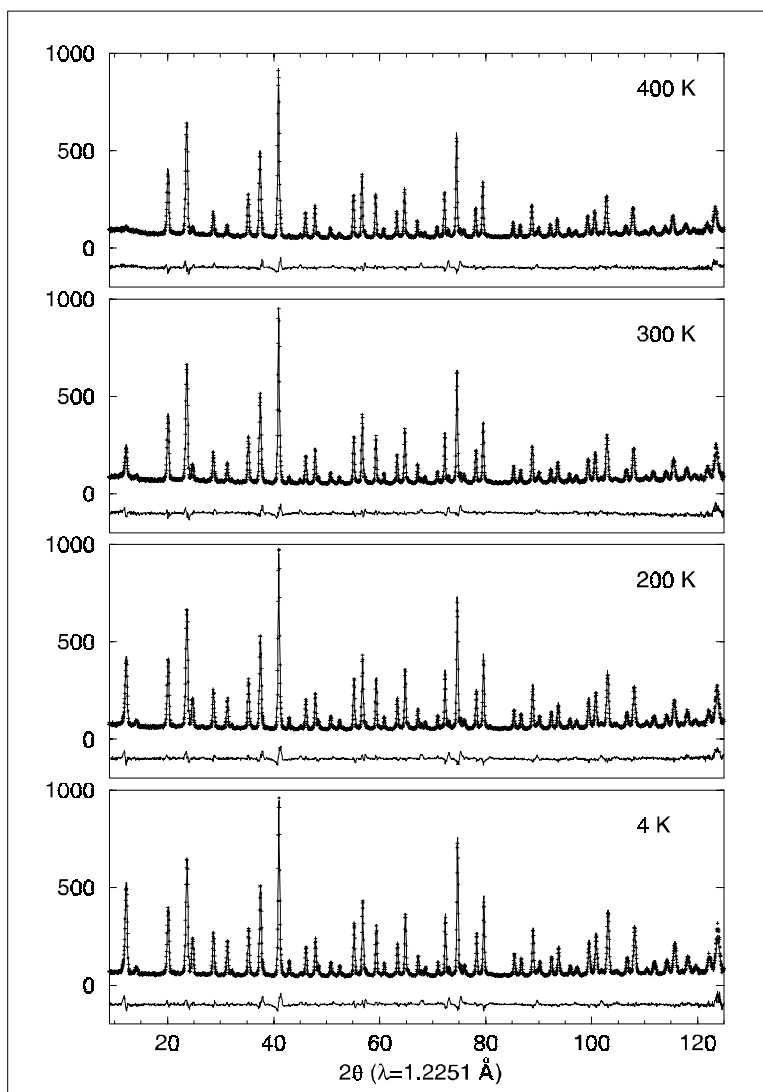


Abbildung 21: Experimentelle (+) und verfeinerte Neutronen-Beugungsdiffraktogramme für $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ bei verschiedenen Temperaturen. Jeweils unten ist die Differenz zu sehen.

den hier vorgestellten Neutronenbeugungsdaten läßt sich dieses Ergebnis nicht bestätigen. Auch aus der Art der Präparation läßt sich eine solche Ordnung nicht ableiten. Offensichtlich ist das Vorhandensein von einer Fe/Cu-Ordnung nicht notwendig, um einen negativen Magnetowiderstand zu finden, da dieser über einen großen Bereich von x in $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ beobachtbar ist, und nicht auf ein Fe/Cu-Verhältnis von 1:1 beschränkt ist (siehe Kapitel 9.2.2.).

Die Problematik, für hochsymmetrische Verbindungen eine einheitliche magnetische Struktur aufzustellen, zeigt sich bei der Verbindung $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ deutlich. Aus der Tatsache, daß der Thiospinell FeCr_2S_4 ein Ferrimagnet mit unabhängigen ferromagnetischen Untergittern von Fe bzw. Cr ist, wurde dieses Modell auf $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ angewandt. Die Berechnungen waren jedoch unbefriedigend. Erst die Freigabe der magnetischen Vektoren führte zu guten Verfeinerungen mit $R_B=4,6\%$ für die Atompositionen und $R_B=5,5\%$ für die magnetische Ordnung bei 4 K. Das Resultat zeigt ein Canting der magnetischen Vektoren der Fe-Spins in die x-y-Ebene und der Cr-Spins in Richtung $-x$, wobei die resultierenden magnetischen Momente durch die Bandstruktur und die Mößbauer-Messungen gut bestätigt werden. Abbildung 21 zeigt die beobachteten und berechneten Neutronendiffraktogramme, sowie deren Differenz bei verschiedenen Temperaturen.

Haake und Nozik^[23] haben $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ mößbauerspektroskopisch bei 77 und 370 K mit geringer Auflösung untersucht. Diese Untersuchungen ergaben, daß Fe in dieser Verbindung dreiwertig ist. Die detailliertere Untersuchung durch hochauflösende

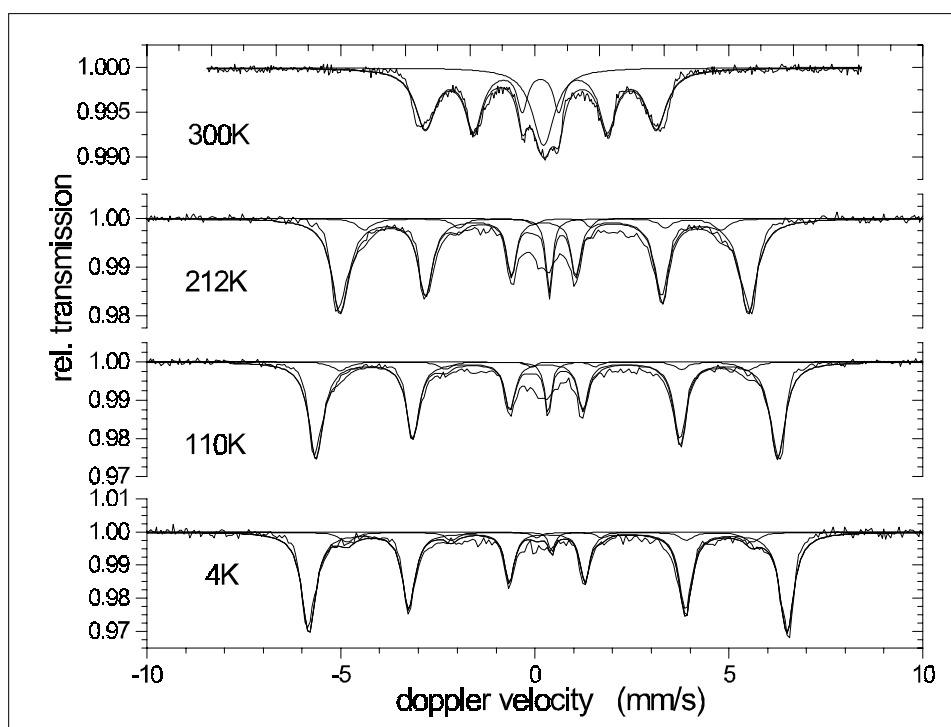
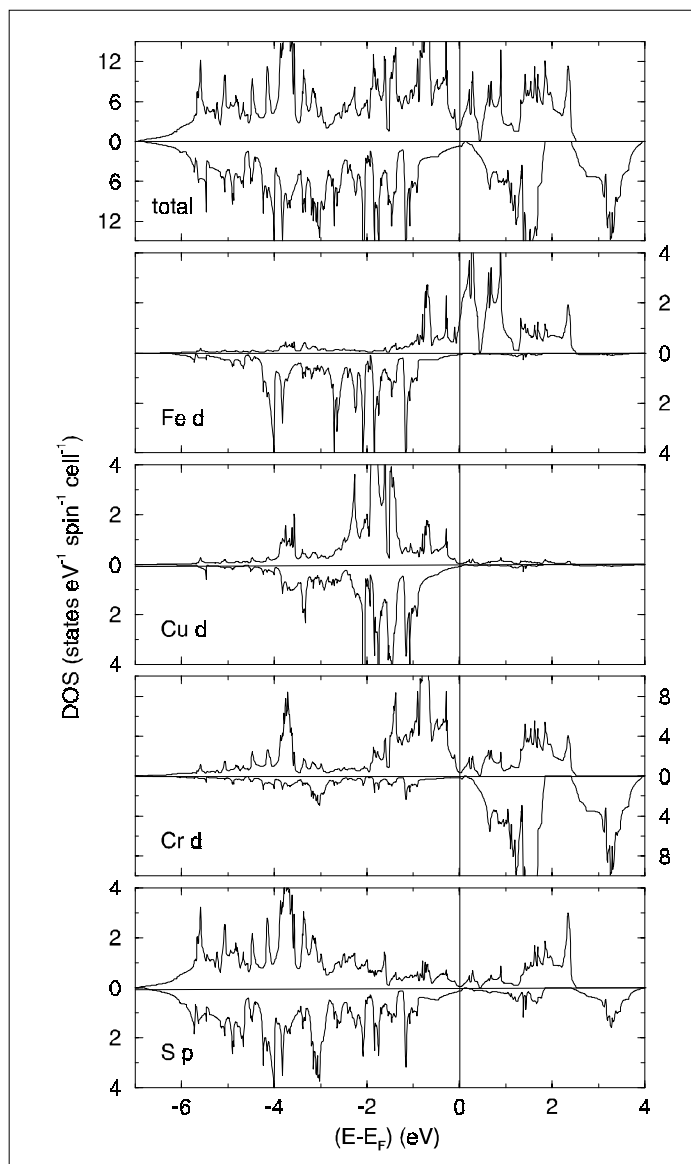


Abbildung 22: Mößbauer-Spektren der Verbindung $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$.

Mößbauer-Spektroskopie bei 4 K, 110 K, 212 K und 300 K bestätigten diese Ergebnisse (siehe Abbildung 22). Bei 300 K beobachtet man ein Singulett (Isomeriewerschiebung $=0,29 \text{ mm s}^{-1}$) und ein Sextett mit einer Isomeriewerschiebung von $0,20 \text{ mm s}^{-1}$. Das Verhältnis der Integrale dieser beiden Komponenten beträgt 43:57. Die magnetische Sextett-Komponente zeigt deutlich asymmetrische Linienprofile, was auf Relaxationsprozesse hinweist. Das interne Feld beträgt bei 300 K 20 Tesla. Das Singulett ($0,40 \text{ mm s}^{-1}$ bei 4 K) verschwindet zu tiefen Temperaturen hin zu Gunsten des immer stärker werdenden Sextetts ($0,32 \text{ mm s}^{-1}$ bei 4 K). Bei tiefen Temperaturen beobachtet man ein zweites Sextett. Das Verhältnis der Integrale der drei Komponenten bei 4K beläuft sich auf 2:88:10, für Singulett, Hauptsextett und Nebensextett. Das interne Magnetfeld am Kernort steigt auf 38 Tesla.

Keines der drei Signale weist eine Quadrupolaufspaltung auf. Dies deutet darauf hin, daß es sich hier einzig um Fe(III) handelt, da Fe(II) auf einer Tetraederposition unterhalb T_C eine solche^[105] zeigen würde. Die Isomeriewerschiebungen aller Signale sind bei 4 K klein, was deutlich auf eine saubere Tetraederkoordination des Eisens deutet, da die Isomeriewerschiebung δ mit $\delta_{\text{Fe(III)}(T_d)} < \delta_{\text{Fe(II)}(T_d)} < \delta_{\text{Fe(III)}(O_h)} < \delta_{\text{Fe(II)}(O_h)}$ zunimmt. Das hohe interne Feld von 38 Tesla weist auf Fe(III) in high spin Konfiguration hin, Fe(II) erreicht magnetische Sättigung bei kleineren Werten. Die Mößbauer-Spektren bestätigen das Auftreten zweier magnetischer Gitter, die bei niedrigen Temperaturen eine ferrimagnetische Ordnung ausbilden. Die hohe Zeitauflösung der Mößbauer-Spektroskopie liefert jedoch einen weiteren interessanten Befund: Nur eines dieser Gitter ist hochgeordnet, während die zweite, schwächere Komponente eine vergleichsweise große Linienbreite aufweist. Dies deutet auf eine geringe magnetische Korrelationslänge dieses zweiten Gitters hin. In der Neutronenbeugung ist eine Verbreiterung der Reflexe durch die magnetische Ordnung nicht erkennbar.

Abbildung 23 zeigt die spin-polarisierte Zustandsdichte (DOS)^[zum Vergleich: 26] der Verbindung $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, erhalten aus LMTO-Rechnungen. Die obere und untere Hälfte zeigt die Zustände in die eine, bzw. andere Spinrichtung. Im oberen Abschnitt ist die totale Zustandsdichte gezeigt. Aus ihr leitet sich ein metallischer Grundzustand mit einer endlichen Zahl an Zuständen an der Fermi-Energie ab. Dies widerspricht den experimentellen Daten eines negativen Temperatur-Koeffizienten des Widerstandsverhaltens (TCR=Temperature Coefficient of Resistivity). Eine Erklärung hierfür kann die unzureichende Ein-Elektronen Bandstrukturrechnung sein, die Korrelationseffekte und Unordnung nicht berücksichtigt. *d*-Metallchalkogenide sind jedoch

Abbildung 23: Errechnete Zustandsdichten der Verbindung $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$.

meist Systeme mit breiten Bändern und unterliegen im Gegensatz zu Übergangsmetalloxiden nicht ausgeprägten Hubbard U -Effekten. Das halbleitende Verhalten, resultierend aus dem TCR, stammt mit großer Wahrscheinlichkeit aus einer Ladungsträger-Lokalisierung durch Unordnung, weniger aus einer Mott-Hubbard oder Charge-Transfer Bandlücke in der elektronischen Struktur. Diese Unordnung durch das Ersetzen von Fe durch Cu (oder umgekehrt), kann in einem negativen TCR resultieren, auch wenn keine Bandlücke in der Zustandsdichte erkennbar ist. Eine Beschreibung des magnetischen Verhaltens und der Valenz sollte jedoch durch Ein-Elektron Bandstrukturrechnungen ausreichend genau möglich sein.

Betrachtet man die partiellen Zustandsdichten, so zeigt sich, daß die Majoritätszustände des Fe (in der Abbildung die DOS mit mehr Zuständen unterhalb E_F) in dieser Darstellung spin-down, während diejenigen der anderen spin-up angeordnet sind. Dies ist eine Folge

der Bandstrukturrechnung, die ein dem Experiment konsistentes Resultat liefert. Da in $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ viermal mehr Cr als Fe enthalten ist, sind es vor allem die Cr-Atome, die für die Polarisation verantwortlich sind. Man findet Minoritätszustände des Eisens nahe E_F , was halbmetallisches Verhalten verursacht, und aus dem schwächeren Kristallfeld der tetraedrischen Koordination resultiert. Die Zustandsdichte des Kupfers erfährt eine nur geringe Polarisation und zeigt gefüllte Cu(I)-Zustände. Bei einer Untersuchung der Cr-Zustände findet man eine Bandlücke zwischen den halbgefüllten t_{2g} und den e_g -Zuständen, was auf ein starkes Kristallfeld hinweist. Zusätzlich zeigt sich eine starke Austauschspaltung, die zu einer guten Separierung der Minoritätszustände von den Majoritätszuständen führt. Die Schwefel p-Zustände des unteren Bildes sind den hohen kovalenten Bindungsanteilen folgend leicht polarisiert, spiegeln jedoch die Spinpolarisierung der Cr-Zustände wieder und liefern keinen Beitrag zur Zustandsdichte an E_F .

In Abbildung 24 sind die berechneten und aus Neutronendaten ermittelten magnetischen Momente für Fe und Cr gezeigt. LMTO-Rechnungen (effektiv 0 K) ergeben $3,2 \mu_{\text{Bohr}}$ für Fe und $2,8 \mu_{\text{Bohr}}$ für Cr. Aus der Verfeinerung der 4 K-Neutronendaten erhält man für Fe $2,30(5) \mu_{\text{Bohr}}$, bzw. $2,71(4) \mu_{\text{Bohr}}$ für Cr. Beide Werte liegen unterhalb der theoretischen, maximalen magnetischen Momente von 5 und $3 \mu_{\text{Bohr}}$, was aus dem kovalenten Bindungsanteil resultiert. Die Kristallorbital-Hamilton-Populationen (COHP), die

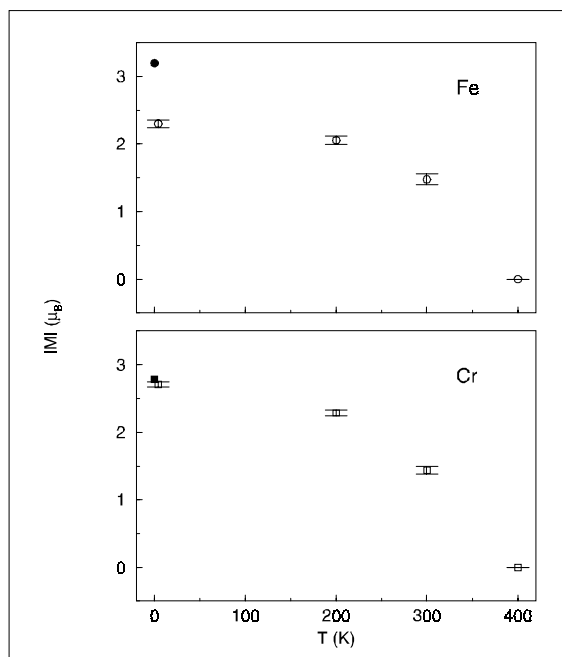


Abbildung 24: Magnetische Momente des Fe und Cr. Die gefüllten Symbole stammen aus der LMTO-Rechnung.

Aussagen über die Stärke der kovalenten Bindung zulassen, zeigen, daß der Grad der Metall-Schwefel-Bindung in $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ für verschiedene Kationen in der gleichen Größenordnung zu erwarten ist. Der wesentliche Unterschied von etwa $2 \mu_{\text{Bohr}}$ des Fe zwischen theoretischem Maximum und Beobachtung, bzw. Rechnung, stammt aus dem schwächeren Kristallfeld und der Schwierigkeit magnetische Ordnung über Tetraederpositionen zu modellieren.

Zusammenfassend kann man den Fe, Cu und Cr-Ionen die Oxidationszahlen +III, +I und +II zuordnen. Die elektronische Struktur zeigt, daß die Majoritätszustände des Chroms die Bandstruktur der Verbindung polarisiert und Fe-Minoritätszustände an der Fermi-Energie zu finden sind. Diese Eisen-Zustände sind für das Leitfähigkeitsverhalten verantwortlich. Das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes reduziert die Besetzung der Fe-Minoritätszustände zugunsten der Majoritätszustände, was direkt in einer Reduzierung der Streuzentren resultiert. Daraus leitet sich die erhöhte Leitfähigkeit im Magnetfeld ab. Im Gegensatz zu Manganverbindungen, wo eine Polarisierung des e_g -Leitungsbandes stattfindet, erfolgt Polarisierungstransfer hier über unterschiedliche Kationen, Fe und Cr. Die Kupfer-Ionen leisten keinen Beitrag zur Zustandsdichte an E_F und sind somit elektronisch inert.

9.2.2. $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Cr}_2\text{S}_4$

Die magneto-resistiven Eigenschaften des Thiospinellsystems $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ wurden erstmals 1979 von Ando, Nishihara, Okuda und Tsushima^[25] untersucht. Dort wurde gezeigt, daß über den Dotierungsbereich $0 < x < 0.85$ ein negativer Magnetowiderstand nahe der *Curie*-Temperatur zu beobachten ist. Die in 9.2.1. diskutierten Ergebnisse der Neutronenbeugungsuntersuchung an $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ zeigen, daß die Atome Fe und Cu statistisch über die Tetraederplätze verteilt sind. Wenn das Leitfähigkeitsverhalten, insbesondere der negative Magnetowiderstand, von einer Ordnung der Fe bzw. Cu-Atome abhängig wäre, dann sollte in diesem System nur bei einem Eisen-Kupfer-Verhältnis von 1:1 ein großer negativer Magnetowiderstand beobachtet werden, da nur hier eine reguläre Symmetrie-Erniedrigung in die Raumgruppe $F\bar{4}3m$ möglich ist und der von Palmer und Greaves vorgeschlagene *Triple-Exchange*^[22] stattfinden kann. Dieses Modell setzt sowohl eine Ordnung der Fe/Cu-Atome, als auch eine gemischtvalente Konfiguration mit $\text{Fe}^{2+/3+}/\text{Cu}^{1+/2+}$ voraus. Dies ist nach den Erkenntnissen aus der Untersuchung von $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ in dieser Verbindung nicht der Fall.

Das Thiospinellsystem $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ist hinsichtlich seiner Transporteigenschaften vielschichtig und interessant. Über das Fe/Cu-Verhältnis läßt sich die Temperatur des magnetischen Phasenüberganges gut einstellen. Im Bereich $0 \leq x < 0,5$ steigt die Ordnungstemperatur linear mit x von 180 K bis 340 K. Mit weiter steigendem Cu-Anteil ändert sich T_C wenig. Oberhalb von $x = 0.85$ findet ein Phasenübergang vom

ferrimagnetischen Halbmetall zum ferromagnetischen Metall statt. In diesem Bereich wird auch kein negativer Magnetowiderstand mehr beobachtet.

Die Verbindung $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Cr}_2\text{S}_4$ weist ferrimagnetische Ordnung bei $T = 265 \text{ K}$ auf. Über die Zuordnung formeller Oxidationszahlen gelangt man zu $\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Fe}_{0.25}^{2+}\text{Cu}_{0.25}^{1+}\text{Cr}_3^{3+}\text{S}_4^{2-}$. Das rechnerische Verhältnis $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ von 2:1 wurde durch Mößbauermessungen bestätigt. Zur Überprüfung der Probenreinheit wurde ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm (Siemens D8, Reflexionsgeometrie, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1+\text{K}\alpha 2}$) aufgenommen. Der anhand dieser Daten vorgenommenen Rietveld-Verfeinerung (XND 1.18) wurden die Strukturdaten der Verbindung $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ zugrundegelegt. Die Verfeinerung (Abb. 25) liefert einen R_B von 9,84 %. Das Besetzungsverhältnis Fe/Cu auf der Tetraeder-Position war aufgrund der ähnlichen Streufaktoren nicht zu verfeinern, da jedoch keine Fremdphasen-Reflexe erkennbar sind, ist die Annahme einer vollständigen Umsetzung der Edukte in eine Thiospinellphase der Zusammensetzung $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Cr}_2\text{S}_4$ gerechtfertigt. Die Position des Schwefels (x, x, x) wurde zur Verfeinerung freigegeben und ergab für $x = 0,2586(2)$. Die Elementarzelle weist mit $a=9,938(8) \text{ \AA}$ einen um etwa 0,2 % höheren Wert auf als die Verbindung $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, der auf den größeren Ionenradius des Fe^{2+} ($0,74 \text{ \AA}$) gegenüber Fe^{3+} ($0,64 \text{ \AA}$) zurückzuführen ist.

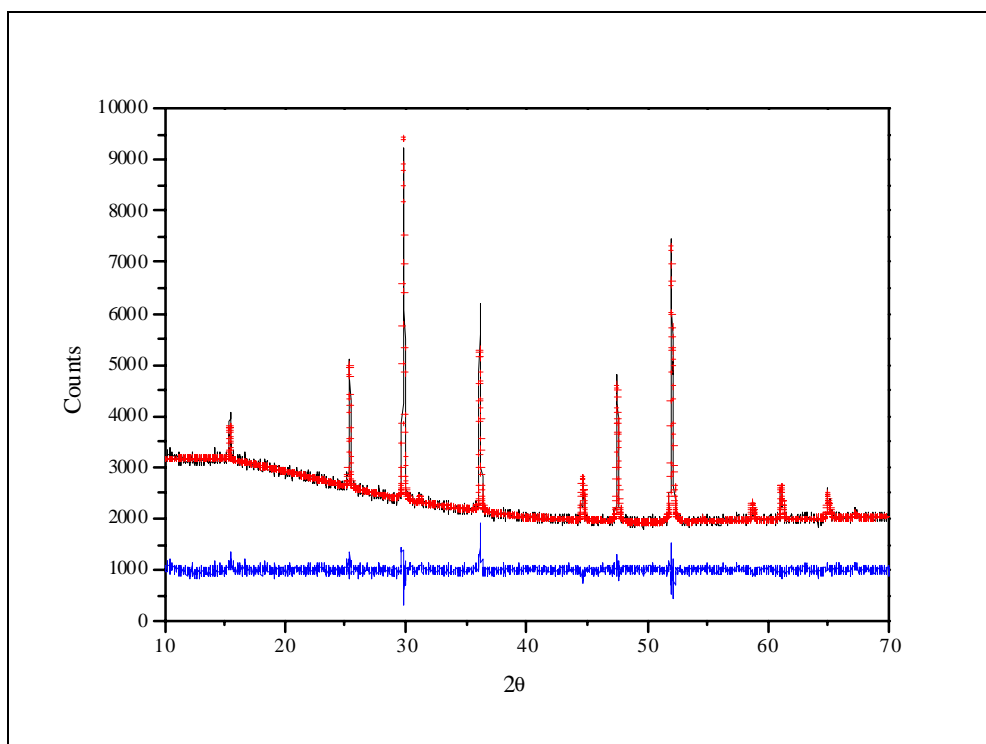


Abbildung 25: Verfeinertes Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Cr}_2\text{S}_4$. Gemessene Intensität(schwarz), berechnete Intensität(roter Kreuze), Differenz(blau)

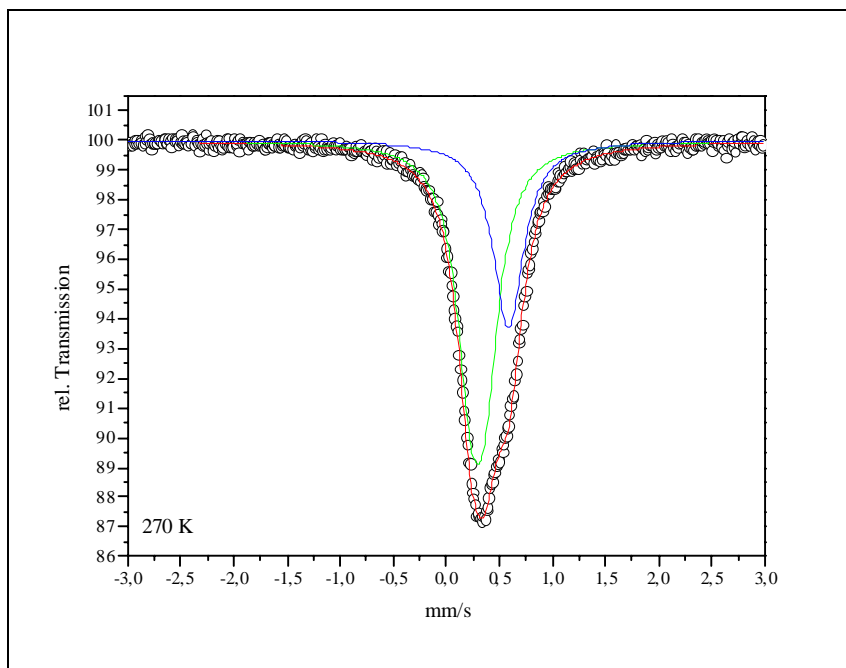


Abbildung 26: Mößbauerspektrum von $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Cr}_2\text{S}_4$ bei 270 K. Messwerte (schwarze Kreise), Fit für Fe^{3+} (grün), Fe^{2+} (blau) und simuliertes Spektrum (rot).

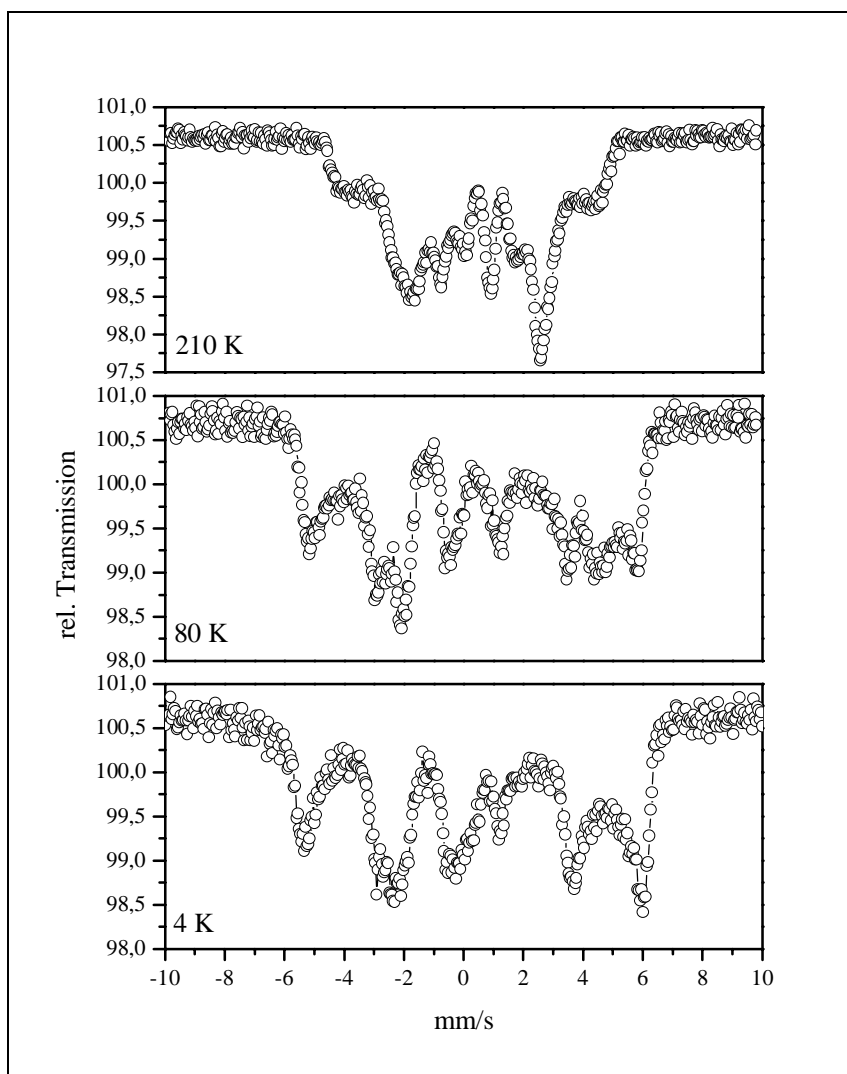


Abbildung 27: Mößbauerspektren von $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Cr}_2\text{S}_4$ bei 210, 80 und 4 Kelvin.

Einen weiteren Hinweis auf Probenreinheit und Valenz des Eisens liefert die Untersuchung durch Mößbauer-Spektroskopie. In Abbildung 26 ist das Mößbauer-Spektrum von $\text{Fe}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_2\text{S}_4$ bei 270 K, also knapp oberhalb von T_C dargestellt. Man erkennt zwei Singulett, die von Fe^{3+} (IS=0,29 mm/s), bzw. Fe^{2+} (IS=0,59) stammen. Beide befinden sich in einer tetraedrischen Koordinationssphäre. Das Verhältnis der Flächenintegrale beider Signale beträgt übereinstimmend mit der oben vorgenommenen formellen Zuordnung von Oxidationszahlen 2:1. Es werden keine weiteren Signale von Verunreinigungen beobachtet, die Eisen enthalten..

Die Mößbauer-Spektren bei tieferen Temperaturen (Abbildung 27) sind sehr kompliziert. Der Betrag der magnetischen Aufspaltung (in $\Delta(\text{mm/s})$) lässt darauf schließen, daß beide Eisenspezies in dieser Verbindung in high-spin-Konfiguration vorliegen.

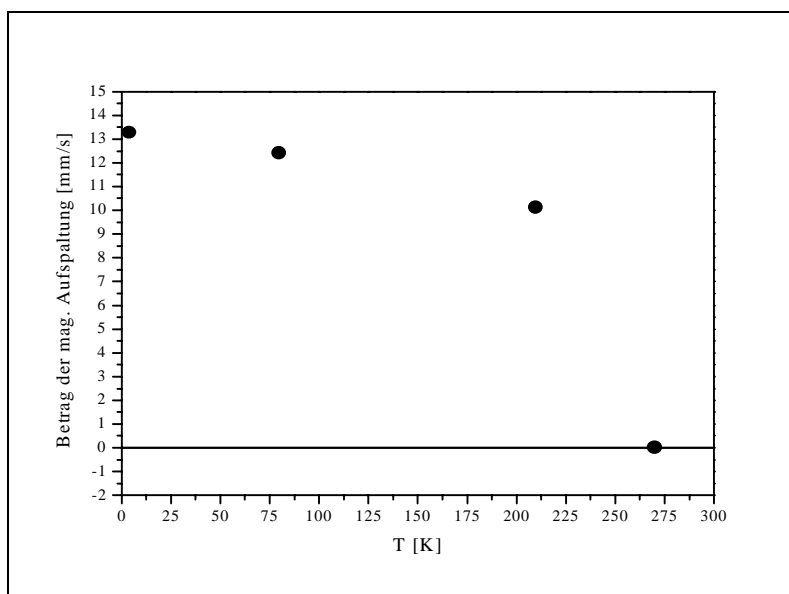


Abbildung 28: Verlauf der Magnetisierung von $\text{Fe}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_2\text{S}_4$ aus den Mößbauerdaten.

Abbildung 28 zeigt den Verlauf der maximalen magnetischen Aufspaltung des Fe^{3+} -Sextetts, mit der Temperatur. Man erkennt, daß die Kurve der des $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (Abbildung 24) ähnelt und auch bei 4 K keine vollständige Magnetisierung eintritt. Man beachte hierbei, daß im Falle des $\text{Fe}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_2\text{S}_4$ die y-Achse nicht in μ_{Bohr} skaliert ist, da eine Anpassung des Fe^{3+} -Sextetts nicht möglich war. Allerdings geht die Magnetisierung in μ_{Bohr} proportional in die magnetische Aufspaltung im Mößbauer-Experiment ein, so daß ein qualitativer Vergleich gerechtfertigt ist. Die größte Aufspaltung beobachtet man bei 4 K mit etwa 13,25 mm/s, dies entspricht einem Magnetfeld von etwas weniger als 40 Tesla am Kernort.

Im folgenden wurde das Leitfähigkeitsverhalten der Verbindung $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Cr}_2\text{S}_4$ untersucht. Die Widerstandskurve ohne Feld und mit angelegtem Feld (8 Tesla) ist in Abbildung 29 oben gezeigt. Darunter findet sich die prozentuale Differenz (MR) dieser Kurven. Die Substanz erfährt bei 90 K einen Metall-Halbleiter-Übergang, der im Magnetfeld zu 84 K verschoben wird. Nahe T_C (265 K) erkennt man eine Änderung der Steigung im Widerstandsverlauf. Steigungsänderungen dieser Art sind typisch für ferromagnetische oder ferrimagnetische Substanzen, deren T_C im Bereich metallischen Leitfähigkeitsverhaltens liegt. Dieser Übergang wird durch das Anlegen eines Magnetfeldes nahezu vollständig unterdrückt. Der Bereich nahe T_C ist im oberen Bild in Abb. 29 vergrößert eingelegt. Der Betrag des Magnetowiderstands durchläuft bei $T=267$ K ein Maximum von 5,5 % bei 8 Tesla. Unterhalb von 170 K steigt $|\text{MR}|$ ständig an und

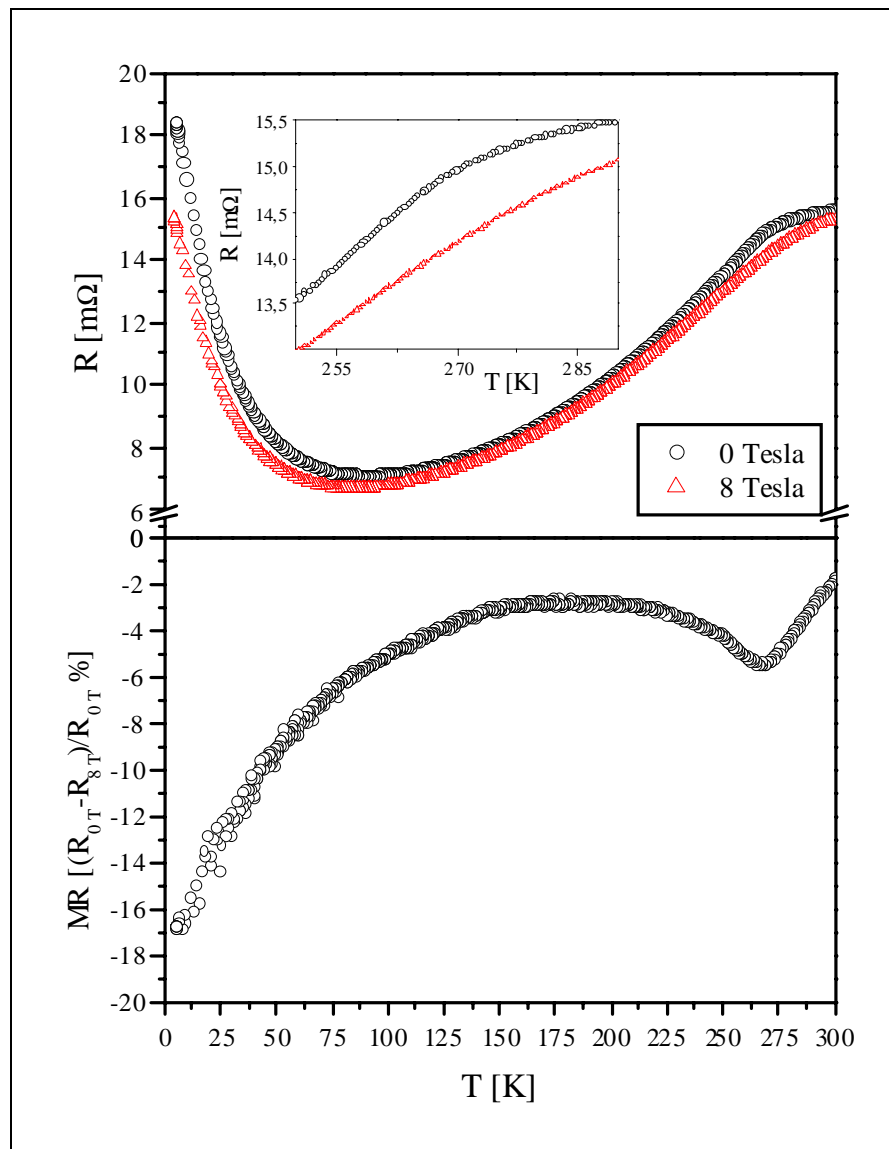
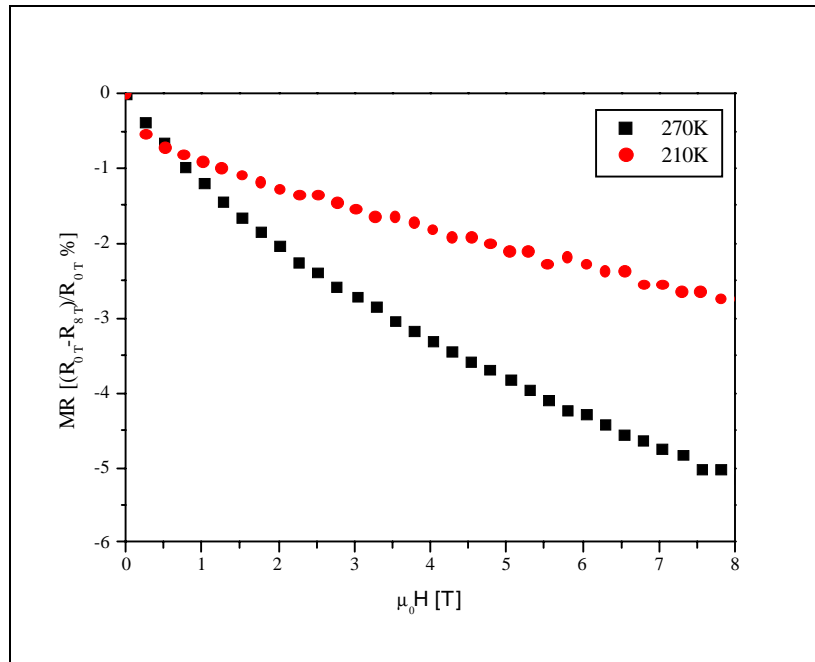
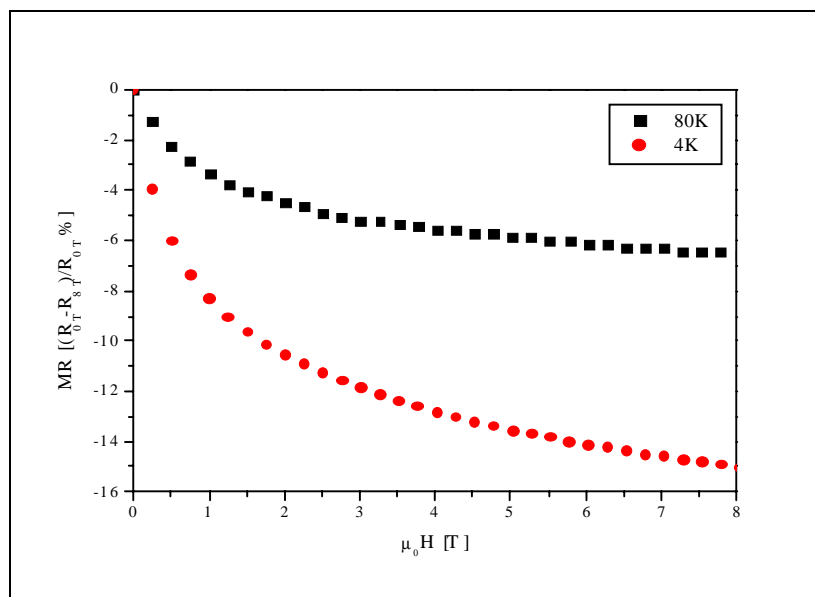


Abbildung 29: Widerstandsverlauf von $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (oben) und negativer Magnetowiderstand bei 8 Tesla (unten)

Abbildung 30: MR(B)-Verlauf von $\text{Fe}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_2\text{S}_4$ bei 210 und 270 K.Abbildung 31: MR(B)-Verlauf von $\text{Fe}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_2\text{S}_4$ bei 4 und 80 K.

erreicht bei 4 K einen Wert von 16 %. Dieser Verlauf des $R(T)$ -Verhaltens gleicht dem von $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$. Beide Verbindungen zeigen vergleichbare Größenordnungen von Magnetowiderständen, diejenigen von $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ liegen jedoch mit 7 % bei 6 Tesla^[21] nahe T_C etwas höher und mit 6 % bei 4 K im gleichen Feld erheblich niedriger.

Die Abhängigkeit des Magnetowiderstandes vom Feld, $\text{MR}(B)$, läßt Schlüsse über die Art des Effektes zu. Im Bereich metallischer Leitfähigkeit beobachtet man keine signifikante magnetische Sättigung, also ein Abflachen der $\text{MR}(B)$ -Kurven (Abbildung 30). Dies deutet darauf hin, daß der negative Magnetowiderstand intrinsischen Ursprungs ist. Ein Vergleich der Werte des $\text{MR}(5 \text{ Tesla})$ bei $0,8 T_C$ der Verbindungen $\text{Fe}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_2\text{S}_4$, $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$

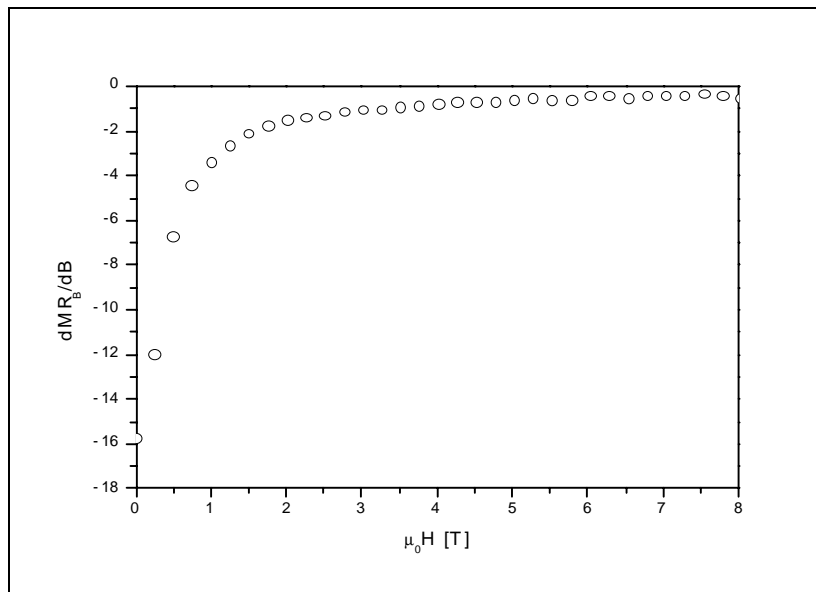


Abbildung 32: Ableitung der MR(B)-Kurve bei 4 K.

(beide polykristallin) und einem $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ -Einkristall^[27] liefert negative Magnetowiderstände von 2,5 %, 2 %, bzw. 4 %. Diese Werte liegen dicht zusammen und unterstützen die Annahme, daß der MR-Effekt tatsächlich intrinsisch ist.

Anderen MR-Materialien vergleichbar erreicht man eine ausgeprägte magnetische Sättigung, je weiter man sich von T_C zu tieferen Temperaturen weg bewegt. In Abbildung 31 ist der MR(B)-Verlauf bei $T=80$ K und $T=4$ K gezeigt. 60 % des jeweiligen maximalen MR werden bei Feldern von 1,5 Tesla erreicht. Oberhalb dieser Feldstärke ändert sich die Steigung des MR(B)-Verlaufs wenig und beträgt etwa 0,6 % / Tesla bei 80 K, bzw. weniger als 2 % / Tesla bei 4 K. Die Ableitung der MR(B)-Kurve bei 4 K findet sich in Abbildung 32.

Zusammenfassend entspricht das Transportverhalten von $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Cr}_2\text{S}_4$ weitgehend dem des $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$. Offenbar beeinflusst das Eisen/Kupfer-Verhältnis den MR-Effekt nicht maßgeblich. Eine systematische Anordnung dieser Atome ist nicht nötig, um einen negativen Magnetowiderstand zu beobachten. Entscheidend ist der Einfluss der magnetischen Ordnung des Chrom-Gitters auf die Spinpolarisation der Eisenzustände und somit die Zustandsdichte der Eisen-d-Bänder am Fermi-Niveau und die Besetzung der Minoritäts- und Majoritätszustände.

Ähnlich den Mangan-Perowskiten ist der intrinsische MR-Effekt in kleinen Feldern ($<10^{-2}$ T) geringer als 1%. Verglichen mit GMR-Multilagensystemen ist dies sehr niedrig, Fe/Cr-Multilagen beispielsweise zeigen eine Absenkung des Widerstandes um etwa 8 % bei Feldern dieser Größenordnung. In CMR-Materialien spielt in kleinen Feldern der Tunnelwiderstand zwischen Korngrenzen eine entscheidende Rolle. Die Tunnelwiderstände sind

im System $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ niedrig, da diese Verbindungsklasse zu guter Kristallbildung neigt. Durch die hohe (kubische) Kristallsymmetrie entfällt zudem noch die Richtungsabhängigkeit, wodurch die Untersuchung an polykristallinen Proben, denjenigen an Einkristallen sehr ähnlich sein sollte. Hohe Magnetowiderstände findet man in polykristallinen Perowskiten oder in Dünnschichtsystemen mit künstlichen Korngrenzen.

9.2.3. Diskussion

Der Perowskit $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ^[27] beispielsweise ist ein gut untersuchtes CMR-Material. Ordnet man hier formelle Oxidationsstufen zu, so handelt es sich um La^{3+} , Ca^{2+} , O^{2-} und Mangan mit der gebrochenen Oxidationszahl +3,33. Das bedeutet, dass ein signifikanter Anteil des Mangans 4-wertig ist, also sowohl in d^4 als auch in d^3 -Konfiguration enthalten ist. Das Mangan befindet sich in Perowskiten in oktaedrischer Position und ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Die MnO_6 -

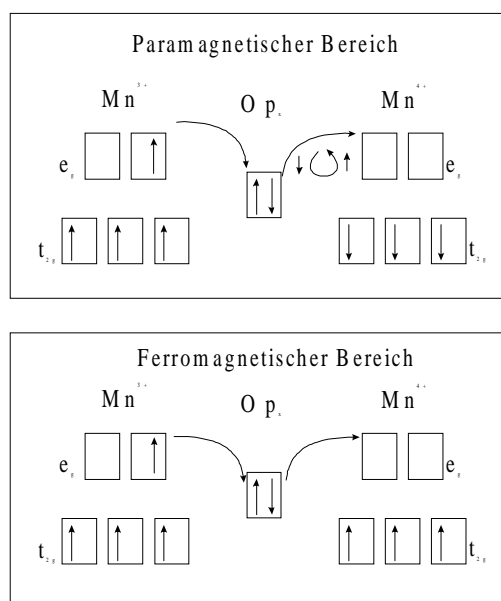


Abbildung 33: Schema des Doppel-Austausches.

Oktaeder sind über Ecken miteinander verknüpft. Im oktaedrischen Feld der Sauerstoffliganden ergibt sich für das Manganzentralatom eine High-Spin-Konfiguration. Im Orbitalbild heißt das, in den t_{2g} -Orbitalen befinden sich 3 Elektronen, die das Elektron im e_g -Orbital polarisieren. Die Leitung in diesem Material erfolgt nach dem Prinzip des Doppel-Austausches^[28] (Abb. 33), d.h. ein Elektron eines Mn^{3+} wandert über ein benachbartes Sauerstoffzentrum zu einem Mn^{4+} . Dieser Vorgang wird im

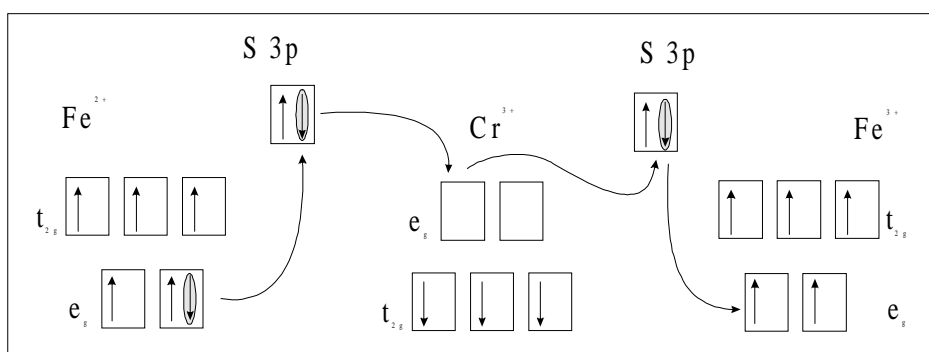


Abbildung 34: Elektronentransfer des Dreifach-Austauschs nach Palmer und Greaves.

paramagnetischen Bereich dieser Verbindung durch die erforderliche Spinumkehr erschwert. Durch eine ferromagnetische Ordnung der Manganatome ist eine Spinumkehr nicht mehr nötig. Dies spiegelt sich in dem Halbleiter-Metall-Übergang wieder.

Durch das Anlegen eines Feldes erzwingt man eine Spinordnung schon in höheren Temperaturbereichen. Gleichzeitig ist durch das Feld die Polarisierung der Spins weniger gestört. Diese Einflüsse sorgen für ein Absinken des Widerstandes im Magnetfeld.

Der bereits erwähnte, vorgeschlagene Dreifach-Austausch funktioniert nach einem sehr ähnlichen Mechanismus. Hier wird im ferrimagnetischen Bereich ein e_g -Elektron des Fe^{2+} über ein Schwefelzentrum in ein Chrom e_g -Orbital und von dort gleichermaßen über ein weiteres Schwefel-3p-Orbital an ein Fe^{3+} -Atom weitergegeben. Dieser Mechanismus ist in Abbildung 34. schematisch dargestellt. Ein solcher Mechanismus ist jedoch aufgrund der Ergebnisse aus den Kapiteln 9.2.1. und 9.2.2. nicht anwendbar.

In Abbildung 35 ist die Eisen d-Zustandsdichte für $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ aus der Bandstrukturrechnung schematisch nahe der Fermi-Energie gezeigt. Man erkennt, daß an E_F sowohl Minoritäts- als auch Majoritätszustände vorhanden sind. Dies bedeutet zunächst, daß auch bei ferrimagnetischer Ordnung Streuzentren vorhanden sind. Die Spinpolarisation stammt vor allem aus dem Chrom-Gitter, da pro Formeleinheit etwa $5,6 \mu_{\text{Bohr}}$ durch die Chromatome und $1,4 \mu_{\text{Bohr}}$ durch die Eisenatome beigesteuert werden. Durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes werden die Majoritätszustände gemäß des unteren Teiles der

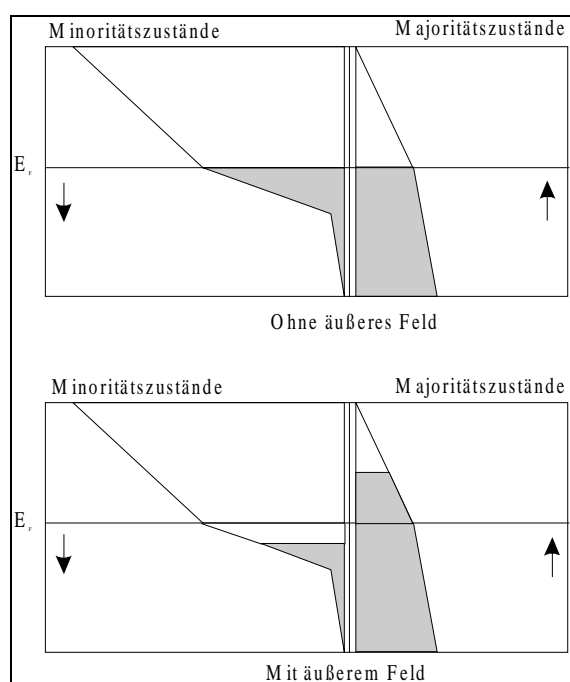


Abbildung 35: Schematische Änderung der Zustands-Besetzung am Fermi-Level durch das Anlegen eines Magnetfeldes.

Abbildung „überpopuliert“. Diese Überpopulation resultiert in einer Reduzierung der Streuzentren und damit in einer erhöhten Leitfähigkeit.

Unter den Chalkospinellen finden sich noch eine Reihe weiterer Verbindungen mit interessanten Eigenschaften. Zu erwähnen sind hierbei die Supraleiter im System $\text{Cu}(\text{Ir}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{S}_4$ ^[32], sowie die thermoelektrischen Eigenschaften und Leitfähigkeitsverhalten des Systems $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ^[30] und CdCr_2Se_4 ^[31]. Beide weisen sowohl Metall-Halbleiter-Übergänge und erhöhte Seebeck-Koeffizienten nahe T_C auf.

9.2.4. Experimentelle Details

Die Darstellung der Verbindung $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ erfolgte aus den Elementen Cu (Alfa; 99,999%), Fe (Merck; 99,5%), Cr (Alfa; 99,95%) und S (Merck, Sublimiert) in stöchiometrischem Verhältnis. Das Gemisch von 1 g Substanz wurde 48 Stunden bei 1223 K vorreagiert und im folgenden homogenisiert und erneut auf 1223 K erhitzt und 5 Tage getempert. Das dunkelgraue Produkt wurde mit Röntgen-Pulverdiffraktometrie auf seine Reinheit überprüft. Die Messung erfolgte mit einem Siemens D5000-Transmissions-Diffraktometer. Für die Neutronenbeugung wurden 20 Ansätze durchgeführt, wovon 14 nur die Spinellphase enthielten.

Die Neutronendaten wurden auf dem 3T2-Diffraktometer des Laboratoire Léon Brillouin, Saclay, Frankreich, gesammelt und mit der FullProf-Software verfeinert.

Mößbauer-Spektren wurden in einem Heliumkryostaten aufgenommen. Als γ -Quelle diente ^{57}Co in Rhodium. Zur Analyse wurde das Programm MOSFUN genutzt.

Zur Bandstruktur-Rechnung, durchgeführt von Dr. Claudia Felser, wurden die kristallographischen Daten aus der Neutronenbeugung verwandt, wobei eine Überstruktur mit geordneter Fe/Cu Verteilung der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ konstruiert wurde. Der Basissatz enthielt s, p und d Wellenfunktionen des Fe, Cu, Cr und S. Die Rechnung erfolgte mit 735 k-Punkten in der irreduziblen Einheit der Brillouin-Zone.

Die Darstellung der Verbindung $\text{Fe}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_2\text{S}_4$ erfolgte nach der in 8.1. beschriebenen Methode. Die Elemente Cu (Alfa; 99,999%), Fe (Merck; 99,5%), Cr (Alfa; 99,95%) und S (Merck, Sublimiert) wurden in stöchiometrischem Verhältnis homogenisiert und 48 Stunden bei 1223 K vorreagiert. Die Reaktion wurde nach dieser Zeit unterbrochen und nach erneutem homogenisieren erneut auf 1223 K erhitzt und 5 Tage getempert. Die Ansatzgröße betrug 2 g. Das dunkelgraue Produkt wurde mit Röntgen-Pulverdiffraktometrie auf seine Reinheit überprüft. Die Messung erfolgte mit einem Siemens D8-Reflexions-Diffraktometer ($\text{Cu-K}\alpha$). Die Rietveld-Verfeinerung wurde mit dem Programm XND 1.18 vorgenommen.

Die Mößbauer-Spektren wurden in einem Heliumkryostaten aufgenommen. Als γ -Quelle diente ^{57}Co in Rhodium. Zur Analyse des Spektrums bei 270 K wurde das Programm MOSFUN genutzt.

Die Messung der Leitfähigkeit erfolgte in einem Helium-Badkryostaten der Firma Oxford, die Kontaktierung der Probe erfolgte mit Leitsilber und Silberdraht (50 μm , Alfa).

9.3. Die MgCu₂-Struktur: Laves-Phasen

Der Begriff *Laves-Phasen* beschreibt eine Familie von intermetallischen Verbindungen der Zusammensetzung MM'_2 . Das Metallatom M ist hierbei das größere der beiden Komponenten. Es existieren mehrere polytype Strukturvarianten von *Laves-Phasen*, die alle in hochsymmetrischen Raumgruppen kristallisieren. MgCu₂ ist der klassische Repräsentant für kubische Varianten dieser Verbindungsklasse, der Struktur in Abbildung 36 dargestellt ist. Die MgCu₂-Struktur läßt sich von der CsCl-Struktur ableiten. CsCl kristallisiert kubisch primitiv in der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$. Konstruiert man daraus eine kubische Überstruktur aus acht CsCl-Elementarzellen und ersetzt die Cäsiumkationen durch M, bzw. die Chloridanionen durch M'_4 -Tetraeder so erhält man die MgCu₂-Struktur in der kubisch flächenzentrierten Raumgruppe $Fd\bar{3}m$. In der so erzeugten Elementarzelle sind die Atome auf den nun äquivalenten Positionen $0\ 0\ 0$, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$, $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$ und $\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$, also im Falle von MgCu₂ die Magnesiumatome, diamantartig zueinander angeordnet. Die M'_4 -Tetraeder sind über Ecken verknüpft und bilden ein dazwischen liegendes dreidimensionales Netz. Die Schwerpunkte dieser Tetraeder liegen auf den Positionen, die im CsCl von den Chloridanionen eingenommen werden. MgCu₂

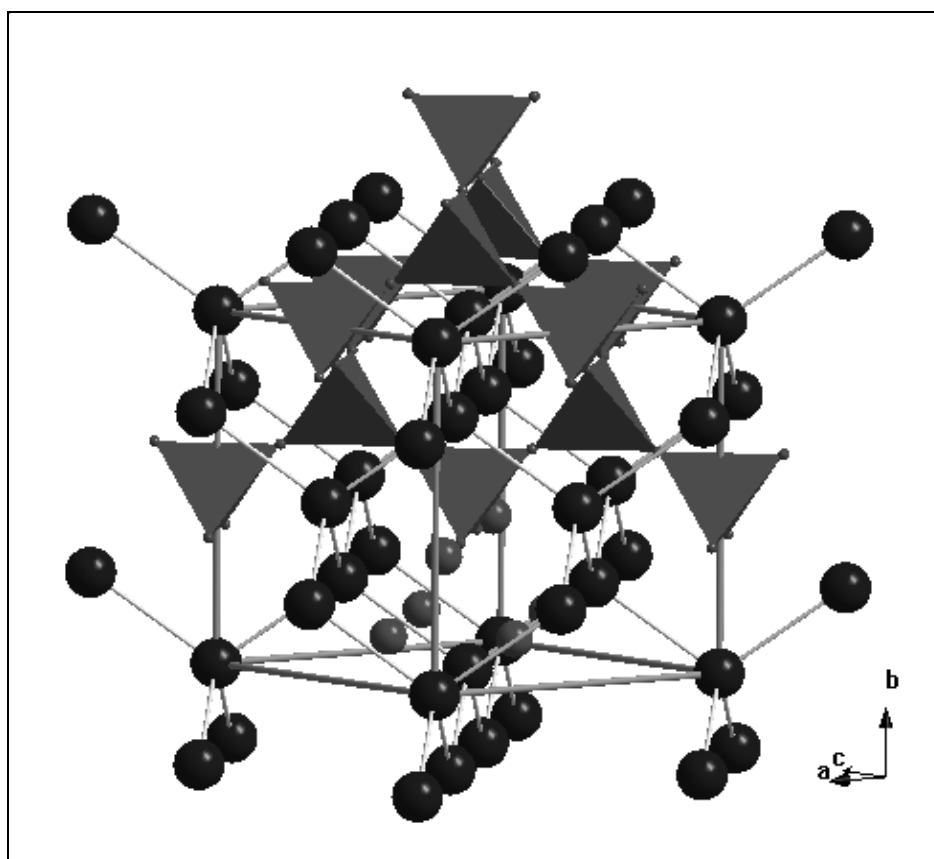


Abbildung 36: Strukturbild einer kubischen *Laves-Phase*. Blaue große Kugeln: M; rote kleine Kugeln: M'

kann auch als Zintl-Phase beschrieben werden. Man ordne hierzu dem Mg die Oxidationszahl +2, dem Cu die Oxidationszahl -1 zu, also formell $\text{Mg}^{2+}(\text{Cu}^-)_2$. Man erhält dann an einem gegebenen Kupferatom eine Valenzelektronenzahl von 12. Nach den Regeln für Zintl-Phasen benötigt ein solches Kupferanion also 6 weitere Elektronen, um mit 18 Elektronen Edelgaskonfiguration zu erhalten. Um dies zu erreichen sollte es also 6 Bindungen ausbilden. Dies ist im Cu_4 -Tetraeder-Netzwerk der MgCu_2 -Struktur gegeben.

Betrachtet man unter diesen Gesichtspunkten die Verbindung GdAl_2 , die im MgCu_2 -Typ kristallisiert, so kommt man zu folgendem Ergebnis: Gadolinium hat in den meisten Verbindungen die Oxidationszahl +3. In einigen Fällen wie GdPdP , GdPtP und GdAl_2 , liegt die Vermutung aufgrund ihrer Transporteigenschaften nahe, daß Gd gemischtvalent vorliegt. Nimmt man für Gadolinium die Wertigkeit +3 an, so gilt formell $\text{Gd}^{3+}(\text{Al}^{1,5-})_2$. Aluminium hätte also die Valenzelektronendichte 4,5. Für eine Wertigkeit von +2 für Gadolinium ergibt sich am Aluminium eine Valenzelektronendichte von 4. Im ersteren Fall benötigt das Aluminium 3,5 Bindungen, im letzteren 4. Beide Vorhersagen stimmen nach den Regeln für Zintl-Phasen nicht mit der Realität überein. Dies, und die Tatsache, daß von über 170 kubischen *Laves-Phasen* nur ein Bruchteil diese Regeln erfüllen, zeigt, daß *Laves-Phasen* keine Zintl-Phasen sind, sondern eine eigene Verbindungsklasse sind^[4,7].

Die Aluminide MAl_2 der späten Lanthanoide Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium und Erbium sind alle *Laves-Phasen* mit der Struktur des MgCu_2 . Der Gitterparameter a nimmt in Übereinstimmung mit der Lanthantidenkontraktion mit steigender Ordnungszahl ab (Tabelle 3)^[33]. Der Gd-Gd-Abstand in GdAl_2 beträgt etwa $3,421 \text{ \AA}$ ($= \frac{1}{4}\sqrt{3}a$). Dieser Wert liegt nahe am verdoppelten Atomradius des Gadoliniums von $2r_{(\text{Gd})}=3,574 \text{ \AA}$. Die Abstände zwischen zwei nächsten Aluminium-Atomen verhalten sich mit $2,79 \text{ \AA}$ ähnlich, $2r_{(\text{Al})}=2,86 \text{ \AA}$. Diesem Muster folgend liegen der Abstand von $3,276 \text{ \AA}$ zwischen benachbarten Gd und Al-Atomen nahe der Summe ihrer Atomradien $r_{(\text{Gd})}+r_{(\text{Al})}=3,217 \text{ \AA}$. Betrachtet man zusätzlich die Werte für Elektronegativität ($E_n(\text{Gd}) = 1,11$; $E_n(\text{Al})=1,47$) und erste Ionisierungsenergie ($E_{\text{ion}}(\text{Gd})=6,16 \text{ eV}$; $E_{\text{ion}}(\text{Al})=5,984 \text{ eV}$), so unterstreicht dies den metallischen Bindungscharakter zwischen den Komponenten dieser *Laves-Phase*. Die Bindungsverhältnisse zusammenfassend kann man von einer intermetallischen Verbindung sprechen, wobei in den meisten Fällen die M'_4 -Einheiten einen *leicht* anionischen, die M-Atome einen *leicht* kationischen Charakter aufweisen.

Verbindung	a_0 (Å)
GdAl_2	7,901
TbAl_2	7,864
DyAl_2	7,838
HoAl_2	7,816
ErAl_2	7,796

Tabelle 3: Gitterparameter a der Verbindungen MAl_2

9.4.1. GdAl₂

Die intermetallischen Verbindungen MA₂ der Lanthanoiden werden seit den späten 50er Jahren hinsichtlich ihrer magnetischen und elektronischen Eigenschaften untersucht^[34,35]. Alle Verbindungen dieser Substanzklasse sind gute metallische Leiter^[36]. Unter den Aluminiden dieser Elemente weisen die Verbindungen des Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho und Er ferromagnetische Ordnung auf^[39]. Nach van Daal und Buschow^[33] folgen die Curie-Temperaturen der MA₂-Verbindung dieser Elemente der Zahl der ungepaarten *f*-Elektronen. Damit weist die Verbindung GdAl₂ ($4f^7$) die höchste Ordnungstemperatur von etwa 170 K auf. Der Seebeck-Koeffizient von GdAl₂ zeigt nach Kawatra und Mydoshi^[37] eine deutliche Temperaturabhängigkeit und durchläuft nahe T_C ein Minimum von 0,3 μV/K und ein Maximum von 5 μV/K bei 60 K. Die Werte liegen mit S um 2,5 μV/K über den gesamten Temperaturbereich in der Größenordnung intermetallischer Übergangsmetallverbindungen.

Die nichtmagnetische Verbindung CeAl₂ weist unterhalb 13 K das Verhalten eines *Heavy-Fermion*-Systems auf^[33]. Dies weist darauf hin, daß die Verbindungen der Seltenerdaluminide zu einer Substanzklasse gehören, die elektronische Instabilitäten

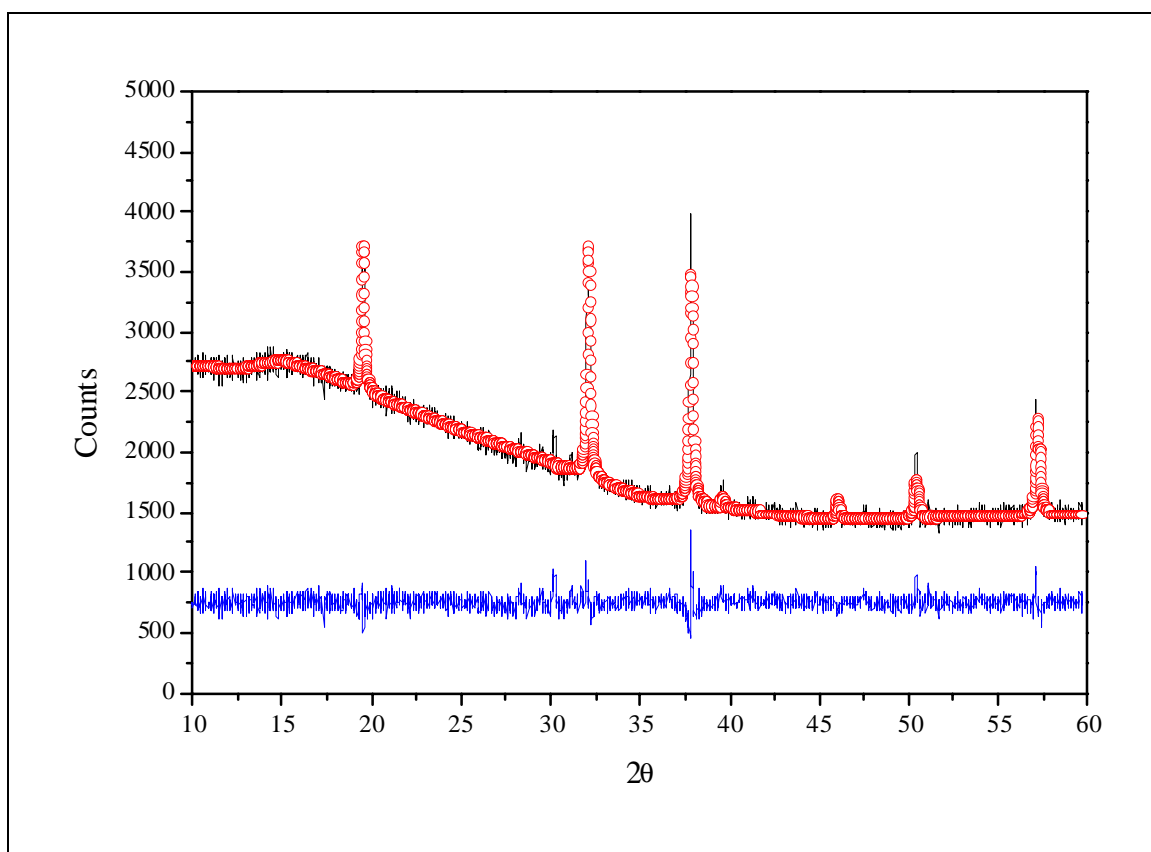


Abbildung 37: Gemessenes(schwarz) und berechnetes(rote Kreise) Pulverdiffraktogramm von GdAl₂. Die Differenz ist blau dargestellt.

aufweisen. Auf der Suche nach neuen magnetoresistiven Materialien ist dies ein guter Hinweis darauf, daß eine Untersuchung hinsichtlich dieser Überlegung des isostrukturellen, ferromagnetischen Metalles GdAl_2 zu interessanten Resultaten führen kann.

Abbildung 37 zeigt das gemessene und berechnete Pulverdiffraktogramm von GdAl_2 , sowie deren Differenz. Die Daten wurden in $Fd\bar{3}m$ ausgehend von den Strukturdaten der *Laves-Phase* MgCu_2 verfeinert und lieferte ein R_{Bragg} von 8,91 % mit $a_0=7,89(1) \text{ \AA}$ in guter Übereinstimmung mit der Literatur^[38,39,40,41]. Eine Freigabe der Besetzungszahlen ergab eine Stöchiometrie von $\text{Gd}_{2,0007}\text{Al}_{0,9998}$. Man findet eine Verunreinigung durch Gd_3O_4 , dessen stärkste Reflexe bei $2\theta=23,24^\circ$ und $2\theta=30,01^\circ$ erkennbar sind.

An einem Bruchstück der GdAl_2 -Schmelzkugel wurde das Leitfähigkeitsverhalten untersucht, das in seiner Dicke irregulär geformt und eine Glättung durch Schleifen mit einer Trennscheibe aufgrund des Bruchverhaltens nicht möglich war. In Abbildung 38 oben ist die $R(T)$ -Kurve bei 0 und 8 Tesla gezeigt. GdAl_2 zeigt metallisches Leitfähigkeitsverhalten über den gesamten Temperaturbereich. Über die Ableitung der

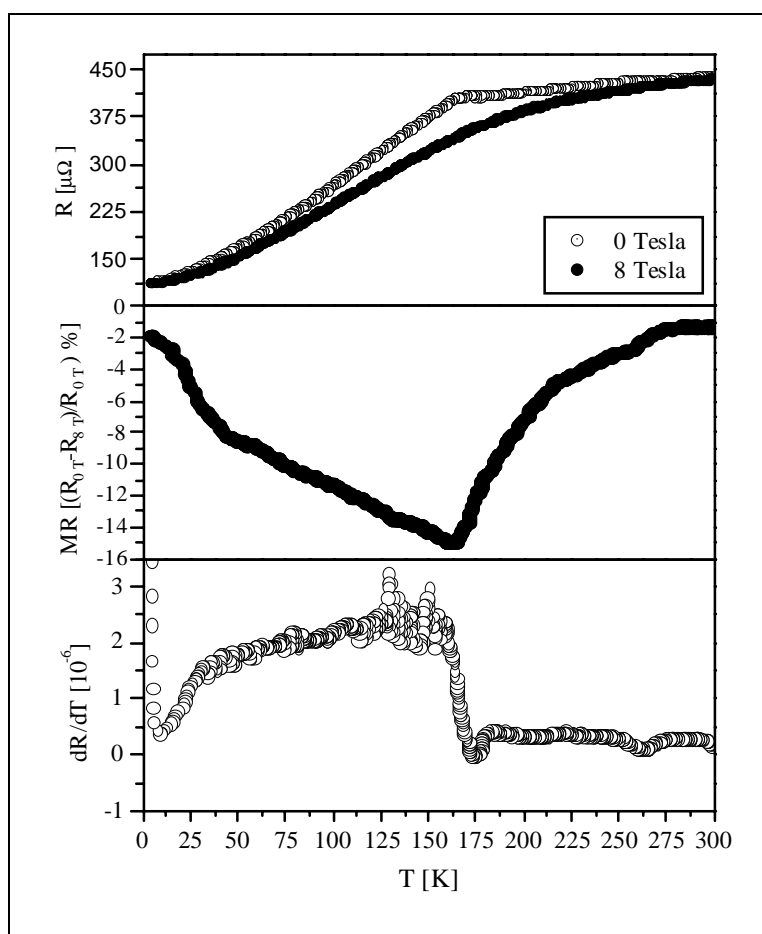


Abbildung 38: $R(T)$, $MR(T)$ sowie dR/dT Kurven für GdAl_2

$R(T)_0$ -Kurve findet man eine Curie-Temperatur von ~ 165 K (Abbildung 38 unten). Die ferromagnetische Ordnung bei dieser Temperatur wirkt sich in der Widerstandskurve in einer deutlichen Änderung der Steigung von einer Größenordnung aus. Oberhalb T_C beträgt die Steigung $3,5 \cdot 10^{-7}$ Ohm/K, unterhalb 160 K $2,2 \cdot 10^{-6}$ Ohm/K. Der Widerstand sinkt dann linear bis etwa 70 K und verhält sich proportional $T^{3/2}$.

Durch das Anlegen eines Feldes von 8 Tesla erreicht man eine Unterdrückung des scharfen Überganges und eine Glättung des Kurven-Verlaufs um T_C . Im mittleren Teil der

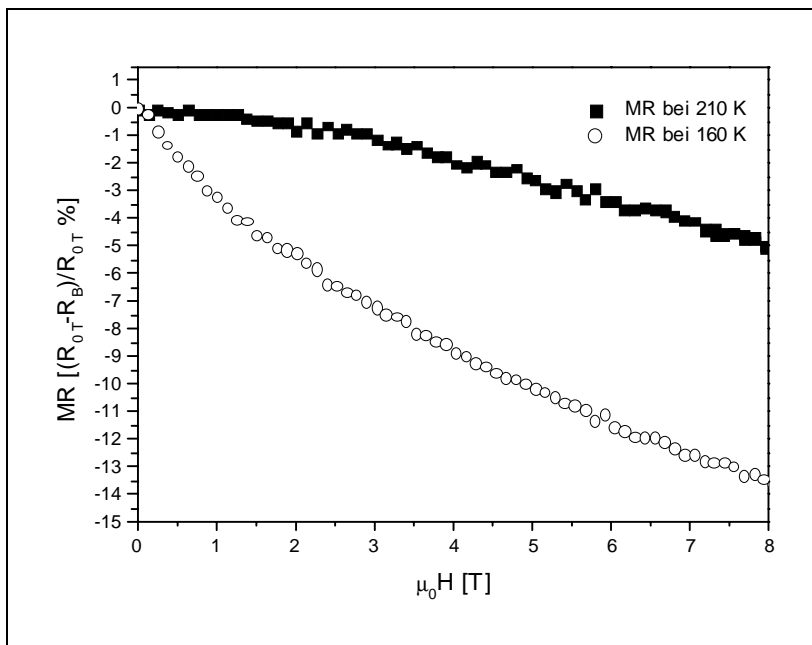
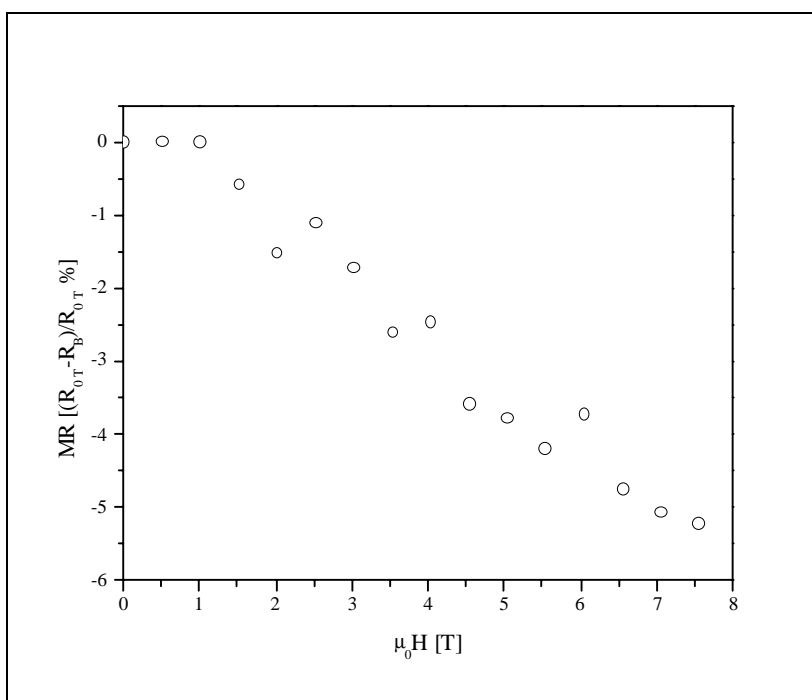
Abbildung 39: MR(B)-Verhalten von GdAl₂Abbildung 40: MR(B)-Verlauf bei 20 K von GdAl₂

Abbildung 38 ist der Temperaturverlauf der Widerstandsabsenkung (MR) im Magnetfeld gezeigt. Der Kurve liegen die Widerstandsdaten bei 0 und 8 Tesla zugrunde. Bei Raumtemperatur erreicht man bei 8 T einen negativen Magnetowiderstand von weniger als 1,5 %. Mit sinkender Temperatur steigt dieser Wert auf 15 % bei 163 K. Durch weiteres Abkühlen fällt der magnetoresistive Effekt linear bis 8,2 % bei 42 K, fällt dann jedoch schnell bei noch tieferen Temperaturen.

Dies ist konsistent mit den Thermokraftmessungen, deren Werte von T_C bis etwa 60 K linear von $0,3 \mu\text{V/K}$ auf $5 \mu\text{V/K}$ ansteigen. Das Minimum des Seebeck-Koeffizienten bei 160 K und das Maximum bei 60 K begrenzen etwa den gleichen Temperaturbereich, bei welchem man von 40 bis 190 K einen negativen Magnetowiderstand von $>8\%$ beobachtet.

Die Beobachtung der Feldabhängigkeit des Magnetowiderstandes (Abbildung 39) nahe T_C zeigt einen Vergleichsweise hohen MR von 4 bis 6 % in Feldern zwischen 1 und 2 Tesla. Bei linearem $\text{MR}(B)$ -Verhalten bis zu einer Feldstärke von 1,5 Tesla. Eine magnetische Sättigung wird auch bei 8 Tesla nicht beobachtet.

Oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur findet man eine quadratische $\text{MR}(B)$ -Abhängigkeit bei schwachen Feldern. Bei Temperaturen unterhalb 40 K findet bei hohen Feldern keine Sättigung der Magnetisierung statt. Als Beispiel hierfür ist in Abbildung 40 die $\text{MR}(B)$ -Kurve bei 20 K dargestellt. Dies ist ein bedeutender Unterschied zu Verbindungen mit deutlichen ionischen Bindungsanteilen, wie etwa die Mangan-Perowskite und Thiospinelle. Der negative Magnetowiderstand MR_5 bei $0,8 T_C$ ($=130 \text{ K}$) liegt bei dieser Verbindung in der Größenordnung von 8 %, also um einen Faktor 2 höher

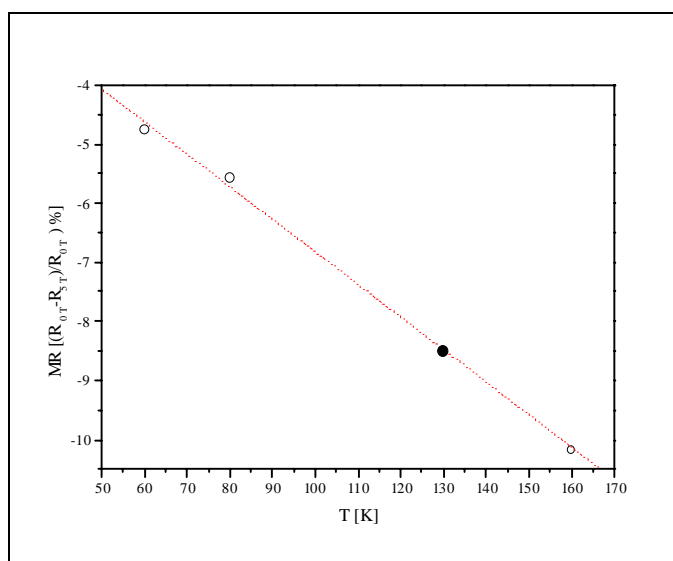


Abbildung 41: MR (5 Tesla) bei 60, 80 und 160 K (offene Kreise), interpolierter MR_5 bei 130 K (gefüllter Kreis)

als bei einem Einkristall des Perowskits $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$. Zu beachten ist hierbei, daß dieser Wert interpoliert ist, da $\text{MR}(B)$ Kurven bei 160 K, 80 K und 60 K aufgenommen wurden. Abbildung 41 zeigt die MR_5 -Werte dieser Temperaturen.

Das lineare $\text{MR}(T)$ Verhalten zwischen 160 und 40 K erlaubt eine solche Interpolation in diesem Fall. Dem Thiospinellsystem $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ vergleichbar, weisen die $\text{MR}(B)$ -Kurven auf einen intrinsischen Magnetowiderstandseffekt hin. Man beobachtet keinerlei Hinweise auf Tunnelmagnetowiderstände, verursacht durch Korngrenzen, was sich durch die gute Kristallinität der Probe einerseits und die Präparation andererseits erklärt. Durch das Aufschmelzen im Lichtbogen sind die Kristallite miteinander verschmolzen, was in einem sehr guten Kontakt zwischen den Kristalliten resultiert. Auch im Fall von GdAl_2 entfällt durch die kubische Symmetrie der Verbindung eine Richtungsabhängigkeit. Aufgrund dieser Tatsachen sollte bei Einkristallen der Verbindung GdAl_2 ähnliches magneto-resistives Verhalten beobachtet werden.

9.4.2. Diskussion

Unter den kubischen *Laves*-Phasen des Gadoliniums nimmt GdAl_2 aufgrund seiner hohen *Curie*-Temperatur eine Sonderstellung ein. Nur die Verbindungen GdFe_2 und GdCo_2 weisen mit $T_C=800$ K bzw. 400 K höhere Ordnungstemperaturen auf. GdNi_2 weist mit $T_C = 75$ K eine deutlich niedrigere magnetische Ordnungstemperatur auf^[36]. Diese *Curie*-Temperaturen sind konsistent mit den magnetischen Momenten der Übergangsmetallkomponente, die für Fe mit $1,7 \mu_B$, für Co mit $1,1 \mu_B$ und Ni ohne eigenes magnetisches Moment systematisch abnehmen und so den intermetallischen Charakter dieser Verbindungsklasse unterstreichen^[36,42,43]. Diese Tatsache zeigt auch der Zusammenbruch des ferromagnetischen Co-Gitters bei Dotierung mit Ni. Mit zunehmendem Nickelgehalt sinkt T_C von 400 auf 75 K, wobei das ferromagnetische (Co/Ni)-Untergitter bei der Zusammensetzung GdCoNi nahezu vollständig zusammenbricht^[40]. Andere Verbindungen mit Übergangsmetallen wie beispielsweise GdRh_2 und GdPt_2 zeigen mit ferromagnetischer Ordnung bei ~ 70 bzw. ~ 25 K ein niedrigeres T_C als GdAl_2 ^[34,36,44]. Dies läßt sich mit dem wesentlich kleineren Radius des Aluminiums verglichen mit Rh und Pt erklären, was zu kürzeren Gd-Gd-Abständen und damit einer stärkeren magnetischen Wechselwirkung (und höherem T_C) führt.

Da es sich bei GdAl_2 um eine intermetallische Verbindung handelt, deren Bindungsabstände und Atomradien eindeutig auf metallische Gd-Gd, Al-Al und Gd-Al Bindungen hinweist, muss für den Mechanismus der Widerstandssenkung im Magnetfeld ein vom Doppelaustausch unterschiedliche Erklärung gefunden werden. Die für den Magnetismus verantwortliche Komponente ist in dieser Verbindung das Gadolinium mit 7 ungepaarten $4f$ -Elektronen und das ungepaarte $5d$ -Elektron. An der intermetallischen Bindung sind die f -Elektronen aufgrund der Abschirmung durch das gefüllte $6s$ -Orbital nur wenig beteiligt. Aufgrund der etwas höheren Elektronegativität des Aluminiums lassen sich die Valenzelektronenkonfiguration des Gadoliniums und des Aluminiums folgendermaßen beschreiben: $\text{Gd } 4f^7 6s^2 5d^{1-x}$ und $\text{Al } 3s^2 3p^{1+x}$. Beide Komponenten der Verbindung liegen offenbar in gemischtvalenter Form vor, wobei das zusätzliche „halbe“ Elektron wenig am paramagnetischen Verhalten der Aluminium-Zentren ändert. Das „halbe“ Elektron in den $5d$ -Zuständen des Gadoliniums hat jedoch erhebliche Auswirkungen auf das Transportverhalten von GdAl_2 . Formal liegt Gd ungeladen und einfach positiv vor. Da die Bindungsabstände im metallischen Bereich liegen, kann das d -Leitungselektron auf direktem Wege von einem Gadoliniumatom zu nächsten wechseln. Dabei wird es von den Gd f -Elektronen polarisiert. Im paramagnetischen Bereich muss

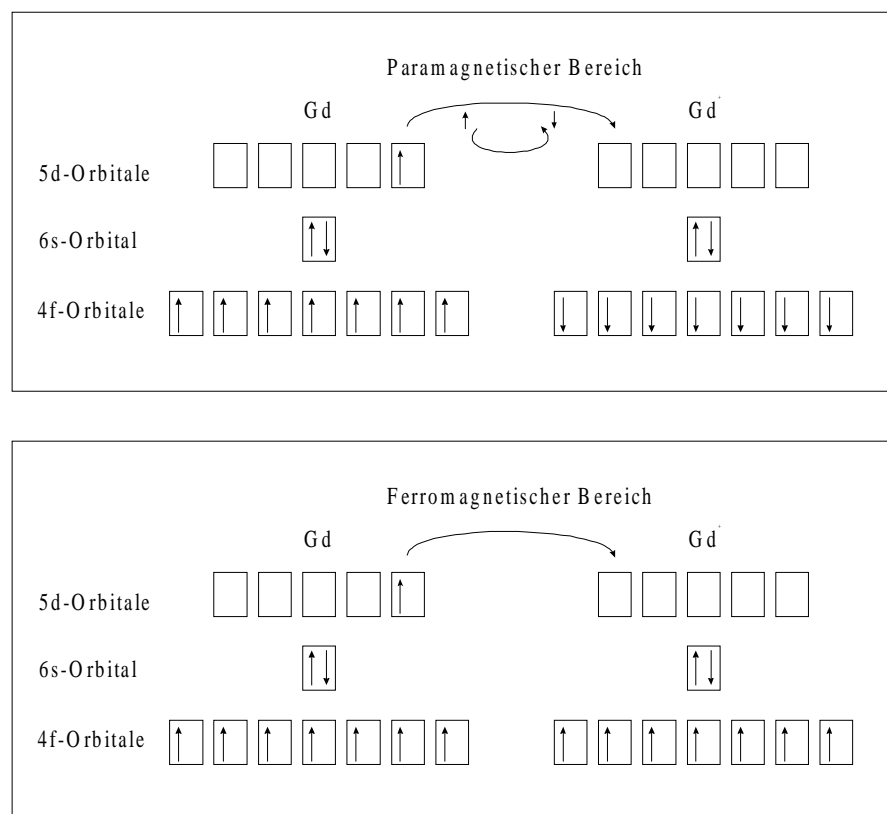


Abbildung 42: Ladungstransport durch Spinpolarisation.

hierbei eine Spinumkehr stattfinden. Der Ferromagnetismus der Verbindung GdAl_2 bewirkt, daß die Energie, welche zur Spinumkehr benötigt wird, nicht mehr aufgebracht werden muss. Daher ändert sich die Steigung der Widerstandskurve nahe T_C im Nullfeld erheblich. Dies ist den Wechselwirkungen der Ladungsträger mit Kristalldefekten und Gitterschwingungen vergleichbar, da die lokalen magnetischen Momente an den Atomen Streuzentren darstellen. Eine magnetische Ordnung bedeutet eine Veränderung der Streuzentrendichte und damit des Widerstandsverhaltens. Abbildung 42 veranschaulicht diesen Sachverhalt. Durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes wird die Polarisation begünstigt. Diese findet dann wesentlich früher und ausgeprägter statt. Auch die ungepaarten Elektronen des Aluminiums spielen im Transportverhalten der Verbindung GdAl_2 eine Rolle. Die Al p -Elektronen werden mit abnehmender Temperatur mitpolarisiert und können so besser am Ladungstransport teilnehmen. Der Beitrag dieser Elektronen am negativen Magnetowiderstand ist klein gegen den des Gd $5d$ -Elektrons, kann jedoch nicht vernachlässigt werden.

Neben der hier untersuchten magneto-resistiven Verbindung GdAl_2 existieren noch weitere Systeme mit negativem Magnetowiderstand der Zusammensetzung MM'_2 . Das *Heavy-Fermion*-System CePb_2 beispielsweise kristallisiert in der MoSi_2 -Struktur und zeigt bei Temperaturen um 4 K eine Widerstandserniedrigung von 20 % in Feldern von 9 Tesla^[45]. CePb_2 ordnet antiferromagnetisch unterhalb 3,6 K. Die pseudobinäre hexagonale *Laves-Phase* $\text{Hf}_{0,845}\text{Ta}_{0,155}\text{Fe}_2$ (MgZn_2 -Struktur; Raumgruppe $P6_3/mmc$) weist einen den Lanthanoiden vergleichbaren Metamagnetismus auf. Um 320 K ordnet die Verbindung antiferromagnetisch, bei 260 K findet ein Übergang von Antiferromagnetismus zu Ferromagnetismus statt. Nahe dieses Übergangs findet man einen negativen Magnetowiderstand von 12 % in 5 Tesla^[46]. Ähnlich hohe *Bulk-MR* von 10 % bei Raumtemperatur beobachtet man bei den metamagnetischen Verbindungen MnAu_2 und $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Au}_2$ ^[47].

Da ein System nahe eines Phasenübergangs am sensibelsten auf Störungen von außen reagiert, findet man dort auch den größten magneto-resistiven Effekt. Eine Entfernung auf der Temperaturachse von T_C zu höheren oder niedrigeren T , bedeutet eine Annäherung an das Verhalten, welches das System ohnehin, auch ohne äußere Einwirkung, zeigt. Der Effekt des negativen Magnetowiderstandes ist offenbar nicht auf Systeme mit klassischem Ferro- oder Ferrimagnetismus beschränkt, sondern findet auch bei metamagnetischen Verbindungen statt.

9.4.3. Experimentelle Details

Die Synthese von GdAl_2 erfolgte nach Methode 8.2. im Lichtbogen. Eine Mischung der Elemente (Gd, Chempur, 99,9 % und Al, Chempur, 99,99%) in stöchiometrischem Verhältnis der Gesamtmasse 750 mg wurde mit 4,5 Tonnen Last zu einer Pille gepresst (LOT-Oriel, 8mm Presswerkzeug). Die Pille wurde 30 Sekunden in einer Argon-Atmosphäre (700 mbar) aufgeschmolzen. Dieser Prozess wurde zur Homogenisierung der Probe wiederholt. Der Gewichtverlust während des Schmelzens betrug weniger als 1,5 %. Das metallische Produkt wurde im folgenden durch Röntgenpulverdiffraktometrie (Siemens D8, Reflexionsgeometrie mit Cu-K_α -Strahlung) auf seine Sauberkeit überprüft. Die Widerstandsmessungen erfolgten in einem Oxford-Badkryostaten bei Temperaturen von 4 bis 300 K und Feldern von 0, bzw. 8 Tesla. Nahe der Curie-Temperatur wurde die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes vom Magnetfeld untersucht. Die Probe wurde nach der 4-Punkt-Messmethode mit Leitsilber und Silberdraht (Alfa, 50 μm) kontaktiert.

10. Die tetragonale Verbindung $\text{KCo}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{S}_2$

10.1. Die ThCr_2Si_2 -Struktur

Die tetragonale ThCr_2Si_2 -Struktur^[48] ist ein weit verbreiteter Strukturtyp mit der Raumgruppe $I4/mmm$. Über 700 Silicide, Phosphide und Chalkogenide gehören zu dieser Verbindungs-Klasse der allgemeinen Formel AB_2C_2 ^[49]. In Abbildung 43 ist die Struktur graphisch wiedergegeben. Das Kation A ist normalerweise ein Element der Lanthaniden, Alkali-, Erdalkaligruppe oder ein Element mit ähnlichen Eigenschaften wie Thallium. Die mit der Struktur des BaAl_4 verwandte ThCr_2Si_2 -Struktur läßt sich als Schichtstruktur beschreiben. Hierbei bilden die Atome vom Typ A parallele Schichten entlang der x - y -Ebene, die je nach Verbindung zwischen 7 und 8 Å auseinander liegen. Zwischen ihnen befinden sich Schichten kantenverknüpfter BC_4 -Tetraeder deren Zentralatome B untereinander ein zweidimensionales, quadratisches Netzwerk ausbilden. Die Kantenlänge eines B_4 -Quadrates beläuft sich auf Werte zwischen 2,5 und 3 Å. Im Fall der

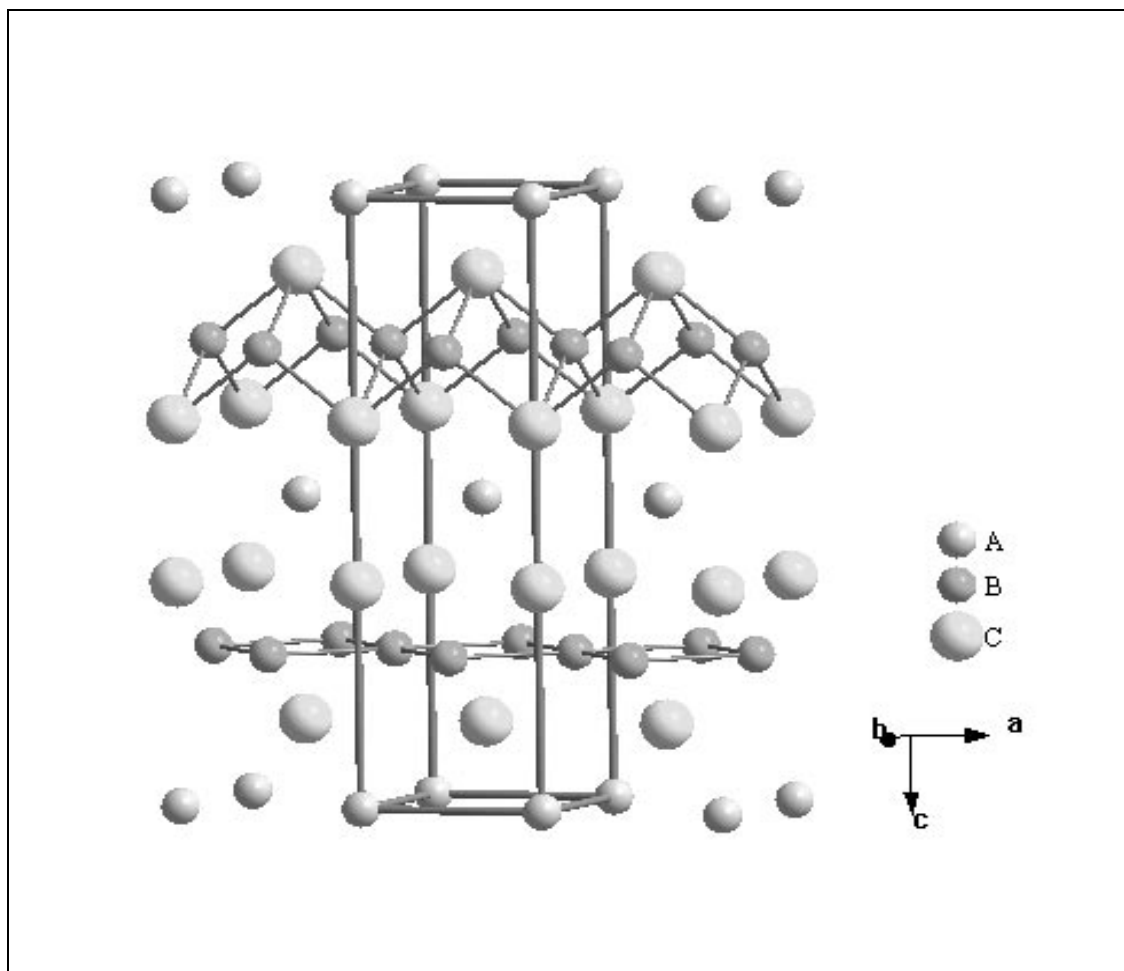


Abbildung 43: Strukturbild der ThCr_2Si_2 -Struktur.

Verbindungsreihe $K(\text{CoCu})_2\text{S}_2$ bewegen sich die B-B-Abstände um den Wert von 2,7 Å, was jenseits einer Metall-Metallbindungslänge liegt, wenn man von einer formellen Ladung von $(\text{Co/Cu})_2^{3+}$ ausgeht.

Über den Abstand zwischen den ${}^2_\infty[\text{BC}_{4/4}]$ Schichten lassen sich zwei Gruppierungen innerhalb der Verbindungen mit ThCr_2Si_2 -Struktur erkennen. Zum ersten diejenigen, in denen die Abstände zwischen den Anionen der verschiedener Tetraederschichten im Bereich einer bindenden Wechselwirkung liegen. Diese Wechselwirkung wächst, d.h. die C-C-Abstände werden kleiner, mit steigender *d*-Elektronenzahl der Komponente B. Ein zweites, gegenläufiges Phänomen beobachtet man bei Veränderung des Metallkations A. Mit steigendem Radius dieses Atoms nimmt der Abstand zwischen den Schichten zu. Man kann also den Verbindungstyp einer „Untergruppe“ mit dreidimensionaler Vernetzung über C-C-Bindungen oder einer weiteren, mit echtem Schichtverbindungscharakter zuordnen^[50].

10.2.1. $\text{KCo}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}\text{S}_2$

Die magnetischen und elektronischen Eigenschaften von Verbindungen mit ThCr_2Si_2 -Struktur sind aufgrund der Fülle der bekannten Substanzen ein Feld weitgehender Untersuchungen. Als Verbindungsklasse mit vielen Dotierungsmöglichkeiten steht ein weites Feld von ternären und pseudoquaternären Verbindungen der Zusammensetzung AB_2C_2 zur Verfügung. Transporteigenschaften und magnetisches Verhalten lassen sich über die Zusammensetzung modulieren. Die systematische Untersuchung des Systems ACo_2S_2 ($\text{A} = \text{Tl}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) zeigen, daß mit steigendem Kationenradius r_A die Länge der Achse c_0 zunimmt und damit einhergehend die *Curie*-Temperatur sinkt^[51]. Gleichermäßen verhält es sich mit dem Austausch von S gegen Se. Die nahezu lückenlose Mischbarkeit bezüglich der Komponente B^[52,53,54,55,56], z.B. im System $\text{K}(\text{Co}/\text{Ni})_2\text{S}_2$, öffnet ein weites Feld der systematischen Charakterisierung dieser „*solid solution*“ Systeme. Verbindungen mit ThCr_2Si_2 -Struktur zeigen abhängig von ihrer Zusammensetzung sowohl metallisches, z.B. KNi_2S_2 und KCo_2S_2 als auch halbleitendes Widerstandsverhalten auf. Ebenso vielschichtig ist das magnetische Verhalten. So sind die Verbindungen TlCo_2Se_2 und CsCo_2Se_2 ^[51] Antiferromagnete mit T_N von 86 bzw. 34 K. Die eng verwandte Verbindung $\text{TlFe}_{1,7}\text{Se}_2$ ordnet dagegen ferromagnetisch bei 450 K. Diese Verbindung ist auch ein gutes Beispiel für die weit verbreitete Nichtstöchiometrie dieser Substanzklasse. In $\text{TlFe}_{1,7}\text{Se}_2$ sind etwa 1/5 der Eisen-Positionen unbesetzt. Mößbauerspektroskopie an dieser Verbindung zeigen weiterhin, daß ein signifikanter Anteil des Eisens, etwa 7 % auf anderen Positionen, beispielsweise zwischen den zweidimensionalen FeS_4 -Tetraeder-Schichten liegt. Dies führt im Falle von $\text{TlFe}_{1,7}\text{Se}_2$ zur Ausbildung einer tetragonalen Überstruktur mit $a_0=8,691 \text{ \AA}$ ^[57].

Das System $\text{KCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{S}_2$ wurde von Oledzka, Lee, Ramanujachary und Greenblatt hinsichtlich des elektrischen Widerstandes sowie kristallographisch in einem Zusammensetzungsbereich von $0,5 \leq x \leq 1,5$ untersucht^[58,59]. Unterhalb $x=1,5$ zeigen die Verbindungen thermisch aktiviertes Leitfähigkeitsverhalten mit $E_a < 0,033 \text{ eV}$ bei Temperaturen zwischen 200 und 290 K. $\text{KCo}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}\text{S}_2$ zeigt bei $\sim 120 \text{ K}$ einen Metall-Halbleiterübergang, der allerdings wenig ausgeprägt ist und von Greenblatt der nichtstöchiometrischen Zusammensetzung $\text{K}_{0,96}\text{Co}_{0,53}\text{Cu}_{1,5}\text{S}_{2,14}$ zugeschrieben wird. Die im Verlauf dieser Arbeit durchgeführten Transportmessungen können diesen Metall-Halbleiterübergang nicht bestätigen, was auf eine hohe Empfindlichkeit dieser Verbindung auf seine genaue Zusammensetzung hinweist. Aus den Daten des Widerstandsverlaufes

errechnet sich die Aktivierungsenergie für mehrere gleichartig dargestellte Proben reproduzierbar auf etwa 0,0055 eV. In der Nähe dieses Metall-Halbleiter-Überganges ordnet die Verbindung ferromagnetisch bei einer *Curie*-Temperatur von 120 K und ist damit offenbar ein magnetisches Analogon zu den Supraleitern LaRu_2P_2 und $\text{SENi}_2\text{B}_2\text{C}$ (SE =Seltenerdelemente)^[60,61], was durch Bandstrukturrechnungen an der Verbindung KCoCuS_2 unterstützt wird. Sowohl bei den supraleitenden Materialien als auch im System $\text{KCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{S}_2$ befinden sich hohe Zustandsdichten aus *d*-Bändern in der Nähe der Fermi-Energie. In Abbildung 44 sind die spinpolarisierten Zustandsdichten der Co *d* (zweites von oben), Cu *d* (drittes von oben) und S *p*-Zustände (unten) sowie die vollständige DOS (oben) von KCoCuS_2 dargestellt. Man erhält einen ferromagnetischen Grundzustand. Da die Zustandsdichte an der Fermi-Energie > 0 ist, erwartet man ein Metall. Die *d*-Zustände des Kupfers und die *p*-Zustände des Schwefels werden nur wenig von der ferromagnetischen Ordnung beeinflusst. Das Kupfer liegt offenbar als Cu(I) vor, da seine *d*-Bänder nahezu vollständig gefüllt sind. Daher liegt Kobalt für die Zusammensetzung KCoCuS_2 zweiwertig vor. Eine Erhöhung des Kupfergehalts führt dann zu dreiwertigem Kobalt und so formal zu $\text{K}^+\text{Co}_{0.5}^{3+}\text{Cu}_{1.5}^+\text{S}_2^{2-}$, ähnlich dem CMR Thiospinellsystem

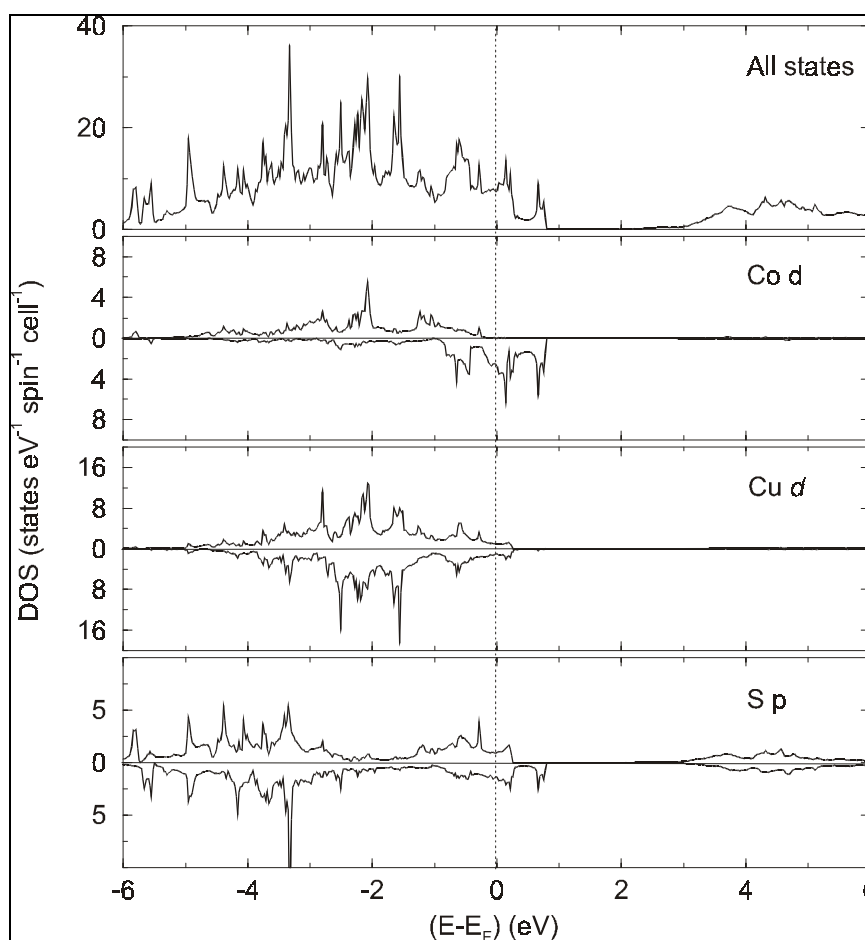


Abbildung 44: Zustandsdichten von KCoCuS_2 .

(Fe/Cu)Cr₂S₄^[23,62], in welchem durch die Erhöhung des monovalenten Kupfers der Anteil an trivalentem Eisen sukzessive steigt. Die ferromagnetische Ordnung führt zu einer Aufspaltung der Co-*d*-Zustände in Majoritäts- und Minoritätszustände. Erstere sind vollständig besetzt, während zweiter zu einer Zustandsdichte > 0 an der Fermi-Energie führen. Dies impliziert, daß KCoCuS₂, ebenso wie KCo_{0,5}Cu_{1,5}S₂, halbmimetallisch ist, und elektrische Leitfähigkeit und Magnetismus gekoppelt sind. Die Tatsache, daß im Verlauf der hier dargelegten Untersuchungen weder KCoCuS₂ noch KCo_{0,5}Cu_{1,5}S₂ metallisches Leitfähigkeitsverhalten zeigen, widerspricht den Bandstrukturrechnungen. Hierbei sei jedoch darauf hingewiesen, daß für die Bandstrukturrechnung eine geordnete Struktur der Co, bzw. Cu-Atome vorausgesetzt wurde, indem Co und Cu unterschiedliche kristallographische Positionen zugewiesen bekamen. Eine solche Ordnung konnte durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie weder bestätigt noch widerlegt werden.

Abbildung 45 zeigt drei Röntgenpulverdiffraktogramme dreier verschiedener Proben der nominellen Zusammensetzung KCo_{0,5}Cu_{1,5}S₂. Alle wurden auf die gleiche Weise dargestellt. Im unteren Teil ist ein theoretisch berechnetes Pulverdiffraktogramm gezeigt.

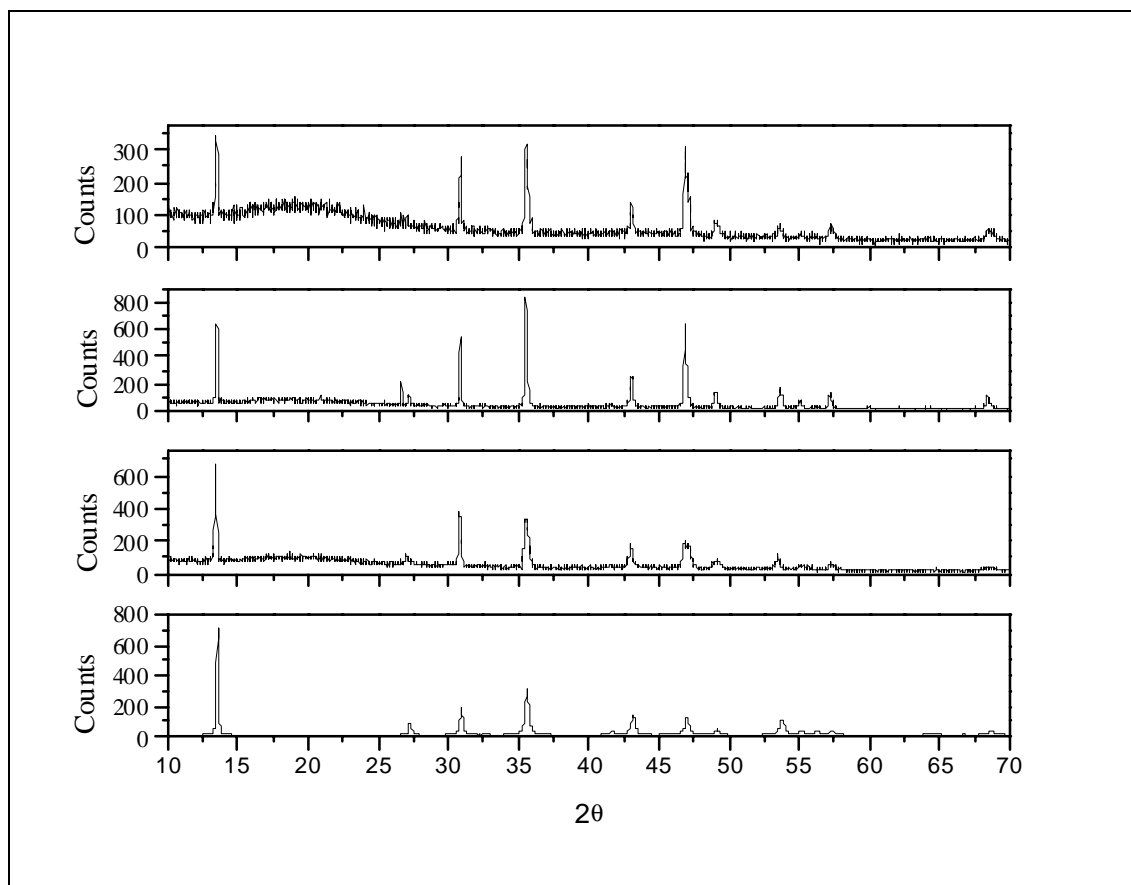


Abbildung 45: Pulverdiffraktogramme von KCo_{0,5}Cu_{1,5}S₂ (obere drei), und theoretisches Beugungsdiagramm (unten).

Ein Vergleich der Reflexlagen zeigt, daß die Proben röntgenographisch homogen sind. Eine Rietveldverfeinerung der Diffraktogramme lieferte keine akzeptablen R-Werte.

	a_0 (Å)	c_0 (Å)	z
1	3,870(8)	13,10(3)	0,370(1)
2	3,867(4)	13,07(1)	0,3636(7)
3	3,865(6)	13,17(2)	0,3639(7)
$\text{KCo}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}\text{S}_2^*$	3,8693(9)	13,062(3)	-

Tabelle 4: Die Gitterparameter a_0, c_0 und z (Schwefel 0 0 z) der Verbindung $\text{KCo}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}\text{S}_2$. * entnommen aus [58]

Auch eine Berücksichtigung von Textureffekten war erfolglos. Einzig die Gitterparameter und die Lage des Schwefelatoms konnten bestimmt werden. Eine Zusammenfassung dieser Daten finden sich in Tabelle 4.

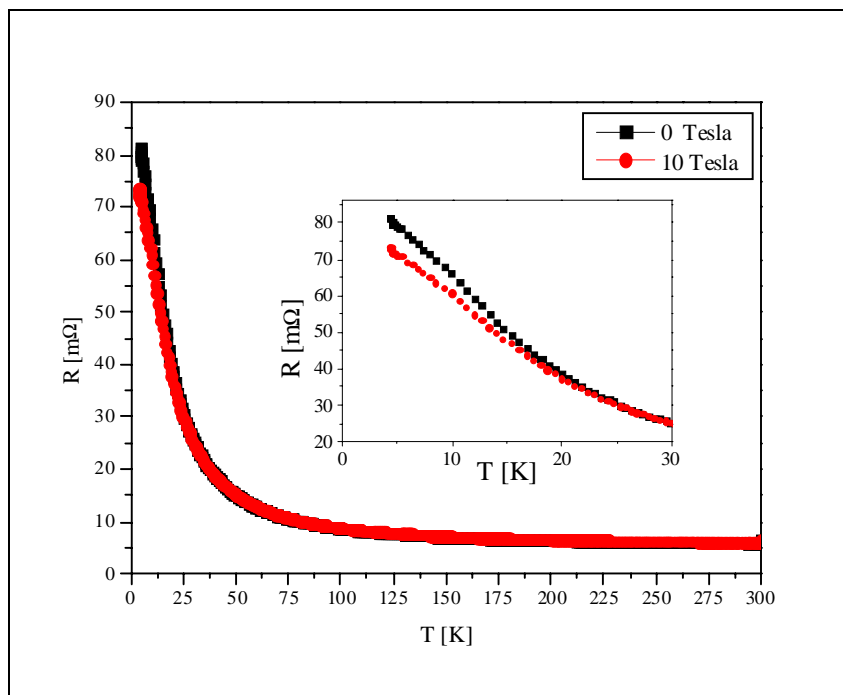


Abbildung 46: $R(T)$ -Kurven von $\text{KCo}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}\text{S}_2$ in 0 und 10 Tesla

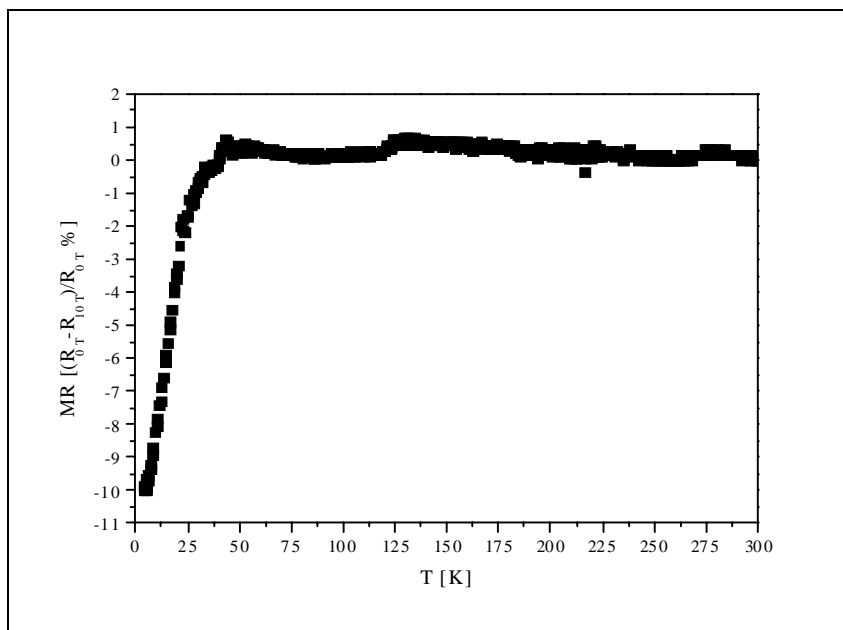


Abbildung 47: $MR(T)$ -Verlauf von $\text{KCo}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}\text{S}_2$

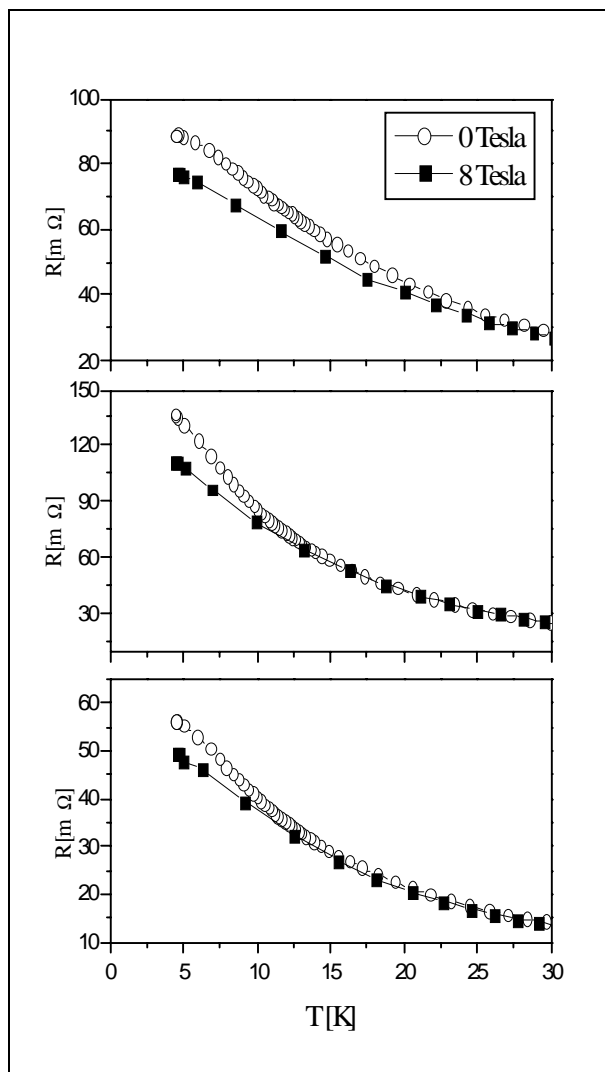


Abbildung 48: $R(T)$ unterschiedlicher $KCo_{0.5}Cu_{1.5}S_2$ -Proben in 0 und 8 Tesla.

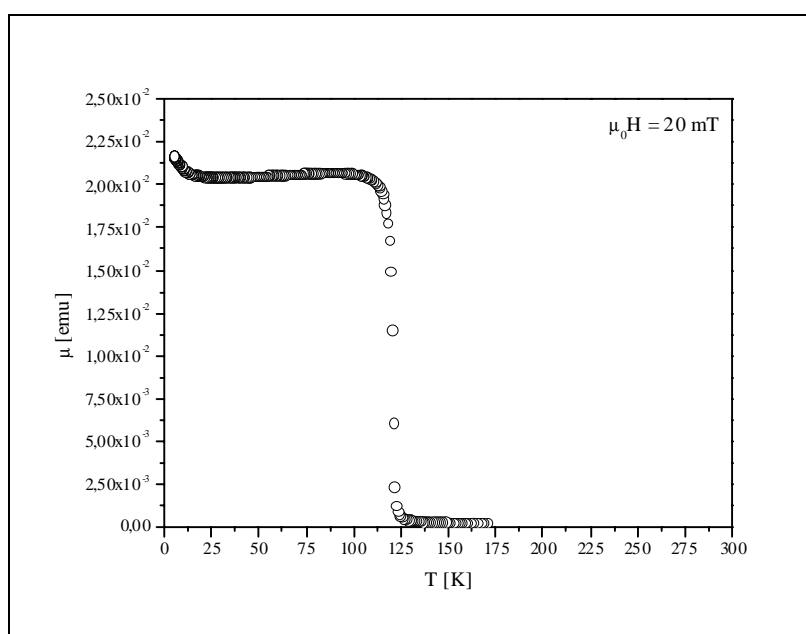


Abbildung 49: Magnetisierungskurve von $KCo_{0.5}Cu_{1.5}S_2$

Die Untersuchung des Leitfähigkeitsverhaltens wurde an gesinterten Presslingen des Materials aus unterschiedlichen Ansätzen vorgenommen. Abbildung 46 zeigt die Widerstandskurven für $\text{KCo}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}\text{S}_2$ ohne äußeres Feld und in 10 Tesla. Eingesetzt befindet sich der Widerstandsverlauf im Temperaturbereich von 4 bis 30 K. Man erkennt ein deutliches Absinken des Widerstandes bei angelegtem äußeren Feld bei tiefen Temperaturen. Zum Vergleich sind in Abbildung 48 die Widerstandskurven dreier anderer Ansätze gleicher nomineller Zusammensetzung bei tiefen Temperaturen bei Feldern von 0 und 8 Tesla gezeigt.

In Abbildung 47 ist der Verlauf des MR in 10 Tesla mit der Temperatur dargestellt. Zwischen 40 und 300 K weist die Probe keinen signifikanten magnetoresistiven Effekt auf. Unterhalb von 40 K findet jedoch eine deutliche Absenkung des Widerstandes statt und erreicht bei 4 K einen negativen MR von 8 % in 10 Tesla. Die negativen Magnetowiderstände der in Abbildung 48 dargestellten Proben erreichen bei 4 K Werte von 13,5 %, 18 % und 12 % in 8 Tesla. $\text{KCo}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}\text{S}_2$ zeigt bei 120 K einen scharfen ferromagnetischen Übergang.

Die Magnetisierungskurve findet sich in Abbildung 49. Überraschenderweise hat dieser Übergang keinen Einfluss auf das Leitfähigkeitsverhalten. Unterhalb 30 K findet ein

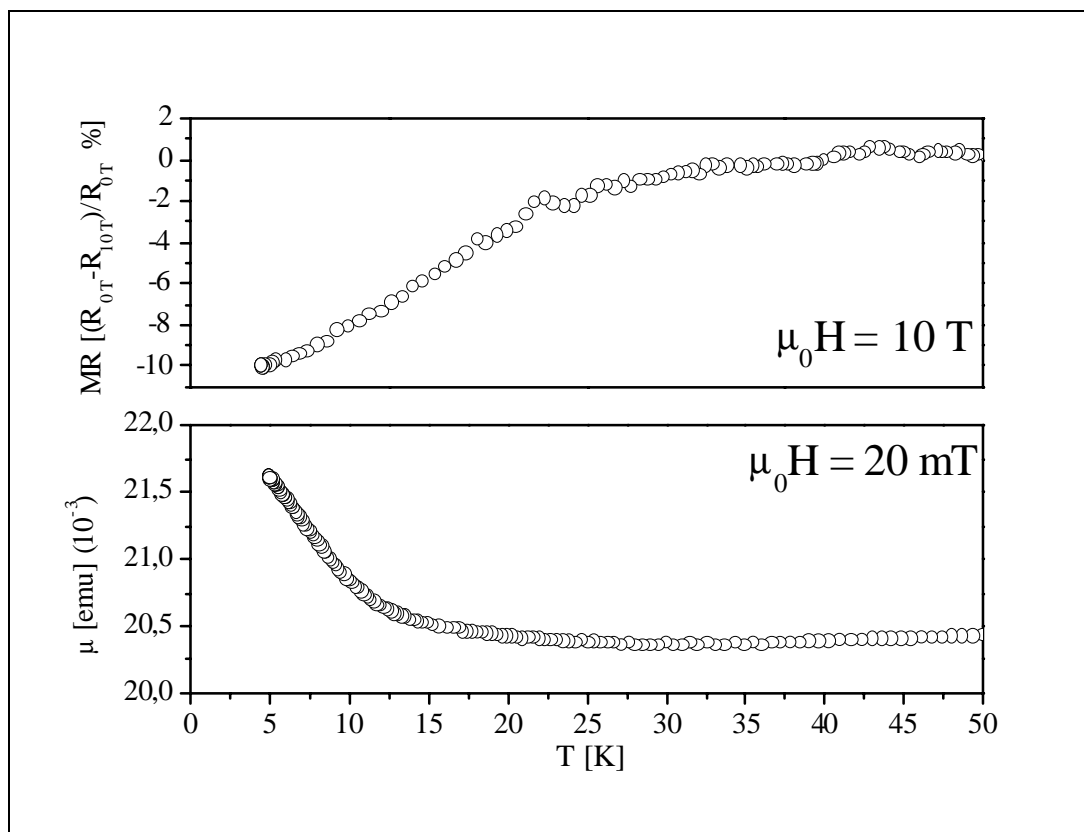
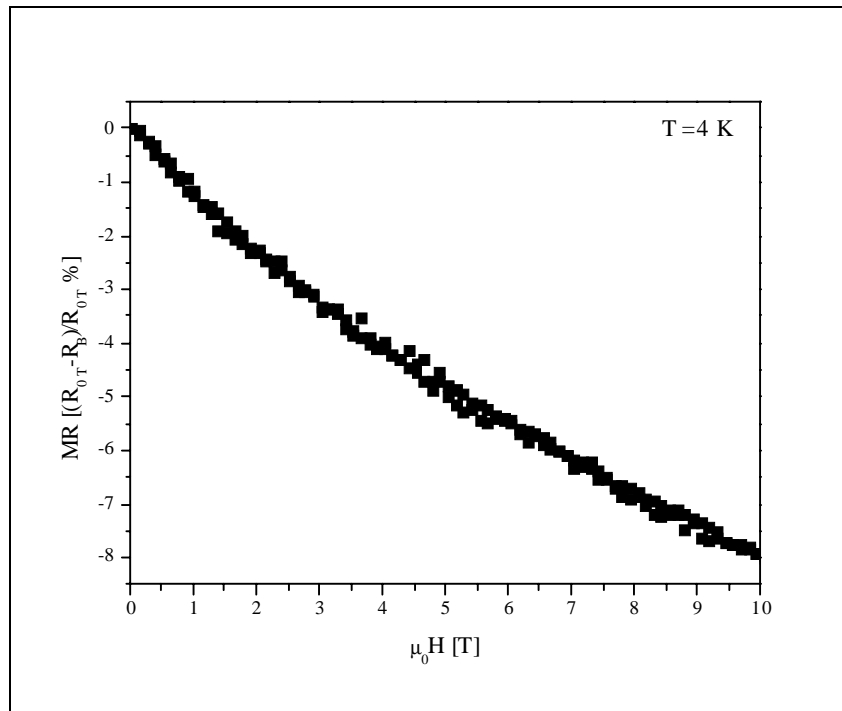
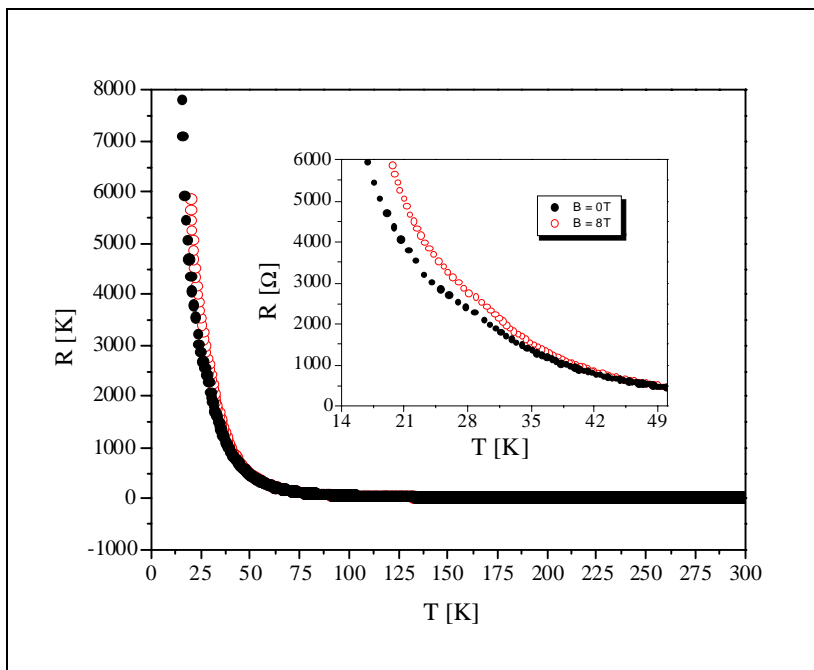
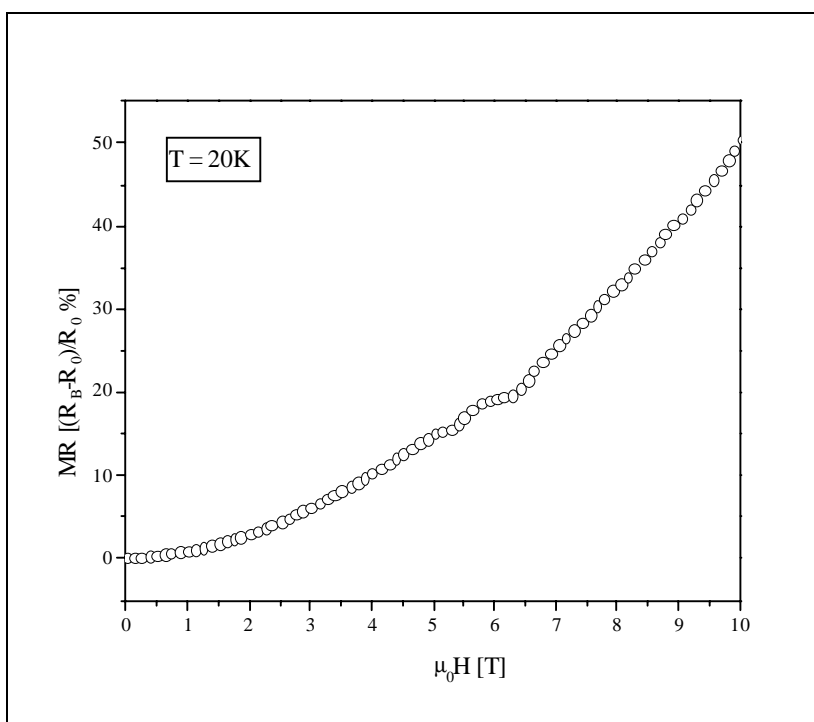


Abbildung 50: MR(T) (oben) und Magnetisierung (unten) von $\text{KCo}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}\text{S}_2$ bei tiefen Temperaturen.

Abbildung 51: MR(B)-Verlauf für $\text{KCo}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{S}_2$ bei 4 K.

weiterer Anstieg der Magnetisierung statt. Dieser Anstieg ist offenbar mit dem negativen Magnetowiderstand korreliert, wie in Abbildung 50 zu sehen ist. Die MR(B)-Kurve (Abb. 51) bei 4 K gleicht im Verlauf den MR-Kurven bei 270 K von $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Cr}_2\text{S}_4$, bzw. 160 K von GdAl_2 und weist auch bei 10 Tesla eine nur geringfügige magnetische Sättigung auf. Dies deutet darauf hin, daß der magnetische Übergang bei 30 K ferromagnetischer Natur ist. Der negative Magnetowiderstand folgt einer quadratischen Feldabhängigkeit, was typisch für ferromagnetische Materialien knapp unterhalb T_C ist.

Ein Vergleich mit dem Transportverhalten von KCoCuS_2 liefert ein interessantes Ergebnis. Die Widerstandskurven dieser Verbindung sind in Abbildung 52 dargestellt. Zunächst spiegelt sich, konsistent mit Oledzka *et al.*, in der Nullfeldkurve die um eine Größenordnung höhere Aktivierungsenergie von 0,02 eV wieder. Auch das Leitfähigkeitsverhalten von KCoCuS_2 wird von der ferromagnetischen Ordnung um 120 K nicht beeinflusst. Der Widerstand verläuft bis 80 K sehr flach und steigt dann stark an. Unterhalb von 50 K wird die Probe mit Widerstandswerten im $\text{k}\Omega$ -Bereich hochohmig. In diesem Temperaturbereich entwickelt sich ein positiver Magnetowiderstand, der bei 50 K Werte von 5 % in 8 Tesla erreicht. Zu noch tieferen Temperaturen führt das Anlegen eines Magnetfeldes zu einem positiven Magnetowiderstand von 50 % bei 20 K in 10 Tesla (Abb. 53). Hierbei steigt der Magnetowiderstand quadratisch mit B, was darauf hinweist, daß bei 20 K eine ferromagnetische Ordnung existiert.

Abbildung 52: Widerstandskurven von KCoCuS_2 Abbildung 53: MR(B)-Kurve für KCoCuS_2 bei 20 K

10.2.2. Diskussion

Die Ergebnisse der Untersuchungen am System $\text{KCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{S}_2$ zeigen, wie komplex diese Substanzklasse ist. Offenbar wirken sich schon geringfügige, durch Röntgendiffraktometrie kaum noch nachweisbare Änderungen in der Zusammensetzung auf das Transportverhalten aus. Dies zeigen die unterschiedlichen negativen Magnetowiderstände bei 4 K in 8 Tesla von 7 %, 13,5 %, 18 % und 12 % der Verbindung $\text{KCo}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}\text{S}_2$. Korrekterweise sollte man also von einem negativen Magnetowiderstand sprechen, welcher bei einer Zusammensetzung von $x \sim 1,5$ beobachtbar ist. Obwohl diese Magnetowiderstände in der selben Größenordnung liegen, ist die Spanne von 7 bis 18 % erheblich. Die Aufarbeitung des Rohproduktes in wässrigem Milieu ist mit großer Wahrscheinlichkeit der Schwachpunkt der Synthesemethode, da Verluste von K, Co und Cu durch Lösungsprozesse schwer kalkulierbar sind. Das Nichtvorhandensein von Fremdphasen gibt keine Hinweise auf eventuelle Fehlbesetzungen der untersuchten Verbindungen. So gilt es beispielsweise zu klären, ob signifikante Übergangsmetallanteile die Kaliumposition besetzen, oder ob die Kobalt und Kupferatome statistisch über die 4d-Position verteilt sind, bzw. eine Ordnung dieser Zentren stattfindet. In diesem Zusammenhang könnte eine Untersuchung dieses Systems durch Neutronenbeugung interessante Ergebnisse bringen. Größere Änderungen der Zusammensetzung führen zu sehr unterschiedlichen Eigenschaften, wie der große positive Magnetowiderstand von KCoCuS_2 eindrucksvoll zeigt. Vergleichbar hierzu sind die Schichtverbindungen des Systems $\text{Ba}(\text{Co/Ni})\text{S}_2$ ^[63,65,66]. So ist die Verbindung BaNiS_2 ein metallisches Material^[69], während BaCoS_2 halbleitendes Widerstandsverhalten zeigt. In der Mischungsreihe $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ findet man für $x \geq 0,25$ metallische Leitfähigkeit^[68]. Auf der kobaltreicheren Seite dagegen sind die Substanzen Halbleiter. Auch der Schwefelgehalt dieser Verbindung hat erhebliche Auswirkungen auf das Transportverhalten. Bei Untersuchung an Verbindungen der Zusammensetzung $\text{BaCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{S}_{2-y}$ ($y = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$)^[64,67] wurde mit steigendem y ein zunehmend besser sichtbarer Halbleiter-Metall-Übergang beobachtet. Dies unterstreicht, daß die genaue Zusammensetzung solch stöchiometriesensitiver Systeme von sehr großer Bedeutung ist.

Neutronenbeugung an den Verbindungen des Systems $\text{KCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{S}_2$ wäre auch aufschlussreich bezüglich des stattfindenden Magnetismus. Die ferromagnetische Ordnung bei 120 K ist in der Magnetisierungskurve klar erkennbar, der zweite Übergang bei tiefen

Temperaturen muss jedoch eingehender untersucht werden, da der negative Magnetowiderstand offenbar mit diesem korreliert ist.

Ein mögliches Modell wäre eine nicht vollständige Ordnung bei 120 K, bei der die Co/Cu Schichten ein magnetisches Moment entlang der Schichten aufbauen, jedoch über eine Länge von $\frac{1}{2} c_0$ einem geringfügigem Canting unterworfen sind. Mit interatomarem Abstand von $2,73 \text{ \AA}$ zwischen den Cu bzw. Co-Zentren innerhalb einer Schicht erwartet man ein schlechtes metallisches Verhalten, geht man von für Chalkogeniden der späten Übergangsmetalle typischen signifikanten kovalenten Bindungsanteilen aus. Der Abstand zwischen den Cu/Co-Schichten von $6,532 \text{ \AA}$ für $\text{KCo}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}\text{S}_2$, bzw. $6,529 \text{ \AA}$ für KCoCuS_2 impliziert einen geringen Ladungsträgertransport entlang c_0 . In der Verbindung KCoCuS_2 hat Kobalt die formale Oxidationsstufe +II. In einer tetraedrischen Koordinationssphäre würde man pro Formeleinheit dann $3 \mu_{\text{Bohr}}$ erwarten. $\text{KCo}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}\text{S}_2$ mit Co^{3+} würde in low-spin-Konfiguration $1 \mu_{\text{Bohr}}$; in high-spin Anordnung $2 \mu_{\text{Bohr}}$ pro Formeleinheit liefern. Aufgrund der kovalenten Anteile (ersichtlich aus der Spinpolarisierung der Schwefel p-Zustände) sind Werte von $2,5$ (KCoCuS_2) bzw. ~ 1 ($\text{KCo}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}\text{S}_2$) μ_{Bohr} zu erwarten. Diese sehr ähnlichen Werte erklären die fast identischen Curie-Temperaturen. Das formal niedrigere magnetische Moment der kobaltärmeren Verbindung führt bei T_C zu einer ferromagnetischen Ordnung in den einzelnen Schichten, jedoch nicht zu einer vollständigen Wechselwirkung zwischen diesen. Mit abnehmender thermischer Energie bei tiefen Temperaturen wird diese magnetische Wechselwirkung stärker und führt schließlich zu einem weiteren Anstieg in der Magnetisierung der Substanz. Das um einen Faktor 2 höhere magnetische Moment von KCoCuS_2 führt im Gegensatz dazu zu einer vollständigen Ordnung um 120 K.

$\text{KCo}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}\text{S}_2$ weist am Co aufgrund der kovalenten Bindungsverhältnisse eine d^{6+x} -Konfiguration auf. Der Ladungstransport des „halben“ Elektrons erfolgt über die t_{2g} -Orbitale und wird bei vollständiger ferromagnetischer Ordnung, vermutlich entlang c_0 , erleichtert, da keine Anpassung der Spinrichtung notwendig ist. Die t_{2g} -Orbitale des Kobalts bei KCoCuS_2 sind dagegen alle halbgefüllt, mit einer Konfiguration d^{7+x} , und die Co- d -Bänder am Fermi-Niveau wesentlich lokalisierter. Das „halbe“ Elektron müsste, um als Ladungsträger zu wirken, die Spinpaarungsenergie überwinden. Da der Magnetowiderstand in diesem Modell seinen Ursprung im Transport entlang c_0 hat, findet dieser möglicherweise über einen Austausch statt, der das leere K-3s-Orbital mit einbezieht. Bei dieser Übertragung würde das Elektron dann polarisiert und bei angelegtem Magnetfeld der Ladungstransport in KCoCuS_2 erschwert.

10.2.3. Experimentelle Details

$\text{KCo}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{S}_2$ und KCoCuS_2 wurden im Ar/CS_2 -Gasstrom nach Methode 8.3 dargestellt. Als Edukte wurden CuO und Co_3O_4 in stöchiometrischem Verhältnis, sowie K_2CO_3 im Überschuss (1,5 Äquivalente) eingesetzt. Die Reaktion erfolgte bei 1023 K und Reaktionszeiten von 12 Stunden mit Heizraten von $1^\circ/\text{min}$. Abgekühlt wurde innerhalb von 6 Stunden durch Abschalten des Ofens. Der Argondruck wurde über ein Reduzierventil auf etwa 1,1 bar eingestellt. Das grau-metallische Produkt wurde einmal mit CS_2 , mehrmals mit Wasser und nachfolgend mit Aceton gereinigt. Die Reinheit der Proben wurde durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie (Siemens D5000, $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$) überprüft. Gitterparameter und Schwefelposition wurden mit der XND 1.18 Software berechnet.

Die Bandstrukturechnung wurde von Dr. Claudia Felser mit der Stuttgarter LMTO Software durchgeführt.

Widerstandskurven und Magnetowiderstände wurden in einem Oxford Badkryostaten von 4 bis 300 K und Feldern bis 10 Tesla gemessen. Die Messung erfolgte nach der Vierpunkt-Messgeometrie an polykristallinen Proben, welche mit einem 8mm Presswerkzeug (LOT/Oriel) mit 4,5 Tonnen Last zu Presslingen geformt wurden. Die Kontaktdrähte (Ag, Alfa 50 μm) wurden mit Silberleitklebstoff aufgebracht.

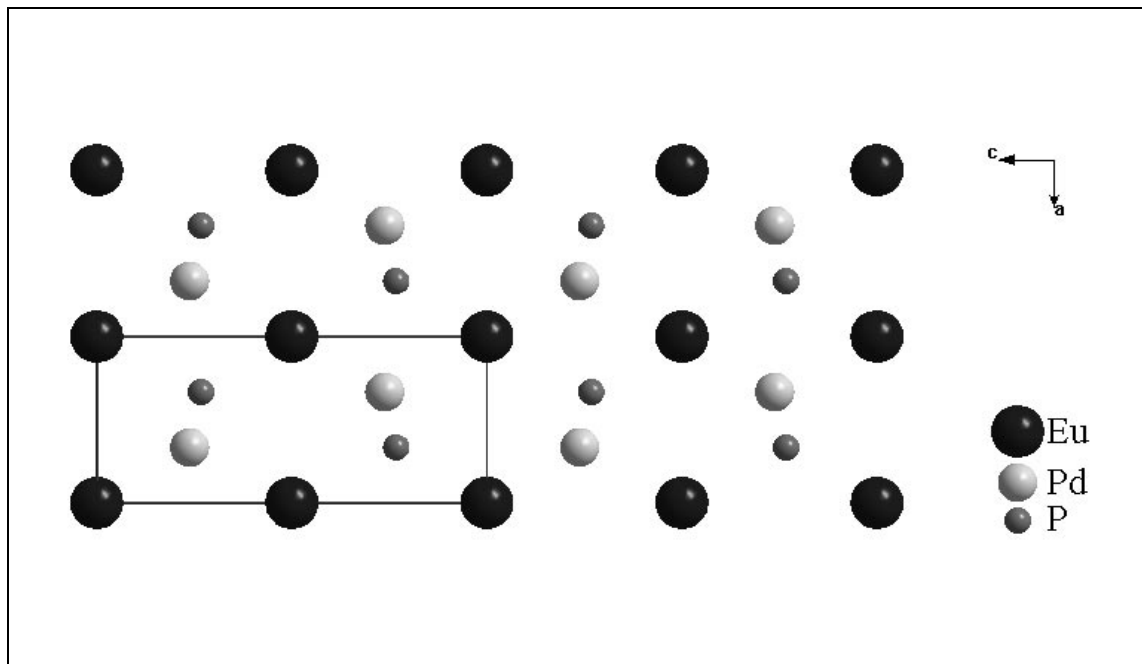
Die Magnetisierungsmessung erfolgte in einem SHE SQUID-Magnetometer in einem Feld von 20 mT.

11. Hexagonale Systeme

11.1. Die Ni₂In-Struktur

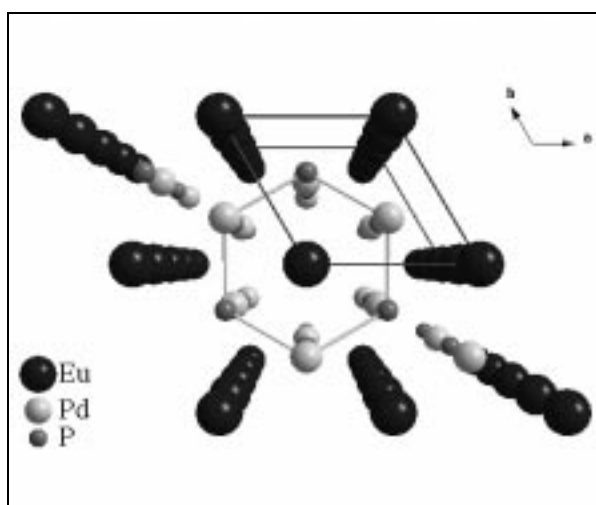
Das hexagonale Ni₂In kristallisiert in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ (No. 194). In diesem Strukturtyp kristallisieren viele Verbindungen der Zusammensetzung ABC, wobei A ein Element der Seltenen Erden, B ein spätes Element der Übergangsmetalle und C Phosphor oder Arsen ist. Viele dieser Seltenerdverbindungen weisen strukturelle Verzerrungen auf, die in einigen Fällen zu Symmetrierniedrigung in die trigonale Raumgruppe $P\bar{3}m1$ führen können^[70]. Man kann die Verbindungen der Seltenen Erden, die im Ni₂In-Typ kristallisieren aufgrund ihrer Atompositionen in drei generelle Gruppen einteilen. Zum ersten seien diejenigen genannt, deren Seltenerdatom auf der Position 2a (0; 0; 0), das Übergangsmetall auf 2d (1/3; 2/3; 1/4) und P, bzw. As auf 2c (1/3; 2/3; 3/4) zu liegen kommt. Hierbei sind alle drei Positionen voll besetzt. Beispiele hierfür sind z.B. LaPdP, SmPdP und GdPdP. Durch die Aufspaltung der zweizähligen Positionen 2b und 2c in die vierzählige 4f (1/3; 2/3; z) und die zur Stöchiometrienerhaltung notwendige Halbbesetzung erhält man die sogenannten α und β -Phasen dieser Verbindungsfamilie. Erniedrigt man nun die Symmetrie einer solchen Verbindung, so erhält man die trigonalen γ -Phasen. Hierbei erhält man zwei Seltenerdpositionen, 1a (0;0;0) und 1b (0;0;1/2), sowie für die Komponenten B und C die Position 2d (1/3; 2/3; z), alle Positionen sind wieder voll besetzt^[71].

Die Ni₂In-Struktur kann als Schichtverbindung beschrieben werden. Abbildung 54 zeigt diese Schichten am Beispiel des β -EuPdP. Hierbei bilden die Europium-Atome Schichten von europiumzentrierten Eu-Sechsecken aus, die parallel zu- und übereinander liegen und $\frac{1}{2} c_0$ voneinander entfernt sind. Zwischen den Europium-Schichten liegen von Palladium und Phosphor aufgebaute gewellte Schichten von Pd₃P₃-Sechsringen. Die PdP-Schichten sind so gegeneinander verschoben, daß entlang [001], in Abbildung 55 dargestellt, Phosphor und Palladium alternierend übereinander liegen und so eine Überstruktur des AlB₂ ausbilden^[72]. Über und unter den Pd₃P₃-Ringe werden diese von Europium-Atomen zentriert.

Abbildung 54: β -EuPdP entlang der Achse b_0

Die beiden Modifikationen der Verbindung EuPdP unterscheiden sich durch die Lage der Palladium- und Phosphor-Atome voneinander. Während in der hexagonalen β -Form die PdP-Sechsring-Schichten vergleichsweise stark gewellt sind, weisen die gleichen Schichten der trigonalen Modifikation eine leichtere Wellung auf. Die Wellung kommt dadurch zustande, daß die Phosphoratome in z von $\frac{3}{4}$ in Richtung $\frac{1}{2}$ sind und mit umgekehrtem Vektor die Palladium-Position in z von $\frac{1}{4}$ in Richtung $\frac{1}{2}$ verschoben ist. Der Betrag dieser Verschiebungen ist für die hexagonale Modifikation etwas größer.

Die Eu-Eu-Abstände in der hexagonalen Struktur betragen $4,146 \text{ \AA}$ in den Europium-

Abbildung 55: β -EuPdP entlang der Achse c_0

Schichten und $4,147 \text{ \AA}$ zwischen den Schichten. Diese sind damit 9,6 % größer als im Europium-Metall ($r_{\text{Eu}}=1,990 \text{ \AA}$). Die Abstände zu den nächsten Phosphoratomen betragen $3,075 \text{ \AA}$ und $3,262 \text{ \AA}$, die nächsten Eu-Pd-Abstände betragen $3,102 \text{ \AA}$ und $3,233 \text{ \AA}$. Phosphor und Palladium sind mit einem Abstand von $2,406 \text{ \AA}$ nahe beieinander und im Bereich einer ausgeprägten kovalenten Bindung^[73].

11.2.1. GdPdP

Das komplexe Valenzverhalten und strukturelle Zusammenhänge der dem GdPdP isostrukturellen, bzw. strukturell verwandten Verbindungen ABC mit A = La-Lu, B = Pt, Pd, Ni und C = P, As wurden in der Vergangenheit untersucht. Insbesondere die Europiumverbindungen EuPdP, EuPtP und EuNiP^[74] sind in dieser Hinsicht interessant, da sowohl mehrere Phasenübergänge stattfinden, als auch ein für die Lanthanoiden typischer Metamagnetismus beobachtbar ist. Die Phasenübergänge der Europiumverbindungen finden sprunghaft als Phasenübergänge 1. Ordnung statt und sind mit Änderungen in der Valenz des Europiums ($\text{Eu}^{2+/3+}$) verbunden, was zweifelsfrei durch Messungen der Suszeptibilität und Eu-Mößbauerspektren untermauert werden konnte^[75].

Für Materialien mit negativem Magnetowiderstand spielt das Vorhandensein von gemischtvalenten Atomen mit magnetischem Moment eine entscheidende Rolle. Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien weisen alle eine Komponente mit gemischter Valenz auf, sei es nun durch die formale Zuordnung von Oxidationszahlen, beispielsweise im Thiospinellsystem $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($\text{Fe}^{2+/3+}$) oder durch deutliche kovalente Bindungsanteile wie im $\text{KCo}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{S}_2$ ($\text{Co } d^{6+x}$). Als Nachbar des Europiums im Periodensystem, sind Verbindungen des Gadoliniums also dahingehend interessant, daß eine zwischenvalente Verbindung wie EuPdP^[76] eine gemischte Valenz in GdPdP vermuten läßt. Betrachtet man die Summenformel von EuPdP, so kann man den Europiumzentren die Oxidationszahlen +II und +III zuordnen. Die genaue Verteilung ist hierbei abhängig von der Temperatur, da bei 480 K der Phasenübergang von der β in die γ -Phase stattfindet. Demnach weist der Formelteil PdP die formale Ladung -II/-III auf. Dies ist aufgrund der höheren Elektronegativität des Pd ($E_N = 1,35$) gegenüber dem Eu ($E_N=1,01$) akzeptabel. Innerhalb einer PdP-Einheit liegt die Elektronendichte näher am Phosphorzentrum, die Einheit $(\text{PdP})^{-(2+x)}$ mit $0 < x < 1$ ist jedoch gemischtvalent. Da Gadolinium eine dem Europium vergleichbare Elektronegativität von 1,11 aufweist, können vergleichbare Bindungsverhältnisse für GdPdP angenommen werden.

Den *Laves*-Phasen der Seltenen Erden vergleichbar, steigt bei den Verbindungen *SE*PdP mit steigender Anzahl der ungepaarten *f*-Elektronen die magnetische Ordnungstemperatur an^[77]. Tabelle 5 zeigt diesen Verlauf und die Art der magnetischen Ordnung. Die Verbindung

	T_C	Mag. Ordnung
NdPdP	19 K	Antiferro.
SmPdP	36 K	Antiferro.
EuPdP	60 K	Ferro.*
GdPdP	91 K	Ferro.

Tabelle 5: T_C und Art der magn. Ordnung einiger Verbindungen *SE*PdP.

*EuPdP zeigt Metamagnetismus mit $T_N=8$ K.

EuPdP zeigt bei Temperaturen unterhalb 8 K eine antiferromagnetische Ordnung, während die Gadolinium-Verbindung als einzige dieser Verbindungsklasse nur Ferromagnetismus zeigt.

Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm von GdPdP ist in Abbildung 56 gezeigt. Die dargestellte Rietveld-Verfeinerung der Daten erfolgte in der Raumgruppe $P6_3/mmc$, mit $R_{\text{Bragg}} = 13,79\%$, $a_0 = 4,182(5) \text{ \AA}$ und $c_0 = 7,508(9) \text{ \AA}$. Es existieren einige Reflexe, welche durch dieses Strukturmodell nicht erklärbar sind ($2\theta = 26,6^\circ; 27,0^\circ; 28,6^\circ; 29,9^\circ; 31,2^\circ; 35,4^\circ; 38,2^\circ; 44,8^\circ; 53,1^\circ$). Eine Berechnung in den Raumgruppen $\bar{P}3m1$ (γ -EuPdP-Struktur) und $P6/mmm$ (AlB_2 -Struktur) lieferte jedoch R_{Bragg} -Werte von über 30 %, weshalb von der Richtigkeit der Raumgruppe $P6_3/mmc$ ausgegangen werden kann. Die über die Verfeinerung nicht erklärbaren Reflexe konnten auch keiner anderen bekannten Phase zugeordnet werden, ihre Halbwertsbreiten liegen jedoch durchgängig um 30 % über denjenigen der GdPdP-Reflexe. Das deutet auf eine Fremdphase unbekannter Struktur und Zusammensetzung hin. Berücksichtigung von Textureffekten ergaben keine Verbesserung der R-Werte. Die ermittelten Gitterparameter von $4,182(5) \text{ \AA}$ und $7,508(9) \text{ \AA}$ stimmen gut mit denjenigen aus der Diplomarbeit von D. Johrendt^[78] überein ($a_0 = 4,179 \text{ \AA}$ und $c_0 = 7,505 \text{ \AA}$), woraus man schließen kann, daß die Verunreinigung der Probe keine wesentliche Änderung in der Stöchiometrie der Phase mit GdPdP-Struktur verursacht. Der

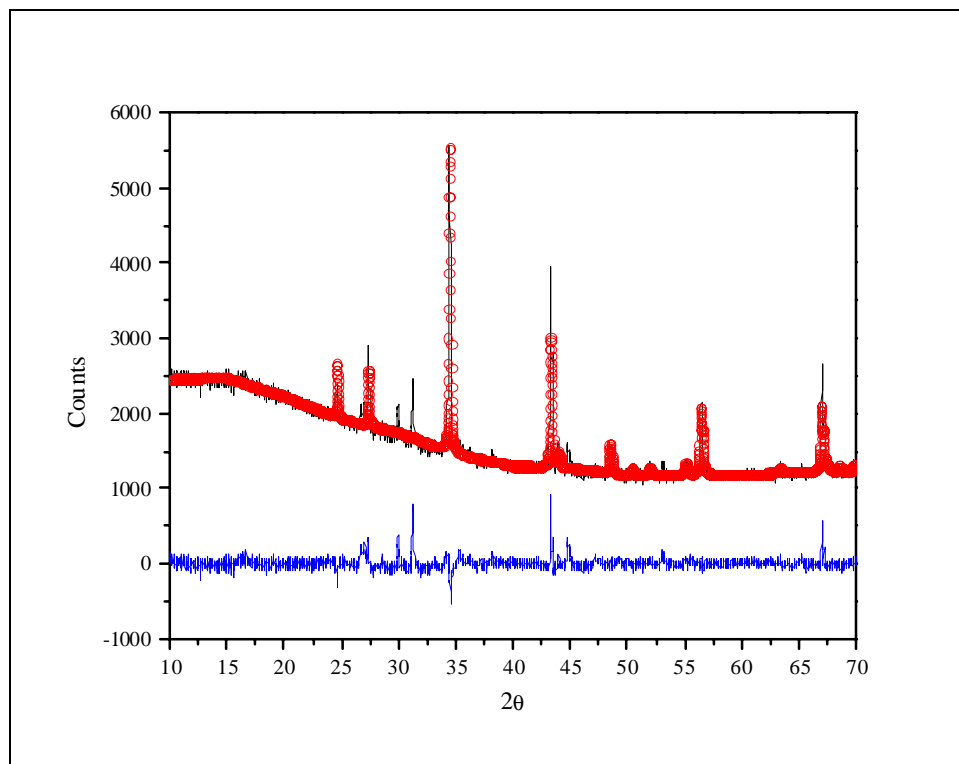


Abbildung 56: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von GdPdP, Schwarz: gemessen, rote Kreise berechnet, blau: Differenz

Anteil der Fremdphase läßt sich aufgrund seiner nicht bekannten Zusammensetzung und Struktur nur schlecht abschätzen. Basierend auf der Reflexintensität liegt der Fremdphasen-Anteil zwischen 5 und 10 %, das Leitfähigkeitsverhalten sollte also von GdPdP dominiert sein.

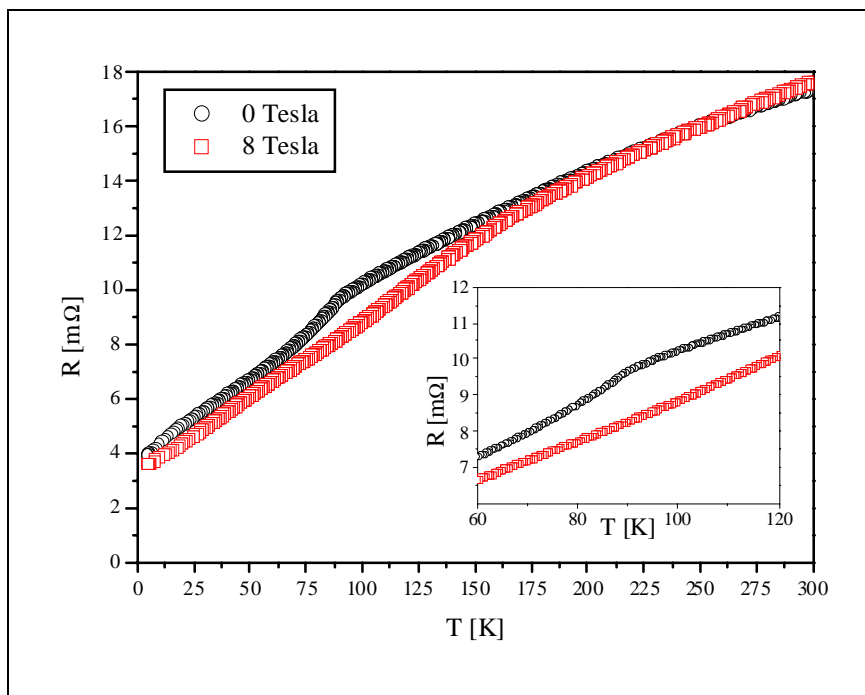


Abbildung 57: Widerstandsverlauf von GDPdP. Schwarz: 0 Tesla, Rot: 8 Tesla

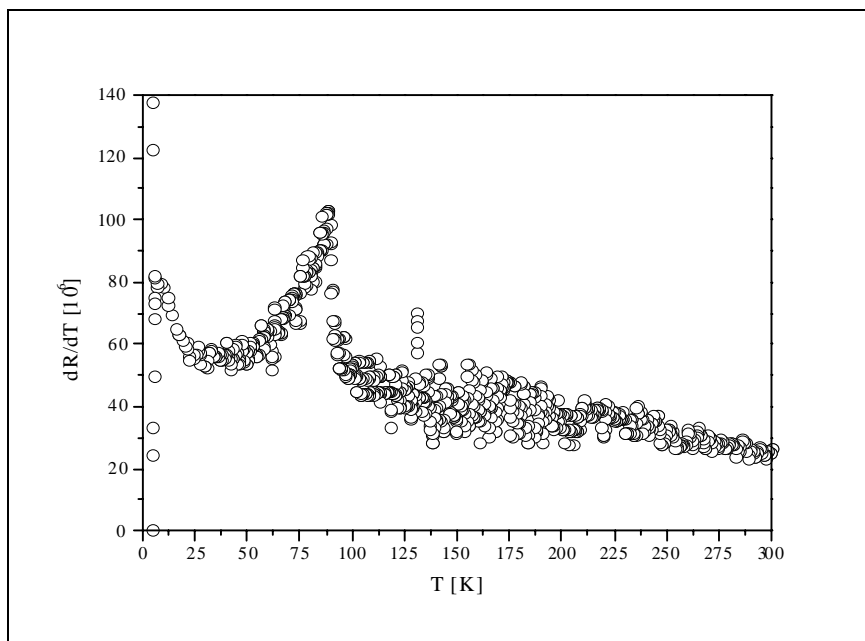


Abbildung 58: dR/dT der Widerstandskurve ohne äußeres Feld von GDPdP.

GdPdP weist gutes metallisches Leitfähigkeitsverhalten auf. Die Widerstandsmessungen bei 0 T und 8 T (Abbildung 57) wurden an einer polykristallinen Probe in Form eines gesinterten Presslings vorgenommen. Wie bei GdAl_2 findet man nahe T_C eine Änderung in der Steigung der Leitfähigkeitskurve, der allerdings bei GdPdP weniger gravierend ausfällt. Die Steigung des Nullfeldverlaufes (Abbildung 58) erfährt eine sprunghafte Änderung um den Faktor 2 bei 91 K, was der Curie-Temperatur von GdPdP entspricht. Unterhalb 20 K ändert sich die Steigung der Nullfeldkurve abermals. Beide Übergänge werden im angelegten Magnetfeld von 8 Tesla vollständig unterdrückt, was bei einem Magnetfeld dieser Stärke zu einem negativem Magnetowiderstand (Abbildung 59) von 14,3 % bei 91,5 K und 12,5 % bei 18 K führt.

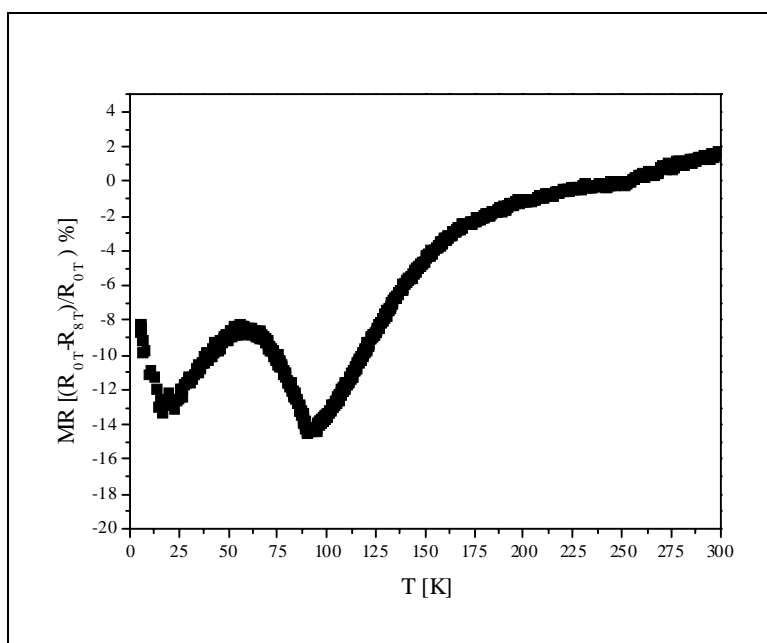


Abbildung 59: $\text{MR}(T)_{8T}$ -Verlauf von GdPdP.

Zwischen diesen Punkten sinkt der Magnetowiderstandseffekt auf 8,5 % bei 55 K ab. Ein deutlicher negativer MR entwickelt sich bei Temperaturen unterhalb von 160 K, hierbei steigt der Betrag von MR zwischen 145 und 91 K nahezu linear an. Zwischen 5 und 125 K findet man Werte > 8 %. Oberhalb 255 K zeigt die Probe einen schwachen positiven MR, der bei Raumtemperatur Werte kleiner 2 % in 8 Tesla annimmt.

Die isothermen $\text{MR}(B)$ -Kurven wurden bei 4, 20, 60, 80 und 160 K aufgenommen. Bei 160 K zeigt die Kurve den Verlauf eines ferromagnetischen magneto-resistiven Materials oberhalb T_C . Erwartungsgemäß zeigt die $\text{MR}(B)$ -Kurve bei 80 K eine der $\text{MR}(B)_{160\text{ K}}$ entgegengesetzte Krümmung (Abbildung 60). In Feldern von 1,5 bis 2 Tesla erreicht der Magnetowiderstand bei 80 K 4 bis 5%. Bei einer Feldstärke von 4 und mehr Tesla findet

man einen fast linearen Verlauf von -1 \% / Tesla . Eine signifikante magnetische Sättigung ist nicht erkennbar.

Zwischen den beiden Übergängen, bei 60 K, weist die $MR(B)$ -Kurve einen deutlich flacheren Verlauf auf. Schon ab Feldern von 2 Tesla findet ein linearer Gang von $-0,8\% / \text{Tesla}$ des Magnetowiderstandes mit Feld statt. In der Nähe des zweiten $|MR|$ -Maximums bei $T = 20 \text{ K}$, ist in der $MR(B)$ -Kurve ein linearer Verlauf erkennbar (Abbildung 61). In Abbildung 62 ist die $MR(B)$ -Kurve bei 4 K gezeigt. Es ist wiederum der Verlauf einer

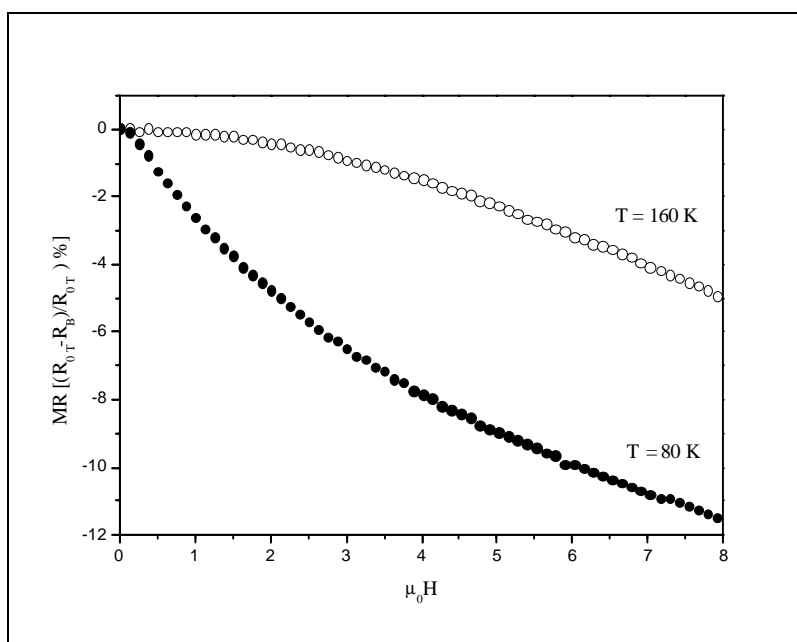


Abbildung 60: $MR(B)$ -Kurven von GdPdP bei 80 und 160 K

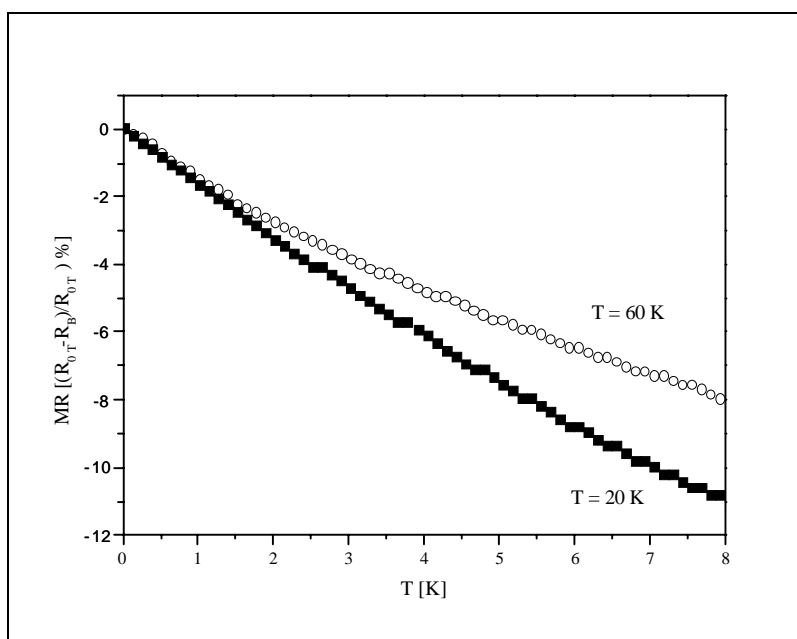


Abbildung 61: $MR(B)$ -Kurven von GdPdP bei 60 und 20 K

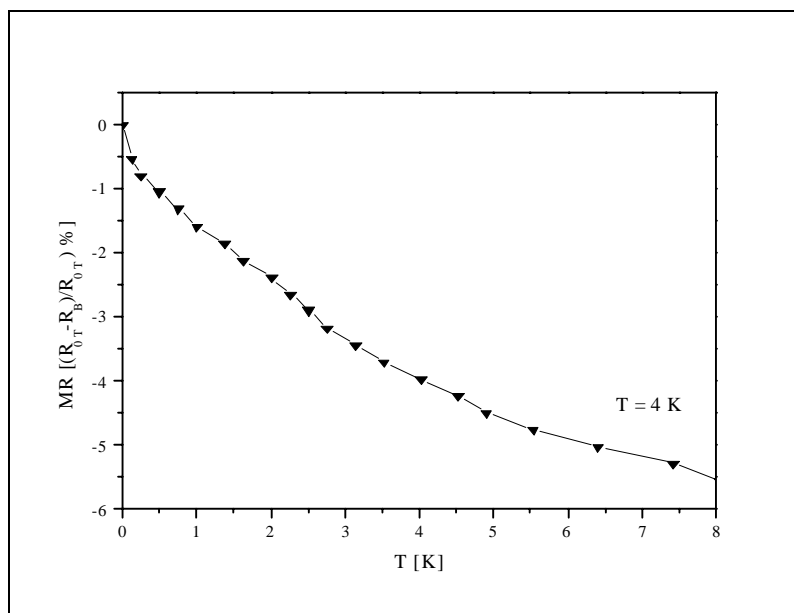


Abbildung 62: MR(B)-Kurve von GdPdP bei 4 K.

Substanz mit gut ausgebildetem Ferromagnetismus erkennbar. Die beiden in der MR(T)-Kurve und der dR_{0T}/dT -Kurve sichtbaren Übergänge, lassen sich anhand der MR(B)-Verläufe nachvollziehen. Betrachtet man die MR₅-Werte bei 80 K ($=0,88 T_C$) und 60 K ($=0,66 T_C$), so findet man 9 %, bzw. 5,5 %. Dies deutet auf einen intrinsischen Effekt in der gleichen Größenordnung wie bei GdAl₂ hin.

11.2.2. GdPtP

Da GdPdP offensichtlich einen intrinsischen negativen Magnetowiderstand zeigt und in der Verbindungsfamilie der Seltenen Erden in der Nachbarschaft des Gadoliniums mit späten Übergangsmetallen und Pnictiden elektronische Instabilitäten zu finden sind, die mit Strukturänderungen zusammenhängen, ist die Untersuchung einer weiteren Verbindung, die dem GdPdP verwandt ist von herausragendem Interesse. Die Verbindung GdPtP bietet sich in diesem Zusammenhang an, da als äquivalente Europiumverbindung EuPtP^[76] existiert. Ebenso wie bei EuPdP findet man hier Metamagnetismus mit $T_C=25$ K und $T_N=8$ K. Die α und β Modifikationen von EuPtP kristallisieren in der Raumgruppe $P6_3/mmc$, während die γ -Modifikation in $\bar{P}3m1$ kristallisiert. Die Eu-Valenz beträgt bei diesen Phasen im Mittel 2,17, 2,28, bzw. 2,40. Auch die gadoliniumdotierten Phasen Eu_{1-x}Gd_xPtP weisen den Ni₂In und AlB₂ verwandte Strukturen mit zwischenvalenten Seltenerd-Zentren auf. Die Verbindung GdPtP sollte also ein dem GdPdP ähnliches Leitfähigkeitsverhalten zeigen, da die strukturellen und elektronischen Verhältnisse einander sehr ähneln.

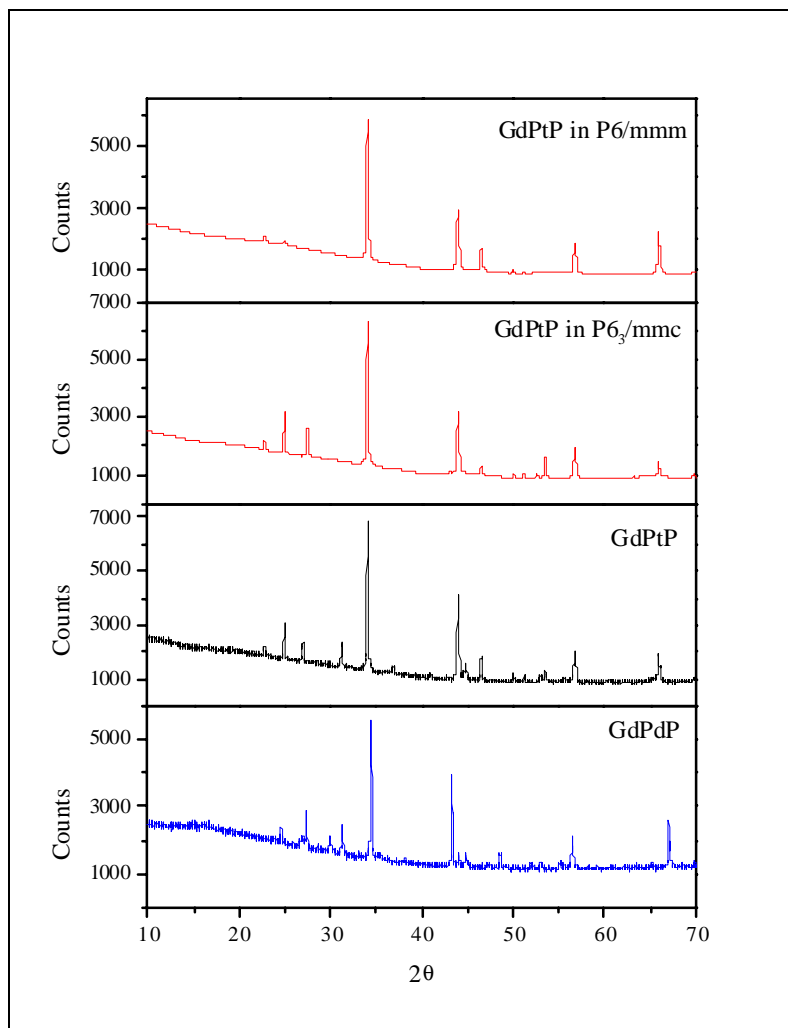


Abbildung 63: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von GdPdP (unten), GdPtP(zweites von unten) und theoretische Beugungsmuster für die Raumgruppen $P6_3/mmc$ (zweites von oben) und $P6/mmm$ (oben).

Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm von GdPtP ist dem von GdPdP sehr ähnlich. Es wurde versucht das Beugungsmuster in verschiedenen Raumgruppen, $P6_3/mmc$, $P\bar{3}m1$ bzw. $P6/mmm$ zu verfeinern. Die R_{Bragg} -Werte lagen für die unterschiedlichen Raumgruppen bei 26,21 %, 41 % und 25,92 % alle über einem akzeptablen Wert. Für die Raumgruppe $P6_3/mmc$ wurden Gitterparameter von $a_0=4,123(5) \text{ \AA}$ und $c_0=7,81(1) \text{ \AA}$, für $P6/mmm$ $a_0=4,120(9) \text{ \AA}$ und $c_0=3,905(9) \text{ \AA}$ ($= \frac{1}{2} \cdot 7,81 \text{ \AA}$) berechnet. Die Berechnung in $P\bar{3}m1$ lieferte keine Gitterparameter mit akzeptablen Fehlern. In Abbildung 63 finden sich die berechneten Pulverdiffraktogramme für GdPtP in den Raumgruppen $P6_3/mmc$ und $P6/mmm$, sowie zum Vergleich das Diffraktogramm von GdPdP. Sowohl GdPdP als auch GdPtP weisen die gleichen, nicht identifizierbaren Reflexe auf, wobei deren Intensitäten von unterschiedlicher Stärke sind. Stammen diese Reflexe von einer

Fremdphase, so ist der Anteil am Gesamtvolumen der jeweiligen Probe in der gleichen Größenordnung.

Vergleicht man die γ -Phasen von EuPdP und EuPtP, so steigt die Länge c_0 von 8,113 Å (EuPdP) auf 8,256 Å (EuPtP)^[74,76]. Ein analoger Anstieg von 7,508(9) Å bei GdPdP auf 7,81(1) Å in GdPtP unter Raumgruppenerhalt scheint vernünftig. Hierbei sei angemerkt, daß die Platin- und Phosphor-Lage sich nicht verfeinern ließen und deshalb auf $z(\text{Pt})=0,25$ und $z(\text{P})=0,75$ festgehalten wurden.

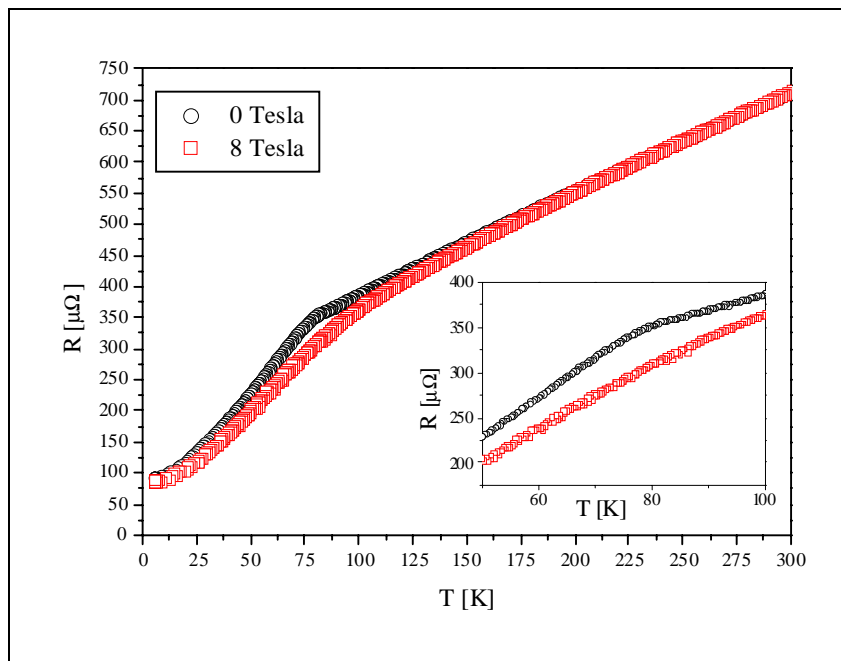


Abbildung 64: R(T)-Kurven von GdPtP in 0 und 8 Tesla

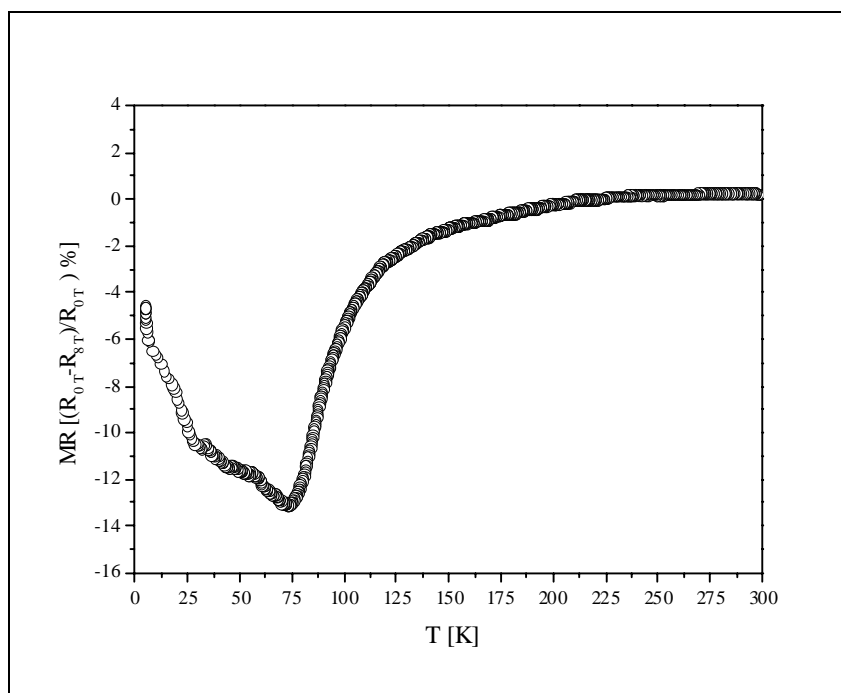


Abbildung 65: MR(T)-Kurve von GdPtP

In Abbildung 64 ist der Widerstandsverlauf von GdPtP von 4 bis 300 K in 0 und 8 Tesla dargestellt. Analog zu GdPdP findet man um 75 K eine Änderung in der Steigung der Nullfeld-Widerstandskurve um den Faktor 2,5. Das Anlegen eines Magnetfeldes von 8 Tesla resultiert in diesem Bereich in einem negativen Magnetowiderstand von 13 % bei 73 K.

Abbildung 65 zeigt den MR-Verlauf mit der Temperatur. Im Gegensatz zur GdPdP-Probe findet man kein zweites Maximum von $|MR|$ bei tieferen Temperaturen. Eher gleicht dieser Kurvenverlauf demjenigen von GdAl₂. Hohe negative Magnetowiderstände von 8 und mehr % in 8 Tesla entwickeln sich zwischen 20 und 90 K, also in einem kleineren Temperaturfenster als bei GdPdP oder GdAl₂.

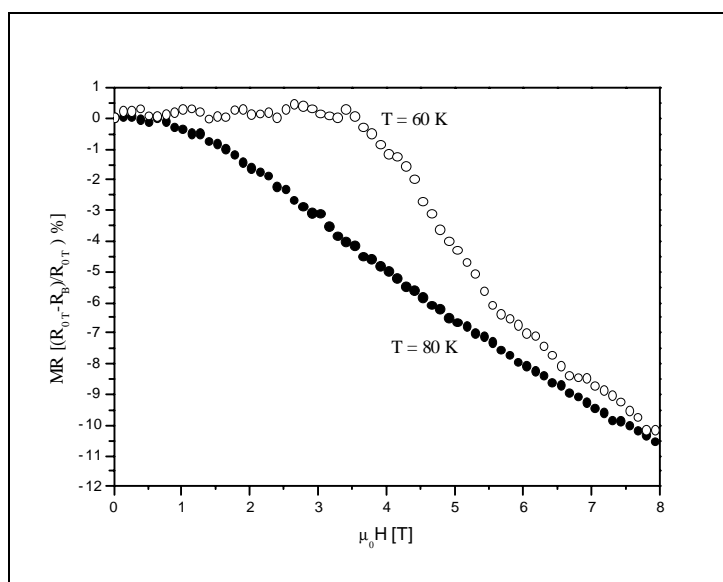


Abbildung 66: MR(B)-Kurven von GdPtP bei 60 und 80 K.

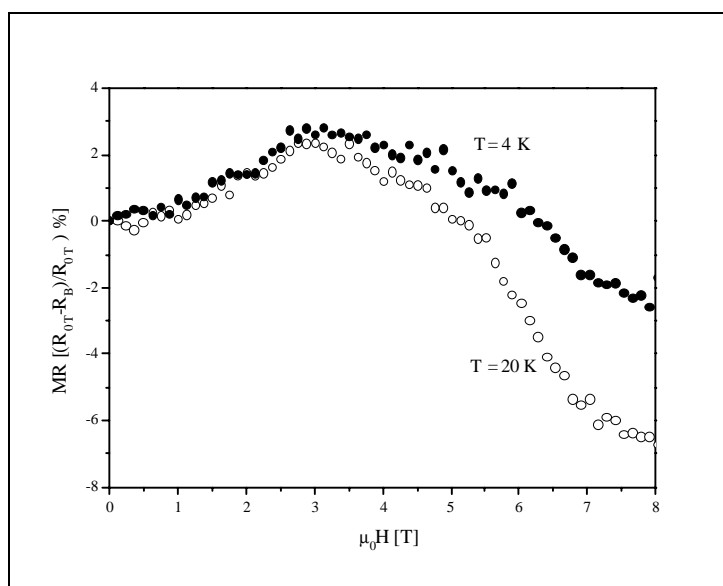


Abbildung 67: MR(B)-Kurven von GdPtP bei 4 und 20 K.

Obwohl der Widerstandsverlauf typisch für ein ferromagnetisches Metall ist, zeigen die MR(B)-Kurven von GdPtP ein äußerst interessantes Verhalten. Anders als die magnetfeldabhängigen Magnetowiderstände der Ferromagneten GdAl₂, GdPdP und Fe₂P (Kapitel 11.4.1) läßt sich die Kurve von GdPtP oberhalb des Überganges bei 80 K nicht durch ein quadratisches Verhalten beschreiben. Die Absenkung des Widerstandes setzt nahezu linear mit $-1,6\%$ / Tesla bei einem Feld von 0,75 T ein.

Unterhalb des in der Widerstandskurve erkennbaren Überganges von 75 K, reagiert das System bei Feldern bis 3,5 Tesla in keiner Weise auf das Magnetfeld, um dann bei moderaten bis hohen Feldern eine steile Widerstandssenkung im Magnetfeld zu zeigen. Hierbei ist die Kurve einem ferromagnetischen Material unterhalb T_C ähnlich, leicht gekrümmt. Das MR(B)-Verhalten ist für die Temperaturen 60 und 80 K in Abbildung 66 gezeigt. Bei Feldern von 8 Tesla ist keine magnetische Sättigung des Systems beobachtbar. Entfernt man sich auf der Temperaturachse zu niedrigeren T, so bildet sich bei konstanter Temperatur bei niedrigeren Feldern zunächst ein positiver Magnetowiderstand von 2 % aus.

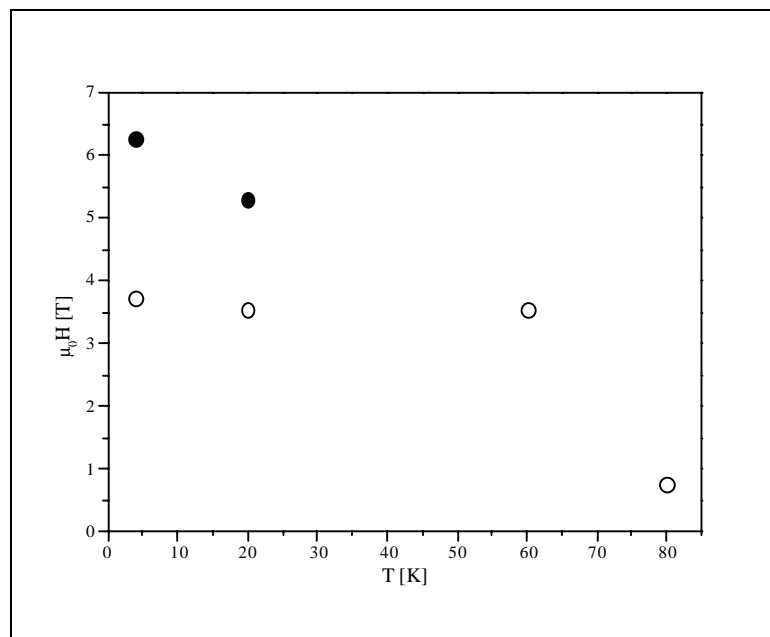


Abbildung 68: Offene Kreise: Beginnendes fallen des Widerstandes mit dem Feld.
Gefüllte Kreise: Auftreten eines negativen MR bei den Temperaturen 4 und 20 K.

Sowohl bei 4 als auch 20 K beginnt der Widerstand bei etwa 3 Tesla mit dem Feld zu fallen. Dies geschieht bei linear bis zu angelegten Feldern von 5,3 T bei 20 K und 6 T bei 4 K mit Steigungen von etwa -1% / Tesla, bzw. $-0,5\%$ / Tesla. Bei hohen Feldern ist ein Abflachen der Kurven, also das Einsetzen einer magnetischen Sättigung beobachtbar. Die zugehörigen MR(B)-Kurven finden sich in Abbildung 67.

Unterhalb des Überganges ($T=75$ K) beginnen die Widerstände, in Feldern um 3,5 Tesla mit dem Feld zu fallen. Abbildung 68 veranschaulicht dies. Bei 60 K hat der Magnetowiderstand bei 3,52 Tesla auch ein negatives Vorzeichen. Der Magnetowiderstand bei 20 und 4 K, beginnt zwar bei Feldern oberhalb von 3,5 T bzw. 3,7 T (nicht gefüllte Kreise) zu fallen, das Vorzeichen des MR wird aber erst bei moderaten bis hohen Feldern, 5,3 und 6,2 T negativ (gefüllte Kreise).

11.2.3. Diskussion

GdPdP und GdPtP zeigen auf den ersten Blick ein sehr ähnliches Widerstandsverhalten. Der einzig offensichtliche Unterschied des $R(T)$ -Verlaufes ohne äußeres Feld liegt in der um etwa 20 K niedrigeren Ordnungstemperatur der Platin-Verbindung. Der Betrag des negativen MR_{8T} nahe den Übergängen liegt mit 12,5 % für GdPdP und 13 % für GdPtP in der gleichen Größenordnung. Eine nähere Untersuchung des Widerstandsverhaltens im Magnetfeld, zeigt jedoch, daß die beiden Verbindungen sich deutlich voneinander unterscheiden.

Zunächst findet sich kein Hinweis darauf, daß die eventuelle Fremdphase(n) einen Einfluss auf das Leitfähigkeitsverhalten hat. Das Verhalten bei Temperaturen unterhalb 100 K beider Proben ist zu unterschiedlich, als daß es von ähnlich gearteten Verunreinigungen stammen könnte.

Während GdPdP offenbar in der Ni_2In -Struktur ($P6_3/mmc$) kristallisiert, ist die Struktur der hier untersuchten Probe von GdPtP nicht eindeutig. Sowohl $P6_3/mmc$, als auch $P6/mmm$ kommen aufgrund der schlechten R-Werte nicht in Frage. Die Ähnlichkeit der Beugungsmuster läßt jedoch die aus diesen Raumgruppen errechneten Gitterparameter als gute Näherungen zu, um die Atom-Abstände abzuschätzen. Die Gd-Gd-Abstände (Tabelle 6) innerhalb einer Schicht ändern sich vom GdPdP zum GdPtP wenig, er nimmt um etwa 1,5 % ab. Zwischen den Gd-Schichten wächst der Abstand jedoch mit 4 % ($= 0,15 \text{ \AA}$)

Gd-Gd-Abstände	GdPdP	GdPtP
In einer Schicht	4,182 Å	4,123 Å
Zwischen den Schichten	3,754 Å	3,905 Å

Tabelle 6: Gd-Gd-Abstände in GdPdP und GdPtP

stark genug, daß die niedrigere magnetische Ordnungstemperatur des GdPtP hiermit erklärbar ist. Die Pd-P und Pt-P-Abstände liegen mit 2,414 Å und 2,38 Å näher an der Summe der Atomradien von $r_{(Pd)}+r_{(P)}=2,383 \text{ \AA}$ und $r_{(Pt)}+r_{(P)}=2,35 \text{ \AA}$ als im Bereich der

Summe ihrer Ionenradien von 2,92 Å. Die Übergangsmetall-Phosphorbindung ist also kovalenter Natur.

Die Gd-Gd-Abstände liegen innerhalb einer Schicht nicht im Bereich einer metallischen Bindung und weisen auf einen positiv geladenen Zustand hin. Die zwischen den Gd-Schichten liegenden Pd₃P₃, bzw. Pt₃P₃-Einheiten nehmen in diesen Verbindungen anionischen Charakter ein, was in einem niedrigeren Gd-Gd-Abstand entlang c₀ resultiert. Hierbei ist die mittlere E_N der PdP-Formeleinheit mit 1,705 kleiner als in einer PtP-Einheit (E_N=1,75), die damit „anionischer“ ist. Diese zusätzlichen Elektronen an der PtP-Formeleinheit zwischen den Gd-Schichten weiten die Struktur im Vergleich zu GdPdP entlang c₀ auf. Betrachtet man noch die Abstände zwischen den Gd- und P-Zentren, so liegen diese mit 3,058 Å (GdPdP) und 3,079 Å (GdPtP) im Bereich einer ionischen Bindung.

Zusammengefasst sind die Bindungsverhältnisse in GdPdP und GdPtP mit denjenigen der Europiumverbindungen vergleichbar. Die Zuordnung der Oxidationszahlen für Gd, Pd/Pt und P liefert dann Gd^{+(2+x)}[MP]^{-(2+x)}, wobei x für M = Pt etwas größer als für M = Pd ist. Im Fall eines gemischtvalenten Gd^{+2/+3} hält sich das „halbe“ Elektron im 6s-Orbital, bzw. im s-Band auf und wird von den f-Zuständen des Gadoliniums polarisiert. Bandstrukturrechnungen an EuPdP und EuPtP haben gezeigt, daß die Pt-, bzw. Pd-d-Bänder vollständig gefüllt sind. Überträgt man sie auf die Gadoliniumverbindungen so erhält man für die einzelnen Komponenten folgende Elektronen-Konfigurationen: Gd 4f⁷6s^{1-x}, M d¹⁰ und P p^{5+x}.

Das unterschiedliche Leitfähigkeitsverhalten von GdPdP und GdPtP ist möglicherweise eine Folge der unterschiedlich hohen mittleren negativen Ladungen am Phosphor. Der Ladungstransport in beiden Verbindungen hat zwei nebeneinander auftretende Mechanismen als Ursache. Zum einen die Leitung entlang der a-b-Ebene, zum anderen ein Ladungstransport entlang c₀. Entlang den Gadolinium-Schichten findet der Transport direkt, vergleichbar dem in GdAl₂ (Kapitel 9.4.2.) statt, mit dem Unterschied, daß die 5d-Bänder leer sind und das polarisierte s-Elektron die Funktion des d-Elektrons übernimmt. Senkrecht zu den Schichten muss der Ladungstransport über die MP-Schichten erfolgen. Mit sinkenden Temperaturen werden die ungepaarten p-Elektronen des Phosphors durch das magnetische Moment der Gd f-Elektronen (und/oder dem äußeren Magnetfeld) mitpolarisiert. Während bei GdPdP entlang c₀ ein „konzertierter“ Austauschmechanismus Gd-P-Gd möglich ist, findet dies bei der Platin-Verbindung nur in geringerem Umfang statt, da durch die höhere Ladungsdichte der PtP-Formeleinheit die Verbindung GdPtP

mehr Phosphor mit p^6 -Konfiguration als p^5 Konfiguration enthält. Die Energiebarriere der Spinpaarungsenergie muss also bei GdPtP im Mittel häufiger überwunden werden als bei GdPdP. Erst die Polarisierung der wenigen ungepaarten Phosphor- p -Elektronen in GdPtP durch hohe Felder ermöglicht es, einen Austausch entlang c_0 zu erleichtern, wodurch ein negativer Magnetowiderstand beobachtbar wird.

Das zweite Maximum im Betrag des MR für GdPdP resultiert wahrscheinlich daraus, daß um 20 K die Spinfluktuation der p -Elektronen des Phosphors vollständig unterdrückt wird, während das bei 91 K aus der Reduzierung der Streuzentren durch die ferromagnetische Ordnung stammt.

11.2.4. Experimentelle Details

GdPdP und GdPtP wurden aus den Elementen nach Methode 8.1. dargestellt. Gd (Chempur; 99,9%), Pd (Chempur; 99,9+%), bzw. Pt (Chempur; 99,9%) und P (Alfa 99%) wurden im stöchiometrischen Verhältnis gemischt und gut gemörsert. Die Ansatzgröße betrug 1,5 g. Das Reaktionsgemisch wurde in Korundfingertiegel (Degussit) eingebracht und in Quarzampullen im Vakuum ($5 \cdot 10^{-5}$ mbar) verschlossen. Die Ampullen wurden mit $1^\circ/\text{min}$ auf 1173 K erhitzt und für 48 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen mit $1^\circ/\text{min}$ wurden die Proben homogenisiert und mit einem 8 mm Presswerkzeug (LOT/Oriel, 4,5 Tonnen Last) zu einem Pressling geformt. Im folgenden wurden die Proben erneut in Quarzampullen bei 1173 K 7 Tage gesintert. Die Heizrate betrug $1^\circ/\text{min}$, zum Abkühlen wurde der Ofen abgeschaltet. Diese Methode lieferte ein grau-schwarzes Produkt.

Röntgen-Pulverdiffraktogramme wurden mit einem Siemens D8-Reflexionsdiffraktometer mit $\text{Cu-K}_{\alpha 1+2}$ -Strahlung aufgenommen. Die Rietveld-Verfeinerung erfolgte mit der XND 1.18 Software.

Widerstands- und MR-Messungen wurden in einem Oxford-Badkryostaten bei Temperaturen zwischen 4 und 300 K, sowie Magnetfeldern von 0 bis 8 Tesla durchgeführt. Die Kontaktierung erfolgte mit Silberdraht (Alfa, 50 μm) und Leitsilber.

11.3. Die Fe₂P-Struktur

Die Übergangsmetallphosphide der Zusammensetzung M₂P^[85], sind seit Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts bekannt und seitdem hinsichtlich ihrer Struktur gut untersucht. Die Verbindungen Fe₂P, Mn₂P und Ni₂P^[87,88,89,91] sind isomorph und kristallisieren in der hexagonalen Raumgruppe $P\bar{6}2m$. Eine Beschreibung dieses Strukturtyps ist auf mehrere Arten möglich. Zum ersten kann die M₂P-Struktur über Polyeder beschrieben werden. Hierzu konstruiert man zwei Sorten von Prismen P_a und P_b, welche beide im Zentrum ein Phosphoratom enthalten und deren Ecken von Metallatomen besetzt werden. Diese Prismen unterscheiden sich in der Länge der Seiten ihrer Dreiecksgrundflächen. Dadurch schließt das Prisma P_a das größere Volumen ein. Diese Prismen bilden nun flächenverknüpfte Polyederketten entlang c₀. Durch eine Kantenverknüpfung der P_a-Ketten bildet sich ein hexagonales Netzwerk aus. Die Ecken eines solchen Hexagons bilden die Phosphorzentralatome der Prismen P_a. In den Zentren der hexagonalen „Kanäle“ liegen die Ketten der zweiten Prismensorte P_b, und dies so, daß die polyederbildenden Metallatome die rechteckigen Flächen der jeweils anderen Prismensorte überkappen. Eine Polyederdarstellung dieser Sichtweise ist in Abbildung 69 zu finden.

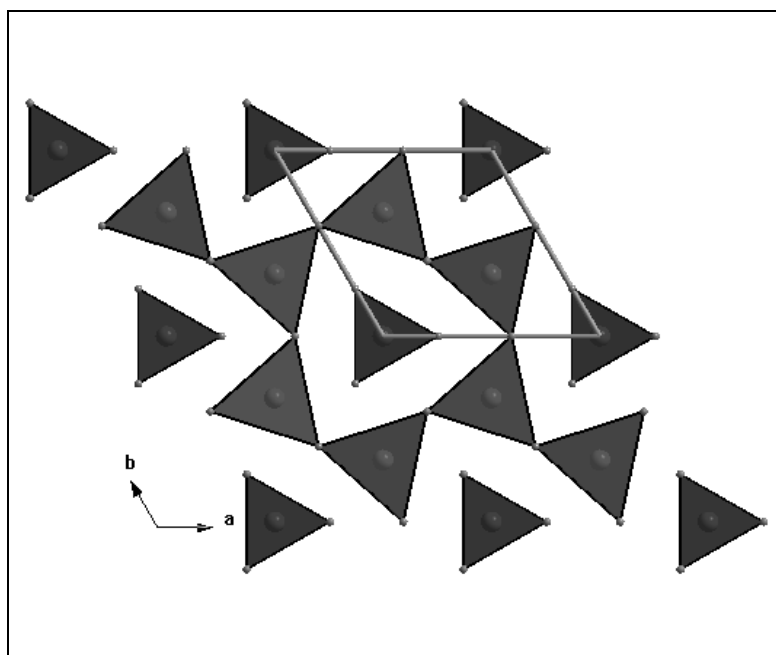


Abbildung 69: Polyederdarstellung der M₂P-Struktur entlang c₀.

Eine andere Form der Beschreibung dieser Struktur kann über das Aufstellen eines rhomboedrischen Strukturelements erfolgen, welches dann die Struktur aufbaut. Die

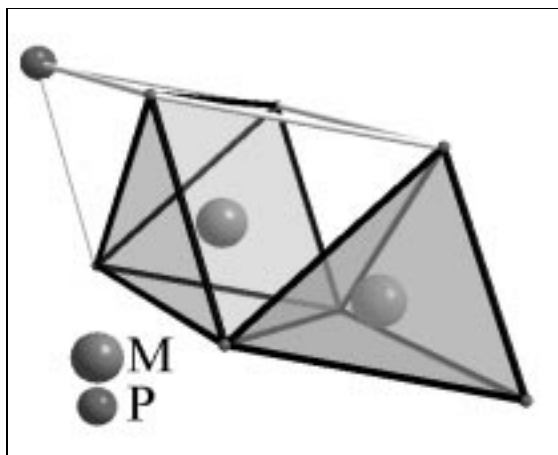


Abbildung 70: Rhomboedrische Untereinheit der Fe_2P Struktur.

Konstruktion dieses Elements gelingt folgendermaßen. Entlang $[001]$ der hexagonalen M_2P -Struktur erkennt man von Phosphoratomen aufgebaute Kanäle, die alternierend aus flächenverknüpften quadratischen Pyramiden und Tetraedern aufgebaut sind. Zwei dieser Kanäle sind über die quadratischen Grundflächen der Pyramiden mit einander verknüpft. In einer Hälfte eines solchen Doppelkanals

sind immer die pyramidalen Lücken mit Metallatomen, in der anderen sind immer die Tetraeder besetzt. Die kleinstmögliche Einheit ist dann eine rhomboedrische Unterzelle (Abbildung 70), welche dann die Fe_2P -Struktur gemäß Abbildung 71 aufbaut. Die gleiche Baueinheit findet man auch in orthorhombischen M_2P -Verbindungen wie dem $\text{Co}_2\text{P}^{[90]}$, wobei hier jedoch eine Zick-Zack-Verkettung dieser Einheiten stattfindet.

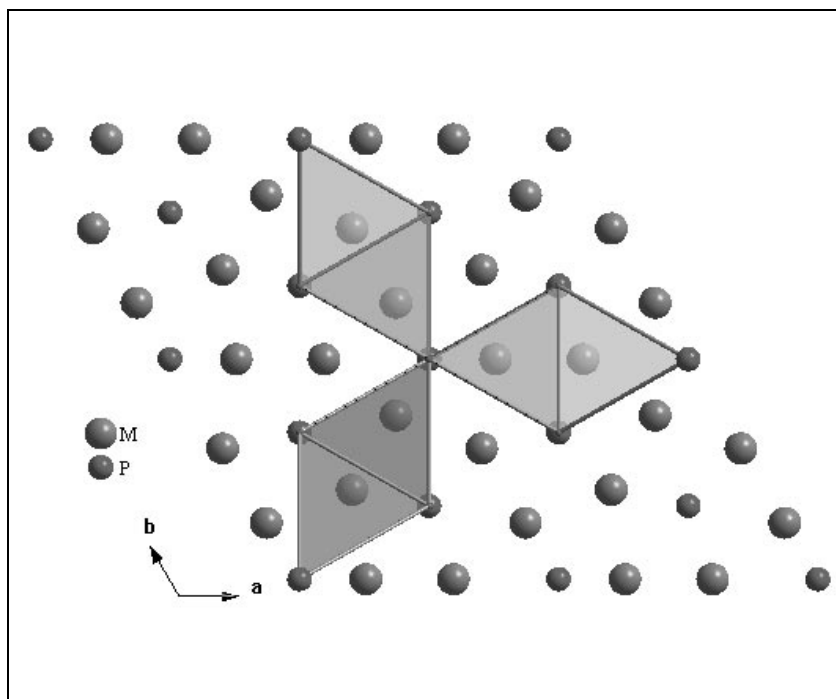


Abbildung 71: Die Fe_2P Struktur entlang c_0 , aufgebaut aus rhomboedrischen Bauelementen.

11.4.1. Fe₂P

Mit GdPdP und GdPtP wurden zwei metallreiche Phosphide mit Ni₂In-Struktur vorgestellt. Unter den Seltenerdverbindungen mit Palladium und Arsen finden sich ebenfalls Verbindungen mit Ni₂In-Struktur. Ein Blick entlang der Lanthanoiden zeigt eine systematische strukturelle Vielfalt. Die Verbindungen des La, Ce und Pr kristallisieren in Varianten der Ni₂In-Struktur, PrPdAs, NdPdAs in der CaIn₂-Struktur. EuPdAs fällt aufgrund der Zwischenvalenz aus der Systematik und weist analog EuPdP Ni₂In-Struktur auf. Von Gd bis Tm findet man TiNiSi-Struktur. Die elektronenreichen Elemente Yb und Lu kristallisieren in der Fe₂P-Struktur^[92,93].

Fe₂P wurde 1909 von H. Le Chatelier und S. Wologdine^[85] dargestellt und weist nach R. Fruchart, A. Rogler und J. P. Senateur^[86] eine Curie-Temperatur von ~260 K auf^[96]. Neben den im Kapitel 11.3. erwähnten hexagonalen Übergangsmetallphosphiden Ni₂P und Mn₂P existieren eine Fülle von Systemen wie Fe_{2-x}Ni_xP und Fe_{2-x}Mn_xP. Die Mischphasen der Übergangsmetalle M_{2-x}M'_xP (M/M' = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) zeigen alle die hexagonale Fe₂P- oder orthorhombische Co₂P-Struktur^[86].

Ebenfalls in Fe₂P-Struktur kristallisierend findet man 1:1:1-Verbindungen der frühen Übergangs- und Platinmetalle mit Phosphor. So kommt die Verbindung ZrRuP in einer orthorhombischen Co₂P und hexagonalen Fe₂P-Modifikation vor^[94]. Beide Modifikationen sind Supraleiter mit $T_{C(\text{Ortho})} = 3,5 \text{ K}$ und $T_{C(\text{Hex})} = 12,3 \text{ K}$ ^[95]. Das hexagonal kristallisierende HfRuP ist ebenfalls ein Supraleiter mit einer Sprungtemperatur von 12,7 K.

In den Jahren 1965 und 1966 wurden an Fe₂P Mößbauer-Studien^[99,100] vorgenommen, deren Ergebnisse auf Eisen in den Oxidationsstufen +1 und +2 hinweisen. Die in dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen bestätigen dies. Eine formale Zuweisung von Oxidationszahlen von Fe⁺¹Fe⁺²P⁻³ ist konsistent mit diesem Ergebnis. Wiederum liefert die Existenz eines elektronisch instabilen Systems mit einem magnetischen Analogon einen Hinweis auf ein bisher auf seine magnetoresistiven Eigenschaften nicht untersuchtes Material.

Abbildung 72 auf der folgenden Seite zeigt das Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Fe₂P. Unter Berücksichtigung von leichter Textur und der Fremdphase Fe₃P wurden R_{Bragg}-Werte von 13,88% für Fe₂P berechnet. Die Gitterparameter wurden in guter Übereinstimmung mit der Literatur zu $a_0 = 5,8737(2) \text{ \AA}$ und $c_0 = 3,4621(2) \text{ \AA}$ berechnet. Auf der Basis dieser Daten erhält man Fe-Fe Abstände zwischen 2,604 Å und 3,089 Å in

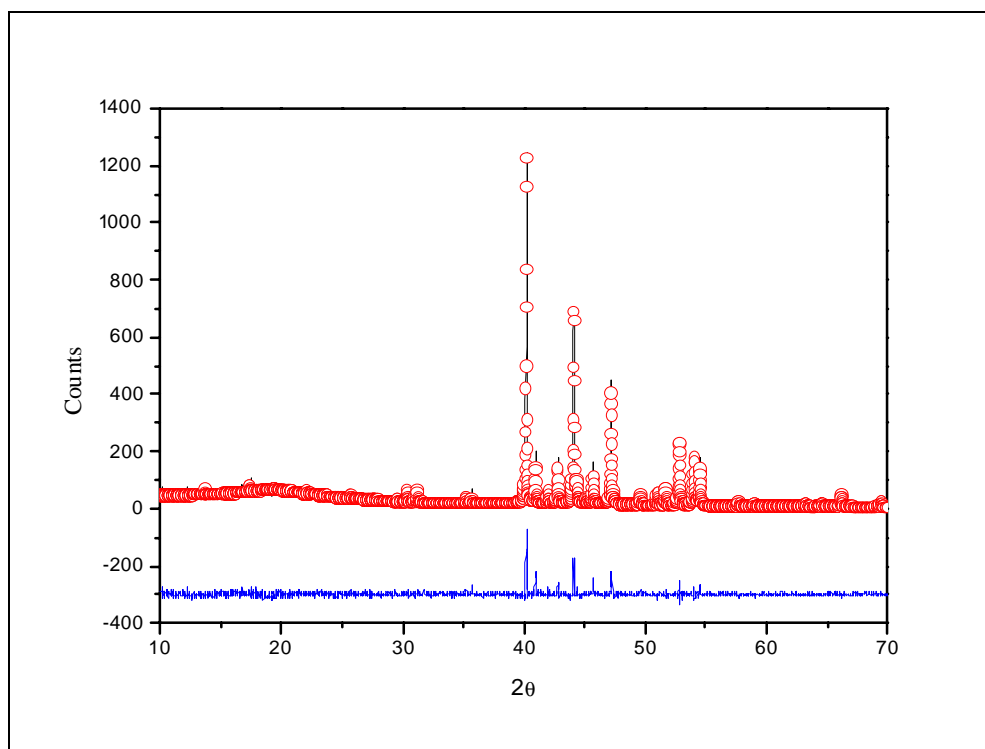


Abbildung 72: Gemessenes (schwarz) und berechnetes (rote Kreise) Pulverdiffraktogramm von Fe_2P sowie deren Differenz (blau).

der Umgebung der beiden kristallographisch verschiedenen Eisen-Atome. Dies ist charakteristisch für Eisen mit den formalen Ladungszahlen +1 und +2.

Die Untersuchung durch hochauflösende Mößbauer-Spektroskopie bei 240 K und 75 K, dargestellt in Abbildung 73 bestätigen die Gemischtvalenz. Oberhalb von T_C findet man ein Doublett mit dem Schwerpunkt bei $0,65 \text{ mm s}^{-1}$. Dabei handelt es sich offensichtlich um Fe^{2+} in stark asymmetrischem Kristallfeld, also um das Eisen in der quadratisch pyramidalen Koordinationssphäre. Das zweite Signal bei $0,11 \text{ mm s}^{-1}$ stammt eindeutig von Eisen in geringer Oxidationsstufe (+1) in tetraedrischer Koordination. Die Integrale der beiden Signale haben ein Verhältnis von 1:1. Ebenfalls erkennbar sind die Fremdphasenlinien des Fe_3P bei $-4,4$ und $4,65 \text{ mm s}^{-1}$. Diese sind jedoch schwach. Zusammen mit den Reflexen der Röntgenbeugung läßt sich die Verunreinigung durch Fe_3P auf die Größenordnung von 5 % abschätzen.

Abbildung 74 zeigt die Magnetisierung der Probe von 50 bis 300 K. Um 210 K beobachtet man einen starken Anstieg der Magnetisierung, der unterhalb 250 K beginnt und bei 195 K abgeschlossen ist. Aus der Magnetisierung erhält man eine *Curie*-Temperatur von 213 K. Dieser Wert fällt mit der Steigerungsänderung in der Widerstandskurve ohne äußeres Magnetfeld zusammen.

In Abbildung 75 ist der Widerstandsverlauf der Probe gezeigt. Der Übergang um 220 K wird durch das Anlegen eines Magnetfeldes von 8 Tesla vollständig unterdrückt und führt

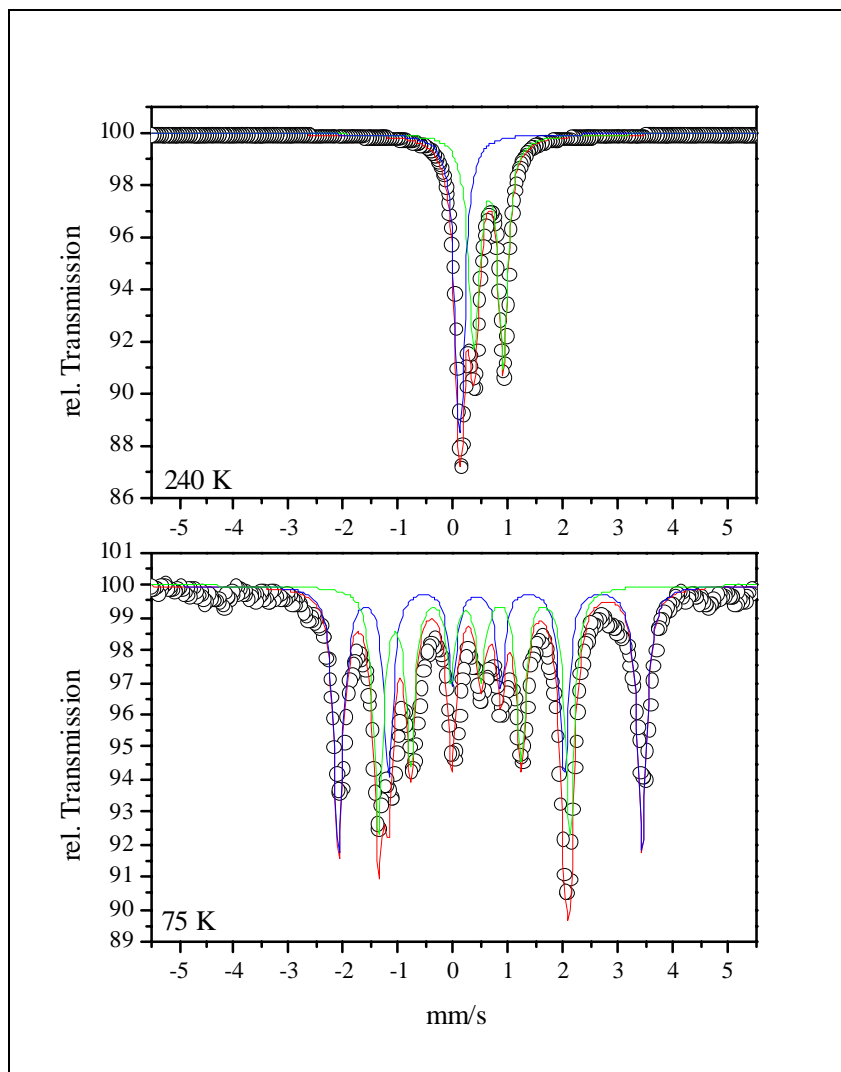
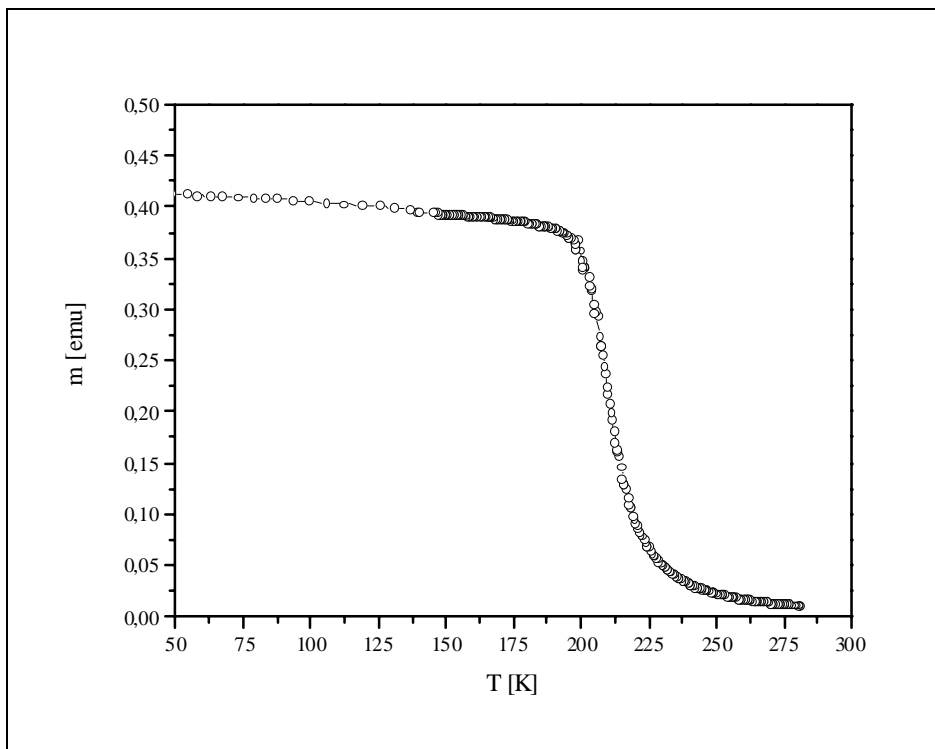
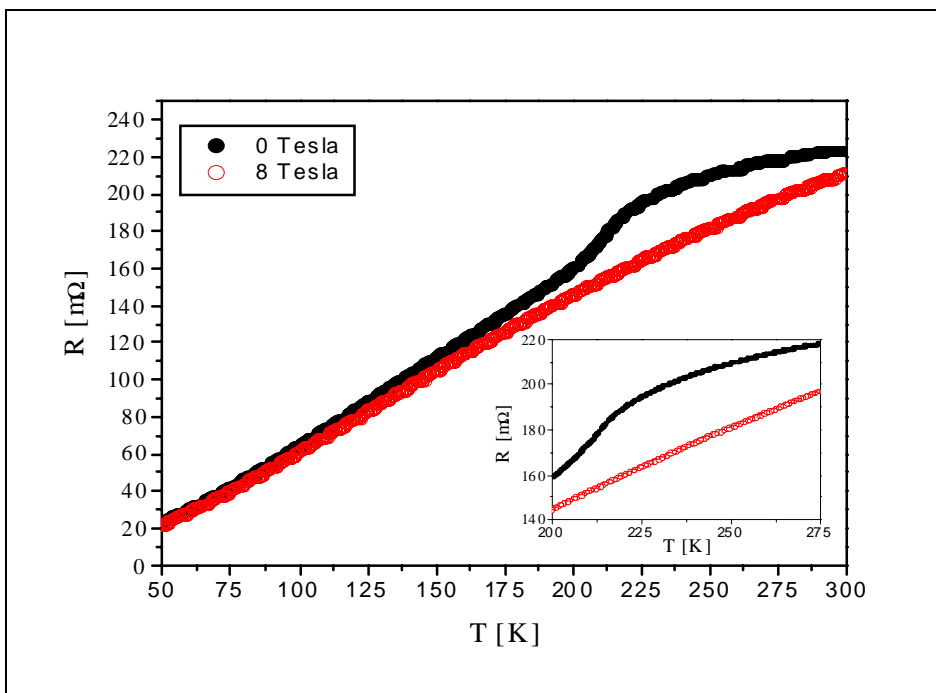


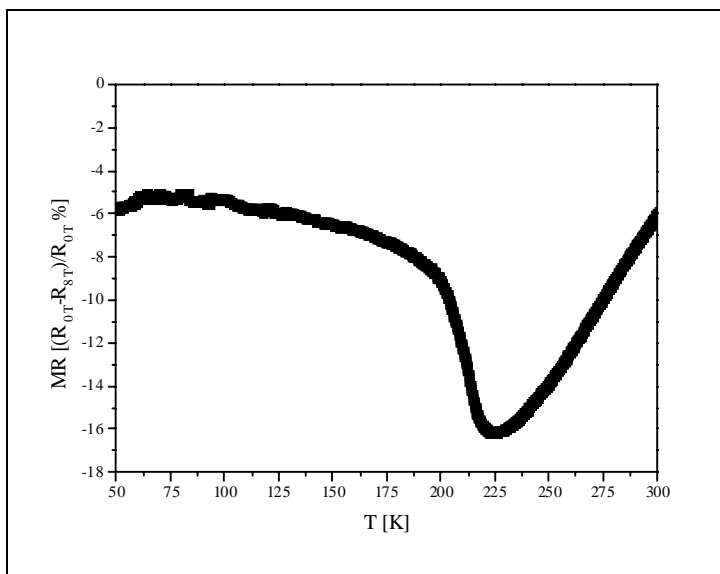
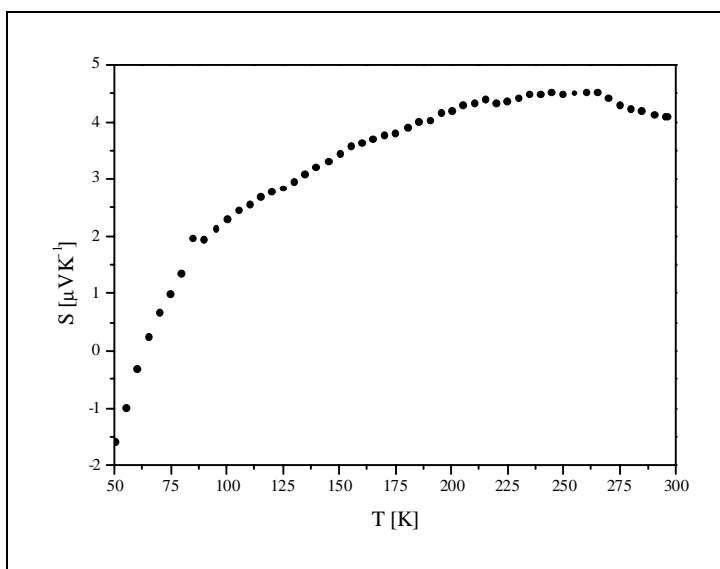
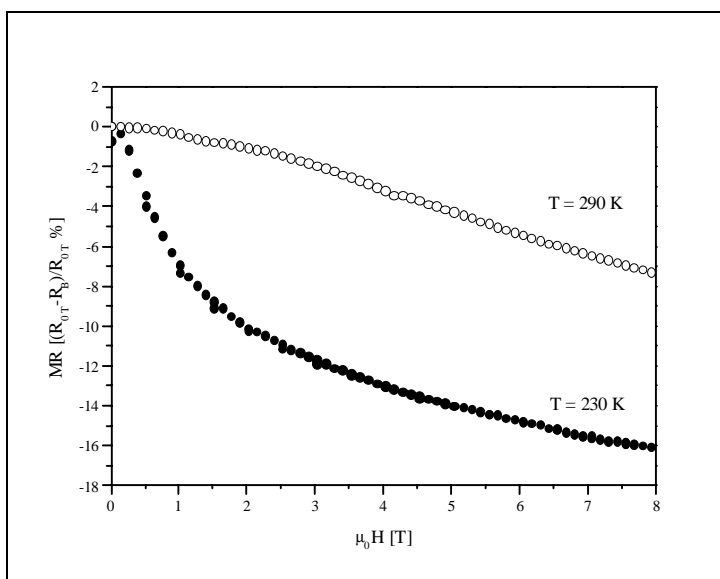
Abbildung 73: Mößbauerspektren von Fe₂P bei 75 K (unten) und 240 K (oben). Die Darstellung enthält gemessenes Spektrum (schwarze Kreise), Fe³⁺-Fit (Blau), Fe²⁺-Fit (Grün) und deren Summe (Rot).

zu einem großen negativen Magnetowiderstand (Abbildung 76) über einen Temperaturbereich von 180 bis 300 K. Den größten Wert findet man mit 16 % bei 225 K. In einem Feld von 8 Tesla erreicht der negative Magnetowiderstand bei Raumtemperatur 7 %. Der Seebeck-Koeffizient (Abbildung 77) ist im Temperaturbereich von 75 bis 300 K wenig temperaturabhängig, zeigt jedoch zwischen 200 und 275 K ein flaches, schwach ausgebildetes Maximum. Mit Werten zwischen 2 und 4 $\mu\text{V/K}$ weist Fe₂P Seebeck-Koeffizienten auf, die im Bereich anderer Übergangsmetalle und metallreicher Verbindungen dieser Elemente liegen. Unterhalb von 75 K sinkt die Thermospannung rasch und erfährt bei 61 K einen Vorzeichenwechsel.

Die Untersuchung der Widerstandsänderung mit der Feldstärke wurde bei 230 und 290 K durchgeführt. Beide Temperaturen sind oberhalb der aus der Magnetisierung ermittelten Curie-Temperatur. Die zugehörige Grafik findet sich in Abbildung 78. Nahe

Raumtemperatur läßt sich ein nahezu lineares MR(B)-Verhalten beobachten. Obwohl die MR(B)-Kurve bei 230 K oberhalb von T_C gemessen wurde, findet man hier ein schon bei niedrigen Feldern eine starke Widerstandserniedrigung von 8 % in 1 Tesla. Bei Feldern stärker als 3 Tesla sinkt der Widerstand nur noch moderat mit $-0,5 \text{ \% / Tesla}$. Bei 290 K findet keine magnetische Sättigung statt, bei 230 K deutet das Abflachen der Kurve ab 6 Tesla auf eine beginnende Sättigung hin.

Abbildung 74: Magnetisierungskurve von Fe_2P in 20 mT.Abbildung 75: R(T)-Verlauf von Fe_2P in 0 und 8 Tesla.

Abbildung 76: MR(T)-Verlauf von Fe_2P in 8 T.Abbildung 77: S(T)-Verlauf von Fe_2P .Abbildung 78: MR(B)-Kurven von Fe_2P bei 230 und 290 K.

11.4.2. Diskussion

Die $MR(B)$ -Kurve von Fe_2P bei 230 K zeigt, daß ein System, welches leicht magnetisierbar ist, auch oberhalb von T_C stark auf äußere Magnetfelder reagieren kann. Da auch bei hohen Feldern eine magnetische Sättigung nur ansatzweise beobachtbar ist, kann von einem intrinsischen Effekt ausgegangen werden. Das Vorhandensein von negativen Magnetowiderständen von 7 % bei $0,8 T_C$ in 8 Tesla ist den Werten der kubischen Thiospinelle und $GdAl_2$ und den Perowskiten vergleichbar und unterstützt einen intrinsischen negativen Magnetowiderstand. Als $Fe d^6/d^7$ -System findet hier Polarisierung und Ladungstransport durch die gleichen Elektronen statt. Dies zeichnet das System aus, da die Spin-Polarisierung in den Gadolinium-Verbindungen von den f -Elektronen herrührt, die am Ladungstransport nur geringfügig beteiligt sind, während die Erhöhung der Leitfähigkeit der Thiospinelle in der ferromagnetischen Ordnung des Chromgitters begründet liegt. Magnetisierung, negativer Magnetowiderstand und Seebeck-Koeffizient sind in Fe_2P stark korreliert. Die typische Verschiebung von T_C zu höheren Temperaturen in ferromagnetischen Materialien manifestiert sich im Maximum von $|MR|$ bei 8 Tesla, welches zwischen 220 und 225 K auftritt.

Im tetraedrischen Ligandenfeld liegen die e_g -Zustände unterhalb den t_{2g} -Zuständen. Daher sind die e_g -Zustände an diesem Eisen-Atom vollständig gefüllt. Für die tetraedrische Koordination mit einer Oxidationszahl von +1 erhält man dann drei halbgefüllte t_{2g} -

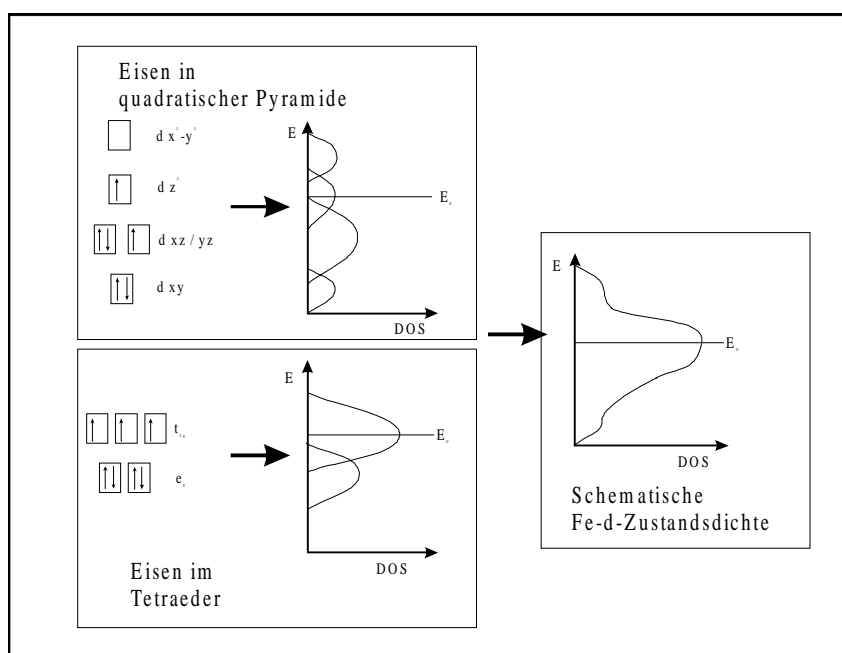


Abbildung 79: Fe-Zustandsdichte in Fe_2P unterhalb T_C

Orbitale. Das Eisen in der quadratischen Pyramide dagegen kann als Fe in stark verzerrter oktaedrischer Koordination beschrieben werden. Die beiden Phosphoratome in z-Richtung sind mit 2,3 Å und 3,4 Å von dem Fe-„Oktaederzentrum“ sehr unterschiedlich weit entfernt, weshalb das Orbitalbild folgendermaßen beschrieben werden kann. Ausgehend von einem oktaedrischen Ligandenfeld werden das z^2 - und das xy -Orbital energetisch abgesenkt, während die xz -, yz - und x^2-y^2 -Orbitale angehoben werden. Der starke metallische Bindungscharakter bewirkt nun an beiden Eisenzentren eine weitere Annäherung der unterschiedlichen Zustände, wodurch breite Bänder ausgebildet werden. Das Resultat ist ein halbgefülltes d -Band an E_F (Abbildung 79 für $T < T_C$), dessen metallischer Charakter für den Ladungstransport verantwortlich ist.

Diese Elektronenkonfiguration wird durch die Mößbauerdaten bestätigt, da eine nicht symmetrische Elektronenverteilung in stark verzerrter Koordination eine große Quadrupolaufspaltung bewirkt. Die beobachtete Quadrupolaufspaltung von $0,5 \text{ mm s}^{-1}$ bei 240 K, sowie Berichte von Wäppling^[98] über Neutronenbeugung an Fe_2P untermauern diese Überlegungen.

Der Ladungstransport findet demnach über das d -Band statt, indem ein „ t_{2g} “-Elektron vom Fe^{+1} zum Fe^{+2} und von dort gleichzeitig ein „ x^2 “-Elektron zu einem weiteren benachbarten Fe^{+1} gelangt, also ein konzertierter Transport stattfindet. Das Anlegen eines Feldes betrifft magnetisches Moment und Ladungsträger gleichermaßen und unmittelbar. Daraus resultiert die schnelle „Antwort“ des Systems auf äußere Magnetfelder. Der Abstand zwischen dem Eisen-Atom in Tetraederkoordination zum Eisen-Atom in der quadratisch pyramidalen Umgebung beträgt 2,631 Å. Das nächste tetraedrisch koordinierte Fe-Zentrum ist 2,71 Å entfernt. Für die Bindungswinkel Fe-P-Fe findet man $67,81^\circ$, bzw. $70,15^\circ$. Diese Winkel sind weit entfernt von den 180° , die für einen Austauschmechanismus nach Zener benötigt werden. Durch die Flächen- und Kantenverknüpfung der FeP_4 und FeP_5 -Einheiten erlaubt man eine Ausbildung von direkter Fe-Fe-Wechselwirkung zwischen den unterschiedlichen Phosphorzentren hindurch. Ein Ladungstransport über die Eisenatome ohne Einbeziehung der Phosphor p -Zustände nach einem Austauschmechanismus ist deshalb wahrscheinlich.

Mit dem Nachweis eines großen negativen Magnetowiderstandes bei einer gut bekannten und geläufigen metallreichen Verbindung wie Fe_2P eröffnet sich ein weites Feld von Verbindungen für Untersuchungen hinsichtlich ihrer magnetoresistiven Eigenschaften. Gerade das System $\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}$ eignet sich für solche Untersuchungen, da hier eine lückenlose Mischbarkeit unter Strukturserhalt möglich ist. Gleichzeitig kann mit dem Ni-

Gehalt die Curie-Temperatur mit $0 < x < 0,4$ auf Werte zwischen 220 und 350 K eingestellt werden, ohne das die ferromagnetische Ordnung verloren geht. Hierbei besetzen die Ni-Atome vorzugsweise die Tetraederposition, was formal eine Ladung von +1 am Nickel impliziert. Damit würde Nickel in einer d^9 -Konfiguration vorliegen, und könnte zum Ladungstransport immer noch ein ungepaartes d-Elektron beisteuern.

11.4.3. Experimentelle Details

Zur Darstellung von Fe_2P wurden die Elemente Fe (Merck 99,5%) und P(Chempur 99%) zunächst im Verhältnis 2:1,1 im Vakuum ($5 \cdot 10^{-5}$ mbar) in einer Quarzampulle versiegelt. Das Reaktionsgefäß wurde mit einer Heizrate von $10^\circ/\text{Stunde}$ auf 1073 K erhitzt. Nach 72 Stunden wurde das Zwischenprodukt auf Raumtemperatur abgekühlt und zu einem Pressling geformt (8mm Presswerkzeug, LOT/Oriel). Der Pressling wurde dann zweimal im Lichtbogen aufgeschmolzen. Nachfolgend wurde die Schmelzkugel in einer Quarzampulle 1 Woche bei 1073 K getempert. Das Produkt war eine metallisch glänzende Kugel von 4 mm Durchmesser.

Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm wurde auf einem Siemens D5000 Transmissions-Diffraktometer (Cu- $K_{\alpha 1}$) aufgenommen. Rietveld-Berechnungen wurden mit XND 1.18 durchgeführt.

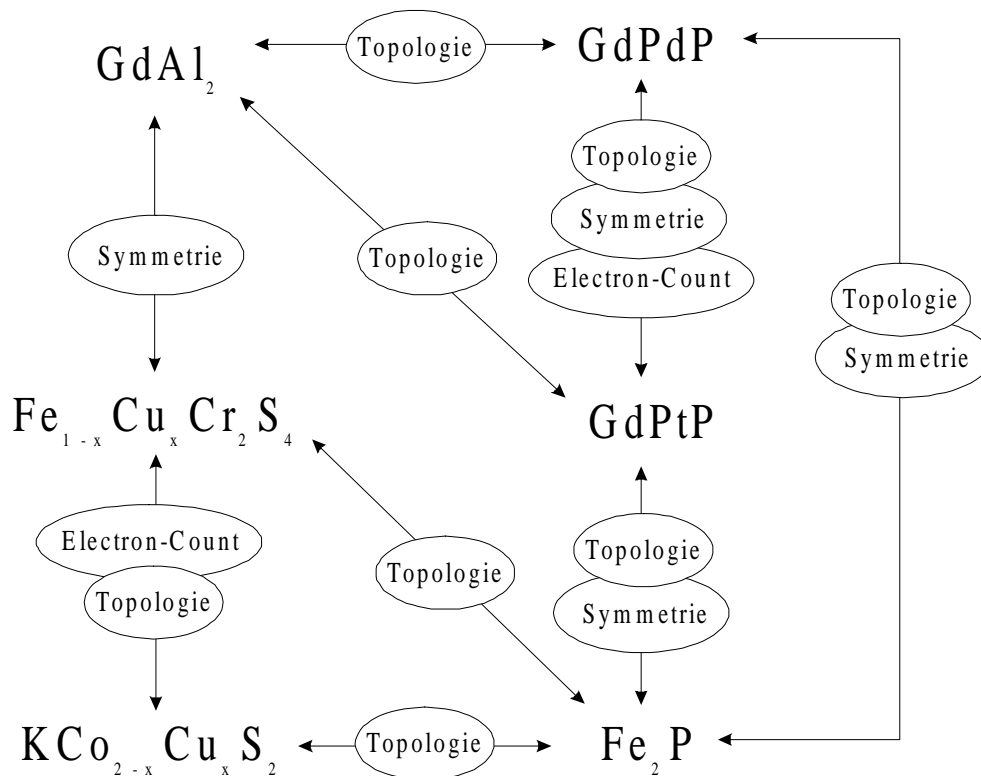
Die Mößbauerspektren wurden in einem Heliumkryostaten aufgenommen. Als γ -Quelle diente ^{57}Co in Rhodium.

Leitfähigkeit und Magnetowiderstand wurden in einem Oxford-Badkryostaten von 50 bis 300 K und Feldern zwischen 0 und 8 Tesla durchgeführt an einem irregulär geformten Bruchstück der getemperten Schmelzkugel durchgeführt. Thermospannungsmessungen erfolgten in einem KONTI-Verdampferkryostaten der Firma CryoVac zwischen 50 und 300 K an einem nadelförmigem Bruchstück der Schmelzkugel. Die Kontaktierung erfolgte mit Silberdraht (Alfa, 50 μm) und Leitsilber.

Die Magnetisierungsmessungen wurden in einem SHE SQUID-Magnetometer in einem Feld von 20 mT vorgenommen.

12. Zusammenfassung

Im Verlauf dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß auf der Suche nach Verbindungen mit interessanten physikalischen Eigenschaften der Blick auf Systeme mit bestimmten Kristallstrukturen und einfache, intuitive Überlegungen hinsichtlich der elektronischen Konfiguration bisher unentdeckte magnetoresistive Materialien enthüllen können. Die untersuchten Systeme sind über Struktur, Symmetrie, gemeinsame Elemente und vergleichbare Zusammensetzung verknüpft. Alle untersuchten Verbindungen zeigen, mit der Ausnahme des ferrimagnetischen Thiospinellsystems $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, ferromagnetisches Verhalten, und damit ein deutliches magnetisches Moment in einer Raumrichtung unterhalb T_C .



Mit dem System $\text{KCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{S}_2$ wurde ein neues System gefunden, das auf äußere Magnetfelder mit einer Widerstandsänderung reagieren kann, wobei allerdings auf die starke Abhängigkeit des Effektes von der genauen Stöchiometrie hingewiesen sei. Der negative Magnetowiderstand ist mit der Größenordnung von 10 % in 8 Tesla bei 4 K klein im Vergleich zu Mangan-Perowskiten, jedoch eindeutig intrinsisch. Die Mechanismen des Ladungstransportes in diesem System sind unklar, da die Anordnung der Kobalt- und Kupferzentren nicht aufgeklärt ist. Des weiteren ist die Frage von Fehlbesetzungen und deren Zusammenhang mit der Reaktion des Systems auf äußere Magnetfelder nicht

beantwortet. Untersuchungen durch Neutronenbeugung sind notwendig um diese Fragen zu klären. Experimente in dieser Richtung sind für den April und Juli 2000 geplant.

Die magnetische Struktur des Thiospinells $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ konnte durch Neutronenbeugung, Mößbauer-Spektroskopie sowie begleitende Bandstrukturrechnungen aufgeklärt werden. Die Existenz eines ähnlich hohen negativen Magnetowiderstands von 5,5 % nahe der *Curie*-Temperatur in Magnetfeldern von 8 Tesla bei der isostrukturellen eisenreichen Verbindung $\text{Fe}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_2\text{S}_4$ zeigen, daß der Zener-Doppelaustausch ebenso wie ein direkter metallischer Ladungstransport oder noch komplexere Austauschmechanismen auf hochsymmetrische Systeme nicht immer anwendbar sind. Eine mögliche Erklärung des Transportmechanismus erhält man aus der Bandstruktur. In diesem Modell werden die Majoritätszustände des Eisens durch das Anlegen eines äußeren Feldes „überpopuliert“, was in einer Reduzierung der Streuzentren und somit zu einer erhöhten Leitfähigkeit führt. Das Magnetfeld hebt Elektronen des Eisens in die Leitungsbänder. Dieser Mechanismus erfordert bei vollständiger Magnetisierung Minoritäts- und Majoritätszustände an der Fermi-Energie E_F , was im System $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ gegeben ist.

Die intermetallischen Verbindungen des Gadoliniums weisen alle hohe negative Magnetowiderstände bei T_C auf. Sowohl bei GdAl_2 als auch bei GdPdP und GdPtP werden Widerstandsabsenkungen in 8 Tesla beobachtet, die bei $\sim 1,5 T_C$ 4 % erreichen und bis zu Temperaturen von 5 K über 6 % liegen. Das Verhalten der Magnetowiderstände im Magnetfeld weist eindeutig auf intrinsische Herkunft hin. Während der Transportmechanismus in GdAl_2 offenbar auf einer direkten Gd-Gd Wechselwirkung beruht, ist bei GdPdP und GdPtP bei tiefen Temperaturen ein nicht eindeutiges Verhalten beobachtbar. Ein Einfluss von Fremdphasen kann jedoch ausgeschlossen werden. Richtungsabhängige Untersuchungen an Einkristallen entlang der a-b-Ebene und entlang c_0 sind erforderlich, um zu klären, ob zwei sich überlagernde Leitfähigkeitsmechanismen zum Tragen kommen.

Unter den metallreichen Phosphiden hexagonaler Struktur zeigt Fe_2P große negative MR-Effekte von 7 % schon bei Raumtemperatur in hohen Feldern. Nahe der ferromagnetischen Ordnung reagiert die Verbindung auf äußere Felder bei niedrigen Feldstärken von weniger als 2 Tesla mit einer Erhöhung der Leitfähigkeit um 10 bis 11 %.

13. Anhang

Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der Röntgenbeugungen

	$\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Cr}_2\text{S}_4$	GdAl_2	GdPdP	Fe_2P
Raumgruppe	$Fd\bar{3}m$ (ori: -3m)	$Fd\bar{3}m$ (ori: -3m)	$P6_3 / mmc$	$P\bar{6}2m$
a [Å]	9,938(7)	7,89(1)	4,182(5)	5,8737(2)
b [Å]	9,938(7)	7,89(1)	4,182(5)	5,8737(2)
c [Å]	9,938(7)	7,89(1)	7,508(9)	3,4621(2)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	90	90	90	90
γ [°]	90	90	120	120
Atompositionen	Fe x=0,125	Gd x=0,500	Gd x=0	Fe x=0,2561(8)
	y=0,125	y=0,500	y=0	y=0
	z=0,125	z=0,500	z=0	z=0
	Cu x=0,125	Al x=0,125	Pd x=0,333	Fe x=0,5945(8)
	y=0,125	y=0,125	Y=0,667	y=0
	z=0,125	z=0,125	z=0,750	z=0,500
	Cr x=0,500		P x=0,333	P x=0
	y=0,500		y=0,667	y=0
	z=0,500		z=0,250	z=0,500
	S x=0,2586(2)			P x=0,333
	y=0,2586(2)			y=0,667
	z=0,2586(2)			z=0
R_{Bragg} [%]	9,81	8,91	13,79	13,88
R_p [%]	8,2	8,65	9,4	8,69
R_{wp} [%]	4,86	5,0	7,62	7,9
GoF	1,24	1,25	1,57	1,23
Zero	-0,17	-0,018	0,13	0,10

Tabelle 7: Numerische Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der Röntgenbeugungen.

Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der Neutronenbeugung

$\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$	4 K	200 K	300 K	400 K
Raumgruppe	$Fd\bar{3}m$ (ori: -3m)	$Fd\bar{3}m$ (ori: -3m)	$Fd\bar{3}m$ (ori: -3m)	$Fd\bar{3}m$ (ori: -3m)
a [Å]	9,8947(2)	9,9001(2)	9,9072(3)	9,9139(3)
Schwefelposition	0,2589(1)	0,2588(1)	0,2587(1)	0,2587(1)
	0,2589(1)	0,2588(1)	0,2587(1)	0,2587(1)
	0,2589(1)	0,2588(1)	0,2587(1)	0,2587(1)
Occ.(Fe)	0,01966	0,01966	0,01966	0,1964(2)
Occ.(Cu)	0,02200	0,02200	0,02200	0,0220(1)
R_{Bragg} [%]	5,52	5,49	5,56	5,06
R_p	12,4	13,6	16,3	16,3
R_{wp}	14,8	15,5	17,1	16,8
$M_x(\text{Cr})$	-2,71(4)	-2,28(4)	-1,43(5)	0
$M_y(\text{Cr})$	0	0	0	0
$M_z(\text{Cr})$	0	0	0	0
$M_x(\text{Fe})$	1,73(5)	1,42(6)	0,97(8)	0
$M_y(\text{Fe})$	1,50(6)	1,48(6)	1,10(7)	0
$M_z(\text{Fe})$	0	0	0	0
R_{Magnetic} [%]	5,12	6,26	14,3	0
GoF	0,78	0,77	0,77	0,69
Zero	0,0085	0,0083	0,097	0,0060

Tabelle 8: Numerische Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der Neutronenbeugung an $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$

Eingesetzte elektronische Hilfsmittel

Die Arbeiten zu dieser Dissertation wurden durchgeführt auf einem PC:

DELL Dimension XPS T450

Unter dem Betriebssystem:

Windows 98 SE

Texte und Tabellen wurden erstellt mit:

Microsoft Office 2000 Small Business

Abbildungen wurden erstellt mit:

Corel Draw 7.0

Microcal Origin 6.0 Professional

Diamond 2.0f

Chemikalien und Geräte

Die für die experimentellen Arbeiten genutzten Geräte, Chemikalien und eingesetzte Software für Rietveld-Berechnungen finden sich in den Kapiteln „Experimentelle Details“ für die jeweiligen Verbindungen.

14. Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildung 1:	Schema zur Fokussierung von Röntgenstrahlung	4
Abbildung 2:	Schematischer Aufbau eines Transmissionsgerätes	4
Abbildung 3:	$\chi(T)$ eines Paramagneten	10
Abbildung 4:	Ferromagnetischer und antiferromagnetischer Gang von $\chi(T)$	11
Abbildung 5:	Spinanordnung bei Néel-Ferrimagneten	12
Abbildung 6:	Andere Ferrimagnete	12
Abbildung 7:	Schema metallischen Widerstandsverhaltens	14
Abbildung 8:	Schema halbleitenden Widerstandsverhaltens	16
Abbildung 9:	$R(T)$ im Nullfeld, im Magnetfeld H für ein Metall, bzw. einen Mn-Perowskit	17
Abbildung 10:	Schema einer 2-Punkt-Messung	18
Abbildung 11:	Schema einer 4-Punkt-Messung	18
Abbildung 12:	<i>Van der Pauw</i> -Kontaktierung	19
Abbildung 13:	Schema eines einfachen Verdampferkryostaten	20
Abbildung 14:	Schema eines einfachen Badkryostaten	20
Abbildung 15:	$R(B)$ -Verlauf im Falle einer magnetischen Sättigung	21
Abbildung 16:	Elektromagnetische Wechselwirkung und deren Auswirkung auf Kernenergie-Niveaus	23
Abbildung 17:	Quarzampulle mit Korundfingertiegel	25
Abbildung 18:	Schematischer Aufbau eines Lichtbogenschweißgerätes	27
Abbildung 19:	Schematischer Aufbau für Gasaustauschreaktionen	28
Abbildung 20:	Die Spinell-Struktur entlang einer der drei Achsen	30
Abbildung 21:	Experimentelle und verfeinerte Neutronen-Beugungsdiffraktogramme für $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ bei verschiedenen Temperaturen	32
Abbildung 22:	Mößbauer-Spektren der Verbindung $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$	33

Abbildung 23:	Errechnete Zustandsdichten der Verbindung $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$	35
Abbildung 24:	Magnetische Momente des Fe und Cr in $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$	36
Abbildung 25:	Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Cr}_2\text{S}_4$	38
Abbildung 26:	Mößbauerspektrum von $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Cr}_2\text{S}_4$ bei 270 K	39
Abbildung 27:	Mößbauerspektren von $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Cr}_2\text{S}_4$ bei 210, 80 und 4 Kelvin.	39
Abbildung 28:	Verlauf der Magnetisierung von $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Cr}_2\text{S}_4$ aus den Mößbauerdaten.	40
Abbildung 29:	Widerstandsverlauf von $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Cr}_2\text{S}_4$ und negativer Magnetowiderstand bei 8 Tesla	41
Abbildung 30:	MR(B)-Verlauf von $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Cr}_2\text{S}_4$ bei 210 und 270 K	42
Abbildung 31:	MR(B)-Verlauf von $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Cr}_2\text{S}_4$ bei 4 und 80 K	42
Abbildung 32:	Ableitung der MR(B)-Kurve bei 4 K	43
Abbildung 33:	Schema des Doppel-Austauschs	44
Abbildung 34:	Elektronentransfer des Dreifach-Austauschs nach Palmer und Greaves	44
Abbildung 35:	Schematische Änderung der Zustands-Besetzung am Fermi-Level durch das Anlegen eines Magnetfeldes	45
Abbildung 36:	Strukturmodell einer kubischen <i>Laves-Phase</i>	47
Abbildung 37:	Pulverdiffraktogramm von GdAl_2	49
Abbildung 38:	R(T), MR(T) sowie dR/dT Kurven für GdAl_2	50
Abbildung 39:	MR(B)-Verhalten von GdAl_2	51
Abbildung 40:	MR(B)-Verlauf bei 20 K von GdAl_2	51
Abbildung 41:	MR (5 Tesla) bei 60, 80 und 160 K und interpolierter MR_5 bei 130 K für GdAl_2	52
Abbildung 42:	Ladungstransport durch Spinpolarisation	54
Abbildung 43:	Strukturmodell der ThCr_2Si_2 -Struktur	57
Abbildung 44:	Zustandsdichten von KCoCuS_2	60
Abbildung 45:	Pulverdiffraktogramme von $\text{KCo}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{S}_2$	61

Abbildung 46:	R(T)-Kurven von $\text{KCo}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{S}_2$ in 0 und 10 Tesla	62
Abbildung 47:	MR(T)-Verlauf von $\text{KCo}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{S}_2$	62
Abbildung 48:	R(T) unterschiedlicher $\text{KCo}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{S}_2$ -Proben in 0 und 8 Tesla	63
Abbildung 49:	Magnetisierungskurve von $\text{KCo}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{S}_2$	63
Abbildung 50:	MR(T) und Magnetisierung von $\text{KCo}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{S}_2$ bei tiefen Temperaturen	64
Abbildung 51:	MR(B)-Verlauf für $\text{KCo}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{S}_2$ bei 4 K	65
Abbildung 52:	Widerstandskurven von KCoCuS_2	66
Abbildung 53:	MR(B)-Kurve für KCoCuS_2 bei 20 K	66
Abbildung 54:	β -EuPdP entlang der Achse b_0	71
Abbildung 55:	β -EuPdP entlang der Achse c_0	71
Abbildung 56:	Röntgen-Pulverdiffraktogramm von GdPdP	73
Abbildung 57:	Widerstandsverlauf von GdPdP in 0 Tesla und 8 Tesla	74
Abbildung 58:	dR/dT der Widerstandskurve ohne äußeres Feld von GdPdP	74
Abbildung 59:	$\text{MR}(T)_{8T}$ -Verlauf von GdPdP	75
Abbildung 60:	MR(B)-Kurven von GdPdP bei 80 und 160 K	76
Abbildung 61:	MR(B)-Kurven von GdPdP bei 60 und 20 K	76
Abbildung 62:	MR(B)-Kurve von GdPdP bei 4 K	77
Abbildung 63:	Röntgen-Pulverdiffraktogramm von GdPdP, GdPtP und theoretische Beugungsmuster für die Raumgruppen $P6_3/mmc$ und $P6/mmm$	78
Abbildung 64:	R(T)-Kurven von GdPtP in 0 und 8 Tesla	79
Abbildung 65:	MR(T)-Kurve von GdPtP	79
Abbildung 66:	MR(B)-Kurven von GdPtP bei 60 und 80 K	80
Abbildung 67:	MR(B)-Kurven von GdPtP bei 4 und 20 K	80
Abbildung 68:	Beginn von negativer Steigung im MR(B)-Verhalten bei GdPtP	81

Abbildung 69:	Polyederdarstellung der M_2P -Struktur entlang c_0	85
Abbildung 70:	Rhomboedrische Untereinheit der Fe_2P Struktur	86
Abbildung 71:	Die Fe_2P Struktur entlang c_0 , aufgebaut aus rhomboedrischen Bauelementen	86
Abbildung 72:	Pulverdiffraktogramm von Fe_2P	88
Abbildung 73:	Mößbauerspektren von Fe_2P bei 75 K und 240 K	89
Abbildung 74:	Magnetisierungskurve von Fe_2P in 20 mT	90
Abbildung 75:	$R(T)$ -Verlauf von Fe_2P in 0 und 8 Tesla	90
Abbildung 76:	$MR(T)$ -Verlauf von Fe_2P in 8 T	91
Abbildung 77:	$S(T)$ -Verlauf von Fe_2P	91
Abbildung 78:	$MR(B)$ -Kurven von Fe_2P bei 230 und 290 K	91
Abbildung 79:	Schematische $Fe-d$ -Zustandsdichte in Fe_2P unterhalb T_C	92
<hr/>		
Tabelle 1:	Wichtige Wechselwirkungen zwischen Kern und elektromagnetischen Feldern in der Mößbauer-Spektroskopie	22
Tabelle 2:	Bildungsenthalpien und Siede-, bzw. Sublimationspunkte von Kohlenstoffchalkogeniden	29
Tabelle 3:	Gitterparameter a_0 der Verbindungen MAI_2	48
Tabelle 4:	Die Gitterparameter a_0, c_0 und z (Schwefel 0 0 z) der Verbindung $KCo_{0.5}Cu_{1.5}S_2$	62
Tabelle 5:	T_C und Art der magn. Ordnung einiger Verbindungen $SEPdP$	72
Tabelle 6:	Gd-Gd-Abstände in $GdPdP$ und $GdPtP$	82
Tabelle 7:	Numerische Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der Röntgenbeugungen	97
Tabelle 8:	Numerische Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der Neutronenbeugung an $Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2S_4$	98

15. Literaturverzeichnis

- [1] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2442 (1986)
- [2] G. Reiss, H. Brückl, A. Hütten, *Phys. Bl.* **54(4)**, 339 (1998)
- [3] Dr. C. Felser
Habilitationsschrift an der Johannes-Gutenberg-Universität zu Mainz (2000)
- [4] Anthony R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*, VCH (1992)
- [5] H. M. Rietveld, *Acta Cryst.* **22**, 151 (1967)
- [6] H.M. Rietveld
J. Appl. Crystallogr **2**, 65 (1969)
- [7] Ulrich Müller, *Inorganic Structural Chemistry*, Wiley (1993)
- [8] A. Wold, K. Dwight, *Solid State Chemistry*, Chapman & Hall (1990)
- [9] J. Z. Sun, W. J. Gallagher, P.R. Duncombe, L. Krusin-Elbaum, R. A. Altman, A. Gupta, Yu Lu, G. Q. Gong, Gang Xiao, *Appl. Phys. Lett.* **69(21)**, 3266 (1996)
- [10] Ken-ichi Chahara, Toshiyuki Ohno, Masahiro Kasai, Yuzoo Kozono
Appl. Phys. Lett. **63(14)**, 1990 (1993)
- [11] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schulz, K. Samwer
Phys. Rev. Lett. **71(14)**, 2331 (1993)
- [12] C. Felser, K. Thieme, R. Seshadri, *J. Mater. Chem* **9**, 459 (1999)
- [13] M. Robbins, R. H. Willems, *Solid State Commun.* **5**, 933 (1967)
- [14] C. Felser, K. Ahn, R. K. Kremer, R. Seshadri, A. Simon
J. Solid State Chem. **147**, 19 (1999)
- [15] W. E. Pickett, D. J. Singh, *Europhys. Lett.* **32**, 759 (1995)
- [16] L. J. van der Pauw, *Philips Tech. Rev.* **20**, 220 (1958)
- [17] Wolfgang Finkh
Dissertation an der Johannes-Gutenberg-Universität zu Mainz (1998)
- [18] R. L. Mößbauer, *Z. Physik* **151**, 124 (1958)
- [19] P. Gütlich
(a) *Chemie in unserer Zeit* **4**, 133 (1970)
(b) *Chemie in unserer Zeit* **5**, 131 (1971)

- [20] A. F. Hollemann, E. Wiberg
Lehrbuch der Anorganischen Chemie (91.-100. Auflage), Walter de Gruyter (1985)
- [21] A. P. Ramirez, R. J. Cava, J. Krajewski, *Nature* **386**, 156 (1997)
- [22] H. M. Palmer, C. Greaves, *J. Mater. Chem.* **9**, 637 (1999)
- [23] G. Haacke, A. J. Nozik, *Solid State Commun.* **6**, 363 (1968)
- [24] F. K. Lotgering, R. P. van Staperle, G. H. A. M. van der Steen, J. S. van Wieringen
J. Phys. Chem. Solids **30**, 799 (1969)
- [25] K. Ando, Y. Nishihara, T. Okuda, Tsushima, *J. Appl. Phys.* **50(3)**, 1917 (1979)
- [26] Min Sik Park, S. K. Kwon, S. J. Youn, B. I. Min
Phys. Rev B. **59(15)**, 10018 (1999)
- [27] A. Urushibara, *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995)
- [28] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951)
- [29] A. Payer, A. Kamlowski, R. Schöllhorn, *J. Alloys and Compounds*, **185**, 89 (1992)
- [30] A. Smith, G. L. Gunsalus, *J. Appl. Phys.* **40(3)**, 1020 (1969)
- [31] T. Gron, K. Bärner, Ch. Kleeberg, I. Okonska-Kozłowska
Physika B **225**, 191 (1996)
- [32] Nobuhiro Matumoto, Ryo Endoh, Shoichi Nagata, *Phys. Rev. B* **60(8)**, 5258 (1999)
- [33] H. J. van Daal, K. H. J. Buschow, *Solid State Commun.* **7**, 217 (1969)
- [34] K. Yosida, *Phys. Rev.* **106**, 893 (1957)
- [35] P. G. de Gennes, J. Friedel, *J. Physics. Chem Solids* **4**, 71 (1958)
- [36] M. P. Kawatra, J. A. Mydosh, J. I. Budnick, *Phys. Rev. B* **2(3)**, 665 (1970)
- [37] M. P. Kawatra, J. A. Mydosh, *Phys. Lett* **28A(3)**, 182 (1968)
- [38] H. J. Williams, J. H. Wernick, E. A. Nesbitt, R. C. Sherwood
J. Phys. Soc. Japan **17**, Suppl. B-1, 91 (1992)
- [39] N. Nereson, C. Olsen, G. Arnold, *J. Appl. Phys.* **37**, 4575 (1966)
- [40] K. N. R. Taylor, *Phys. Lett* **29A**, 372 (1969)
- [41] W. E. Wallace, H. P. Hopkins Jr., K. Lehman, *J. Solid State Chem* **1**, 39 (1969)
- [42] E. A. Skrabec, W. E. Wallace, *J. Appl. Phys.* **34**, 1356 (1963)

- [43] M. E. Fisher, J. S. Langer, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 665 (1969)
- [44] M. P. Kawatra, S. Skalski, J. A. Mydosh, J. I. Budnick
Phys. Rev. Lett. **23**, 83 (1968)
- [45] R. Yamauchi, K. Fukamichi, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 2461 (2000)
- [46] Y. Nagata, T. Hagii, S. Yashiro, H. Samata, S. Abe
J. Alloys and Compounds **292**, 11 (1999)
- [47] H. Samata, N. Sekiguchi, A. Sawabe, Y. Nagata, T. Uchida
J. Phys. Chem. Solids **59**, 377 (1998)
- [48] Z. Ban, M. Sikirica, *Acta Cryst.* **18**, 594 (1965)
- [49] P. Villars, L. D. Calvert
Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, 2nd ed.
ASM International, Materials Park, OH (1991)
- [50] D. Johrendt, C. Felser, O. Jepsen, O. K. Andersen, A. Mewis, J. Rouxel
J. Solid State Chem. **130**, 254 (1997)
- [51] G. Huan, M. Greenblatt, M. Croft, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **26**, 193 (1989)
- [52] K. Klepp, H. Boller, *Monats. Chim.* **109**, 1049 (1978)
- [53] J.-C. Tedenac, G. Brun, M. Maurin, *Rev. Chim. Min.* **18**, 69 (1981)
- [54] J. C. W. Folmer, R. J. Haange, C. F. van Bruggen
Solid State Commun. **36**, 741 (1980)
- [55] H. Sabrowsky, J. Mirza, C. Methfessel, *Z. Naturforschung* **34b**, 115 (1979)
- [56] M. Saeki, M. Onoda, H. Nozakai, *Mat. Res. Bull.* **23**, 603 (1988)
- [57] L. Häggström, H. R. Verma, S. Bjarman, R. Wäppling, R. Berger
J. Solid State Chem. **63**, 401 (1986)
- [58] M. Oledzka, J. G. Lee, K. V. Ramanujachary, M. Greenblatt
J. Solid State Chem. **127**, 151 (1996)
- [59] M. Greany, G. Huan, K. V. Ramanujachary, M. Greenblatt
Solid State Commun. **79**, 803 (1991)
- [60] C. Felser, R. Seshadri, A. Leist, W. Tremel, *J. Mater. Chem.* **367**, 252 (1994)
- [61a] R. J. Cava, H. W. Zandbergen, B. Batlogg, H. Eisaki, H. Takagi, J. J. Krajewski,
W. F. Peck Jr., E. M. Gyorgy, *Nature* **372**, 759 (1994)

- [61b] R. J. Cava, H. Takagi, B. Batlogg, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., R. B. van Dover, R. J. Felder, T. Siegrist, S. A. Carter, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, S. Uchida, *Nature* **367**, 146 (1994)
- [61c] R. J. Cava, H. Takagi, H. W. Zandbergen, J.J. Krajewski, W. F. Peck Jr., T. Siegrist, B. Batlogg, R. B. van Dover, R. J. Felder, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, S. Uchida, *Nature* **367**, 252 (1994)
- [62] O. Lang, C. Felser, R. Seshadri, F. Renz, J.-M. Kiat, J. Enslin, P. Gütlich, W. Tremel, *Adv. Mater.* **12(1)**, 65 (2000)
- [63] L.S. Martinson, J. W. Schweitzer, *Phys. Rev B* **54(16)**, 11265 (1996)
- [64] L. S. Martinson, J. W. Schweitzer, N. C. Baenzinger
Phys. Rev. Lett. **71(1)**, 125 (1993)
- [65] M. C. Gelabert, D. Drinkwater, F. J. DiSalvo
J. Alloys and Compounds **241**, 89 (1996)
- [66] S. A. M. Mentik, T. E. Mason, B. Fisher, J. Genossar, L. Patlagan, A. Kanigel, M. D. Lumsden, B. D. Gaulin, *Phys. Rev. B* **55(18)**, 12375 (1997)
- [67] W. J. Zhu, S. T. Ting, H. H. Feng, P. H. Hor
J. Solid State Chem **138**, 111 (1998)
- [68] J. Takeda, Y. Kobayashi, K. Kodama, H. Harashina, M. Sato
J. Phys. Soc. Japan **64(7)**, 2550 (1995)
- [69] L. F. Mattheiss, *Solid State Commun.* **93(11)**, 879 (1995)
- [70] D. Johrendt, A. Mewis, *Z. Naturforsch.* **45B**, 1262 (1990)
- [71] N. Lossau, H. Kierspel, J. Langen, W. Schlabitz, D. Wohlleben, A. Mewis, Ch. Sauer, *Z. Phys. B-Condensed Mater.* **74**, 227 (1989)
- [72] G. Wenski, A. Mewis, *Z. Kristallogr.* **176**, 125 (1986)
- [73] C. Lux, A. Mewis, N. Lossau, G. Michels, W. Schlabitz
Z. anorg. Allg. Chem. **593**, 169 (1991)
- [74] D. Johrendt, *Dissertation an der Universität zu Köln, 1993*
- [75] G. Michels, *Dissertation an der Universität zu Köln, 1993*
- [76] C. Felser, *Dissertation an der Universität zu Köln, 1993*
- [77] U. Hoof, *Dissertation an der Universität zu Köln, 1990*
- [78] D. Johrendt, *Diplomarbeit an der Universität zu Köln, 1990*

- [79] S. R. Wilson, A. W. Czarnik
Combinatorial Chemistry: Synthesis and Applications, Wiley (1997)
- [80] G.H. Jonker, J. H. van Santen, *Physika* **16**, 337 (1950)
- [81] S. Jin, *Science* **264**, 413 (1994)
- [82] G. Briceno, H. Chang, X: Sun, P- G. Schulz, X.-D. Xiang
Science **270**, 273(1995)
- [83] A. P. Ramirez, *J. Phys: Condens. Matter* **9**, 8171 (1997)
- [84] S. P. P. Parkin, *Annu. Rev. Mater Sci* **25**, 357 (1995)
- [85] H. le Chatelier, S. Wologdine, *Compt. Rend.* **149**, 709 (1909)
- [86] R. Fruchart, A. Roger, J. P. Senateur, *J. Appl. Phys.* **40(3)**, 1250 (1969)
- [87] M. Yessik, *Phil. Mag.* **17**, 623 (1968)
- [88] S. Rundquist, F. Jellinek, *Acta Chem. Scand.* **13**, 425 (1959)
- [89] O. Arstad, H. Nowotny, *Z. Physik. Chem.* **B38**, 356 (1937)
- [90] H. Nowotny, *Z. Anorg. Chem.* **254**, 31 (1947)
- [91] H. Nowotny, E. Henglein, *Monats. Chem.* **79**, 385 (1948)
- [92] D. Johrendt, A. Mewis, *J. Alloys Comp.* **183**, 210 (1992)
- [93] D. Johrendt, A. Mewis, *Z. Phys. B – Condens. Mat.* **86**, 53 (1992)
- [94] E. Müller, R. Shelton, D. W. Richardson, R. A. Jacobson
J. Less-Common Met. **92**, 177 (1983)
- [95] H. Barz, H. C. Ku, G. P. Meisner, Z. Fisk, B.T. Matthias
Proc. Natl. Acad. Sci. **77**, 3182 (1980)
- [96] J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **7**, 428 (1973)
- [97] O. Erikson, J. Sjoström, B. Jahansson, L. Häggström, H. L. Skriver
J. Magn. Magn. Mater. **74**, 347 (1988)
- [98] R. Wäppling, L. Häggström, T. Erikson, S. Devanarayanan, E. Karlson, B. Carlson,
S. Rundquist, *J. Solid State Chem.* **13**, 258 (1975)
- [99] M. C. Cadeville, *Dissertation an der Universität zu Strasburg*, 1965
- [100] R. E. Bailey, J. F. Duncan, *Inorg. Chem.* **6**, 1444 (1966)

- [101] P. W. Anderson
Theory of Superconductivity in the High- T_c -Cuprates, Princeton University Press (1997)
- [102] C. N. R. Rao, B. Raveau
CMR, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides, World Scientific Publishing (1998)
- [103] J. A. Wilson, F. J. DiSalvo, S. Mahajan, *Adv. Phys.* **24**, 117 (1991)
- [104] E. Candell, M.-H. Whangbo, *Chem. Rev.* **15**, 173 (1996)
- [105] M. Eibschütz, S. Shtrikmann, Y. Tenenbaum, *Phys. Lett.* **24A**, 563 (1967)
- [106] C. Felser, R. Seshadri, *J. Mater. Chem.* **9**, 637 (1999)
- [107] D. C. Johnston, H. Prakah, W. H. Zachariasen, R. Viswanathan
Mater. Res. Bull. **8**, 777 (1973)
- [108] E.D. Wollan, W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955)
- [109] R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, R. Farrow, L. W. Rupp, A. E. White, K. Short, W. F. Peck, T. Kotemani, *Nature* **332**, 814 (1988)
- [110] R. Migoni, H. Bilz, D. Bäuerle, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 4840 (1987)