

Neue Materialien für die Magnetoelektronik: Heusler- und Halb-Heusler-Phasen

**Dissertation
zur Erlangung des Grades
«Doktor der Naturwissenschaften»
im Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz**

**Thomas Block
geboren am 24.10.1970
in Duisburg**

Mainz, 2002

Dekan: Prof. Dr. Meier

Tag der mündlichen Prüfung: 28.11.2002

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 Juli 1998 bis Juli 2002 unter der Leitung von Priv.-Doz. Dr. C. Felser durchgeführt.

Der Neid macht das Kleine groß und aus Großen Kleine.

Curt Goetz (1888 - 1960)

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	9
2.	Röntgendiffraktometrie	11
2.1.	Rietveld-Verfahren	13
3.	Neutronenbeugung.....	15
4.	Bandstrukturberechnungen	16
5.	Magnetismus	17
5.1.	Diamagnetismus	18
5.2.	Paramagnetismus.....	19
5.3.	Spinordnung.....	20
5.3.1.	<i>Ferromagnetismus</i>	<i>20</i>
5.3.2.	<i>Antiferromagnetismus</i>	<i>21</i>
5.3.3.	<i>Ferrimagnetismus</i>	<i>22</i>
5.4.	Magnetische Messungen.....	22
6.	Theorie des Magnetowiderstandes	26
6.1.	GMR.....	27
6.2.	TMR	32
6.3.	AMR.....	35
6.4.	CMR.....	37
6.5.	PMR.....	39
7.	Messung der Transporteigenschaften	41
7.1.	Elektrische Leitfähigkeitsmessungen	41

7.2.	Magnetowiderstandsmessungen	45
8.	Mößbauerspektroskopie	46
9.	Röntgenabsorptionsspektroskopie	49
9.1.	XANES	49
10.	Rasterelektronenmikroskopie	50
11.	Andreev-Reflektion.....	51
12.	Experimentelle Methoden.....	53
12.1.	Festkörperreaktionen	53
12.2.	Reaktionen im Lichtbogenofen	53
12.3.	Reaktionen im Induktionsofen	54
13.	Heusler und Halb-Heusler-Phasen.....	57
14.	Stand der Forschung.....	71
15.	PdMnTe.....	74
15.1.	Präparative Einzelheiten	75
15.2.	Ergebnisse.....	76
15.3.	Diskussion.....	83
16.	CoV_{1-x}Mn_xSb	88
16.1.	Präparative Einzelheiten	90
16.2.	Ergebnisse.....	91
16.2.1.	CoMnSb	91
16.2.2.	CoV _{0,6} Mn _{0,4} Sb	98
16.3.	Diskussion.....	105

17.	Co₂CrAl.....	108
17.1.	Präparative Einzelheiten	108
17.2.	Ergebnisse.....	109
17.3.	Diskussion.....	119
18.	Co₂Cr_{0,6}Fe_{0,4}Al	121
18.1.	Präparative Einzelheiten	121
18.2.	Ergebnisse.....	122
18.3.	Diskussion.....	147
19.	Co₂Cr_{0,6}Fe_{0,4}Ga	152
19.1.	Präparative Einzelheiten	152
19.2.	Ergebnisse.....	152
19.3.	Diskussion.....	155
20.	Komposit-Material.....	157
20.1.	Co ₂ Cr _{0,6} Fe _{0,4} Al + Cr ₂ O ₃	157
20.1.1.	<i>Präparative Einzelheiten.....</i>	<i>157</i>
20.1.2.	<i>Ergebnisse.....</i>	<i>158</i>
20.2.	Co ₂ Cr _{0,6} Fe _{0,4} Al + Al ₂ O ₃	160
20.2.1.	<i>Präparative Einzelheiten.....</i>	<i>160</i>
20.2.2.	<i>Ergebnisse.....</i>	<i>160</i>
20.3.	Diskussion.....	170
21.	Selbstorganisierte Lösungen mit Co₂Cr_{0,6}Fe_{0,4}Al + Octadecyltrichlorsilan....	172
21.1.	Präparative Einzelheiten	172

21.2.	Ergebnisse.....	172
21.3.	Diskussion.....	174
22.	Zusammenfassung	175
23.	Ausblick.....	177
24.	Anhang	179
	Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der Neutronenbeugungen	179
	Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der Röntgenbeugungen.....	180
	Eingesetzte elektronische Hilfsmittel und Chemikalien.....	183
25.	Abbildungsverzeichnis.....	182
26.	Tabellenverzeichnis.....	188
27.	Literaturverzeichnis	189
28.	Lebenslauf	199

1. Einleitung

Wenn nach neuen Materialien für die Magnetoelektronik gesucht wird, so stehen Verbindungen mit hoher Spinpolarisation und solche mit hohem Magnetowiderstand im Blickpunkt des Interesses. Verbindungen mit hoher Spinpolarisation eröffnen den Weg für eine ganz neue Elektronik, der Spintronik. Dabei dienen spinpolarisierte Elektronen an Stelle der Ladung als neuer Informationsträger bei den Spintransistoren. Indirekt eignen sich Materialien mit einer hohen Spinpolarisation nach dem Modell von Jullière als Magnetsensoren für den breiten Einsatz in der Informationstechnologie. Das Jullière-Modell [1] quantifiziert dabei den Zusammenhang zwischen Magnetowiderstand (**M**agneto**R**esistance = MR) und Spinpolarisation (P_1 = Minoritätsladungsträger; P_2 = Majoritätsladungsträger):

$$MR = \frac{P_1 + P_2}{1 - P^2} \quad (1.1.)$$

Als geeignete Materialien für die Magnetoelektronik haben sich Oxide (zum Beispiel CrO_2), Sulfide und intermetallische Verbindungen erwiesen. Die intermetallischen Verbindungen, die sich für die Magnetoelektronik eignen, weisen stark kovalente Bindungsanteile mit Bandlücken in der elektronischen Struktur auf.

Eine intermetallische Verbindungsklasse, die sich dabei als Kandidat eignet, ist die Gruppe der Heusler-Phasen. 1903 entdeckte Heusler, daß sich die Legierung Mn-Cu mit verschiedenen Hauptgruppenmetallen zu ferromagnetischen Verbindungen legieren ließ. Dies war ein überraschendes Ergebnis, da die einzelnen Komponenten an sich nicht ferromagnetisch waren [2]. Später haben Heusler-Phasen wegen ihres magnetischen Verhaltens (hohe Curietemperaturen und hohe magnetische Momente), des magnetooptischen Kerr-Effekts [3] und als Formgedächtnislegierungen [4] technologische Bedeutung erlangt. 1983 stellten de Groot et al. [5] fest, daß die Halb-Heusler-Phase NiMnSb nur Elektronen einer Spinrichtung an der Fermi-Energie (E_F) aufweist. Materialien mit einer Bandlücke in einer Spinrichtung und metallischem Verhalten in der anderen wurden fortan als halbmetallische Ferromagneten bezeichnet. Allerdings bleibt die experimentelle Verifikation des halbmetallischen ferromagnetischen Verhaltens von NiMnSb bis heute umstritten [6].

Im allgemeinen ist es die Aufgabe eines Festkörperchemikers, neue Materialien zu synthetisieren und zum Verständnis der Eigenschaften dieser Materialien beizutragen. Die Suche nach geeigneten Materialien für die Magnetoelektronik ist schwierig, wenn keine materialabhängigen Theorien oder Modelle existieren. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, gezielt mittels der berechneten elektronischen Struktur nach neuen Materialien zu suchen, die hohe Magnetowiderstandseffekte aufweisen könnten.

Schon in den letzten Jahrzehnten haben Bandstrukturberechnungen zum Verständnis in Chemie und Physik beigetragen [7]. Wegen der Komplexität der Festkörpereigenschaften sowie der Elektronenkorrelation und wegen fehlender materialorientierter Modelle hatte ein „modelling“ in der Festkörperchemie noch keine Bedeutung. Eine Ablösung des trial- und error-Prinzips wenigstens für einige Eigenschaften wäre ressourcenschonend und effektiv. Weiterhin ist bekannt, daß zahlreiche Halb-Heusler und Heusler-Phasen theoretisch halbmetallische Ferromagneten sind. In dieser Arbeit wird gezeigt, daß Valenzelektronenzahl und Sättigungsmagnetisierung helfen, theoretisch halbmetallische Ferromagneten zu identifizieren. Diese so wichtige Eigenschaft für die Magnetoelektronik konnte aber bisher experimentell nicht bestätigt werden. Im Rahmen dieser Arbeit soll auch nach Gründen gesucht werden, warum diese experimentelle Verifikation bis heute aussteht. Außerdem wird versucht, ausgehend von der elektronischen Struktur, mit einem phänomenologischen Modell den Zusammenhang zwischen der Valenzelektronenkonzentration (VEK) und den Eigenschaften einer Verbindung zu verstehen. Neue Einblicke in die magnetoelektronischen Eigenschaften von Heusler-Phasen wären dabei wünschenswert. Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Suche und die Synthese von Verbindungen, welche hohe Magnetwiderstände und damit einen indirekten Hinweis auf eine hohe Spinpolarisation bei Raumtemperatur aufweisen. Da auch Verbindungen für die technische Anwendung gesucht werden, sind weitere speziellere chemische, elektronische und magnetische Anforderungen an die potentiellen Verbindungen zu stellen. Die Effekte sollen bei Temperaturen höher als Raumtemperatur, bei kleinen Magnetfeldern und über einen weiten Temperaturbereich auftreten.

2. Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (Röntgenkristallstrukturanalyse) wird zur Strukturaufklärung unbekannter Verbindungen sowie die Identifizierung bekannter Verbindungen herangezogen. Die Bestimmung einer Kristallstruktur ist Voraussetzung, die exakte dreidimensionale Anordnung der Atome in einem kristallinen Festkörper aufzuklären. Das ist wichtig, um die Konstitution, die Konfiguration und die Konformation einer Verbindung genau zu beschreiben. Daraus ergibt sich die genaue Stöchiometrie einer Verbindung, wobei die Symmetrieelemente des Festkörpers und deren Baugruppen bestimmbar werden.

Die Kristallstrukturanalyse beruht auf dem Prinzip der Beugung (Diffraction) und Streuung (Interferenz) der Röntgenstrahlen an den Elektronen der Gitteratome. Das ist möglich, weil die interatomaren Abstände eines Festkörpers im Bereich der Wellenlänge der Röntgenstrahlung liegen. M. von Laue, W. Friedrich und P. Knipping haben 1912 gleichzeitig die Wellennatur der Röntgenstrahlung bewiesen [8].

Grundsätzlich werden zwei Aufnahmemethoden unterschieden, die Pulver- und Einkristallverfahren. Bei den Pulveraufnahmeverfahren werden feine Pulverproben mit Hilfe von monochromatischer Röntgenstrahlung untersucht. Ferner können die Gitterparameter und das Kristallsystem bestimmt werden. Darüber hinaus können Substanzen und Substanzgemische charakterisiert werden und Informationen über Kristallinität, bevorzugte Orientierung der Kristallite im Raum und Teilchengrößen gewonnen werden. Die vollständige Kristallstrukturanalyse von unbekanntem Substanzen ist aber nur für einfache Verbindungen möglich, da in einer Pulveraufnahme die räumliche Information bei der Entstehung der Reflexe verloren geht. Die Reflexe werden nur eindimensional gegen den Beugungswinkel aufgetragen, weshalb häufig Überlagerungen von Reflexen auftreten. Daher ist die Zuordnung der Reflexe zu bestimmten Netzebenen hkl (Indizierung) wichtig.

Durch die Messung an Einkristallen lassen sich Lageparameter von Atomen in der Elementarzelle und somit Kristall- und Molekülstrukturen aufklären.

Bei Pulverdiffraktogrammen wird zur Registrierung des gesamten Beugungsbildes der Bragg'sche Winkel variiert. Eine Pulverprobe besteht aus einzelnen Kristalliten, die beliebig (statistisch) orientiert sein sollen. Es wird monochromatische Röntgenstrahlung benutzt (zum

Beispiel CuK α -Strahlung) Die Beziehung zwischen dem Beugungswinkel θ , der Wellenlänge λ des Röntgenstrahls und dem Netzebenenabstand d wird durch die Braggsche Gleichung beschrieben:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (2.2.)$$

Die Streuung der Röntgenstrahlung erfolgt an der Elektronenhülle. Das Streuvermögen der stationären Atome oder Ionen wird durch den Atomformfaktor f beschrieben. Die Amplitude der gestreuten Welle (Streuvermögen) nimmt linear mit der Anzahl der im Atom vorhandenen Elektronen zu, ist also proportional zur Ordnungszahl. Diese atomaren Streuamplituden nehmen mit dem Beugungswinkel θ aufgrund von Phasenverschiebungen ab. Bei $\theta = 0$ hat f den Wert der Ordnungszahl. Die thermisch bedingten Bewegungen der Atome werden mit dem Debye-Waller-Faktor (Temperaturfaktor) berücksichtigt. Für einen Reflex in der Netzebene hkl des reziproken Gitters überlagern sich die Streuwellen aller i Atome in der Elementarzelle. Dabei müssen die jeweiligen Phasenverschiebungen berücksichtigt werden. Der Strukturfaktor F_{hkl} beschreibt nun die resultierende Streuwelle. Er kann für jeden Reflex bestimmt werden. Der Betrag des Strukturfaktors ist die Amplitude der Streuwelle. Experimentell entspricht deren Quadrat der Intensität der Röntgenbeugung. Der Strukturfaktor ist aber praktisch nicht zugänglich, weil durch das Phasenproblem nur der Betrag zu bestimmen ist. Weitergehende Informationen dazu finden sich in einschlägiger Literatur [9].

Die drei am häufigsten verwandten Pulvermethoden sind das Pulverdiffraktometer, Debye-Scherrer-Verfahren und Guinier-Verfahren. Beim Pulverdiffraktometer gibt es den Transmissions- und den Reflektionsmeßmodus. Dabei werden die Intensitäten von Röntgenreflexen in Abhängigkeit vom Winkel mit hoher Präzision aufgezeichnet. Bei der häufig vorkommenden Bragg-Brentano-Fokussierung wird kohärente Röntgenstrahlung benutzt. Die Röntgenstrahlung wird durch einen Kristallmonochromator geleitet und trifft in der Mitte des Meßkreises auf die pulverförmige Probe. Der Brennpunkt des Primärmonochromators M, das Präparat P, sowie die Eintrittsblende des Detektors D befinden sich immer auf einem gedachten Kreis, dem sogenannten Fokussierungskreis. Dadurch wird eine scharfe Fokussierung der Röntgeninterferenzen auf der Eintrittsblende des Detektors immer garantiert. Der Radius des Fokussierungskreises ändert sich deshalb laufend. Zur Vermessung von Intensitäten können fotografische Filme, Zählrohre und Szintillationszähler

benutzt werden. Bis in die 70iger Jahre wurden ausschließlich Röntgenfilme eingesetzt. Das kann auch heute noch sinnvoll sein, da auch sehr schwache Strahlung durch lange Belichtungszeiten nachgewiesen werden kann. Die bekanntesten Filmmethoden sind das Debye-Scherrer –und das Guinierverfahren. Ein Zählrohr ist ein Metallrohr, dessen Wand gegenüber einem Hochohmwiderstand oder einer Elektronenröhre geerdeten dünnen axial verlegten Draht auf eine negative Spannung von 1-2 kV geladen ist. Die Funktionsweise eines Zählrohres beruht auf der Messung der Photonen (Röntgenstrahlung). Die Photonen treten durch ein Eintrittsfenster, das aus einer Kunststoffschicht mit niedrigem Absorptionsvermögen besteht. Im Innern des Zählrohres treffen die Photonen mit ausreichender Energie auf Argonatome im Unterdruck, bei denen Photoelektronen freigesetzt werden. Es entwickelt sich eine Kettenreaktion von weiteren Ionisationen, eine Elektronenkaskade. Die freigesetzten Elektronen sind dabei der einfallenden Röntgenstrahlung proportional. Flächenzähler, die viele Impulse in kurzer Zeit detektieren können (**P**osition **S**ensitive **D**etectors = PSD) sind eine Kombination von zahlreichen Zählrohren. Diese ortsempfindlichen Detektoren sind in neuerer Zeit auf dem Vormarsch. Szintillationszähler sind Festkörperdetektoren. Es handelt sich dabei um Substanzen, die bei der Bestrahlung mit Röntgenlicht fluoreszieren. Dies sind zum Beispiel kleine Einkristalle aus mit Thallium aktiviertes NaI. Ein Teil der Röntgenstrahlung wird in Fluoreszenzlicht umgewandelt. Die resultierenden Photonen prallen auf eine Photokathode, die aus einer Alkalimetall-Legierung besteht. Dabei werden Photoelektronen erzeugt, die mit Hilfe von Sekundärelektronenvervielfachern um mehrere Größenordnungen verstärkt werden.

2.1. Rietveld-Verfahren

Wenn keine geeigneten Einkristalle für eine Strukturbestimmung vorhanden sind, kann mit einer guten Röntgenpulveraufnahme eine Struktur auch aus Pulverdaten gelöst werden. Ein gutes Strukturmodell wird dabei für die untersuchte Verbindung benötigt. Während die Verfeinerung von Kristallstrukturen aus Röntgenpulverdaten in der Keramik-, Katalysator-, Arzneimittel-, Polymer- und Pigmentforschung eine Standardmethode darstellt, ist die ab-initio-Strukturlösung noch nicht sehr verbreitet. Maximal 100 neue Kristallstrukturen werden pro Jahr publiziert [10]. Die Strukturverfeinerung nach dem von Rietveld [11,12] entwickelten Verfahren wird abweichend zur Einkristallmethode gelöst. Bei der Aufteilung

der Intensitäten werden für das Startmodell jedem Reflex keine individuellen Strukturformfaktoren F_C berechnet. Die zusammenfallenden Reflexbeiträge werden vielmehr punktweise in kleinen Beugungswinkelschritten gemeinsam gemittelt [13]. Die Reflexe beinhalten eine dreidimensionale Information. Da eine eindimensionale Auftragung gewählt werden muß, gehen Informationen verloren. So kann dann die Indizierung Probleme bereiten oder sogar scheitern. Ohne zusätzliche Informationen über die Zusammensetzung der Probe, Strukturelemente etc. sind daher Strukturlösungen mittels Rietveldverfahren nicht möglich.

3. Neutronenbeugung

Im Gegensatz zu den Röntgendiffraktionsmethoden ist der Streufaktor bei der Neutronenbeugung nicht proportional zur Ordnungszahl der zu vermessenden Elemente. Die Röntgenstrahlung wird an den Elektronen gestreut. Deshalb steigt die Streuintensität mit der Protonenzahl an und sinkt mit dem Streuwinkel stark ab. Die Neutronenbeugung ist die Streuung am Kern. Deshalb ist die Abhängigkeit von $\sin \nu/\lambda$ nicht mehr vorhanden. Der Strukturfaktor für die Neutronen- und Röntgenbeugung hat formal das gleiche Aussehen. Das Streuvermögen der Neutronenstrahlung ist auch im allgemeinen vergleichbar mit der Streuung der Röntgenstrahlung an leichten Atomen. Die Atomformfaktoren sind aber durch die Neutronenstreulängen zu ersetzen. So können die Streulängen benachbarter Atome oder von Isotopen sehr unterschiedlich sein. Das hat den Vorteil, dass Elemente die nebeneinander im Periodensystem stehen, bei Strukturlösungen unterschieden werden können. Die Heusler-Phasen in dieser Arbeit bestehen aus Elementen mit ähnlichen Ordnungszahlen. Deshalb war die Neutronenbeugung eine unverzichtbare Methode zur Strukturaufklärung. Zur Messungen werden deutlich größere Kristalle oder eine höhere Pulvermenge gebraucht. Die Neutronen haben einen Eigendrehimpuls und somit ein eigenes magnetisches Moment. Deshalb kann zur Aufklärung der magnetischen Struktur von Verbindungen die Neutronenbeugung herangezogen werden. Es findet eine Wechselwirkung der magnetischen Momente von Neutronen und Atomen statt (Dipol-Dipol-Wechselwirkung). In paramagnetischen Verbindungen erhöht diese Streuung den Untergrund. In ferro- oder antiferromagnetischen Verbindungen lässt sich die Ausrichtung der magnetischen Momente bestimmen. Ein weiterer Vorteil ist die Unterscheidung bei inelastischer Streuung zwischen einer statischen und dynamischen Fehlordnung.

4. Bandstrukturberechnungen

Die elektronische Struktur eines Festkörpers lässt sich durch die Bandstruktur beschreiben und kann heute mit ausreichender Genauigkeit, besonders für Metalle, berechnet werden. Die Bandstruktur ist das Festkörperanalogon der Energieniveaus von Molekülen. Hieraus gewonnene Erkenntnisse lassen Rückschlüsse auf die elektronischen Eigenschaften zu. Direkt lässt sich die berechnete elektronische Struktur durch spektroskopische Methoden (wie zum Beispiel Photoemission) überprüfen.

Zur Berechnung der Bandstruktur haben sich verschiedene Verfahren etabliert. Methoden wie die APW (augmented plane waves)-Methode und die LMTO (**L**inearized **M**uffin **T**in **O**rbital)-Methode basieren auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT), der lokalen Ladungsdichte-Näherung. Sie beruhen im wesentlichen auf den Arbeiten von Hohenberg, Kohn und Sham [14]. Sie entwickelten eine Theorie, welche die Berechnung der Elektronenstruktur von Clustern, Molekülen, Festkörpern und ihren Oberflächen wesentlich vereinfacht hat. Die DFT nähert ein komplexes Vielteilchenproblem (der Festkörper) durch ein effektives Einteilchenproblem an. Dabei wird die lokale Dichte als konstant angenommen. Diese Näherung ist insbesondere in Systemen mit hochkorrelierten Elektronen problematisch. In dieser Arbeit wurden allerdings nur metallische Systeme betrachtet, hier liefert die DFT gute Ergebnisse. Magnetische Systeme werden im Rahmen der Spindichtefunktionaltheorie beschrieben. Beide Spinrichtungen werden dabei als unabhängig betrachtet. Die Bandstrukturrechnungen dieser Arbeit wurden mit der TB-LMTO-ASA (**T**ight **b**inding **L**inearized **M**uffin **T**in **O**rbital **M**ethod within the **A**tomic **S**phere **A**pproximation)-Methode von der Andersen-Gruppe durchgeführt [15].

5. Magnetismus

Die Beschreibung der fundamentalen Größen des Magnetismus ist in der Literatur nicht einheitlich. Zur Erklärung der Grundbegriffe wird im folgendem das rationalisierte MKSA-System (**M**eter-**K**ilogramm-**S**ekunde-**A**mpère-System) benutzt. In der Literatur wird aber auch das Gaußsche cgs-System (**C**entimeter-**G**ramm-**S**ekunde-System) verwendet. Die wichtigen Unterschiede werden bei den einzelnen Begriffen erläutert.

Für das Verständnis von Magnetismus im isotropen Festkörper sind folgende Vektoren wichtig:

Das magnetische Feld kann durch die magnetische Feldstärke \mathbf{H} im Innern der Probe beschrieben werden.

\mathbf{M} ist die Magnetisierung (magnetisches Moment pro Einheitsvolumen im Kristall)

\mathbf{B} wird die magnetische Induktion (oder Flußdichte) genannt. Die Vektoren haben im Vakuum folgenden Zusammenhang:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \quad (5.3.)$$

μ_0 ist eine skalare Konstante, die Permeabilität des Vakuums $4\pi \cdot 10^{-7} \text{kgms}^{-2}\text{A}^{-2}$. Das cgs-System vereinfacht $\mu_0 = 1$. In Materie liegt eine geänderte Kraftflußdichte vor, so daß die Magnetisierung \mathbf{M} eingeführt wird. Deshalb wird aus 5.3:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{M} \quad (5.4.)$$

In vielen isotropen Substanzen ist die Magnetisierung direkt proportional zur Feldstärke (außer bei sehr hohen Feldern), daraus folgt:

$$\mathbf{M} = \mu_0 \chi \mathbf{H} \quad (5.5.)$$

χ ist eine Konstante, die magnetische Suszeptibilität. \mathbf{M} und $\mu_0 \mathbf{H}$ haben die gleichen Dimensionen. μ_0 ist deshalb dimensionslos. Da \mathbf{M} sich auf das Einheitsvolumen bezieht, ist χ ebenfalls dimensionslos und wird Volumensuszeptibilität genannt. Ist χ positiv, dann ist die Substanz paramagnetisch, bei negativem χ wird von diamagnetischen Substanzen gesprochen. Die Volumensuszeptibilität wird zum besseren Vergleich von Materialien in der Literatur in

cgs-Einheiten beschrieben. Dazu muß mit 4π multipliziert werden. Werden die Gleichungen 5.4 und 5.5 kombiniert und ergibt sich (außer bei sehr hohen Feldstärken)

$$\mathbf{B} = (1+\chi)\mu_0\mathbf{H} = \mu\mathbf{H} \quad (5.6.)$$

$$\mu = \mu_0(1+\chi) \quad (5.7.)$$

μ ist die Permeabilität der Substanz. Die relative Permeabilität lautet:

$$\mathbf{M} = \mu/\mu_0 = 1+\chi \quad (5.8.)$$

So ergibt sich die massenbezogene Suszeptibilität

$$\chi_\rho = \chi/\rho \quad (5.9.)$$

oder die molare Suszeptibilität

$$\chi_{\text{mol}} = \chi m_{\text{mol}}/\rho \quad (5.10.)$$

(m_{mol} ist die Molmasse)

5.1. Diamagnetismus

Diamagnetismus tritt bei jeder Form von Materie (Gase, Flüssigkeiten, Festkörper) auf und ist temperaturunabhängig. Dabei wird die Materie von Stellen hoher zu Stellen niedriger Feldstärke bewegt. Ein diamagnetisches Material wird somit von dem Polschub eines Magneten abgestoßen. Die Ursache für dieses Verhalten ist, daß ein äußeres Magnetfeld in den Molekülorbitalen elektrische Ströme induziert. Die magnetischen Bahnmomente der Valenzelektronen führen dabei eine Larmorpräzession um das äußere Feld aus. Es entsteht dabei ein zusätzliches magnetisches Moment, das dem äußeren Magnetfeld entgegengesetzt ist. Die zugehörigen Kräfte sind aber gering.

In Abbildung 1 wird dies mit Kurve a gezeigt.

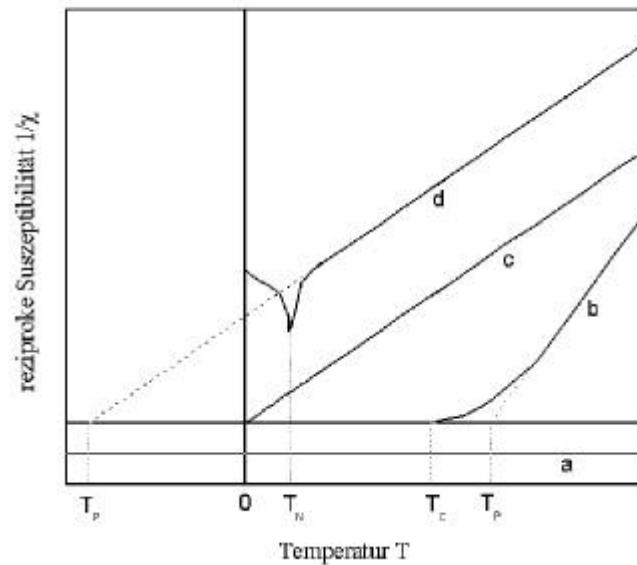


Abbildung 1: Die reziproke Darstellung von χ als Funktion der Temperatur T .

5.2. Paramagnetismus

Sind ungepaarte Elektronen vorhanden, werden die einzelnen magnetischen Momente nicht mehr wechselseitig abgesättigt. Es ergibt sich ein Restmoment. Im Festkörper wirkt ein äußeres Magnetfeld auf die ungerichteten magnetischen Momente derart, daß die Probe magnetisch polarisiert wird. Die Probe wird in das Feld gezogen und die magnetischen Momente der Elektronen werden in Richtung des äußeren Feldes ausgerichtet. Der Paramagnetismus ist stärker als der Diamagnetismus und ebenfalls temperaturabhängig. Bei paramagnetischen Stoffen gilt das Curie-Gesetz:

$$\chi = \frac{\text{const}}{T} \quad (5.11.)$$

Die paramagnetische Suszeptibilität ist umgekehrt proportional zur Temperatur (Kurve c in Abbildung 1). Hier ist nur die Wechselwirkung mit dem angelegten Feld wichtig. Ein Curie-Paramagnet versucht die magnetischen Momente der Atome mit dem magnetischen Feld auszurichten.

Neben dem klassischen Paramagnetismus gibt es den Pauli-Paramagnetismus, der bei Metallen auftritt. Er wird durch die magnetischen Momente der Ladungselektronen verursacht, die mit dem angelegten Feld ausgerichtet sind. Hierbei ist χ temperaturunabhängig und hat einen kleinen Wert.

Der Van Vleck-Paramagnetismus hat ebenfalls kleine Größenordnungen und ist auch unabhängig von der Temperatur. Dabei werden die Energieniveaus der Elektronen beeinflusst. Er ist verbunden mit thermischen Anregungen der tiefliegenden Zustände.

5.3. Spinordnung

Neben den magnetisch isolierten Phänomenen des Dia- und Paramagnetismus, können in Feststoffen Wechselwirkungen zwischen den Spins paramagnetischer Teilchen auftreten.

5.3.1. Ferromagnetismus

Unter Ferromagnetismus wird im allgemeinen ein kollektiver Magnetismus definiert, bei dem sich unterhalb der kritischen Temperatur T_C (Curie-Temperatur) eine spontane Magnetisierung der Spinnomente auf benachbarten Atomen einstellt. Die Elektronenspins sind parallel angeordnet. Dies ist der Bereich des ferromagnetischen Übergangs. Sind lokale magnetische Momente (Verbindungen mit ungepaarten Elektronen) vorhanden, beschreibt das Curie-Weiss-Gesetz die Abhängigkeit der molaren Suszeptibilität χ von der Temperatur T :

$$c_{cw} = \frac{C}{T - \Theta} \quad (5.12.)$$

C ist die Curiesche Konstante und θ die Curie-Weiss-Temperatur. θ ist abhängig von der Stärke der Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten der unterschiedlichen Atome (Austauschwechselwirkung). Es besteht beim Curie-Weiss-Gesetz die Möglichkeit, daß die ausgerichteten benachbarten Momente in die gleiche oder entgegengesetzte Richtung zeigen. Bei $\theta > 0$ ist eine ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten zu beobachten (Kurve b in Abbildung 1).

Ein makroskopisches magnetisches Moment fehlt in unmagnetisierten Proben, da mit den Weisschen Bezirke zahlreiche magnetische Domänen vorhanden sind, innerhalb derer die

Spins parallel ausgerichtet sind, die Magnetisierungsvektoren der einzelnen Domänen sich aber kompensieren. Erst ein äußeres Magnetfeld bewirkt ein paralleles Ausrichten aller Domänen bis die Sättigungsmagnetisierung erreicht ist. Dies ist schematisch in Abbildung 2 als Neukurve von 0 nach A zu sehen. Irreversible Domänenwand-Verschiebungen und anschließende Drehprozesse sorgen bei einer Verkleinerung der Feldstärke für eine höhere Magnetisierung als bei der Neukurve. Bei ausreichend hohem Feld in Gegenrichtung, fällt die Magnetisierung auf null (die Koerzitivfeldstärke oder der Punkt H_C). Die Remanenz ist der Punkt MR und beschreibt den Fall, wenn $H = 0$.

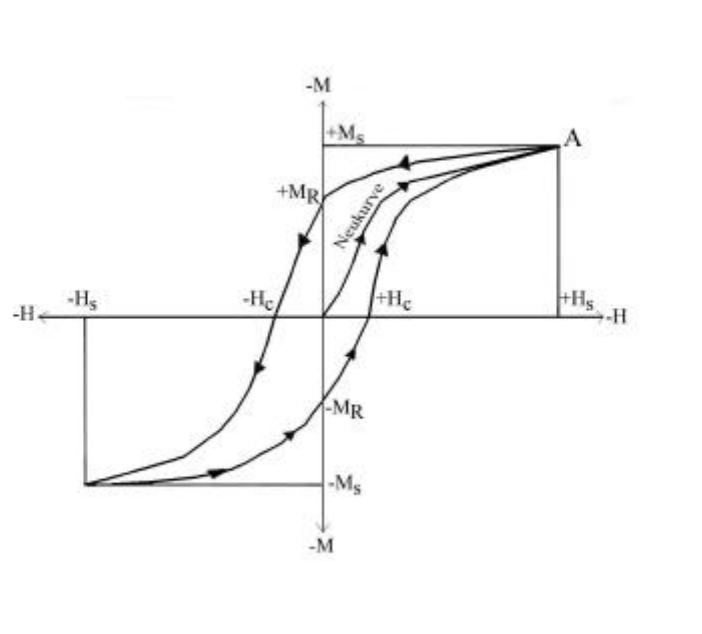


Abbildung 2: Schematischer Verlauf einer Hysteresekurve.

5.3.2. Antiferromagnetismus

Bei $\theta < 0$ ist eine antiferromagnetische Ausrichtung der benachbarten Momente vorhanden (Kurve d in Abbildung 1). Der Antiferromagnetismus ist als kollektiver Magnetismus, bei dem sich die Elektronenspins unterhalb der kritischen Temperatur T_N (Néel-Temperatur) antiparallel ausrichten, definiert. Bei tiefen Temperaturen tritt ein magnetisches Moment von null auf. Mit steigender Temperatur erhöht sich die magnetische Suszeptibilität, da eine antiparallele Ausrichtung aufgrund der thermischen Bewegung erschwert wird. Die Suszeptibilität steigt auf ein Maximum bei T_N . Oberhalb der Néel-Temperatur sinkt die Suszeptibilität vergleichbar mit paramagnetischen Substanzen.

5.3.3. Ferrimagnetismus

Das ferrimagnetische Verhalten ist vergleichbar mit dem Antiferromagnetismus. Hier liegt aber eine antiparallele Ausrichtung von Spinmomenten unterschiedlichen Betrages vor. Daraus resultiert ein verbleibendes magnetisches Moment.

Es gibt aber auch Phänomene, die nicht mit einer $M(T)$ -Kurve erklärt werden können. Die schweren Fermionen-Systeme, der gemischtvalenten Systeme, der Spindichtewellen-Systeme und Spinglas-Systeme gehören dazu. Nähere Informationen dazu finden sich in einschlägiger Literatur [16]. Die wichtigsten geordneten Spinstrukturen sind zum Abschluß unten dargestellt:

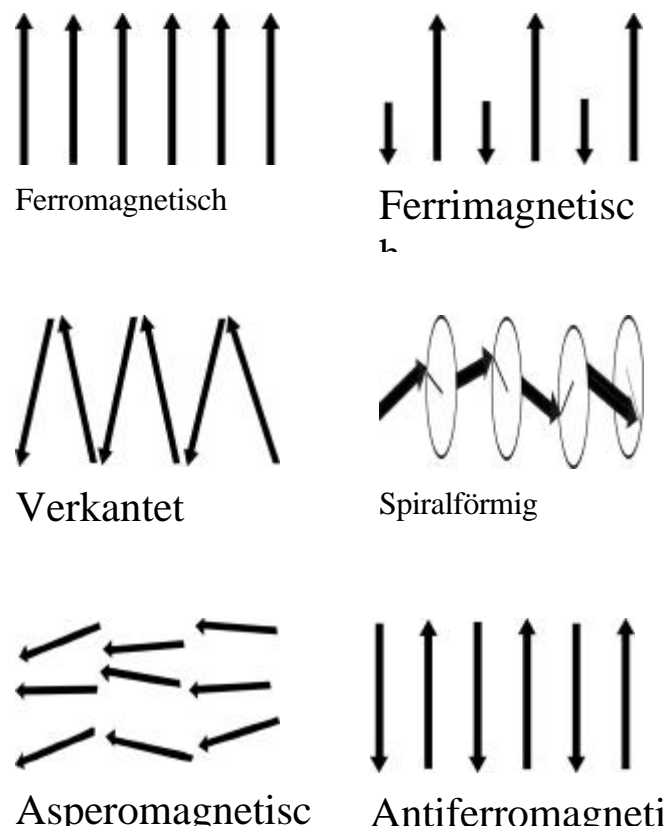


Abbildung 3: Schematische Darstellung der wichtigsten geordneten Spinstrukturen.

5.4. Magnetische Messungen

Es gibt verschiedene Methoden, magnetische Eigenschaften zu messen. Die Magnetwaage ist eine Meßvorrichtung, bei der eine Probe im inhomogenen Magnetfeld einwirkenden Kräften ausgesetzt ist. Die scheinbare Gewichtsänderung der Probe beim Einschalten des gleichstromgespeisten Elektromagneten wird mit der Gouy-Methode detektiert. Schließlich mißt die Faraday-Methode die Auslenkung der an einem Faden pendelnd aufgehängten Probe. Paramagnetische Proben werden in das Feld hineingezogen, diamagnetische vom Feld abgestoßen. Bei temperaturabhängigen Messungen von paramagnetischen Proben können ferro- oder ferrimagnetische Anteile bestimmt werden. Heutzutage werden für magnetische Messungen moderne Methoden wie Vibrations-Magnetometer oder SQUID (Superconducting QUantum Interference)-Magnetometer benutzt.

Ein Vibrationsmagnetometer (**Vibrating-Sample-Magnetometer** = VSM) wie in Abbildung 4 gehört zu den Standardgeräten der magnetischen Charakterisierung von dünnen magnetischen Schichten und Strukturen. Nach einer Kalibrierung ermöglicht es absolute Messungen der Magnetisierung als Funktion des angelegten Magnetfeldes und der Temperatur mit einer Empfindlichkeit von 10^{-8} Am^2 (entspricht 10^{-5} emu bzw. dem magnetischen Moment einer Eisenmonolage der Fläche 25 mm^2)

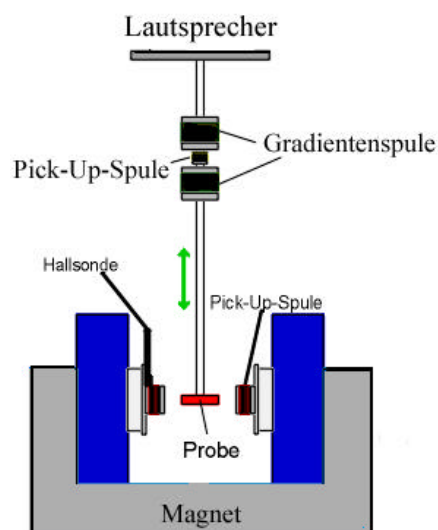


Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines VSM-Magnetometers.

Die magnetisierte Probe schwingt in einem homogenen Magnetfeld mit sinusförmiger Frequenz. Der Antrieb wird durch eine Lautsprechermembran erzeugt. Durch die Bewegung der Probe ändert sich in den Pick-Up-Spulen der magnetische Fluß und es wird eine Wechselspannung induziert, die nach geeigneter Kalibrierung direkt proportional zum magnetischen Moment der Probe ist. Um eine ausreichende Sensitivität zu erreichen, wird die induzierte Wechselspannung mittels Lock-In-Technik detektiert. Die Lock-in Technik ist eine Standardtechnik der Rauschunterdrückung, bei der das aufgenommene Signal mit einer Modulation versehen wird und die eigentliche Signalverarbeitung phasensensitiv, in einem schmalen Frequenzbereich um die Modulationsfrequenz erfolgt [17].

Das SQUID-Meßverfahren ähnelt sehr der Funktionsweise eines Vibrationsmagnetometers. Das SQUID-Magnetometer besteht aus einer Stromschleife, in der sich zwei Josephson-Kontakte, dünne Isolationsschichten, die vom Suprastrom unter gewissen Bedingungen durchtunnelt werden können, befinden. Das SQUID-Magnetometer ist das empfindlichste Meßgerät, um magnetische Felder zu messen.

Abbildung 5: Schematischer Aufbau eines SQUID.

Es mißt jedoch nicht direkt das magnetische Feld der Probe, denn die Probe bewegt sich durch ein System von supraleitenden Detektorspulen, welche mit dem SQUID durch supraleitende Drähte verbunden sind (Abbildung 5). Das erlaubt dem Strom der Detektorspulen, induktiv mit dem SQUID-Sensor zu koppeln. Bei optimaler Konfiguration erzeugt die SQUID-Elektronik eine Ausgangs-Spannung, welche direkt proportional zu dem

Strom ist, der in die SQUID-Eingangsspule fließt. Die Dünnschicht-SQUID-Vorrichtung, welche mindestens 10 cm unterhalb des Magneten in einem supraleitenden Schild sitzt, funktioniert als extrem empfindlicher Strom-Spannungs-Konverter. Die Probe wandert durch die Spulen und das magnetische Moment der Probe induziert damit einen elektrischen Strom in den Detektorspulen. Weil die Detektorspulen, die verbundenen Drähte und die SQUID-Input-Spule eine geschlossene supraleitende Schleife bilden, erzeugt jede Änderung des magnetischen Flusses in der Detektorspule eine Änderung im permanenten Strom des Detektorkreises, die proportional zur Änderung im magnetischen Fluss ist. Messungen der Spannungsänderung durch den SQUID-Detektor gewährleisten eine sehr genaue Bestimmung der magnetischen Momente der Proben. Das System wird mit einer Substanz bekannter Masse und bekannter magnetischer Suszeptibilität kalibriert.

6. Theorie des Magnetowiderstandes

Grundlegende Forschungsarbeiten in den Naturwissenschaften brauchen in der Regel 12-18 Jahre, bis sich ein konkurrenzfähiges Produkt herausbildet. Es gibt aber auch Ausnahmen. Manchmal können sich Entdeckungen schnell zu einem wirtschaftlich bedeutenden Industriezweig entwickeln.

So war zum Beispiel die Entdeckung des Transistors 1947 in den Bell Laboratorien durch John Bardeen, Walter Brattain und William Shockley eine Revolution und die Neuerfindung der Elektronik. Die Halbleiterindustrie und deren erste Anwendungen waren geboren.

In den 60iger Jahren des letzten Jahrhunderts bestimmten Ferritkerne die Speichertechnologie. Eine Revolution für die Speichermedien war die Entdeckung von großen Magnetowiderstandsänderungen an Schichtensystemen. Der Magnetowiderstand (englisch: **MagnetoResistance** = MR) ist die Änderung des elektrischen Widerstands eines Leiters durch ein magnetisches Feld. Der Magnetowiderstand ist als Reduzierung des elektrischen Widerstandes bei externem Magnetfeld, relativ zum Widerstand ohne Magnetfeld, definiert. Im allgemeinen werden zwei verschiedene Definitionen für den prozentualen Magnetowiderstand verwendet. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Definition des prozentualen Magnetowiderstandes MR_0 ergibt sich aus der Differenz des Widerstandes mit Feld und des Widerstandes ohne Feld, dividiert durch den Widerstand ohne Feld. Der maximale Wert beträgt 100 %.

$$MR_0 = \frac{R_H - R_{0T}}{R_{0T}} \cdot 100 \quad (6.13.)$$

Eine alternative Definition [18] wird im Falle des sogenannten GMR (**Giant MagnetoResistance**)-Effekts verwendet. In diesem Fall ergibt sich der prozentuale Magnetowiderstand MR_P aus der Differenz des Widerstandes mit Feld und des Widerstandes im gesättigten Feld dividiert durch den Widerstand im gesättigten Feld. Der maximale Wert kann beliebig groß werden.

$$MR_P = \frac{R_{(\uparrow\downarrow)} - R_{(\uparrow\uparrow)}}{R_{(\uparrow\uparrow)}} \cdot 100 \quad (6.14.)$$

Es gibt eine Reihe von unterschiedlichen Systemen, die einen Magnetowiderstand zeigen und auf verschiedenen Mechanismen beruhen.

6.1. GMR

Den GMR-Effekt haben 1986 P. Grünberg (Forschungszentrum Jülich) und A. Fert (Universität Paris) zeitgleich als ein ungewöhnliches magnetoelektronisches Verhalten an Fe/Cr/Fe-Schichten beobachtet [19]. Immer wenn die beiden Eisenschichten über die antiferromagnetische Chromschicht ferromagnetisch koppeln, ist der Widerstand klein, da die Elektronen ohne Veränderung des Spins in die zweite Eisenschicht übergehen können. Im Falle einer antiferromagnetischen Kopplung zwischen den Spins der beiden Eisenschichten ist der Widerstand dagegen groß. Der Widerstand eines Schichtsystems mit antiparalleler Kopplung zwischen den Eisenschichten lässt sich durch ein von außen angelegtes Magnetfeld signifikant reduzieren. Das äußere Magnetfeld erzwingt eine ferromagnetische Ausrichtung der Spins der beiden Eisenschichten in Richtung des Feldes. Die Schichtsysteme führten zu den ersten industriellen Produkten in der Magnetoelektronik. Der GMR-Effekt wird in Magnetsensoren mit hoher Empfindlichkeit eingesetzt [20]. Dieses besondere Beispiel für die schnelle Umsetzung einer Entdeckung der Grundlagenforschung zu einer technischen Anwendungsrealisierung führte schon 1994 zum ersten kommerziellen Produkt (Magnetischer Feldsensor) [21]. Der Durchbruch war dann im November 1997 erreicht als die IBM Corporation Leseköpfe für magnetische Speicherfestplatten auf den Markt brachte. Die Bedeutung der GMR-Materialien für magnetische Sensoren und die magnetische Datenspeicherung ist in den letzten Jahren immens gewachsen und die Eroberung weiterer Märkte durch die Magnetoelektronik wird erwartet. Der Markt für diese Produkte liegt ungefähr bei 1 Milliarde \$ pro Jahr. Moderne Festplatten erreichen mit dieser Technologie heute eine Speicherdichte von 45 Gigabits pro inch², dies entspricht einer lateralen Strukturbreite des Lese-Elementes von etwa 350 nm. Die zur Zeit eingesetzten Schichtsysteme erreichen relative Widerstandsänderungen von etwa 14 %. Geeignete Materialien für Produkte mit GMR-Effekt beinhalten nahezu ausschließlich Materialien mit 3-d-Metallen (d.h. Metalle mit teilweise gefüllten 3d-Orbitalen), da diese Metalle die gewünschten magnetischen Eigenschaften zeigen und mit der Prozesstechnik in der Siliziumtechnologie weitgehend kompatibel sind. Ihre prinzipiellen Kennwerte, wie zum

Beispiel die Größe des magnetoresistiven Effektes, maximale Einsatztemperatur (Betriebstemperatur der Magnetsensoren), Feldempfindlichkeit usw. sind in den letzten Jahren verbessert worden, ohne daß für alle Einsatzgebiete eine optimale Lösung gefunden wurde. Eine allgemein gültige theoretische Beschreibung des GMR-Effektes existiert nicht. Als Ursache haben sich Bandstruktureffekte (intrinsisch = Effekt innerhalb eines Systems) und spinabhängige Streuung (extrinsisch) bestätigt. Zur Deutung des Phänomens hat P. Grünberg die Wechselwirkung von Elektronen zwischen zwei parallel magnetisierten Schichten untersucht und dafür den Begriff Zwischenschichtaustauschkopplung eingeführt. Das Material der Zwischenschicht ist dabei von großer Bedeutung. Es kann diamagnetisch, paramagnetisch oder ferromagnetisch sein. In diesem Fall ist keine magnetische Ordnung vorhanden und die Austauschkopplung ist indirekt und ergibt sich durch die Wechselwirkung der Metallelektronen (Abbildung 6a). Beim GMR-Effekt ist die Zwischenschicht ein antiferromagnetisches Material.

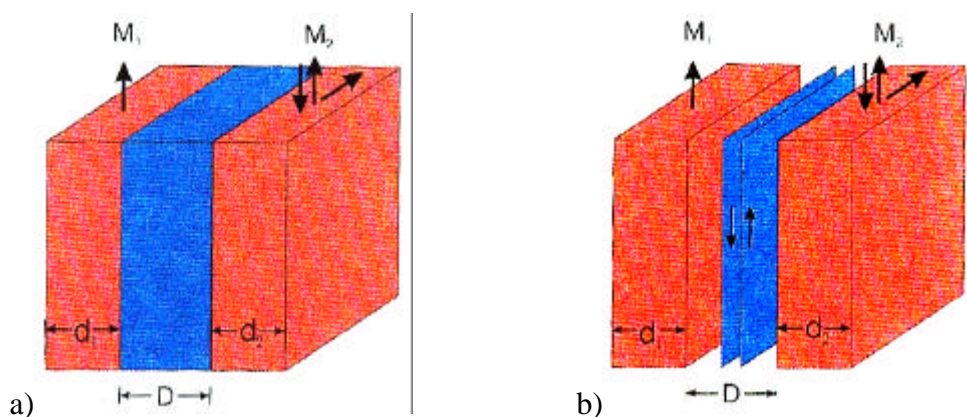


Abbildung 6: Möglichkeiten der Zwischenschichtkopplung in Abhängigkeit vom Magnetismus der Zwischenschicht [22].

In Abbildung 6b ist eine antiferromagnetische Ordnung in der Zwischenschicht angedeutet, welche durch interatomare antiferromagnetische Austauschkopplung verursacht wird. Dies sorgt dafür, daß es auch jenseits der Grenzfläche eine Austauschwechselwirkung gibt. Damit wird die Zwischenschichtkopplung durch die herkömmliche direkte magnetische Austauschwechselwirkung verursacht.

Selbst wenn die Zwischenschicht metallisch ist, kann durch die Metallelektronen noch eine indirekte Wechselwirkung beobachtet werden.

Der intrinsische Effekt (mehrphasiges System) im System Fe/Cr/Fe läßt sich aus der elektronischen Struktur des Chroms, der Spindichtewelle und dem Magnetismus des Eisens erklären [23]. Chrom ist ein Antiferromagnet mit einer zum Kristallgitter nahezu kommensurablen Spindichtewelle. Unter einer Spindichtewelle wird eine wellenartige Oszillation der Vektoren der lokalen Elektronenspins auf den Atompositionen verstanden. Ist eine Spindichtewelle kommensurabel mit dem Kristallgitter, so ergibt sich eine magnetische Überstruktur, im einfachsten Fall eine antiferromagnetische Ordnung. Die magnetische und die strukturelle Periodizität sind gleich. Dieses oszillatorische Verhalten der Spins, das sich aus der Wellenlänge der Spindichtewelle ergibt, findet sich auch in der Chromzwischenschicht des Mehrschichtsystems. Die Spins der Chromatome an der Grenzfläche zwischen der Chrom- und der Eisenschicht bestimmen durch die magnetische Kopplung, die relative Orientierung der Eisenspins (ferro- oder antiferromagnetisch) in den beiden magnetischen Schichten des Mehrschichtsystems. Über die Chromschichtdicke des Fe/Cr/Fe-Schichtpakets wird gezielt eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den Eisenschichten erreicht. Gesichert gilt, daß durch Bandstruktureffekte in den ferromagnetischen 3-d-Übergangsmetallen Fe, Co und Ni die magnetischen Momente miteinander wechselwirken. Dabei gilt folgende Gleichung:

$$GMR = \frac{N^{\uparrow}(E_F)\langle v_{k_i}^{\uparrow 2} \rangle + N^{\downarrow}(E_F)\langle v_{k_i}^{\downarrow 2} \rangle}{2N^{ap}(E_F)\langle v_{k_i}^{ap,2} \rangle} - 1 \quad (6.15.)$$

Dabei sind $N(E_F)$, $N^-(E_F)$ und $N^{ap}(E_F)$ die Zustandsdichten für die Majoritäts- und Minoritätselektronen, sowie im Zustand antiparalleler Kopplung. $\langle v_{k_i}^{\uparrow 2} \rangle$, $\langle v_{k_i}^{\downarrow 2} \rangle$ und $\langle v_{k_i}^{ap,2} \rangle$ sind die entsprechenden Geschwindigkeitskomponenten, welche über die Fermi-Fläche gemittelt sind.

Der GMR-Effekt hängt von der Zahl der Majoritäts- und Minoritätsladungsträger an der Fermi-Kante und deren mittlerer Geschwindigkeit ab. Bei einer ferromagnetischen Anordnung der Magnetisierung in den Schichten, tragen ausschließlich die schnellen Majoritätselektronen zum Stromfluß bei. Bei der antiferromagnetischen Magnetisierungsanordnung sind die beiden Spinrichtungen entartet. Durch die verminderte mittlere Geschwindigkeit ergibt sich eine verringerte Leitfähigkeit, der Widerstand ist höher.

Der extrinsische GMR über die Kopplung der Elektronen kann auf der Basis der spinabhängigen Lokalisierung der Elektronen in der Zwischenschicht verstanden werden. Die Elektronen können sich leichter durch die Zwischenschicht bewegen, wenn eine parallele Ausrichtung der Magnetisierungen in der Zwischenschicht vorliegt.

In Abbildung 7a ist dieser Zusammenhang illustriert. Elektronen in der Zwischenschicht, die ihre Spins antiparallel zur Magnetisierung haben, werden an den Grenzflächen reflektiert, mit der Folge eines starken Lokalisierungseffekts in der Zwischenschicht.

Den Grund für diesen Lokalisierungseffekt kann anhand der schematischen Bandstrukturen der beteiligten Elemente erklärt werden (Abbildung 7b).

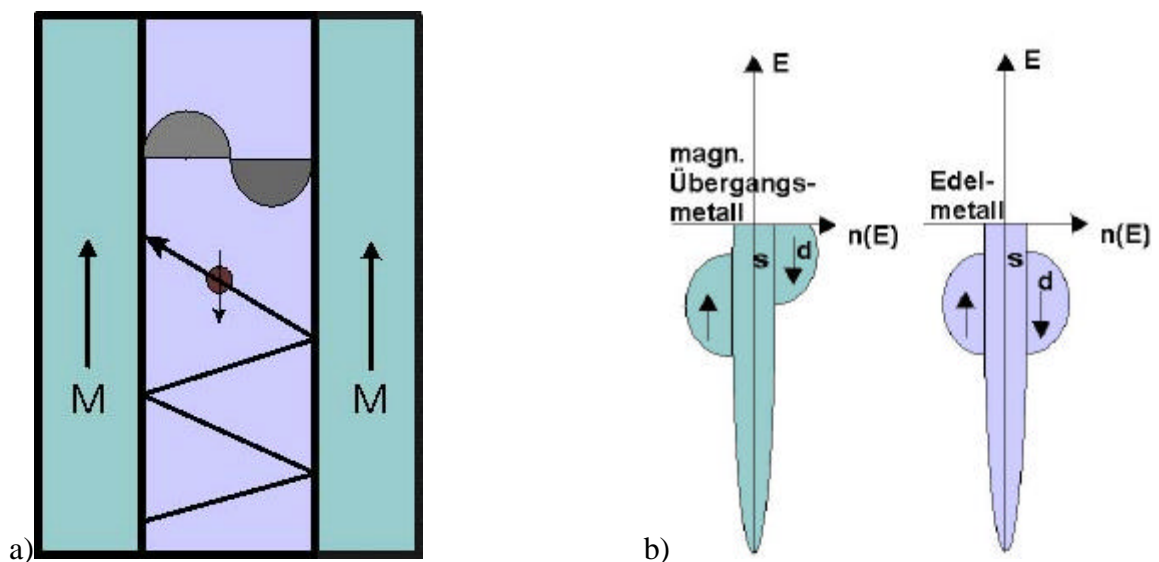


Abbildung 7: Schematische Schichtstruktur (a) und schematische Bandstruktur (b).

In diesem Schichtsystem bestehen die ferromagnetischen Randschichten aus einem 3d-Metall und die nichtmagnetische Schicht ist ein Edelmetall. An der Fermifläche haben die Elektronen s-Zustände in den magnetischen und nichtmagnetischen Zwischenschichten. Dies kann aus dem ähnlichen Verlauf der energieabhängigen elektronischen Zustandsdichte gelesen werden. Die Minoritätselektronen werden nur wenig an den Grenzflächen gestreut, sie durchlaufen das Schichtpaket mit wenig Reflexion. Die Majoritätselektronen haben durch die Energieaufspaltung d-Zustände an der Fermikante des magnetischen Metalls. Dadurch ist die Transmission von s-Elektronen aus der Zwischenschicht reduziert und es ergibt sich eine stärkere Lokalisierung dieser Elektronen in der Zwischenschicht.

Große MR-Effekte werden mit Cu-Co-Multischichtsystemen beobachtet. MR_p -Effekte von mehr als 65% bei 1 mT und Raumtemperatur wurden durch diese Schichtsysteme erreicht [24].

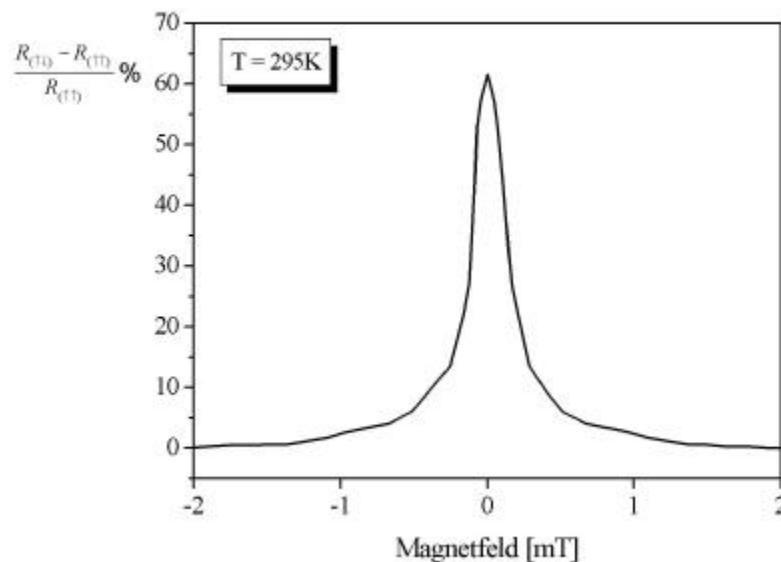


Abbildung 8: Magnetowiderstand eines Vielfachschichtsystems.

Eine überraschende Erkenntnis ist die Tatsache, daß die parallele oder antiparallele Ausrichtung der äußeren magnetischen Schichten von der Schichtdicke der Zwischenschicht abhängt. Also ist ein oszillierendes Verhalten beobachtbar.

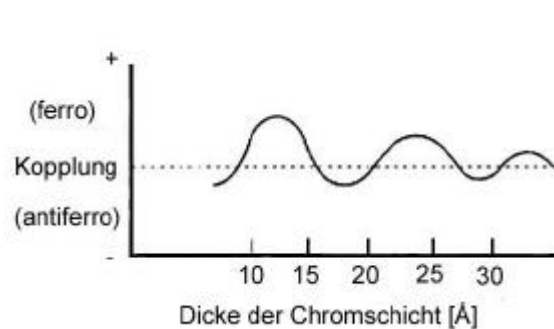


Abbildung 9: Oszillierendes Verhalten der Zwischenschicht in Abhängigkeit ihrer Dicke.

Von den Schichtsystemen ausgehend, ergab sich die Idee, granulare Schichten aus Co-Partikeln in einer Cu-Matrix zu synthetisieren [25]. Der Vorteil des granularen MR ist die einfachere Herstellung bei vergleichbar hohen Effekten.

6.2. TMR

Der TMR (**T**unnel **M**agneto**R**esistance)-Effekt basiert auf einer Anordnung, die mit dem GMR-Effekt vergleichbar ist. Eine nichtleitende Zwischenschicht ist zwischen zwei magnetischen Schichten eingebettet. Ist diese Zwischenschicht dünn genug, dann können Elektronen die Tunnelbarriere überwinden und es kann ein Strom fließen. Auch die Tunnelwahrscheinlichkeit ist spinabhängig, was zu hohen MR-Werten bei paralleler gegen antiparalleler Magnetisierung der Spins in den magnetischen Tunnelkontaktschichten führt. Es werden vergleichbare Werte wie beim CMR-Effekt (s.u.) erreicht. Materialien mit vollständig spinpolarisierten Elektronen müßten die größten Effekte aufweisen.

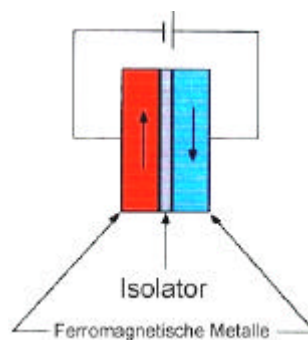


Abbildung 10: Schematische TMR-Anordnung von zwei ferromagnetischen Schichten mit einer isolierenden Zwischenschicht [28].

Durch die Entdeckung des TMR (**T**unnel **M**agneto**R**esistance)-Effekts ergaben sich weitere Möglichkeiten für den Einsatz magnetoelektronischer Phänomene in der Computerindustrie. Genannt sei hier besonders die Anwendung des MR-Effekts in Schichtsystemen mit der Einführung der nichtflüchtigen Datenspeicher (**M**agnetic **R**andom **A**ccess **M**emory = MRAM). Die technische Entwicklung wurde unter anderem von IBM durchgeführt und die ersten Produkte stehen vor der Markteinführung. Der Effekt beruht dabei auf spinpolarisierten Tunneln bei Raumtemperatur. Hierzu werden Tunnelkontakte benutzt. MRAMs verbinden die Vorteile von Halbleiterspeichern (schnelle Zugriffszeiten) und magnetischen Materialien (hohe Speicherdichte). Außerdem ist der Auslesevorgang nicht destruktiv und die Daten sind nicht flüchtig. Sie sind robust, energieautark und strahlungsresistent. MRAMs werden in der Lage sein, auch ohne Strom die Daten zu erhalten. Bis jetzt sind noch immer Datenspeicher auf Basis der DRAMs (**D**ynamic **R**andom **A**ccess **M**emory) in Gebrauch. Der Nachteil ist, daß die Daten verloren gehen, wenn der Strom

ausfällt. Außerdem muß in jetzigen Speichersystemen periodisch 'elektrisch' aufgefrischt werden, um dem Datenverlust vorzubeugen. GMR-Elemente kommen wegen der niedrigen Widerstände der einzelnen Speicherzellen dafür nicht in Betracht. Es besteht aber die Aussicht, daß die zur Zeit vorherrschenden Siliziumhalbleiter in DRAMs von TMR-Techniken abgelöst werden.

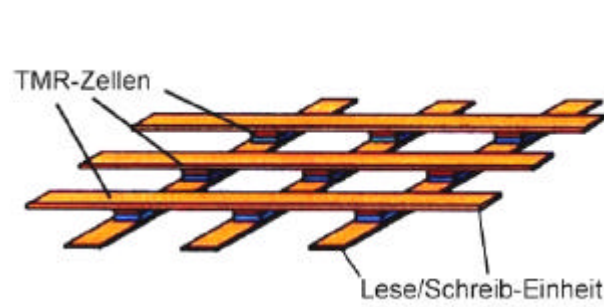


Abbildung 11: Schematische Darstellung eines MRAM.

Abbildung 11 zeigt den schematischen Aufbau eines MRAMs. Es sind die Bit- und Wordleitungen zu sehen, die den Schreib- und Auslesevorgang bestimmen. Die Informationsspeicherung wird gewährleistet, indem durch parallele oder antiparallele Magnetisierung eine nieder- oder hochohmige Einstellung der Speicherzellen erreicht wird. Dies kann durch das oben erwähnte spinabhängige Tunneln erreicht werden.

TMR-Bausteine können nicht nur als Grundbausteine zur Konstruktion von sogenannten MRAM's, sondern auch als Spintransistoren verwendet werden. Es wird in diesem Zusammenhang vom Gebiet der Spintronic gesprochen. Die magnetoelektronischen Effekte machen es prinzipiell möglich, magnetisch schaltbare Spintransistoren für ein neuartiges Design elektronischer Schaltungen herzustellen. Dabei kommen sowohl TMR-Elemente als auch Magnet-Halbleiter-Hybride zum Aufbau einer Transistorschaltung in Frage. Die Bauelemente (Spin FET = **F**ield **E**ffect **T**ransistor) sind einfacher aufgebaut als die üblichen MOSFETs (**M**etal **O**xide **S**emiconductor **F**ield **E**ffect **T**ransistor) und die beiden Zustände (sperrern und durchlassen) sind nicht flüchtig. Eine mehrwertige Logik durch Kombination von magnetischen metallischen Elementen mit Halbleiterelementen kann möglich werden [26]. Sowohl für TMR-Bausteine als auch für die Spintransistoren wäre ein Metall oder Halbmetall mit hoher Spinpolarisation ein großer Vorteil. Der Magnetowiderstand kann nämlich als eine Funktion der Spinpolarisation P gesehen werden.

Den Magnet-Halbleiter-Hybrid-Strukturen liegt die Idee zugrunde, daß man mit magnetischen Schichten für die Spins der Ladungsträger eine Polarisator-Analysator-Anordnung ähnlich wie in der Optik realisieren kann. Je nach relativer Magnetisierungsrichtung der beiden Elektroden würde der Widerstand des Hybrids variieren. Dazu ist erforderlich, daß spinpolarisierte Ströme durch Injektion über die Halbleiterschicht realisiert werden. Außerdem muß die Spinpolarisation des Stroms über eine ausreichend große Distanz bis zum Analysator erhalten bleiben. Letzteres wurde bereits gezeigt, jedoch wurden metallische Materialien mit hoher Spinpolarisation (größer als 60 %) bei Raumtemperatur experimentell noch nicht nachgewiesen.

Experimentell wurde an einkristallinen Filmen aus CrO_2 bei 4 K eine 96%ige Spinpolarisation nachgewiesen [27]. Mit Materialien, die 100% spinpolarisiert sind, könnte die Technik von Computerspeichern revolutioniert werden. Die Elektronik der Zukunft soll von dem Spin als Informationseinheit dominiert sein und die Ladung als Informationsträger ablösen. Da CrO_2 ein ferromagnetisches Oxid und halbmetallisch ist, kann es zusammen mit seinem Schaltverhalten bei kleinen Feldern zu einem Kandidaten für diese neue Technik werden.

Verbindungen mit 100%iger Spinpolarisation sind die halbmetallischen Ferromagnete (zum Beispiel NiMnSb und Fe_3O_4). Diese haben eine Energielücke an der Fermikante E_F in einem der beiden Spinkanäle. Der andere Kanal weist Energiezustände auf, die für den elektrischen Transport verfügbar sind, der elektrische Strom ist voll spinpolarisiert. So tritt halbleitendes oder isolierendes Verhalten im Minoritätsband, sowie metallisches Verhalten im Majoritätsband, auf. Dies steht im Gegensatz zu einem ferromagnetischen Metall, indem beide Spinbänder mit Elektronen besetzt sind. Es ist möglich, folgende Definition für den Grad der Spinpolarisation zu definieren:

$$P_n = \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{N_\uparrow + N_\downarrow} \quad (6.16.)$$

Der Grad der Spinpolarisation P beträgt 1 im Falle idealer halbmetallischer Ferromagneten und 0 für unpolarisierte Verbindungen (paramagnetisch oder diamagnetisch).

Der Schlüssel dazu sind die halbmetallischen Ferromagnete.

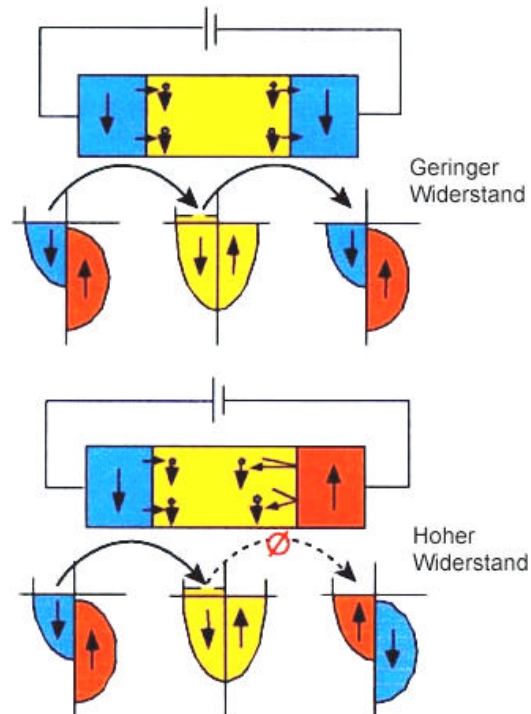


Abbildung 12: Schematische Darstellung von spinpolarisiertem Transport [28].

6.3. AMR

Bei nichtmagnetischen Leitern wie den metallischen Elementen Gold oder Kupfer kann der MR durch die Lorentz-Kraft des magnetischen Feldes auf die sich bewegenden Elektronen erklärt werden. Der dabei auftretende Effekt ist aber sehr klein ($MR = 2-3\%$). Der Erklärungsansatz ergibt sich aus der Anisotropie von Kristallen. Beim Anlegen eines magnetischen Feldes kommt es aufgrund der spontanen Anisotropie des Widerstands im ferromagnetischen Leiter zu einer Widerstandsänderung. Der Sättigungsgrad hängt vom Winkel zwischen dem Feld und der Stromrichtung ab:

Dieser AMR (Anisotroper MagnetoResistance) folgt der progressiven Orientierung der Magnetisierung M und sättigt, wenn M komplett entlang der Feldrichtung ausgerichtet ist.

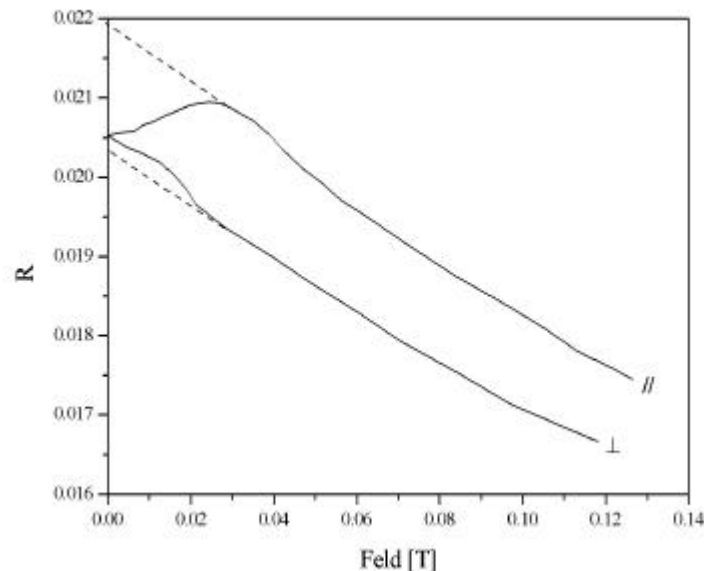


Abbildung 13: Anisotroper Magnetowiderstand in Abhängigkeit zum angelegten Magnetfeld.

Es handelt sich um einen intrinsischen Effekt. Nach der Sättigung variiert der Widerstand nur geringfügig, weil der positive normale MR durch die Lorentz-Kraft (wie in einem beliebigen Leiter) verursacht wird. Der negative MR entsteht durch die Reduzierung des Spin-Unordnung-Widerstands. Der negative MR nimmt an Bedeutung in der Nähe der Curie-Temperatur zu und dominiert den positiven MR (siehe Abbildung 13).

Kommerziell wird der AMR-Effekt für die Produktion von nichtflüchtigen Datenspeichern genutzt. Der Absatzmarkt ist aber heutzutage nur noch klein und auf die Militärtechnik und die Weltraumforschung als Ersatz für EEPROMs (Electrical Erasable Programmable Read Only Memory) beschränkt. Durch die Unempfindlichkeit gegen hochenergetische Strahlung ist der Einsatz trotz eines kleinen Effekts weiterhin von Interesse. Hohe Zugriffszeiten, ein hoher Leistungsverbrauch und hohe Produktionskosten stehen aber einem größeren Marktpotential im Weg.

6.4. CMR

In den 50iger Jahren entdeckten Jonker und van Santen an gemischtvalenten Manganiten einen MR-Effekt [29]. Erst 1993 wurde das ganze technologische Potential erkannt, zumal erst dann die für den enormen Widerstandsabfall notwendigen hohen Magnetfelder zur Verfügung standen. Der sogenannte CMR (Colossal MagnetoResistance)-Effekt in den Manganoxiden sorgte ab diesem Zeitpunkt für weltweit großes Interesse [30], weil die Widerstandsänderung bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes wesentlich größer als in den oben beschriebenen Schichtsystemen ist. Der CMR-Effekt ist außerdem ein intrinsischer Effekt.

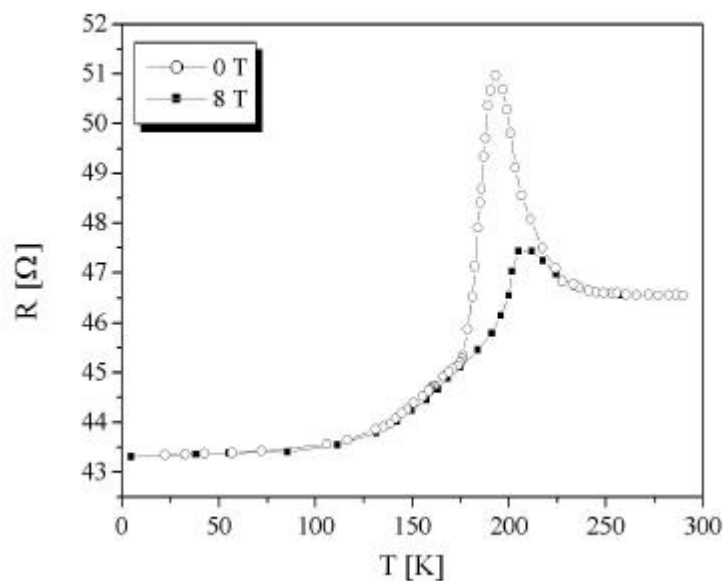


Abbildung 14: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes ohne und mit Feld (8T) einer CMR-Verbindung.

Die extrem große Änderung des Widerstandes beruht auf der Unterdrückung eines Metall-Isolator-Übergangs bei der Curietemperatur T_C . Zur Erklärung des Riesenmagnetowiderstands in den Manganoxiden wird meist der sogenannte Doppelaustausch-Mechanismus (Double Zener Exchange) herangezogen [31]. Oberhalb von T_C sind die Spins ungeordnet und die Verbindungen, die einen CMR-Effekt zeigen, sind Isolatoren (oder Halbleiter), unterhalb von T_C sind diese Verbindungen ferromagnetische Metalle. Bei den Manganiten handelt es sich um gemischtvalente Mangan-Oxide, wie zum Beispiel $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Der negative MR beim

CMR ist durch die Reduktion der Spinunordnung zu erklären. Die Leitfähigkeit wird durch das Springen von e_g -Elektronen zwischen Mn^{3+} - und Mn^{4+} -Plätzen verursacht und dieses Springen tritt nur auf, wenn die magnetischen Momente der zwei Mn-Atome parallel ausgerichtet sind, wie im ferromagnetischen Fall. Während die Temperatur von 0 K bis T_C ansteigt, steigt auch die Spinunordnung und die Ladungsträgerdichte sinkt progressiv. Oberhalb vom T_C mit der Zunahme der Anzahl der thermisch angeregten Ladungsträger sinkt der Widerstand wieder. Abbildung 14 zeigt das dadurch generell ausgeprägte Maximum des Widerstands beim T_C . Bei angelegtem Feld, bei Zunahme des Grades an ferromagnetischer Ordnung, nimmt die Wahrscheinlichkeit des Springens zu und der Widerstand wird erniedrigt. Auch bei dem CMR-Effekt wird über eine technologische Anwendung nachgedacht, jedoch wird der größte Effekt meistens bei Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur (also nicht im Bereich der Betriebstemperatur von Leseköpfen) gefunden. Auch ist die Feldempfindlichkeit immer noch zu gering und ein epitaktisches Aufwachsen auf Silizium-Wafern schwierig. Der beschriebene Erklärungsansatz ist auf die gemischtvalenten Manganoxide beschränkt.

Eine allgemeine Theorie für den CMR-Effekt existiert nicht. Das Zener-Modell erklärt zum Beispiel den großen Magnetowiderstand in vielen Systemen wie zum Beispiel den nach Bandstrukturrechnungen vorhergesagten und entdeckten CMR Effekten in GdI_2 [32], in Fe_2P [33] und $GdAl_2$ [34] nicht. Andere Erklärungsansätze haben bei den magnetischen und elastischen Eigenschaften einen Zusammenhang mit den Transporteigenschaften gefunden. Die Verknüpfungen zwischen der Magnetostriktion und dem CMR-Effekt einiger Maganite können teilweise Erklärungsversuche für MR-Effekte liefern, die nicht mit den klassischen Modellen verstanden werden [35]. Magnetostriktion bezeichnet die Änderung der Dimensionen eines Körpers, wenn er einem Magnetfeld ausgesetzt ist [36].

6.5. PMR

Verbindungen mit hoher Spinpolarisation (zum Beispiel CrO_2) zeigen in polykristallinen Proben oder kompakten gepreßten Pillen einen sogenannten PMR (**P**owder **M**agneto**R**esistance)-Effekt [37]. Ähnliche PMR-Effekte sind auch von Magnetit [38] und ferromagnetischen Manganiten [39] bekannt. Das Maximum des Widerstands tritt beim Koerzitivfeld auf und zeigt ein Hystereseverhalten ähnlich zu der Bulkmagnetisierung (siehe Abbildung 15). Die magnetische Ordnung in den einzelnen Körnern hat beim Koerzitivfeld ein Minimum und die spinabhängige Streuung ist maximal.

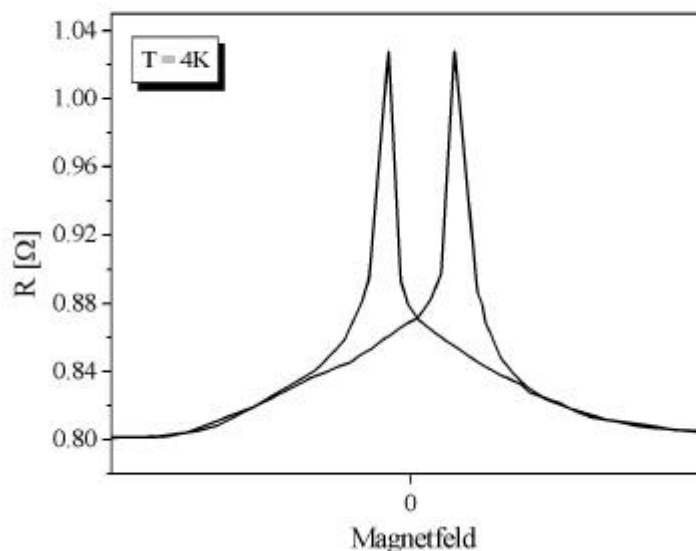


Abbildung 15: PMR-Effekt einer polykristallinen Verbindung.

Eine mögliche Erklärung des Effekts kann unter Annahme von magnetischen Lokalisierungen in kleinen ferromagnetischen Partikeln, die durch eine Tunnelbarriere getrennt sind, gemacht werden. Weit unterhalb der Curie-Temperatur weisen diese Verbindungen eine hohe Polarisierung der Elektronen an der Fermi-Energie auf. Die Tunnelwahrscheinlichkeit ist demnach spinabhängig und der Magnetowiderstand ist bei vollständiger Polarisierung der Spins P aufgrund der Beziehung $MR = \frac{P_1 + P_2}{1 - P^2}$ maximal.

Phänomenologisch können die vollständig spinpolarisierten Elektronen nur teilweise in

Zustände benachbarter Körner mit entgegengesetzt ausgerichteten Elektronen tunneln. Der gemessene Widerstand ist daher groß. Ein äußeres Magnetfeld richtet alle Spins aus und senkt somit den Widerstand ab. Dies führt dazu, daß in Proben, die Korngrenzen aufweisen, ein hoher Magnetowiderstand bei kleinen Feldern auftritt. Preßlinge von CrO_2 zeigen bei 5 K in einer Veröffentlichung von Coey [40] einen MR_0 -Effekt von 29 % in einem Feld von 0.1 Tesla. Der Effekt verschwindet allgemein bei Temperaturen um $T_C/2$, weil für das Phänomen eine hohe Spinpolarisation notwendig ist. Die großen MR-Werte treten deshalb im Gegensatz zum CMR-Effekt nicht in der Nähe der Curietemperatur auf, sondern unterhalb der Temperatur der maximalen Spinpolarisation. Weil eine Spinpolarisation an den Korngrenzen auftritt, kann von einem spinpolarisierten PMR-Effekt gesprochen werden. Alle bisher bekannten Verbindungen weisen jedoch keinen nennenswerten Effekt bei Raumtemperatur auf. Da außerdem alle Verbindungen Oxide sind, ist eine Umsetzung dieser Bausteine zu einem Wafer in der Si-Technologie schwierig.

Der Magnetowiderstand in Pulverpreßlingen von halbmagnetischen ferromagnetischen Oxiden ist fast immer ein isotroper Effekt. Neue Untersuchungen, auch in dieser Arbeit, zeigen, daß auch andere Erklärungsansätze für den PMR-Effekt in Betracht kommen müssen. Das anisotrope Verhalten des Magnetowiderstands in $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3$ [41] läßt dies vermuten. Die Zusammenhänge von Magnetostriktion und MR können in diesem Zusammenhang alternative Erklärungen liefern [42].

7. Messung der Transporteigenschaften

7.1. Elektrische Leitfähigkeitsmessungen

Transporteigenschaften sind keine Gleichgewichtsprozesse, sondern irreversibel. Die Leitfähigkeitsmessungen in dieser Arbeit ergaben sich aus Strom-Spannungs-Messungen. Ein definierter Gleichstrom von 50 μA bis 100 mA wurde durch die zu messende Probe geleitet. Ein Potentiometer mißt den Spannungsabfall, woraus der Widerstand berechnet werden kann. Bei der 2-Punkt-Messmethode (Abbildung 16) vollzieht sich die Spannungsmessung über die gleichen Kontakte, die auch den Strom führen. Dabei ist der ermittelte Widerstand R vom Abstand der Spannungskontakte l_U abhängig. Wenn noch die Dicke d und Breite b der Probe berücksichtigt wird, ergibt sich für den spezifischen Widerstand ρ bei stäbchenförmigen bzw. nadelförmigen Kristallen:

$$\rho = \frac{bd}{l} \cdot \frac{U}{I} \quad (7.17.)$$

Diese Methode kann große Fehler beinhalten, weil die Verbindungen von der Probe zu den Zuleitungen Eigenwiderstände haben. Außerdem wird angenommen, daß die elektrischen Feldlinien in der Probe homogen parallel verlaufen. Dies wird durch die 4-Punkt-Messmethode (eine quasi stromlose Spannungsmessung) umgangen.

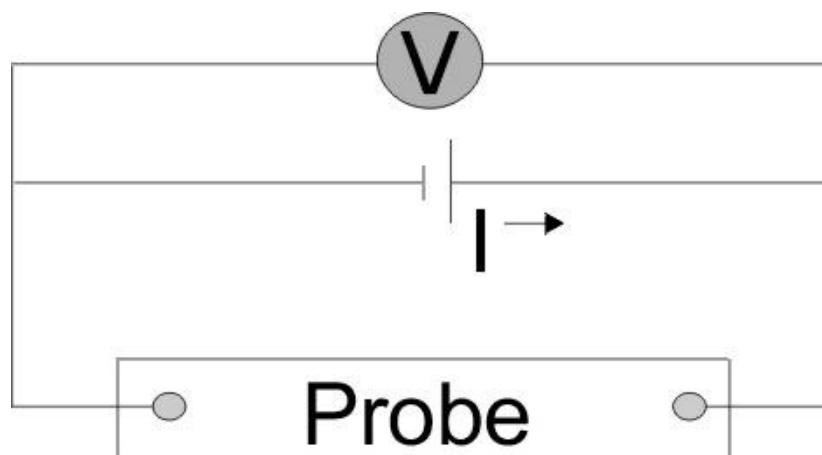


Abbildung 16: Messanordnung für die 2-Punkt-Messung.

Eine typische 4-Punkt-Meßanordnung ist in Abbildung 17 gezeigt. Dabei sind die Kontakte für die Strom- und Spannungsmessung separat.

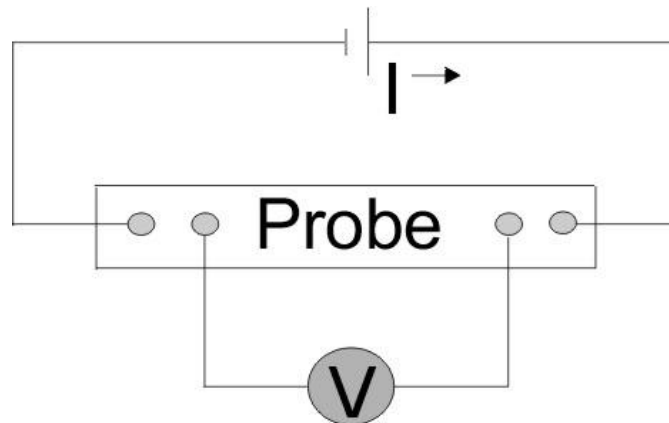


Abbildung 17: Messanordnung für die 4-Punkt-Messung.

Die Meßanordnung für Proben beliebiger Geometrie wird aus Abbildung 18 ersichtlich. Hier ist der Spezialfall der van der Pauw-Kontaktierung gezeigt [43].

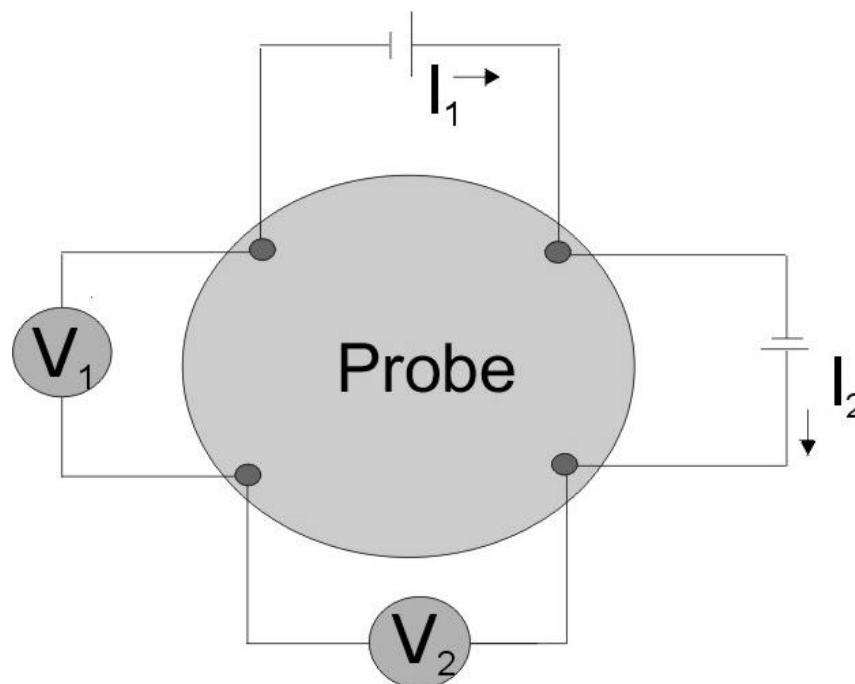


Abbildung 18: Messanordnung nach der van der Pauw-Methode.

Dabei werden vier Kontaktpunkte an den Rändern der Oberfläche einer Probe angebracht. Bei gleichem Abstand der Kontakte zueinander werden über jeweils zwei Kontakte die Ströme I_1 und I_2 geschickt. Der Spannungsabfall wird über U_1 und U_2 gemessen. Liegt eine quadratische Kontaktierung vor, so ergibt sich für den spezifischen Widerstand:

$$\rho_{\text{Quadrat}} = \frac{\mathbf{p} \cdot d}{\ln 2} \frac{U_1 + U_2}{2I} \quad (7.18.)$$

Die zweidimensionale Ausdehnung der Probe ist nicht wichtig, es geht nur die Dicke der Probe in die Gleichung ein. Wenn der Abstand der Spannungskontakte l_U viel größer als d in einer Bulk-Probe ist, ergibt sich bei quadratischer Kontaktierung [44]:

$$\mathbf{r}_{\text{Bulk}} = \frac{2\mathbf{p}}{2 - \sqrt{2}} l \cdot \frac{U}{I} \quad (7.19.)$$

Zum Teil ergeben sich große Unterschiede bei der Berechnung des spezifischen Widerstands, wenn Probenform und Kontaktierung variieren. Da in dieser Arbeit nur die Untersuchung des Widerstandsverlaufs und die Größenordnung der Widerstandsänderung interessierte, wurde die Kontaktierung nach der van der Pauw-Methode durchgeführt. Für die Absolutwerte der gemessenen Widerstände sind Abweichungen um einen Faktor 3 möglich. Damit Fehler bei dieser Meßmethode auszuschließen sind, wurden teilweise auch 2-Punktkontakt-Messungen durchgeführt. Sie ergaben jeweils die identischen relativen Widerstandsänderungen.

Der Widerstand als Funktion der Temperatur zwischen 4 und 300 Kelvin wurde in einem Kryostaten (Oxford Instruments, San Diego) untersucht. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 19 gezeigt.

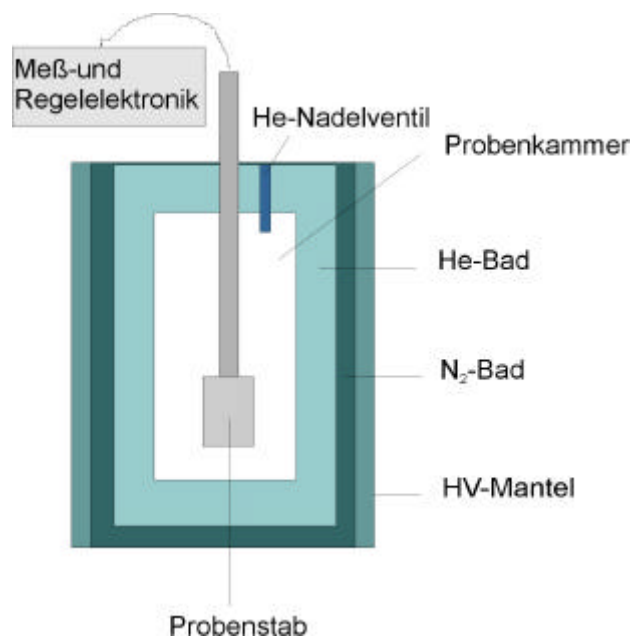


Abbildung 19: Schema eines Badkryostaten.

Die Probe ist am Probenstab befestigt. Die Zuleitungen für die Strom- und Spannungskontakte, die Temperatursensoren und die Heizung sind im Probenstab integriert. Die Isolation des Badkryostaten besteht aus mehreren Schichten. Damit wird der Heliumverbrauch niedrig gehalten. Die äußere Isolationsschicht hat einen Unterdruck von $\approx 10^{-7}$ mbar. Dann folgt eine Isolationsschicht von flüssigem Stickstoff. Ein weiteres Isolationsvakuum liegt in der Mitte des Heliumbads. Die Probenkammer ist in dieses Heliumbad getaucht. Die Temperaturregelung erfolgt über eine Heizung am Probenstab. Eine zusätzliche Heizung steuert über ein Nadelventil das He-Austauschgas.

7.2. Magnetowiderstandsmessungen

Der Magnet liegt innerhalb des Badkryostaten, der aus einer supraleitenden Spule besteht. Der Magnet ist im flüssigem Helium getaucht und kann Felder bis 10 Tesla erzeugen. Die Messungen wurden im Nullfeld und mit Feld in Abhängigkeit von der Temperatur (R(T)-Messungen) aufgenommen, sowie bei konstanter Temperatur das Magnetfeld variiert. Mit den R(B)-Messungen wurde der Magnetowiderstand quantifiziert. Darüberhinaus konnten aus der Charakteristik der R(B)-Kurven das Sättigungsfeld und die Hysterese bestimmt werden.

Die Leitfähigkeit und der Magnetowiderstand wurden an Pulverpreßlingen gemessen. 0.2 g des Produkts wurden mit einem Druck von 5 Tonnen zu einer Tablette (mit 8 mm Durchmesser und 1 mm Dicke) gepresst. Die Kontaktierung der Proben wurde auf einem Probenträger durchgeführt. Die mit Epoxyharz (Cryo-Technics, Büttelborn) aufgeklebten Proben wurden an vier Punkten symmetrisch über Silber-Epoxy-Kleber (Wolbring, Höhr-Grenzhausen) mit Silber-Draht (50 μm , Alfa, Karlsruhe) kontaktiert.

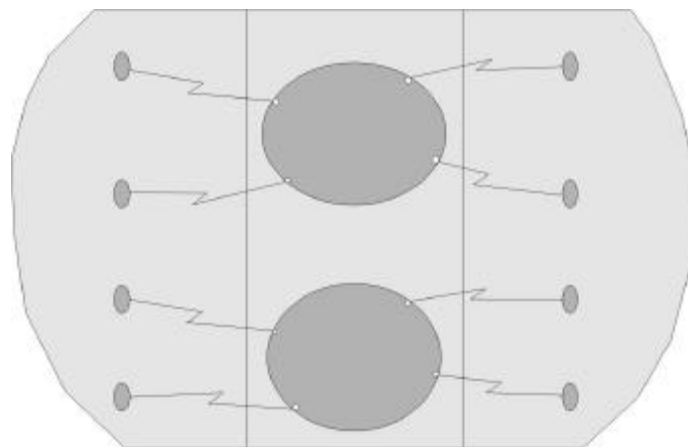


Abbildung 20: Schematischer Probenteller mit zwei kontaktierten Proben.

Damit die Zuleitungsdrähte den Temperaturschwankungen und den hohen Magnetfeldern standhielten, wurden die Silberdrähte blitzförmig gebogen (Abbildung 20). Die Stromrichtung verläuft parallel zum Magnetfeld. Zur Messung des anisotropen Magnetowiderstands wurde diese Anordnung geändert. Dies ist im jeweiligen Abschnitt beschrieben.

8. Mößbauerspektroskopie

1958 entdeckte R. L. Mößbauer den nach ihm benannten Mößbauer-Effekt im Rahmen seiner Doktorarbeit und wurde 1961 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet. Die Mößbauerspektroskopie behandelt die rückstoßfreie Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen [45]. Der angeregte Zustand eines Atomkerns mit dem Energieinhalt E_a geht nach einer kurzen, meßbaren Lebensdauer wieder in den Grundzustand E_g zurück. Die Energiedifferenz $\Delta E = E_a - E_g$ wird als γ -Quant abgestrahlt. Wenn dieses γ -Quant auf einen gleichen Atomkern im Grundzustand (identische Protonen- und Neutronenzahl) trifft, dann wird der Energieinhalt des γ -Quants vom zweiten Atomkern absorbiert. Voraussetzung ist, daß in einem Kristall Kernübergänge ohne gleichzeitige Änderung des Gitterschwingzustandes möglich sind. Dies ist bei einem angeregtem Atomkern, der sich in einem frei beweglichen Atom oder Molekül befindet (zum Beispiel radioaktives Nuklid in Lösung oder in der Gasphase) nicht der Fall. Wegen des Impulserhaltungssatzes wird bei der Emission eines γ -Quants ein Rückstoß beobachtet. Die von dem Atomkern aufgenommene Rückstoßenergie beträgt

$$R = \frac{E_0^2}{2mc^2} \quad (8.20.)$$

Damit ist die Energie des γ -Quants nur noch $E = E_0 - E_R$. Ist das Atom nicht frei beweglich, sondern in einem Festkörper eingebunden, so wird die Rückstoßenergie vom ganzen Kristallverband aufgenommen. Diese übertragende Rückstoßenergie E_R besteht aus der Translationsenergie und als zusätzliche innere Energie (zur Anregung von Gitterschwingungen).

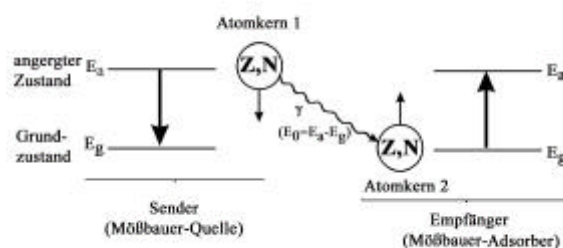


Abbildung 21: Termschema der Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen [46].

Abbildung 21 zeigt das Termschema der bei der Mößbauerspektroskopie ablaufenden Prozesse. Die Gesamtheit der Sender-Atomkerne (γ -Strahlen emittierende Atomkerne) wird als Mößbauerquelle und die Gesamtheit der Empfänger-Atomkerne (γ -Strahlen absorbierende Atomkerne) als Mößbauer-Absorber bezeichnet. Die Quelle, der Absorber und dahinter der Detektor für γ -Strahlung sind koaxial angeordnet. Die Quelle produziert die angeregten Mößbauer-Kerne durch radioaktiven Zerfall eines Ausgangsnuklids.

In der Mößbauer-Spektroskopie gibt es drei wichtige Parameter, welche die wesentlichen Wechselwirkungen zwischen den Atomkernen und Elektronen beschreiben. Das sind die Isomerieverschiebung δ , die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q und die magnetische Aufspaltung ΔE_M . Die Isomerieverschiebung δ ergibt sich, weil Kernübergänge zwischen dem angeregten und dem Grundzustand nicht störungsfrei ablaufen. Der Energiezustand eines Atomkerns wird durch die s-Elektronen des Atoms beeinflusst. Da diese Elektronen auch in den Atomkern eintauchen können, wird durch die Coulombsche Wechselwirkung der Elektronen mit dem positiv geladenen Atomkern der Energiezustand des Kerns energetisch verschoben. Diese elektrische Monopolwechselwirkung verursacht die Verschiebung des Kernniveaus. Die Isomerieverschiebung (oder chemische Verschiebung) δ wird dann hervorgerufen, wenn der Atomkern im angeregten Zustand eine andere räumliche Ausdehnung als im Grundzustand hat. Bezogen auf das Termschema ist die Übergangsenergie für Quelle und Adsorber nicht gleich, so daß das Signal im Mößbauerspektrum um eine definierte Dopplergeschwindigkeit verschoben ist. Die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q wird durch ein inhomogenes elektrisches Feld am Kernort hervorgerufen, welches mit dem Quadrupolmoment Q eines Kerns wechselwirkt. Die Kernenergieniveaus mit einem Spin von $I > 1/2$ spalten dann in $I + 1/2$ Subniveaus mit der magnetischen Spinquantenzahl m_I auf. Dies ist bei Kernniveaus $I = 0$ und $1/2$ nicht der Fall. Die möglichen Übergänge sind im Mößbauerspektrum als zwei oder mehr Übergangslinien getrennt sichtbar.

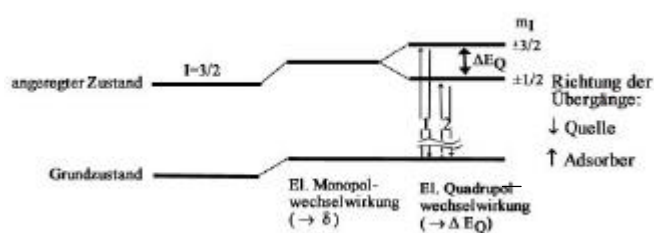


Abbildung 22: Beispiel für die elektrische Quadrupolaufspaltung [46].

Die magnetische Aufspaltung mißt die magnetische Wechselwirkung, wenn ein Atomkern ein magnetisches Moment μ besitzt (tritt auf bei einem Kernniveau mit Spin $I > 0$) und gleichzeitig ein Magnetfeld der Stärke H am Kernort auftritt. Dann kommt es zur Aufspaltung der beteiligten Kernniveaus in $(2I + 1)$ Subniveaus. Diese Hyperfeinniveaus werden unterschieden durch die magnetische Spinquantenzahl. Der Betrag der magnetischen Aufspaltung kann auch bei der Quadrupolaufspaltung charakterisiert werden. Hier kann aber auch das Vorzeichen durch Aufspaltung in zwei neue Subniveaus unterschieden werden. Die Energie der einzelnen Hyperfeinniveaus ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$E_m = \frac{-\mathbf{m}Hm_I}{I} \quad (8.21.)$$

Dabei ist μ das magnetische Moment, H die Stärke des Magnetfeldes, m_I die magnetische Spinquantenzahl und I der Kernspin. Es gelten die Auswahlregeln $\Delta I = \pm 1$ mit $\Delta m_I = 0, \pm 1$ (Abbildung 23).

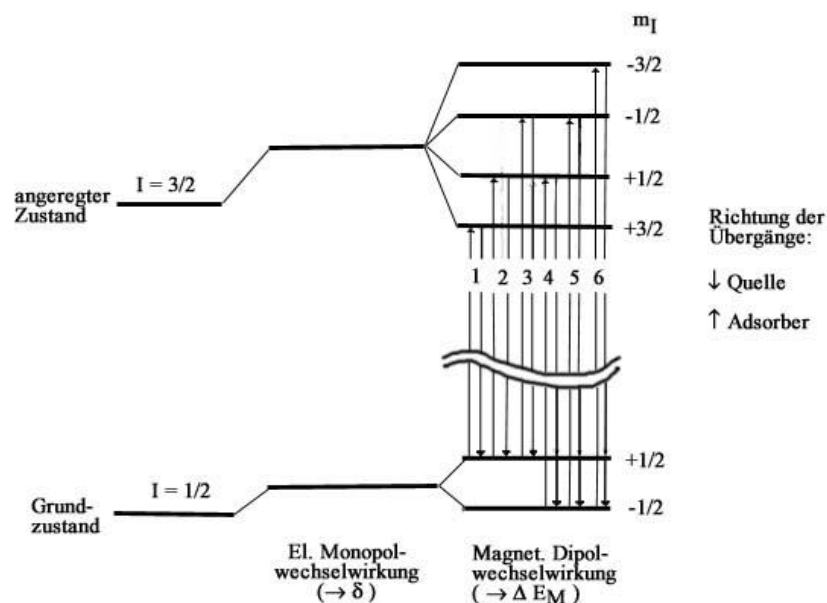


Abbildung 23: Energieaufspaltung aufgrund der magnetischen Dipolwechselwirkung [46].

9. Röntgenabsorptionsspektroskopie

Röntgenstrahlen werden beim Durchgang durch Materie geschwächt. Es gilt mit den Intensitäten des Primärstrahls $I_1(E)$ und des austretenden Strahls $I_2(E)$ nach dem Durchgang durch eine Schicht mit der Dicke d folgende Gleichung:

$$I_2 = I_1 \exp[-\mu(E) \cdot d] \quad (9.22.)$$

Dabei ist $\mu(E)$ der lineare Absorptionskoeffizient. Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS: **X**-Ray **A**bsorption **S**pectroscopy) wurde zur chemischen Mikroanalyse der Probenoberflächen benutzt. Die Lage der charakteristischen Röntgenkanten der Elemente wird dabei als „chemischer Fingerabdruck“ benutzt. Die Röntgenkante einer bestimmten inneren Schale eines Elements entspricht der Energie, die nötig ist, um ein Elektron aus dieser Schale direkt in einen unbesetzten Zustand oberhalb der Fermi-Energie anzuheben. Die Röntgenkanten weisen eine Feinstruktur auf, die die chemische Umgebung des Elements widerspiegelt.

9.1. XANES

Die kantennahe Struktur XANES (**X**-ray **A**bsorption **N**ear **E**dge **S**tructure) oder NEXAFS (**N**ear **E**dge **X**-ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure) wird durch die unbesetzten Valenzorbitale der spektroskopierten Verbindung verursacht. Oberhalb der Anregungsschwelle sind für das Absorptionsspektrum Feinstrukturen erkennbar, die überwiegend von der Dichte der unbesetzten Zustände abhängen, die das angeregte Elektron einnimmt. Es wird dabei der Bereich von etwa 50 eV oberhalb einer Röntgenabsorptionskante abgedeckt.

Röntgenabsorptionsuntersuchungen, die den zirkularen magnetischen Dichroismus (**X**-ray **M**agnetic **C**ircular **D**ichroism = XMCD) nutzen, liefern element- und schalenspezifische Informationen über Verteilung von Spin- und Orbitaldichten im Festkörper. Es können die lokalisierten magnetischen Momente charakterisiert und Modelle der magnetischen Kopplung verifiziert werden [47].

10. Rasterelektronenmikroskopie

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) wird zur halbquantitativen Auswertung der Proben eingesetzt. Die Oberflächenstruktur und Topographie der Phasen können damit näher untersucht werden. Ein Elektronenstrahl wird dabei auf einen kleinen Bereich ($\sim 10\text{nm}$) der Probenoberfläche fokussiert. Wenn der Elektronenstrahl die Probe trifft, treten verschiedene Prozesse auf: Elektronen treten aus inneren Schalen der Atome aus. Die damit freigewordenen inneren Schalen werden mit Elektronen aus höheren Energieniveaus besetzt. Dabei entsteht ein für jedes Atom charakteristisches Röntgenemissionsspektrum. Einige Elektronen werden mit unterschiedlicher Energie reflektiert. Die inelastische Rückstreuung wird durch Plasmonenanregung verursacht. Auger-Elektronen entstehen, wenn die Energie eines Röntgenphotons der charakteristischen Röntgenstrahlung strahlungslos an eine andere Elektronenschale übergehen und dann mit zweifacher Energie emittiert werden. Die elastische Rückstreuung entsteht, weil viele Elektronen ohne Energieverlust von der Probe reflektieren.

Je nach Fragestellung werden verschiedene Detektoren verwendet. Der Sekundärelektronendetektor registriert die Elektronen, die beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probe herausgeschleudert werden. Außerdem gibt es noch Rückstreuelektronendetektoren und EDAX-Detektoren (**E**nergy **D**ispersive **A**nalysis of **X**-**R**ays). Die Rückstreudetektoren bestimmen die elementare Zusammensetzung, liefern aber wenig topographischen Kontrast.

Ein FIB (**F**ocussed **I**on **B**eam) funktioniert ähnlich wie ein REM. Dabei wird aber ein Gallium-Ionenstrahl (Ga^+) anstelle eines Elektronenstrahls benutzt. Der Ionenstrahl entsteht durch eine flüssige Metall-Ionenquelle. Die Anwendung eines starken elektrischen Felds verursacht eine Emission von positiv geladenen Ionen einer flüssigen Gallium-Quelle, welche die Form einer Spitze hat. Sekundärelektronen werden beim Auftreffen der Ionen auf die Probenoberfläche emittiert. Wegen ihrer Masse werden ebenfalls Ionen implantiert, Defekte generiert und Probenmaterial abgetragen. Material kann bei den untersuchten Proben mit fokussierten Ionenstrahlen Schicht für Schicht lokal abgetragen werden und tiefere Bereiche der Probe untersucht werden.

11. Andreev-Reflektion

Zur Bestimmung der Spinpolarisation P kann die Punktkontakt-Methode, auch Andreev-Reflektion genannt, genutzt werden. Dies ist eine Alternative zu spektroskopischen Methoden wie der Photoemission. Dabei wird eine supraleitende Spitze (zum Beispiel Blei oder Niob) auf die ferromagnetische Probe abgesenkt. Wenn Quasiteilchen (zum Beispiel Einzelelektronen) vom Normalleiter auf eine NS (Normalleiter/Supraleiter)-Grenzfläche zulaufen, können diese nur in den Supraleiter übergehen, wenn sie dort einen freien und erlaubten Zustand vorfinden. Dabei muß sich an der Grenzfläche ein Cooper-Paar bilden. Der dazu nötige zweite Ladungsträger („die zweite Hälfte“ des Cooper-Paars) wird an der Grenzfläche über ein Elektron-Loch-Paar erzeugt. Die Umwandlung von normalem zu supraleitendem Strom an einer metallischen Grenzfläche wird dabei Andreev-Reflektion genannt. Die Idee zur Messung der Spinpolarisation beruht nun darauf, daß der Andreev-Prozeß bei Halbmetallen verboten ist, wo nur Elektronen einer Spinrichtung an der Fermikante vorhanden sind. Dementsprechend ist in einem Ferromagneten der Andreev-Strom teilweise unterdrückt, weil nicht alle Leitungskanäle für die Andreev-Reflektion geöffnet sind. Einige Kanäle existieren nur in einer Richtung, während die anderen Kanäle nicht zum Andreev-Strom beitragen. Aus Erhaltungsgründen wird das entstandene Loch in den Normalleiter zurückreflektiert (Andreev-Reflektion).

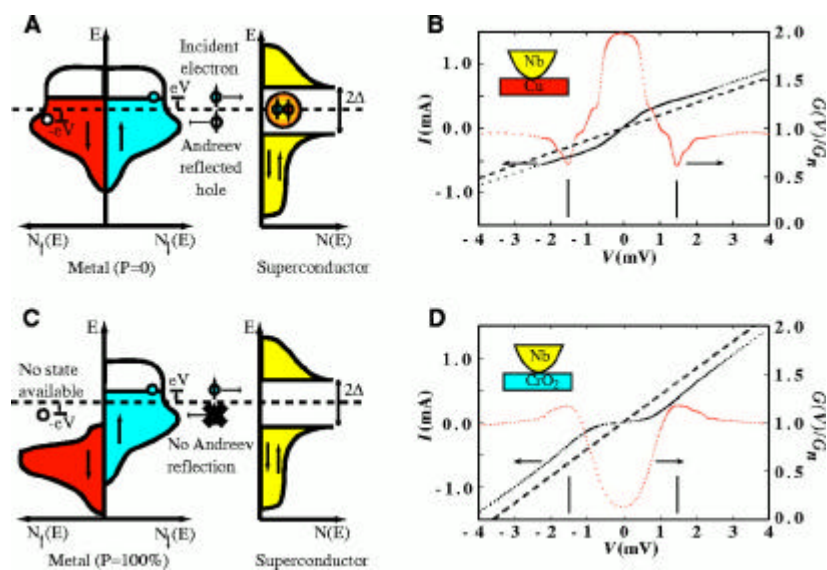


Abbildung 24: Schematische Darstellung der Andreev-Reflektion [48].

Dieser Effekt führt zu einer Erhöhung der differentiellen Leitfähigkeit des Kontaktes bei kleinen Spannungen. Handelt es sich beim Normalleiter jedoch um ein Material mit hoher Spinpolarisation, so wird die Andreev-Reflektion unterdrückt, da das Loch eine im Material „verbotene“ Spinrichtung besitzen würde. Somit kann man durch die Messung der Strom-Spannungs-Charakteristik des entstandenen Tunnelkontakts den Grad der Spinpolarisation bestimmen. Schematisch ist das in Abbildung 24 gezeigt. Die dazu zitierte Literaturstelle wird als allgemeiner Hintergrundartikel zur Andreev-Reflektion empfohlen.

12. Experimentelle Methoden

12.1. Festkörperreaktionen

12.2. Reaktionen im Lichtbogenofen

Wenn Verbindungen nicht durch klassische Ampullenreaktionen dargestellt werden können, weil die Reaktionstemperaturen zu hoch sind und die beteiligten Edukte erst weit oberhalb von 1000°C schmelzen, gibt es die elegante Methode, Synthesen im Lichtbogenofen durchzuführen. Der Aufbau eines Lichtbogenofens ist in Abbildung 25 gezeigt.

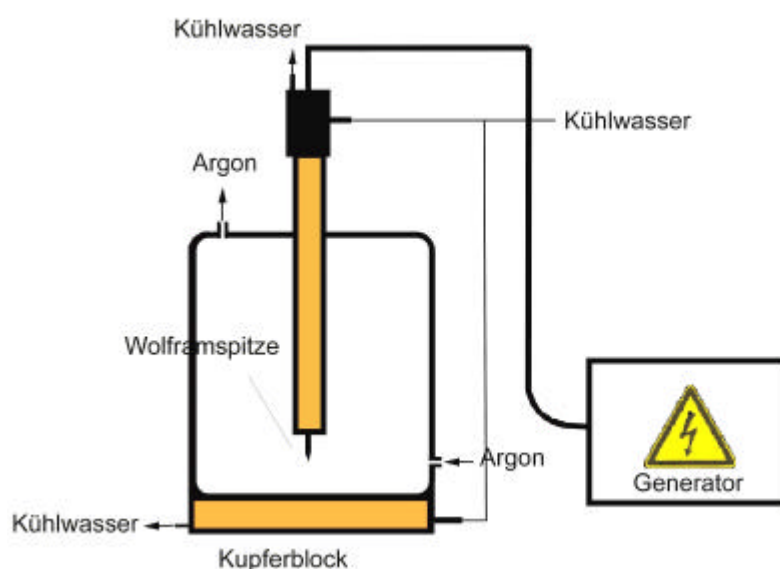


Abbildung 25: Aufbau eines Lichtbogenofens.

Das Lichtbogenschweißgerät (Universitäts-Werkstatt der anorganischen Chemie, Mainz) hat einen wassergekühlten Kupferboden, der mit vier Vertiefungen für die Proben versehen ist. Gleichzeitig dient das Kupfer als Gegenelektrode zur leicht zu bewegenden Wolframspitze, die als Sekundärelektrode fungiert. Der ganze Reaktionsaufbau befindet sich in einer evakuierbaren Quarzglaskammer, die zuerst mehrmals durch eine Drehschieberpumpe evakuiert und mit Argon (99.999 %) beflutet wird. Die Stromversorgung erfolgt über einen Transformator (ESS Schweißtechnik, Bad Waldsee) mit $U = 20 \text{ V}$ und $I = 20 - 100 \text{ A}$. Bei ausreichend sauerstoff- und wasserfreier Atmosphäre, kann sich unter

einem verminderten Argonfluß (700 mbar , $50 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) zwischen beiden Elektroden ein leitendes Argonplasma ausbilden. Geringe Restmengen an Sauerstoff und Wasser werden vor Reaktionsbeginn durch Aufschmelzen von Titanschwamm beseitigt. Bei ausreichender Leitfähigkeit der Proben beträgt die Reaktionstemperatur etwa 2800°C . Die Proben wurden aus den Elementen mit einer hydraulischen Presse (Perkin Elmer, Rodgau) zu Tabletten ($\varnothing = 10 \text{ mm}$) mit einer Last von 5 Tonnen gepresst (Presswerkzeug von LOT/Oriel, Darmstadt). Die Proben werden jeweils 20 Sekunden aufgeschmolzen. Danach wird die Stromzufuhr unterbrochen und durch den guten thermischen Kontakt der Probe zum wassergekühlten Kupferblock, wird die Probe innerhalb von Sekunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur besseren Homogenisierung werden die Proben gewendet und wiederholt aufgeschmolzen. Die Kontrolle ihrer auftretenden Massenverluste ist wichtig. Proben mit hohem Dampfdruck können Massenverluste über 5% erleiden. Dann wird die Probe verworfen und nach anderen Reaktionsmöglichkeiten gesucht. Die Vorreaktion in Quarzampullen ist eine Alternative. Eine sorgfältige Einstellung der Leistung des Schweißgeräts erwies sich auch als nützlich, um Verdampfungsverluste zu minimieren.

12.3. Reaktionen im Induktionsofen

Heusler-Phasen können als intermetallische Phasen üblicherweise leicht im Lichtbogenofen synthetisiert werden. Für flüchtige Elemente mit hohem Dampfdruck ist aber ein anderer Syntheseweg günstiger. Dabei wird das Prinzip der induktiven Erwärmung benutzt, das sich in Industrie und Technik schon seit Jahrzehnten bewährt hat. Der Vorteil des Induktions- oder Hochfrequenzofens ist die hohe Flexibilität in der Temperaturänderung. Es kann innerhalb von Sekunden mehrere 100°C hochgeheizt und wieder abgekühlt werden. Dabei sind maximale Temperaturen von bis zu 2000° zu erreichen. Außerdem ist das Tempern bei hohen Temperaturen im Induktionsofen ein wichtiges Mittel, eine bessere Homogenität des im Lichtbogen erhaltenen Produkts zu erreichen. Nicht zuletzt hat der Induktionsofen für eine zielgerichtete Einkristallzüchtung in der Festkörperforschung eine wichtige Bedeutung erlangt.

Der Aufbau ist in Abbildung 26 gezeigt.

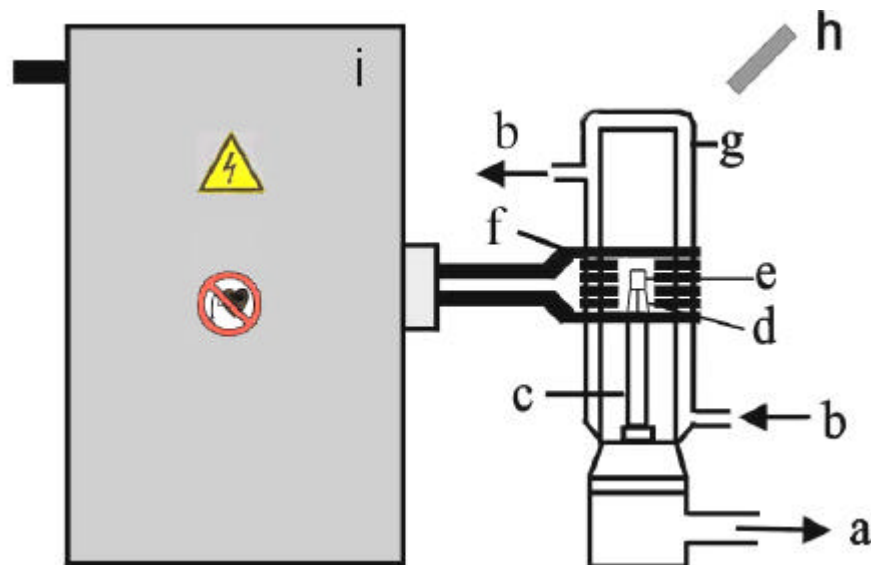


Abbildung 26: Aufbau des Induktionsofens.

Die Hochfrequenzanlage (Hüttinger, Freiburg) wurde so konstruiert, daß Reaktionen unter Vakuum durchgeführt werden können. Das Hochvakuum ($< 10^{-6}$ mbar) dieser Anlage wird durch eine Drehschieberpumpe bzw.- eine Diffusionspumpe erzeugt (a). Der Reaktorteil des HF-Ofens besteht aus einem Reaktormantel aus Glas (g), in den ein Quarzglas-Einsatz eingebettet ist. Der Zwischenraum wird über die Anschlüsse (b) laufend von Kühlwasser durchströmt, um eine Erwärmung der Reaktorwände zu verhindern. Im Inneren des Quarzglas-Einsatzes befindet sich ein Einsatz (c), der ebenfalls aus Quarzglas gefertigt ist. Auf diesem ruht eine BN-Platte zur Wärmeisolierung. Darauf steht ein Dreifuß (d) aus Molybdän. Auf diese Plattform wird ein Tiegel, ebenfalls Molybdän, (e) gestellt. Die Reaktionen finden in Ampullen aus Tantal oder Niob statt, die in dem Molybdäntiegel liegen. Der Mo-Tiegel befindet sich im Zentrum einer den Reaktor umgebenden Induktorspule (f). Die Induktorspule ist an den Aussenschwingkreis (i) angeschlossen. Sie besteht aus einem Rohr aus Kupfer und ist ebenfalls wassergekühlt. Die Leistungsbereitstellung sowie -regelung erfolgt mit Hilfe eines Hochfrequenz-Generators. Zur Temperaturermittlung wird ein Pyrometer (h) verwendet. Das physikalische Grundprinzip des Induktionsofens ergibt sich aus dem Jouleschen Gesetz. Fließt ein Strom I durch einen Leiter mit dem Widerstand R , dann wird in dem Leiter die Leistung P nach der Gleichung

$$P = R \cdot I^2 \quad (12.23.)$$

in Heizleistung umgewandelt. Die elektrische Energie W entsteht durch Wirbelströme, die in Joulesche Wärme Q umgewandelt wird.

13. Heusler und Halb-Heusler-Phasen

Das in dieser Arbeit verwendete theoretische Modell wurde im Rahmen der Habilitation von C. Felser entwickelt und basiert auf dem systematischen Studium der elektronischen Struktur von bekannten Verbindungen mit Riesenmagnetwiderständen und Supraleitern. Ein „Fingerabdruck“ in der elektronischen Struktur konnte als gemeinsames Kennzeichen dieser Verbindungen identifiziert werden und ein Rezept zur Synthese von Verbindungen mit Riesenmagnetwiderständen formuliert werden [49,50].

Eine erste experimentelle Verifizierung war die Entdeckung eines Riesenmagnetowiderstands bei Raumtemperatur in polykristallinen GdI_2 [51]. GdI_2 ist das magnetische Gegenstück zum supraleitenden NbSe_2 [$T_C = 7$ K]. Der MR-Effekt bei GdI_2 ist größenordnungsmäßig vergleichbar mit dem Effekt in polykristallinen Manganiten und die Verbindung ist theoretisch ein halbmetallischer Ferromagnet. Außerdem tritt eine Spindichtewelle (SDW) auf. Die Dichte der Elektronenspins ist räumlich moduliert. Im Gegensatz zum Peierls-Übergang tritt allerdings keine Modulation der gesamten Dichte der Leitungselektronen und keine Gitterverzerrung auf. Mit der Ausbildung von Spindichtewellen ist die Öffnung einer Energielücke an E_F und damit ein Metall-Halbleiter-Übergang verbunden. GdI_2 ordnet ferromagnetisch bei 290 K und zeigt einen CMR-Effekt mit einem Magnetowiderstand MR_0 von 70 % bei Raumtemperatur und 7 T. Diese Verbindung hat momentan den höchsten CMR-Effekt bei Raumtemperatur, ist wegen der chemischen Reaktivität der Verbindung (die Verbindung reagiert mit H_2 , H_2O und O_2) und der geringen Feldempfindlichkeit für eine technische Anwendung nicht geeignet.

Neben einer Spindichtewelle an der Fermi-Energie ist ein Sattelpunkt in der Bandstruktur für MR-Verbindungen vorteilhaft. Ein Sattelpunkt (entsprechend der mathematischen Definition) führt zu einer hohen Zustandsdichte. Das Vorhandensein dieser beiden Instabilitäten (Spindichtewelle und Sattelpunkt) an der Fermi-Energie ist für die Grundzustandseigenschaften von Verbindungen mit außergewöhnlichen elektronischen und magnetischen Eigenschaften günstig. Hinreichende Bedingung für hohe Magnetwiderstände ist ein lokales magnetisches Moment. Der „Fingerabdruck“ für Verbindungen mit Riesenmagnetowiderstand besteht demnach aus drei Teilen: Sattelpunkt, Spindichtewellen-Instabilität und lokales magnetisches Moment. Der Sattelpunkt führt zu einer

ferromagnetischen Kopplung zwischen den magnetischen Atomen [52,53], während die Spindichtewellen-Instabilität zu einer antiferromagnetischen Anordnung der Spins benachbarter Atome führt. Diese Konkurrenz zwischen ferromagnetischer und antiferromagnetischer Kopplung ist wahrscheinlich die Ursache für die starke Änderung des Widerstandes bei der Curietemperatur und damit für den Riesenmagnetowiderstand in Verbindungen verantwortlich.

Weisen die Materialien darüber hinaus noch eine hohe Spinpolarisation an der Fermi-Energie auf, so ist der MR-Effekt besonders groß. Weiterhin haben sich neben dem oben beschriebenen dreiteiligen „Fingerabdruck“ (Sattelpunkt, Spindichtewellen-Instabilität und lokales magnetisches Moment) noch weitere zweckmäßige Forderungen ergeben. Instabilitäten finden sich häufiger in der Bandstruktur von Festkörpern, allerdings beeinflussen sie die elektronischen Eigenschaften nur, wenn sie sich wirklich in der Nähe der Fermi-Energie befinden. Die Fermi-Energie lässt sich durch Dotierung mit Elektronen zu höheren Energien und durch Dotierung mit Löchern zu niedrigeren Energien verschieben. Dadurch wird erreicht, daß sich die Instabilität in der Bandstruktur genau an der Fermi-Energie befindet. Es ist schon länger bekannt, daß die Sprungtemperatur T_C mit steigender Zustandsdichte am Fermi-Niveau (N_F) ansteigen kann [54]. Dabei wurde angenommen, daß sich die Bandstruktur nicht durch die Dotierung verändert und nur die Fermi-Energie verschoben wird (die sogenannte „starre Bändermodell“). Praktisch ist das aber oft schwierig. Deshalb kommen als Kandidaten nur Verbindungssysteme in Frage, die sich dotieren lassen, d.h. die für verschiedene Elementkombinationen und für verschiedene Valenzelektronenkonzentrationen existieren und in denen sich einzelne Atome durch andere Atome ersetzen lassen. Weitere Möglichkeiten zur Änderung der Valenzelektronenkonzentration wie Interkalation sind bekannt.

Mittels Bandstrukturrechnungen wurden Heusler- und Halb-Heusler-Phasen als geeignete Kandidaten identifiziert. Heusler-Verbindungen werden in dieser Arbeit als Heusler-Phasen bezeichnet. Die vorgestellten Verbindungen sind keine Legierungen. Legierungen sind definitionsgemäß feste Lösungen, die aber auch aus unterschiedlichen Phasen mit einer Phasenbreite bestehen können. Wie in den oxidischen Materialien gibt es unter den Heusler-Phasen viele halbmetallische Ferromagnete. Die bis heute bekannten Heusler-Phasen haben aber nicht die Valenzelektronenkonzentration, die alle Zusatzbedingungen (den

elektronischen „Fingerabdruck“ wie die van Hove-Singularität) aufweisen. Daher war eine Dotierung der bekannten Phase notwendig. Dies ist bei intermetallischen Heusler-Phasen über einen weiten VEK-Bereich möglich. Von Vorteil für die Anwendung ist auch die Kompatibilität mit der Silizium-Technologie. Dies ist durch Arbeiten über das epitaktische Wachstum von Co_2MnGe [55] oder NiMnSb [56] auf GaAs bestätigt worden. Wenn die Heusler-Phasen Weichmagnete (vereinfacht: ein kleines Koerzitivfeld und eine geringe Remanenz) wären, ginge dies einher mit einem schnellen Umklappen der Spins, was eine höhere Empfindlichkeit gegenüber Magnetfeldern bedeuten kann. Die einfachen Kristallstrukturen der Heusler-Phasen führen zu hochsymmetrischen Bandstrukturen. Hohe ferromagnetische Ordnungstemperaturen begünstigen den Einsatz von Heusler-Phasen in Industrie und Technik. In der Computer- und Automobilindustrie sind Einsatztemperaturen ab Raumtemperatur (23°C) bis zu 200°C die Regel. Die größten Effekte bei den magnetoresistiven Eigenschaften sollen bei diesen Temperaturen auftreten.

Heusler-Phasen sind intermetallische Phasen, die aufgrund ihrer Zusammensetzung typische metallische Eigenschaften erwarten lassen. Bei näherer Betrachtung fällt jedoch auf, daß die Phasen spröde sind und einige sogar halbleitend (NiZrSn , YPdSb , Fe_2VAl). Diese für Physiker doch merkwürdigen Beobachtungen stehen in Einklang mit der elektronischen Struktur. Auffallend starke kovalente Bindungswechselwirkungen zwischen den Metallatomen erklären das halbleitende als auch das halbmetallisch ferromagnetische Verhalten dieser Verbindungsklasse. Den Festkörperchemiker wundert das nicht, denn die seit 60 Jahren untersuchten Zintl-Phasen sind intermetallische Phasen, die auch aufgrund kovalenter und ionischer Bindungen halbleitend sind. Welche Atome in Zintl-Phasen zu kovalenter Bindung oder durch Ladungstransfer zum ionischen Teilgerüst beitragen, wird durch die Elektronegativitätsdifferenzen der Atome bestimmt. In dieser Arbeit soll auch gezeigt werden, daß dieses außergewöhnliche Bindungsverhalten die Voraussetzung für das halbmetallisch ferromagnetische Verhalten ist und das man diese mit einfachen Elektronenabzählregeln von ferromagnetischen metallischen Heusler und Halb-Heusler-Phasen unterscheiden kann, wenn die Sättigungsmagnetisierung bekannt ist.

Die Besetzung der Atompositionen ergibt sich aus den Elektronegativitäten. Heusler-Phasen sind Phasen der allgemeinen Zusammensetzung X_2YZ , sie kristallisieren in der Cu_2MnAl -Struktur (Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$). X und Y sind meist Übergangsmetall-Elemente,

manchmal kann Y auch ein Seltenerd-Element sein. Z ist ein nichtmagnetisches Metall oder ein Nichtmetall. Diese kubische Struktur zeichnet sich durch vier penetrierende fcc-Gitter aus. X hat die höhere Elektronegativität (bedingt durch seine Eigenschaft als schwereres und kleineres Element) und besetzt die 8c-Positionen $[1/4, 1/4, 1/4]$. Y als leichteres Element und Z besetzen die 4b $[1/2, 1/2, 1/2]$ oder 4a-Positionen $[0, 0, 0]$ (siehe Abbildung 27). Beide Positionen sind kristallographisch nicht unterscheidbar und haben dieselben Symmetrieelemente.

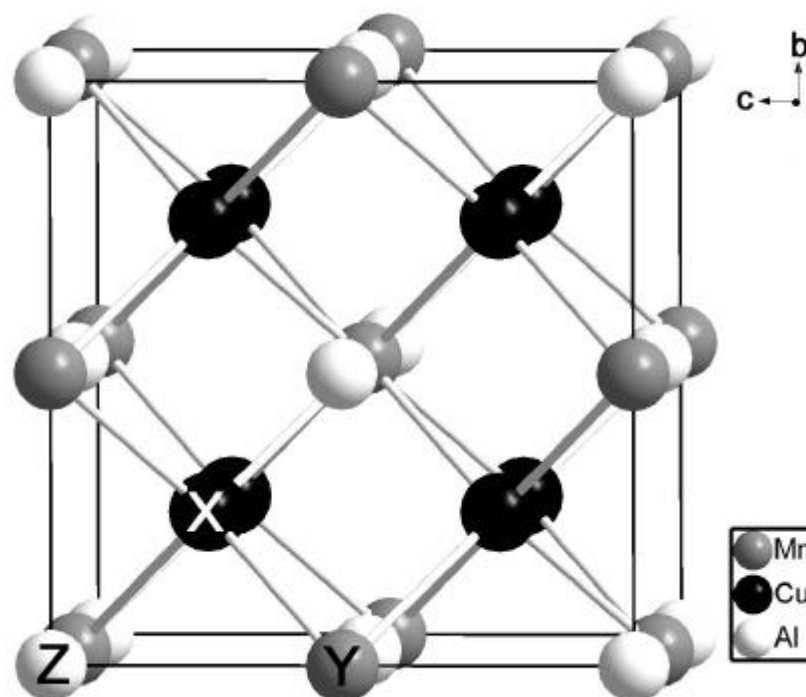


Abbildung 27: Gittermodell der X_2YZ -Struktur.

Halb-Heusler-Phasen weisen eine allgemeine Zusammensetzung XYZ und damit nur drei penetrierende fcc-Gitter auf. Die Phase LiAlSi gibt der Struktur seinen Namen. Bezogen auf die in dieser Arbeit verwendeten Elemente, besetzen das schwerere und kleinere 3d-Metall die 4c-Positionen $[1/4, 1/4, 1/4]$ in der geordneten Halb-Heusler-Struktur ($F\bar{4}3m$). Das leichtere und größere Metall und das Metalloid besetzen die 4b-Positionen $[1/2, 1/2, 1/2]$ oder befinden sich auf den 4a-Positionen $[0, 0, 0]$.

Abbildung 28 zeigt die Tetraederlücken der Halb-Heusler-Struktur in Polyeder-Darstellung.

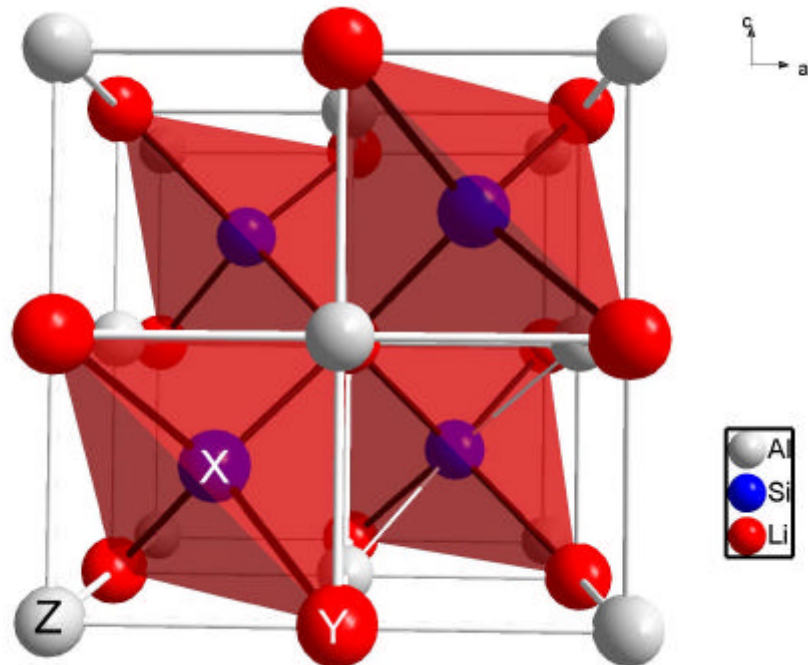


Abbildung 28: Gittermodell der XYZ-Struktur.

Die Z-Atome bilden ein fcc-Gitter, in den Oktaederlücken befinden sich die Y-Atome und in den Tetraederlücken die X-Atome. Es ergibt sich für die YZ-Teilstruktur die NaCl-Struktur, die XY- und die XZ-Teilstruktur Diamantstruktur (siehe Abbildung 29):

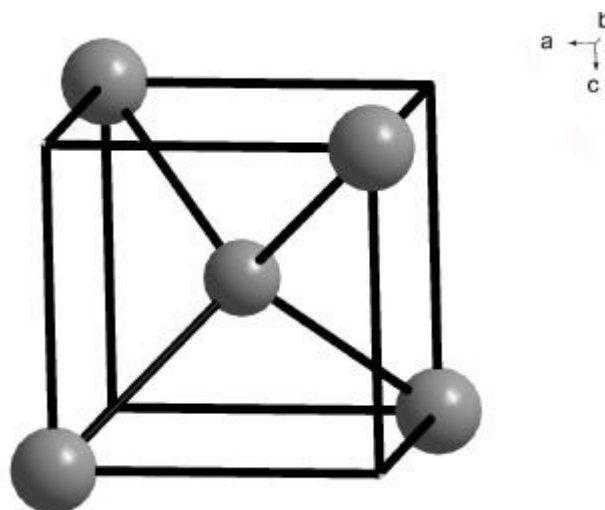


Abbildung 29: Si(Diamant)-Struktur.

Die Diamantstruktur ist typisch für kovalente Verbindungen, während ionische Verbindungen in der NaCl-Struktur kristallisieren. Auch die kurzen Bindungsabstände in der Diamant-Teilstruktur lassen starke Bindungswechselwirkungen zwischen diesen Atomen vermuten. Werden die elektronische Struktur des Siliziums (Diamantstruktur) in Abbildung 30 und einer Halb-Heusler- bzw. Heusler-Phase aus Hauptgruppenelementen verglichen, so ist deutlich die Verwandtschaft zu erkennen, die durch gleiche Symmetrie der Bindungspartner gegeben ist.

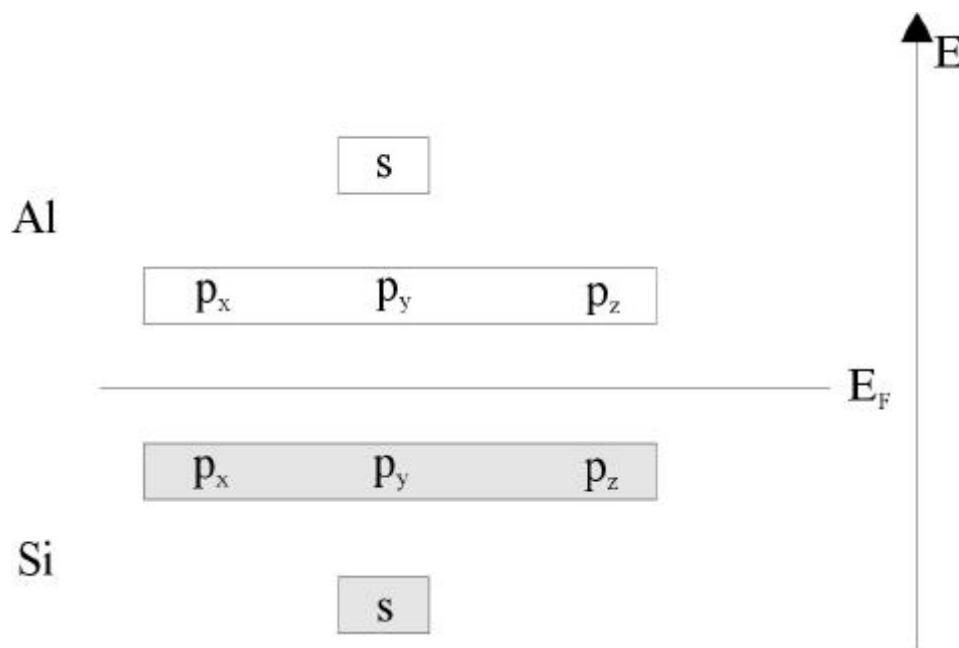


Abbildung 30: Schematische Bandstruktur von Si.

MgLiP (Mg 2, Li 1 und P 5 Valenzelektronen) ist wie Si ein Halbleiter mit einer Bandlücke gleicher Größenordnung, LiAlSi (Abbildung 30) und andere Halb-Heusler-Phasen mit insgesamt 8 Valenzelektronen sind halbleitend.

Die Heusler-Phasen mit 8 Valenzelektronen sind Halbleiter oder Halbmetalle.

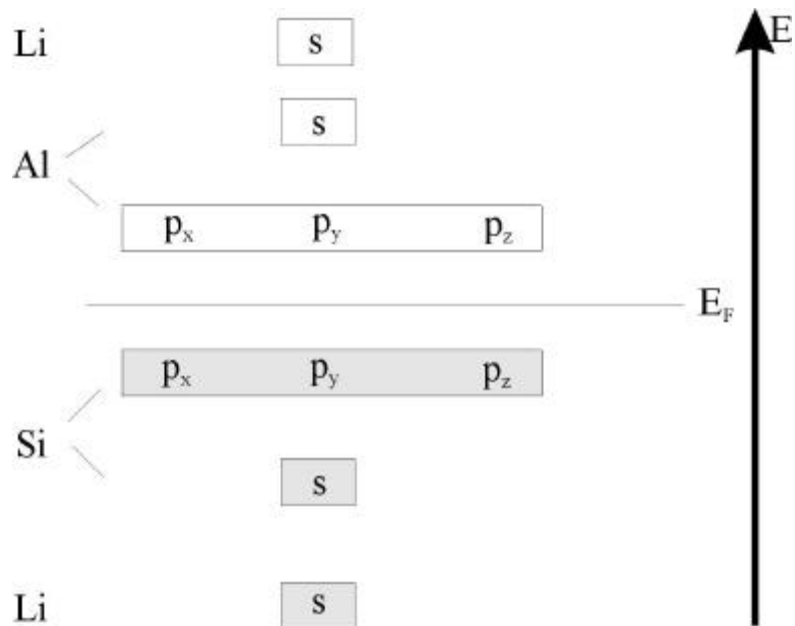


Abbildung 31: Schematische Bandstruktur von LiAlSi.

Die Bandlücken der vollen Heusler-Phasen sind im allgemeinen kleiner als die der Halb-Heusler-Phasen.

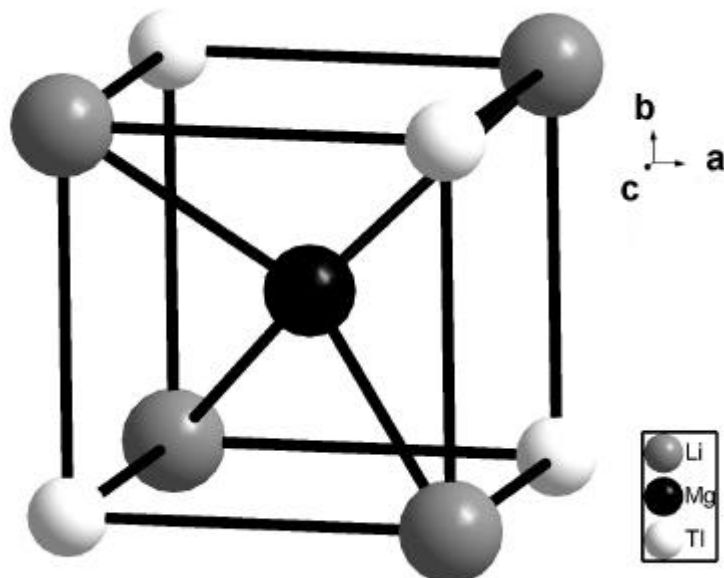


Abbildung 32: Mg_2LiTi -Struktur.

Mg_2LiTl (Abbildung 32) ist wegen der fehlenden Bandlücke eher ein Halbmetall, wobei aber beachtet werden muß, daß die LDA (linear density approximation)-Methode bekanntermaßen Bandlücken unterschätzt. Die Verbindung weist unter Annahme einer geordneten Struktur Mg-Tl- und Mg-Li-Teilgitter mit Diamant-Struktur auf (8 Valenzelektronen pro Formeleinheit (F.E.)). Li und Tl, das Elementpaar mit der größten Elektronegativitätsdifferenz, bilden das NaCl-Gitter. Mg und Tl, die elektronegativsten Atome der ternären Verbindung, bilden eine Diamantstruktur und die sp^3 -Bindungen sind wie im Silizium besetzt. Die Banddispersion als Maß für die Bindungsstärke ist nur wenig kleiner als beim Silizium. Weicht die Valenzelektronenzahl pro Formeleinheit von 8 ab, so sind die Halb-Heusler- bzw. Heusler- Phasen Metalle.

Auch unter den Heusler- und Halb-Heusler-Phasen mit Übergangsmetallen finden sich halbleitende Phasen. Halbleiter mit Übergangsmetallen gehorchen der 18- (Halb-Heusler-Phase) oder 24 Elektronenregel (Heusler-Phase). YPdSb und ZrNiSn sind Beispiele für halbleitende Halb-Heusler-Phasen. Sie zeigen keinen kollektiven Magnetismus und die Bandlücke beträgt etwa 1 eV. Halbleitende Halb-Heusler-Phasen wie ZrNiSn stehen wegen der ausgezeichneten thermoelektrischen Eigenschaften im Mittelpunkt des Interesses einiger Arbeitsgruppen [57].

In YPdSb (oder isoelektronischen ZrPdSn) besteht die stärkste Bindungswechselwirkung zwischen dem Pd-Atomen in den Tetraederlücken und den Antimon (Zinn)-Atomen.

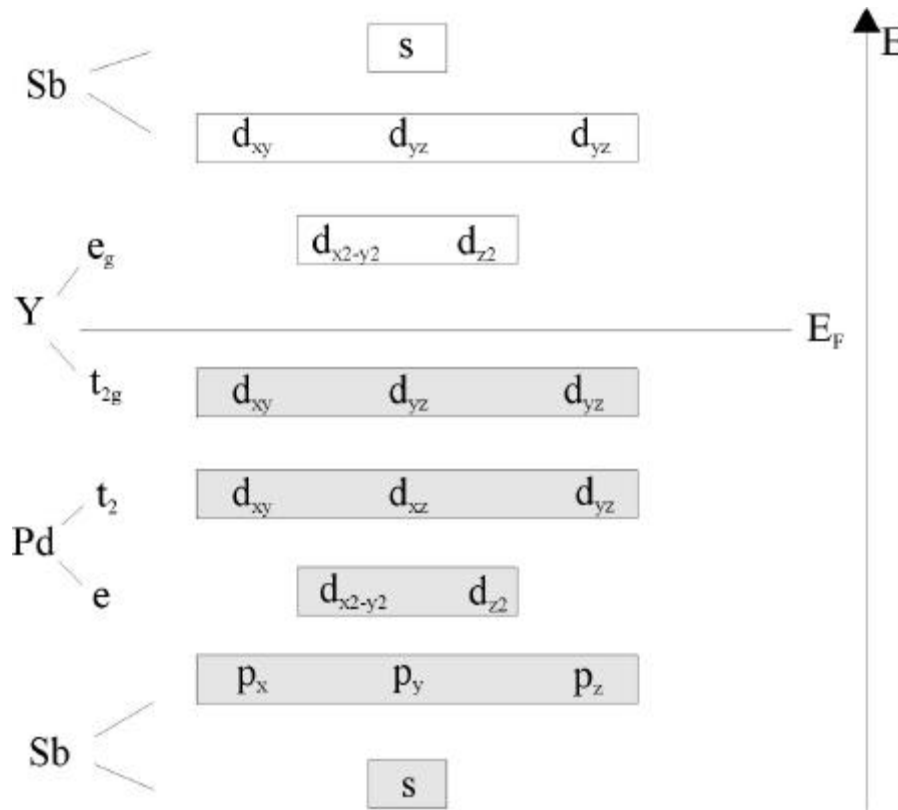


Abbildung 33: Schematische-Bandstruktur von YPdSb.

Abbildung 33 zeigt, daß von den 5 d-Orbitalen Linearkombinationen aus d_{xy} , d_{yz} und d_{xz} in Richtung der Tetraederachse weisen und so die σ -Bindung vermitteln. Die Sb s-Orbitale mit etwas Pd-Charakter bilden das unterste Leitungsband, die zugehörigen p-Orbitale haben allerdings antibindenden Charakter und befinden sich oberhalb der Fermi-Energie. Die Palladium (d_{xy} , d_{xz} und d_{yz})-Zustände (t_2) befinden sich unterhalb der Fermienergie und haben ebenso wie $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} -Zustände (e) und die Yttrium (d_{xy} , d_{xz} und d_{yz})-Zustände (t_{2g}) bindenden Charakter. Wenn die Halb-Heusler-Phase 18 Valenzelektronen aufweist, dann sind alle bindenden Zustände besetzt und die antibindenden leer. Eine Bandlücke trennt in diesen intermetallischen Phasen mit stark kovalenten Bindungsanteilen besetzte und unbesetzte Zustände

Mit Fe_2VAl wurde kürzlich die erste halbleitende Heusler-Phase [58] gefunden. Offenbar ist für halbleitende Heusler-Phasen die magische Elektronenzahl 24 Valenzelektronen statt 18

für Halb-Heusler-Phasen, wie auch eigene systematische Untersuchungen der elektronischen Struktur zahlreicher Heusler-Phasen zeigen. Allerdings ist die Bandlücke wesentlich kleiner als die Bandlücke der Halb-Heusler-Phasen. Die elektronische Struktur einiger 24 Elektronenverbindungen (z. B. Fe_2VGa) entspricht daher auch eher der eines Halbmetalls. Wegen des zweiten Übergangsmetalls in den Tetraederlücken sind sechs zusätzliche t_2 -Zustände besetzt. Abbildung 34 zeigt die Zustandsdichten (DOS = **D**ensity of **S**tates) der nichtmagnetischen halbleitenden Halb-Heusler- und Heusler-Phasen YPdSb und Fe_2VAl . Zum besseren Verständnis der elektronischen Struktur und der Bindungsverhältnisse wurden ein schematisches Molekülorbital-Diagramm und die COHP (**C**rystal **O**rbitals **H**amiltonian **P**opulation) der wichtigen Bindungen dargestellt. Die Bandlücke der halbleitenden Halb-Heusler-Phasen befindet sich zwischen den bindenden und den antibindenden Orbitalen, bei den Heusler-Phasen zwischen den nichtbindenden t_{2g} und e_g Orbitalen.

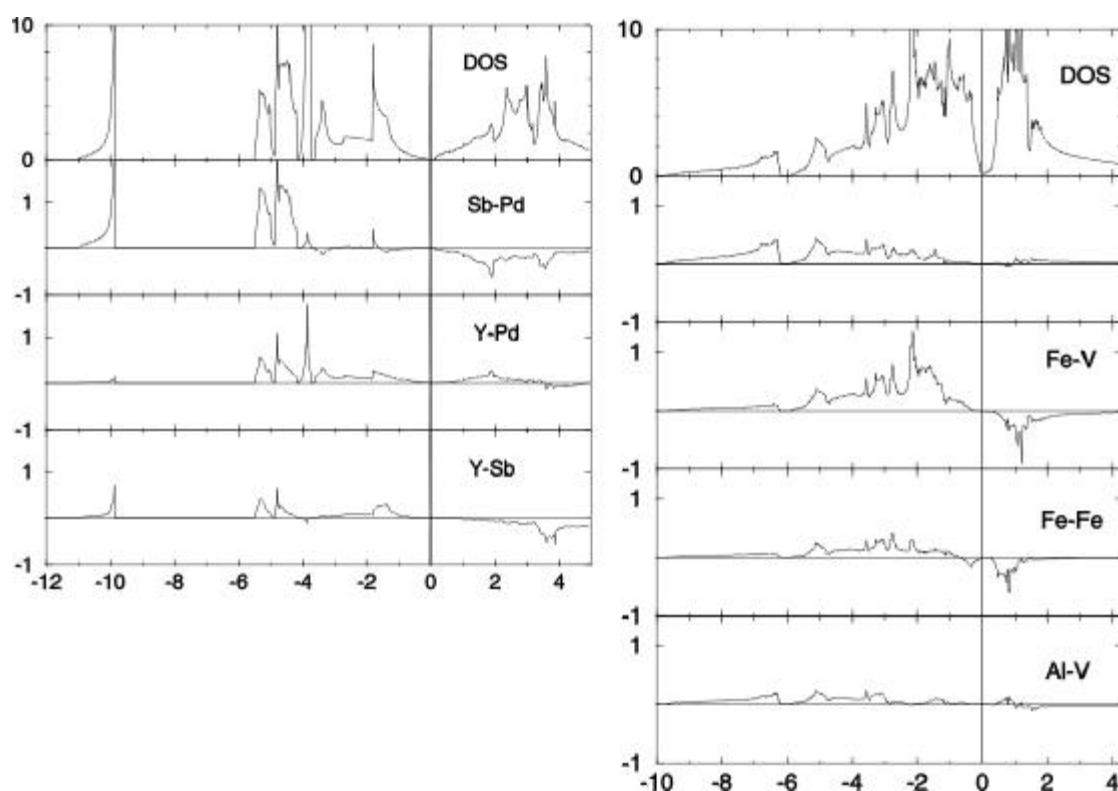


Abbildung 34: Zustandsdichten (DOS) und die Bindungsverhältnisse von YPdSb und Fe_2VAl .

Mit $\text{Co}_{1.82}\text{Sc}_{1.18}\text{Sn}$ und Co_2BeGe sind theoretisch weitere 24 Elektronensysteme gefunden, die eine Bandlücke oder nur geringe Bandüberschneidungen bei der Fermi-Energie aufweisen. Werden zusätzliche Elektronen oder Löcher in das Valenzband eingeführt, so sind die resultierenden Phasen Metalle. Wenn die verbindungsbildenden Atome eine magnetische

Wechselwirkung erlauben, dann sind die resultierenden Heusler-Phasen halbmetallische Ferromagneten. Bilden Co, Fe oder Mn-Atome die Heusler-Phase, bleibt die Bandlücke in der einen Spinrichtung erhalten, während die Verbindung in der anderen Spinrichtung ein Metall ist. Diese Eigenschaft ist eine Folge der stark kovalenten Bindung in den Heusler-Phasen und daher in anderen intermetallischen Verbindungen wahrscheinlich nicht zu finden. Eine erste Identifizierung von potentiellen halbmetallischen Ferromagneten unter den Heusler-Phasen ist möglich, wenn die Sättigungsmagnetisierung bekannt ist. Ist die Summe oder Differenz zwischen Sättigungsmagnetisierung und Valenzelektronenzahl 24 im Fall der Heusler-Phasen und 18 im Fall der Halb-Heusler-Phasen, dann besteht eine hohe experimentelle Wahrscheinlichkeit, daß die Verbindung ein halbmetallischer Ferromagnet ist. Tabelle 1 und 2 verdeutlichen diesen Sachverhalt. Eine Übereinstimmung mit der Elektronenzählregel besteht bei einem Stern hinter der Zahl der Valenzelektronen. Mn_2VAl hat 22 Valenzelektronen mit einem Sättigungsmoment von annähernd $2 \mu_B/\text{F.E.}$ Somit besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit, daß ein halbmetallischer Ferromagnet vorliegt. LMTO-Bandstrukturrechnungen bestätigen theoretisch diese Vermutung. Ähnlich sieht es bei den Halb-Heusler-Phasen aus. Ein Beispiel wäre PdMnSb mit 22 Valenzelektronen und einem Sättigungsmoment von $4 \mu_B/\text{F.E.}$

Valenzelektronen	Zusammensetzung	T_C [K]	Moment $\mu_B/\text{F.E.}$	Gitterparameter a [Å]	Literatur
22 (*)	Mn_2VAl	760	1.94	5.920	[59]
22	Mn_2VGa	-	1.66	6.095	[3]
24	Fe_2VAl	-	0	5.761	[3]
24	Fe_2VGa	-	0	5.782	[3]
26 (*)	Co_2TiSn	359	1.93	6.076	[60]
26 (*)	Co_2VAl	310	1.95	5.772	[61]
27	Co_2CrAl	334	1.55	5.727	[3]
28 (*)	Co_2MnAl	693	4.04	5.749	[62]
28 (*)	Co_2MnGa	694	4.05	5.767	[62]

28	Fe ₂ CoGa	-	5.09	5.767	[3]
29 (*)	Co ₂ MnSi	985	4.96	5.654	[63]
29 (*)	Co ₂ MnGe	905	4.93	5.749	[64]
29	Co ₂ MnSn	829	4.78	6.000	[63]
29	Fe ₂ CoGe	-	-	5.775	[3]
30	Co ₂ FeSi	980	5.18	5.647	[62]

Tabelle 1.: Zusammenhang von VEK und Sättigungsmagnetisierung bei den Heusler-Phasen.

Eine Verallgemeinerung ist aber nicht möglich, weil auch Abweichungen von dieser phänomenologischen Beobachtung auftreten (zum Beispiel CoMnSb):

Valenzelektronen	Zusammensetzung	T _C [K]	Moment μ_B /F.E.	Gitterparameter a [Å]	Literatur
22 (*)	NiMnSb	730	4.0	5.920	[110]
22 (*)	PdMnSb	500	3.95	6.285	[3]
22 (*)	PtMnSb	585	3.97	6.210	[3]
21	CoMnSb	490	4	5.875	[3]
20	FeMnSb	350	2	2*5.875	[65]
19 (*)	CoVSb	23	1.04	5.816	[112]
18	TiNiSn	-	-	5.946	[66]
17	CoTiSn	135	1.35	5.997	[67]
16	FeTiSn	-	-	6.056	[68]

Tabelle 2.: Zusammenhang von VEK und Sättigungsmagnetisierung bei den Halb-Heusler-Phasen.

Wenn der „Fingerabdruck“ in der elektronischen Struktur (also die oben angesprochenen elektronischen Instabilitäten) vorhanden ist, wird ein hoher MR-Effekt vermutet. Die Valenzelektronenkonzentration kann für strukturell verwandte intermetallische Verbindungen einen Anhaltspunkt geben, ob ein MR-Effekt auftreten könnte.

Der „Fingerabdruck“ bei der Fermienergie in der Bandstruktur kann durch Dotierung von bereits existierenden Heusler-Phasen gefunden werden. Dabei ergaben Bandstrukturberechnungen für eine Valenzelektronenkonzentration von 6.95 pro Atom in der Formeleinheit eine Instabilität an der Fermi-Energie. Weitere Instabilitäten in Heusler-Phasen sind für Valenzelektronenkonzentrationen von 5.5 und 7.13 Valenzelektronen pro Atom in der Formeleinheit zu finden.

Übergangsmetall-Verbindungen und Übergangsmetalle ohne kovalenten Bindungscharakter haben schwer polarisierbare s-Elektronen an der Fermienergie E_F und können daher nicht halbmetallische Ferromagnete werden und durch die stark gerichteten Bindungen ist eine Lücke zwischen bindenden und antibindenden Zuständen möglich.

Bekanntermaßen neigen Heusler-Phasen zu Substitutionsunordnung, so daß eine sorgfältige Präparation und strukturelle Charakterisierung für reproduzierbare Ergebnisse wichtig sind. Außerdem sind die Eigenschaften der Heusler-Phasen als potentielle halbmetallische Ferromagneten schon 1983 [5] vorausgesagt worden, die experimentelle Verifizierung des halbmetallischen Charakters steht noch aus. NiMnSb ist, wie in der Einleitung erwähnt, bis heute von hohem Interesse. [69,70]. NiMnSb hat eine hohe Curietemperatur von 730 K und die Kompatibilität mit der Halbleitertechnologie ist gegeben. Die experimentelle Bestätigung der hohen Spinpolarisation steht noch aus. Neue Ansätze lassen vermuten, daß ein Symmetriebruch der hochgeordneten Oberflächen stattfindet und eine 100%ige Spinpolarisation bei sorgfältigen Präparationsbedingungen nur an NiMnSb/CdS-Grenzflächen bewiesen werden kann [71,72]. Wie im späteren Kapitel diskutiert wird, ist die kleine Remanenz neben der Substitutionsunordnung eine mögliche Ursache dafür.

Wie einleitend erwähnt, sind halbmetallische Ferromagneten Kandidaten für hohe Magnetwiderstände. Nach der vorgestellten Theorie dieser Arbeit sind zusätzlich Spindichtwelleninstabilität und van Hove-Singularität notwendig. In Heusler-Phasen wurden Riesenmagnetwiderstände bei niedrigen Temperaturen gefunden. So ist Mn_2VAl nach Bandstrukturberechnungen zwar ein halbmetallischer Ferromagnet. Es konnte aber nur ein anisotroper MR-Effekt von 0.1% in einem Feld von 1 T bei 77 K gefunden werden [73]. Als Erklärung diente eine atomare Fehlordnung oder eine geringe Abweichung von der Stöchiometrie, die den halbmetallischen Charakter zerstören könnte. Weht und Pickett

zeigten, daß das Majoritätsband, hauptsächlich vom Mangan- t_{2g} -Charakter dominiert, genau die Fermi-Energie am Γ -Punkt schneidet. Kleinste Abweichungen in der Mn-Stöchiometrie oder Fehlordnungen auf den Atompositionen führen vermutlich zu mobilen Löchern im Majoritätsband, welche den halbmetallischen Charakter zerstören können [74]. Nach dem vorgestellten Modell kann die wirkliche Ursache sein, daß neben der notwendigen Bedingung (ein ferromagnetisches Halbmetall) weitere Bedingungen erfüllt sein müssen. Zusammenfassend sollen Heusler- und Halb-Heusler-Phasen mit hohen Curietemperaturen, die den „Fingerabdruck“ in der elektronischen Struktur und damit einen PMR-Effekt und eine hohe Spinpolarisation bei Raumtemperatur aufweisen, gesucht und synthetisiert werden. Verbindungen für technische Anwendungen erfordern weitere spezielle chemische, elektronische und magnetische Anforderungen an die potentiellen Verbindungen. Der angesprochene hohe negative Magnetowiderstand MR_0 mit einer hohen Feldempfindlichkeit bei Temperaturen höher als Raumtemperatur (vorzugsweise bei der üblichen Betriebstemperatur von Leseköpfen in Magnetspeicher-Laufwerken von ca. 25-55°C) soll über einen weiten Temperaturbereich auftreten. Die hohe thermische und chemische Stabilität und die Gewährleistung der Kompatibilität mit der Prozesstechnik in der Siliziumtechnologie ist unverzichtbar. Dies alles kann bei den Heusler- und Halb-Heusler-Phasen gefunden werden.

14. Stand der Forschung

In der Einleitung wurden einige spezielle Eigenschaften der Heusler- und Halb-Heusler-Phasen erwähnt, welche in der Literatur besprochen wurden. Nun folgt ein Überblick über diese Ergebnisse. Ein martensitischer Phasenübergang von der kubischen zur tetragonalen Struktur ist bei der Heusler-Phase Ni_2MnGa bekannt. Dieser Phasenübergang lässt sich nicht nur als Funktion der Temperatur, sondern gerade auch als Funktion des Magnetfeldes beschreiben [75,76].

Fe_2VAl , Fe_2VGa und die dotierten Phasen $\text{Fe}_{2+x}\text{V}_{1-x}\text{Al}$, $\text{Fe}_{2+x}\text{V}_{1-x}\text{Ga}$ zeichnen sich durch einige außergewöhnliche elektronische und magnetische Eigenschaften aus. Dotiert man halbleitendes Fe_2VAl mit Elektronen, so zeigt sich ferromagnetisches und metallisches Verhalten bei tiefen Temperaturen und halbleitendes Verhalten oberhalb der Curie-Temperatur bis 1000 K [77,78]. Wie bei den Manganiten beobachtet man bei der Curie-Temperatur einen Halbleiter – Metall - Übergang. Anscheinend sind auch die Heusler-Phasen für Halbleiter – Metall –Übergänge prädestiniert. Ein Riesenmagnetowiderstand (bis zu 48% bei 4 K) wurde in Fe_2VGa [79] gefunden. Ähnlich wie bei LiV_2O_4 [80] ist auch in diesem halbleitenden d-Elektronensystem die Elektronenmasse bei tiefen Temperaturen erhöht [81]. Umstritten ist in beiden Systemen, ob dieses Verhalten als schweres Fermionen-Verhalten bezeichnet werden kann oder auf Spinfluktuationen zurückzuführen ist [82]. Obwohl zahlreiche Arbeitsgruppen Heusler-Phasen unter dem Gesichtspunkt der Riesenmagnetwiderstände untersuchen, wurde bisher nur in Fe_2VAl und Pd_2GdIn [83] ein Riesenmagnetowiderstand gefunden. Auch Ferromagnetismus oder Supraleitung sind in den Heusler-Phasen beobachtet worden. Die Untersuchung dieser Phänomene kann auch zu einem tieferen Verständnis der elektronischen Eigenschaften führen. Pd_2GdIn ist das magnetische Gegenstück zu supraleitendem Pd_2YSn ($T_C = 4$ K) [84]. Pd_2YbSb ist ein Supraleiter ($T_C = 2.46$ K), ein schweres Fermion und ordnet bei 0.22 K antiferromagnetisch [85]. Die zu supraleitenden Pd_2YAl isoelektronische Phase Pd_2TiAl ist ein schwacher Ferromagnet (ein magnetisches Moment von $0.21 \mu_B$, Curie-Temperatur oberhalb von Raumtemperatur, geschätzt 900 K) [86]. So zeigt die Abbildung 35 die Bandstrukturen von supraleitendem Pd_2YSn (27 Valenzelektronen), von isoelektronischem Pd_2TiAl und Pd_2GdIn mit einem lokalen magnetischen Moment von $7 \mu_B$ pro Formeleinheit. Der Vergleich dieser drei Phasen

zeigt beeindruckend die Ähnlichkeit der Bandstrukturen, obwohl diese Phasen (für Pd_2GdIn ist nur die Majoritäts-Bandstruktur dargestellt) so verschiedene elektronische und magnetische Eigenschaften haben. In allen drei Bandstrukturen befindet sich am L-Punkt (0.5 0.5) in der Nähe der Fermi-Energie ein Sattelpunkt. Da die Interpretation von Bandstrukturen (zweidimensionale Darstellung eines vierdimensionalen Problems) schwierig ist, wird zur einfacheren Visualisierung des „Fingerabdrucks“ die Fermi-Fläche (Energie-Isofläche, die besetzte von unbesetzten Zuständen trennt) gezeigt. Exemplarisch ist die Fermi-Fläche von Pd_2YSn in den Farben der Fermi-Geschwindigkeit (Abbildung 35b) dargestellt. Blaue Farbe symbolisiert flache Bänder (niedrige Fermi-Geschwindigkeit) und rot dagegen hohe Dispersion (hohe Fermi-Geschwindigkeit). Die dreidimensionale van Hove-Singularität ist in Form der blauen Eckpunkte des Kubus und die Spindichtewellen-Instabilität anhand der parallelen Flächen zu erkennen. Wichtig ist, daß die Fermi-Flächen von LiTi_2O_4 (Supraleiter $T_C = 12$ K) [87,88] und $\text{K}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{BiO}_3$ (Supraleiter $T_C = 32$ K) [89,90] ähnlich aussehen (Kubus mit lokalisierten Zuständen an den Ecken und hoher Dispersion in den Flächenmitten).

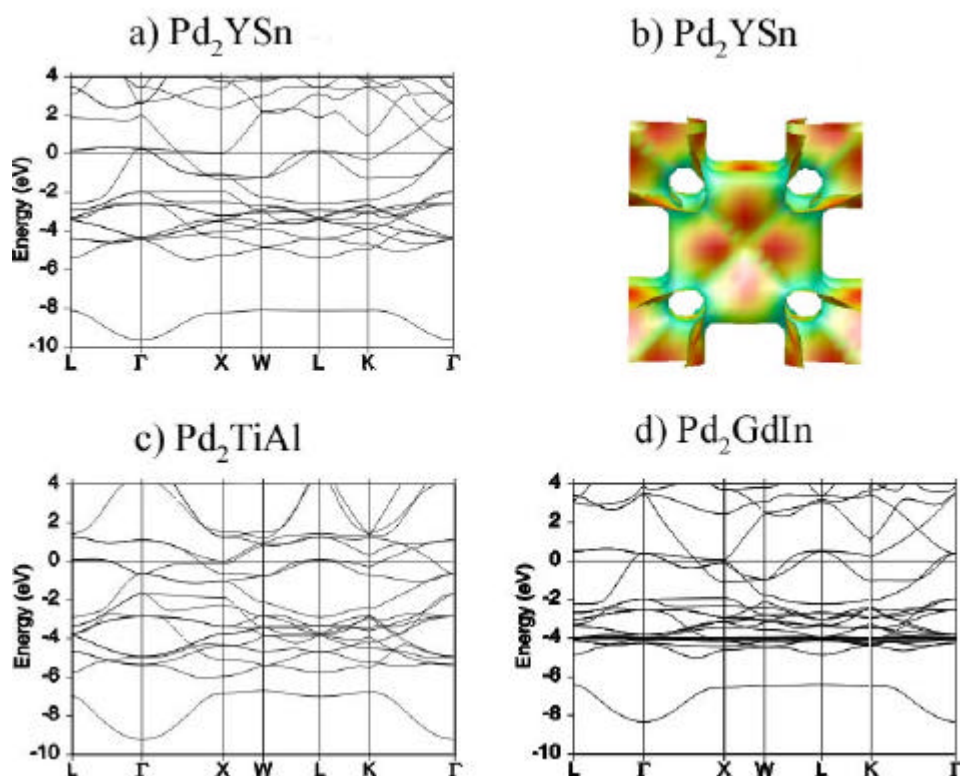


Abbildung 35: Bandstrukturen von Pd_2YSn (a), Pd_2TiAl (c) und Pd_2GdIn (d) und Fermifläche von Pd_2YSn (b).

Auch Halb-Heusler-Phasen sind in den letzten Jahren auf magnetoresistive Eigenschaften hin untersucht worden. Die Zusammenhänge zwischen der elektronischen Struktur und den magnetischen Eigenschaften wurden von J. Tobola et al. [68] untersucht und die Verbindungen zur VEK erforscht. Theoretische Überlegungen und deren Eigenschaften sind an CoVSb, CoMnSb und Mischphasen vorgenommen worden. CoVSb wurde als itineranter Ferromagnet beschrieben, die mit Mangan dotierten Phasen $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ zeigen CMR-Effekte in der Nähe der magnetischen Ordnungstemperatur. So ist bei $\text{CoV}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Sb}$ zwar ein kolossalen Magnetowiderstand von 49% beobachtet worden, aber nur bei 200 K und 7 T [110]. Die vorgestellten Phasen zeigen strukturelle Fehlorderungen und Anderson-Lokalisierungen der 3-d-Zustände werden als entscheidend für die Halbleiter-Metallübergänge beschrieben.

Im Fall der Heusler-Phasen kann es, je nach Wellenlänge der Spindichtewelle (welche sich aus der Bandstruktur ergibt) relativ zum Abstand der magnetischen Atome im Festkörper, zur Ausbildung einer antiferromagnetischen Ordnung kommen. Fe_2MnSi (27 Valenzelektronen) ist dafür ein Beispiel. Bei Raumtemperatur ist die Phase paramagnetisch. Zwischen ≈ 65 und 215 K liegt eine ferromagnetische Ordnung vor. Unterhalb von ≈ 65 K tritt ein kompliziertes magnetisches Verhalten auf. Neutronenbeugungsuntersuchungen zeigen, daß das Manganteilgitter antiferromagnetisch ordnet. Zusätzlich sind kleine ferromagnetische Cluster von Manganatomen vorhanden, wohingegen die Eisenatome ferromagnetisch angeordnet sind [91]. Das isoelektronische Co_2CrAl ordnet hingegen ferromagnetisch bei 340 K [3]. Vergleiche zwischen diesen und anderen isostrukturellen Pendants können zum Verständnis der magnetischen und elektronischen Eigenschaften mit Hilfe von Bandstrukturrechnungen beitragen.

15. PdMnTe

Die Konkurrenz zwischen Ferromagnetismus und Antiferromagnetismus in Verbindungen wurde für die Erklärung eines Riesenmagnetowiderstands hervorgehoben. Es existieren bei den Halb-Heusler-Phasen eine Reihe von Phasen, die ferromagnetisch oder antiferromagnetisch sind. Die ferromagnetischen Phasen wie PdMnSb (VEK = 23) mit $T_C = 500$ K und AuMnSb (VEK = 23) mit $T_C = 72$ K sind dabei wesentlich häufiger zu finden. Eine der wenigen antiferromagnetischen Phasen ist IrMnGa [92] (VEK = 19). Um die MR- und die magnetischen Eigenschaften von PdMnTe zu verstehen, lohnt der Vergleich mit dem isoelektronischen CuMnSb (VEK = 23). Denn die Eigenschaften von Heusler- und Halb-Heusler-Phasen hängen mit der Valenzelektronenkonzentration zusammen. PdMnTe und CuMnSb wurden beide mit einer identischen antiferromagnetischen Spinordnung [93] beschrieben. CuMnSb hat eine Néel-Temperatur von 55 K und wurde als erste Mn-haltige antiferromagnetisch ordnende Halb-Heusler-Phase beschrieben [94]. PdMnTe (VEK = 23) wurde eingehend auf seine magnetischen Eigenschaften von Buschow et al. untersucht [95]. Sie charakterisierten die Phase ($T_N = 17$ K) aufgrund von Neutronenbeugungsexperimenten.

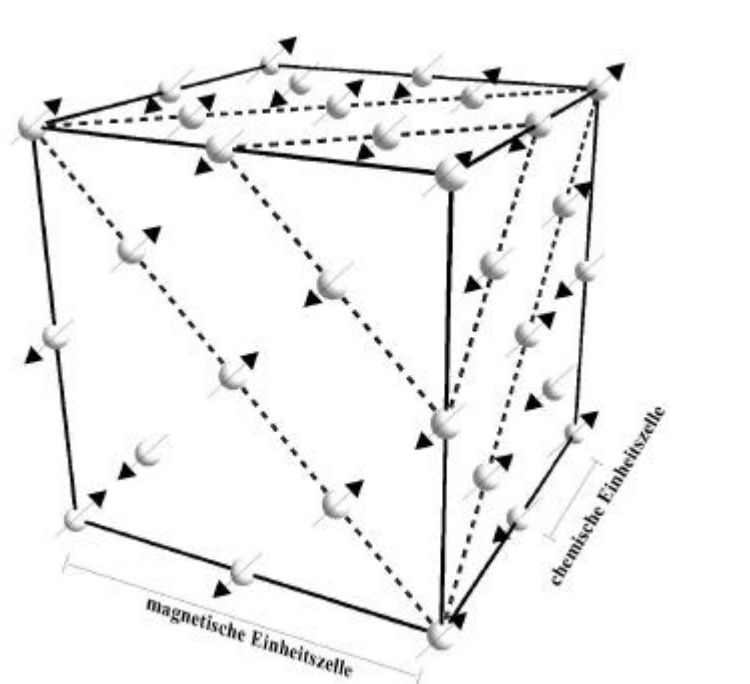


Abbildung 36: Magnetische Struktur von PdMnTe.

In Abbildung 36 ist die magnetische Struktur von PdMnTe gezeigt, die von Buschow vorgeschlagen wurde. Die magnetische Überstruktur mit einer Verdopplung der Gitterparameter ist im Vergleich zur chemischen Einheitszelle erkennbar. CuMnSb und PdMnTe weisen beide eine antiferromagnetische Spinstruktur der 2. Art [96] auf, die auch von MnO bekannt ist. Das magnetische Moment wird ausschließlich durch die Mn-Atome bestimmt. Die magnetische Struktur besteht aus ferromagnetischen (111)-Schichten. Die antiferromagnetische Spinordnung ist parallel zur [111]-Richtung. Eine Grundidee bei der Untersuchung dieser Phasen war, ob bei einer antiferromagnetischen Kopplung der Mn-Atome eine hohe Spinpolarisation (halbmetallische Zustandsdichte) möglich wäre. Ein antiferromagnetisches Metall mit 100%iger Spinpolarisation hört sich wie ein Oxymoron an, ist aber eine gewünschte Bedingung [97,98]. Grundsätzlich stellt sich die Frage, ob die VEK als Indikator zur Vorhersage der physikalischen Eigenschaften von Verbindungen herangezogen werden kann und somit die Elementzusammensetzung eher von sekundärer Bedeutung wäre.

15.1. Präparative Einzelheiten

Die Elemente Pd, Mn und Te wurden im Verhältnis 1:1:1 eingewogen (Pd, 99.9 %, 1.2-2.5 micron, Chempur, Karlsruhe; Mn, 99.95 %, 325 mesh, Chempur, Karlsruhe; Te, 99.9 %, 200 mesh, Chempur, Karlsruhe). Die Gesamteinwaage betrug 2 g. Aus den Edukten wurde ein Preßling hergestellt und dieser im Lichtbogenofen mehrmals aufgeschmolzen. Der Massenverlust betrug weniger als 1 %. Der Regulus wurde in einem gehärteten Stahlmörser zerkleinert und gemörsert. Zur Phasenanalyse wurde ein Reflexionsdiffraktometer mit CuK α -Strahlung (Modell XRD 3000 TT, Seifert) benutzt. Die Auswertung inklusive Rietveld-Verfeinerung der Diffraktogramme erfolgte mit der Software „XND 1.18“ [99]. Der Magnetowiderstand wurde an einem Preßling gemessen, der nach der van der Pauw-Methode kontaktiert wurde. Die Widerstandsmessungen und die Bestimmung des Magnetowiderstands wurden in einem Helium-Badkryostaten (Oxford Instruments, Wiesbaden) vorgenommen. Die magnetischen Messungen erfolgten an einem Bruchstück aus dem Innern der Schmelze mit einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design Inc.).

15.2. Ergebnisse

Das gemessene und das berechnete Röntgenpulverdiffraktogramm von PdMnTe, sowie deren Differenz, sind in Abbildung 37 gezeigt.

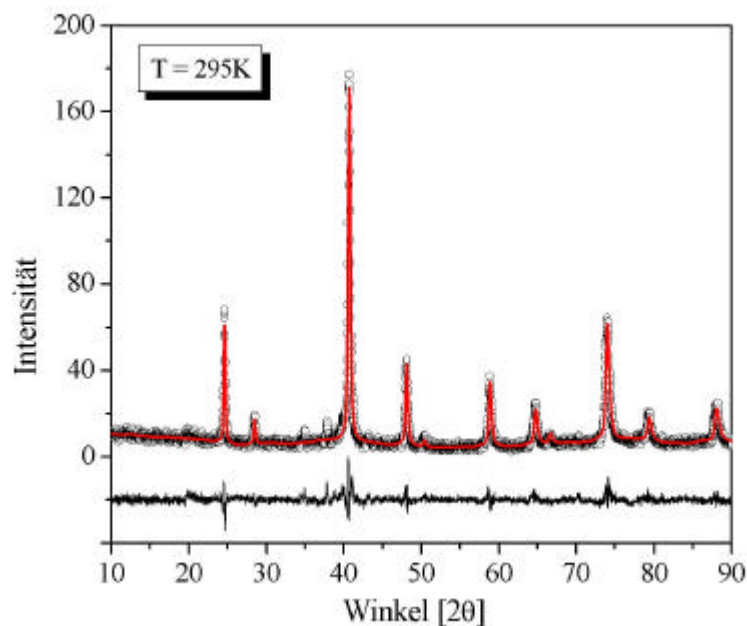


Abbildung 37: Gemessenes (Kreise) und berechnetes (Linie) Röntgendiagramm von PdMnTe. Die Differenz ist darunter dargestellt.

Die Struktur der Phase konnte in einer Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ gelöst werden (Palladium auf $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, Mangan auf $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ und Tellur auf $(0, 0, 0)$). Der Gitterparameter wurde, in Einklang mit den Literaturdaten, mit $a_0 = 6.2732(7) \text{ \AA}$ bestimmt. Der Residualwert R_{Bragg} beträgt 5.32 %. Kleine Reflexe beim Hauptreflex mit $2\theta = 39.8^\circ$, 38.8° , 37.8° und 34.9° konnten nicht eindeutig zugeordnet werden. Die geringe Intensität der Reflexe deutet auf einen kleinen kristallinen Fremdphasenanteil von weniger als 5 % hin. Ein Ansatz für die Identifizierung der Fremdphase ist der Vergleich mit simulierten Diffraktogrammen von kubischen Phasen, die sich von der geordneten Halb-Heusler-Struktur ableiten lassen. Das Beugungsdiagramm der hypothetische Heusler-Phase $\text{Pd}_{2-x}\text{MnTe}$ mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ ($a = 6.4 \text{ \AA}$) wurde mit dem Programm „Powdercell“ [100] erzeugt. Der Gitterparameter wurde vergrößert, was allgemein beim Symmetriewechsel von der Halb-

Heusler zur Heusler-Struktur (bei gleichen Atomsorten) beobachtet wird. Dann tritt der Hauptreflex bei 39° auf. Der Vergleich mit PdMnSb ($F\bar{4}3m$, $a = 6.231 \text{ \AA}$) zu Pd₂MnSb ($Fm\bar{3}m$, $a = 6.413 \text{ \AA}$) bestätigt den Zusammenhang. Die Bildung von anderen Phasen der Zusammensetzung Pd_{1-x}Mn_{1+x}Te ist außerdem möglich. Strukturelle Untersuchungen in dem Phasensystem ergaben bei Pd_{0.95}Mn_{1.10}Te_{0.95} einen Zusatzreflex bei $2\theta < 40^\circ$, der hier auch auftritt [108].

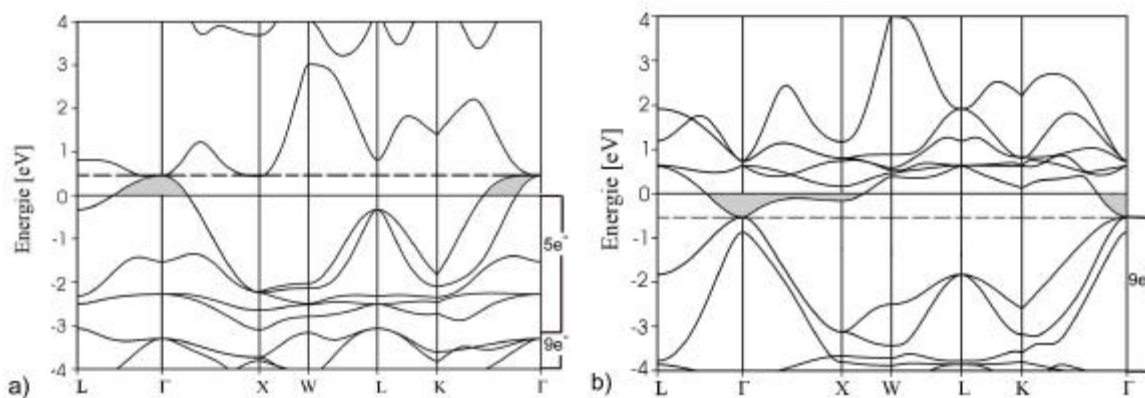


Abbildung 38: Bandstrukturen von PdMnTe für die Majoritäts- (a) und Minoritäts-Spinrichtung (b).

Die Zustände bei E_F (durchgezogene Linie für Energie = 0 eV) in der spinpolarisierten Bandstruktur (berechnet nach der LMTO-Methode) sind grau hervorgehoben (Abbildung 38). Sie zeigen, daß diese Phase kein halbmetallischer Ferromagnet ist. Die Bandstrukturen für die Minoritäts- und Majoritäts-Spinrichtung lassen erkennen, daß sich in beiden Spinrichtungen Bänder an der Fermi-Energie befinden. Die Verteilung der Valenzelektronen ist eingezeichnet. PdMnTe hat 23 Valenzelektronen, davon verteilen sich 14 (9+5) auf die Majoritäts-Spinrichtung und die restlichen 9 auf die Minoritäts-Spinrichtung. Die Majoritäts-Spinrichtung zeigt eine van Hove-Singularität am L-Punkt. Sie liegt 0.3 eV unterhalb der Fermi-Energie. Die durchgeführten Bandstrukturrechnungen sagen eine ferromagnetische Ordnung voraus, die sich aus der Kopplung der Pd-Atome mit den Mn-Atomen ableiten läßt. Die lokalen magnetischen Momente berechnen sich zu $0.25 \mu_B/\text{F.E.}$ für Pd und $4.3 \mu_B/\text{F.E.}$ für Mn. Es resultiert ein magnetisches Sättigungsmoment von $4.83 \mu_B/\text{F.E.}$ Das magnetische Gesamtmoment läßt sich aus der Differenz der Valenzelektronenzahl und 18 voraussagen. Eine VEK von 18 wurde den halbleitenden Halb-Heusler-Phasen zugeordnet (siehe Kapitel 18). Dann befinden sich 9 Elektronen im Majoritätsband und 9 Elektronen im Minoritätsband. Die Bandstruktur von PdMnTe zeigt 14 Elektronen im Majoritätsband. Die restlichen 9

Elektronen befinden sich im Minoritätsband. Wird bei PdMnTe das magnetische Moment von $4.83 \mu_B/\text{F.E.}$ von der $\text{VEK} = 23$ abgezogen, ergibt sich 18.17. Die geringe Abweichung von dieser VEK zeigt die Möglichkeit, daß PdMnTe ein halbmetallischer Ferromagnet werden kann. Die Minoritäts-Spinrichtung zeigt am Γ -Punkt eine Tasche. Durch eine geringe Verschiebung der Fermienergie lässt sich eine halbmetallische Bandstruktur erzeugen. Wenn die Fermienergie in der Minoritäts-Spinrichtung 0.5 eV nach unten (gestrichelte Linie in Abbildung 38b) und in der Majoritäts-Spinrichtung 0.4 eV nach oben (gestrichelte Linie in Abbildung 38a) verschoben wird, ergibt sich eine halbmetallische Zustandsdichte. Kleine Veränderungen in der Kristallstruktur würden zu halbmetallischen Verhalten führen. Die Widerstandsmessungen wurden bei Magnetfeldern von 0 und 8 T von Raumtemperatur bis 4 K durchgeführt (Abbildung 39). PdMnTe zeigt im Nullfeld metallische Leitfähigkeit von Raumtemperatur bis zu einem breiten Minimum bei 80 K. Eine Steigungsänderung tritt bei 225 K auf. Der Widerstand steigt unterhalb 80 K bis zu einem Maximum bei 17 K an. Er fällt danach wieder bis 4 K stark ab. Der Halbleiter-Metall-Übergang bei 17 K wird durch das angelegte Feld unterdrückt und der Widerstand zu tiefen Temperaturen stark abgesenkt.

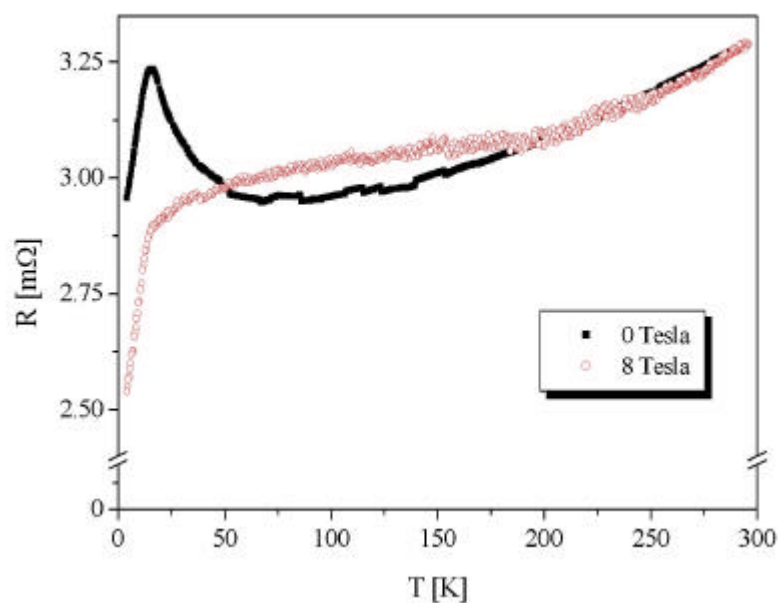


Abbildung 39: R(T)-Kurve für PdMnTe bei 0 und 8 Tesla.

Die Abhängigkeit des Magnetowiderstands von der Temperatur $MR(T)$ ist in Abbildung 40 dargestellt.

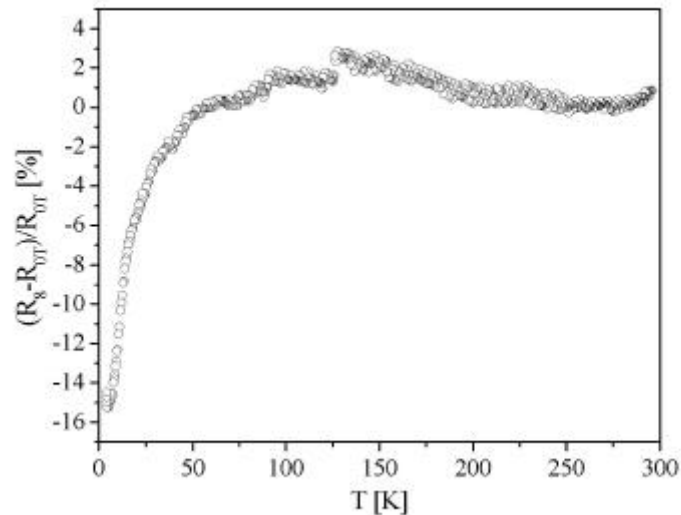


Abbildung 40: MR(T)-Kurve für PdMnTe.

Die Kurve ergibt sich aus den Widerstandskurven bei 0 und 8 Tesla. Oberhalb von 185 K tritt kein nennenswerter Magnetowiderstand auf. Zwischen 45 und 185 K gibt es einen Temperaturbereich mit einem kleinen positiven Magnetowiderstand von bis zu 2 %. Unterhalb von 45 K wird ein deutlicher MR beobachtet. Der Betrag des MR steigt schließlich linear von 17 bis 4 K auf Werte > 15 %. Die isotherme MR(B)-Kurve in Abbildung 41 wurde bei 4 K aufgenommen. Die negativen Magnetowiderstände erreichen Werte von -5 % bei 2 Tesla, -10 % bei 4 Tesla und -15 % beim maximalen Feld von 8 Tesla. Eine magnetische Sättigung des MR-Effekts tritt nicht auf.

Die Charakteristik der MR(B)-Kurve liefert einen Hinweis über die Art des Effekts. PdMnTe zeigt einen MR-Effekt von 1 % bei 100 mT.

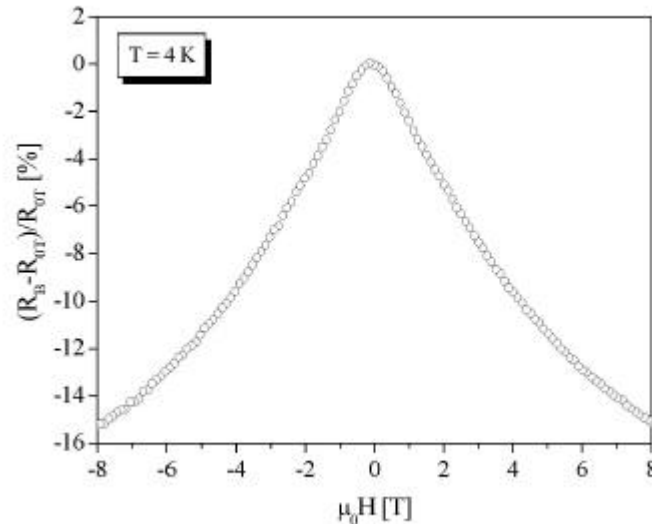


Abbildung 41: MR₀(B)-Verhalten von PdMnTe bei 4K.

GMR-Multischichtsysteme haben im Vergleich Effekte von über 40 % bei 1 mT. Die einfachsten GMR-Systeme mit zwei ferromagnetischen Schichten, die von einer nichtmagnetischen Schicht unterbrochen sind, weisen MR_p-Effekte von 16 % auf [101]. PMR-Materialien haben auch eine viel höhere Feldempfindlichkeit (CrO₂ zeigt 41 % bei 0.1 T [102]). Der PMR- und GMR-Effekt sind extrinsische Phänomene. Die lineare Abhängigkeit des Magnetowiderstands vom Feld deutet auf einen intrinsischen Ursprung des negativen MR-Effekts hin. Die Feldabhängigkeit ist vergleichbar mit den CMR-Effekten anderer Systeme wie La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ [103], in denen ebenfalls bei hohen Feldern von 8 Tesla noch keine Sättigung eintritt, wenn in der Nähe von T_C gemessen wird. Der Ladungstransport über Korngrenzen oder Tunnelprozesse spielt daher keine Rolle. Messungen an Einkristallen von PdMnTe sollten im Vergleich zum Preßling ähnliche Ergebnisse liefern.

Die magnetische Messung von 300 bis 4 K (Abbildung 42) zeigt die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung in einem Feld von 100 mT.

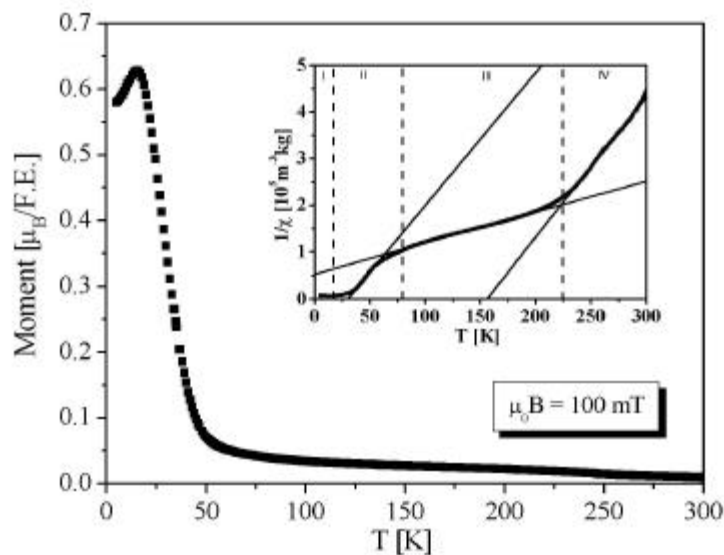


Abbildung 42: Magnetisierungskurve von PdMnTe von 4 bis 300 K. Der Einschub zeigt die reziproke Suszeptibilität ($1/\chi$) gegen die Temperatur.

Die Magnetisierungskurve zeigt keinen einheitlichen Verlauf. Es sind mehrere Phasenübergänge zu erkennen. Die reziproke Suszeptibilität ist in Abbildung 42 als Einschub gezeigt. Die $1/\chi$ -Kurve verläuft mit einer Steigung von $3 \cdot 10^{-3} \text{ } 1/\chi T$ linear von 300 K bis 225 K. Die extrapolierte Gerade schneidet die x-Achse bei $156 \pm 2 \text{ K}$. Danach folgt ein weiterer linearer Bereich bis 80 K. Die Steigung beträgt $6 \cdot 10^{-2} \text{ } 1/\chi T$. Die extrapolierte Gerade schneidet die x-Achse bei $-125 \pm 2 \text{ K}$. Der nächste Phasenübergang ist mit einer weiteren deutlichen Steigungsänderung verbunden. Wird die lineare Gerade auf die x-Achse extrapoliert, ergibt sich ein Schnittpunkt bei $30 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$. Das resultierende effektive Moment P_{eff} lässt sich aus der Steigung der letzten Gerade berechnen. Dabei hat P_{eff} einen Wert von $5.4 \mu_B$, ein kleiner Unterschied zum theoretisch ermittelten Sättigungsmoment von $4.8 \mu_B/\text{F.E.}$ Die Magnetisierung nimmt von 50 K bis zu einem Maximum bei 17 K stark zu. 17 K ist in der Literatur als Néel-Temperatur bestimmt worden [95]. Die Magnetisierungskurve im Nullfeld ergab jedoch eine spontane Magnetisierung bei 17 K. Die reziproke Suszeptibilität zeigt dazu unterhalb von 17 K einen leicht ansteigenden Verlauf. Die drei Phasenübergänge bei 17, 80 und 225 K sind auch in den Transporteigenschaften sichtbar. Die Phasenübergänge

bei 17 K, um 80 K und bei 225 K sind, wie oben beschrieben, in der Widerstandskurve bei 0 T zu erkennen.

Magnetisierungsmessungen unterhalb der Phasenübergänge bei 225 und 80 K sollten klären, ob eine ferromagnetische Ordnung eintritt. Die fehlenden Hysteresen sprechen für paramagnetisches Verhalten.

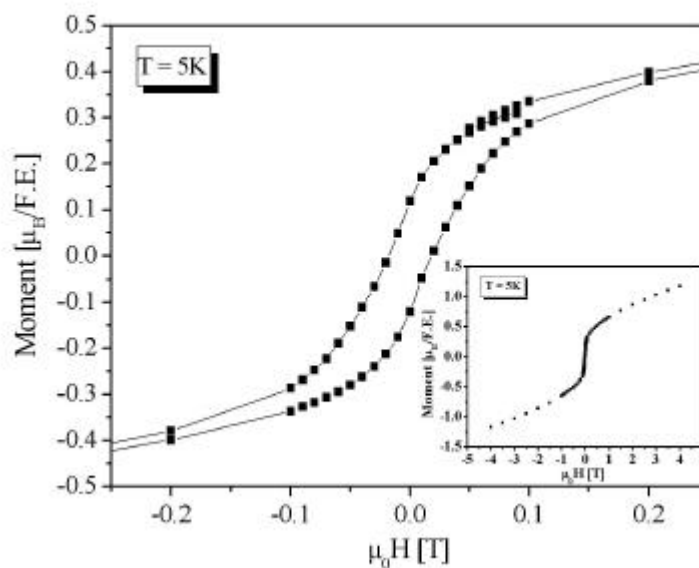


Abbildung 43: Magnetisierung von PdMnTe bei 5 K. Der Einschub zeigt die Magnetisierung von -5 bis 5 T.

Abbildung 43 verdeutlicht mit einer Hystereseemessung bei 5 K, daß hier eine Kopplung von magnetischen Momenten langer Reichweite (ferro- oder ferrimagnetisch) vorhanden ist. Die Hystereseurve zwischen -0.25 und 0.25 T zeigt ein Koerzitivfeld von 20 mT, eine relative Remanenz von 26 %. Die Magnetisierung sättigt nicht bei hohen Feldern. Das maximale Magnetfeld (4 Tesla) kann im allgemeinen im isotropen polykristallinen Festkörper nicht zum Aufbrechen einer antiferromagnetischen Kopplung führen. Der „ferromagnetische Anteil“ mit eindeutiger Hystereseurve verschwindet oberhalb von 17 K, der Temperatur des magnetischen Phasenübergangs.

15.3. Diskussion

Die Rietveld-Verfeinerung bei Raumtemperatur macht eine strukturelle Verzerrung oder Unordnung von PdMnTe bei 295 K unwahrscheinlich. Die zugehörige Strukturverfeinerung ergab einen niedrigen R_{Bragg} -Wert von 5.32 %. Dabei treten Verunreinigungen von weniger als 5 % auf. Neben dem Hauptreflex bei 40.6° sind kleine Nebenreflexe vorhanden. Die Zuordnung dieser Zusatzreflexe führt zu möglichen kubischen Fremdphasen wie zum Beispiel $\text{Pd}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{Te}$ und Palladium. Die kleine Menge an Verunreinigungen führt zu keiner Änderung der gemessenen physikalischen Eigenschaften von PdMnTe. Der Versuch, reine Heusler- und Halb-Heusler-Phasen zu synthetisieren, ist häufig mit Phasensegregationen verbunden. Die Präparationsbedingungen bei den Heusler-Phasen haben einen großen Einfluß auf die Ausbildung von lokalen Inhomogenitäten. PdMnTe wurde von Masumoto et al. [108] nach dem Aufschmelzen zusätzlich getempert, um eine bessere Homogenisierung der Phase zu erreichen. Das erweist sich aber in diesem Zusammenhang als ungünstig, weil es die Unordnung fördert. Die Synthese nahezu phasenreiner, geordneter Heusler- und Halb-Heusler-Phasen ist scheinbar von ganz bestimmten Temperprozessen abhängig. Dazu zählt ein schnelles Abkühlen der Probe nach dem Aufschmelzen. Die Untersuchungen an PdMnTe zeigen damit exemplarisch, wie signifikant die Abhängigkeiten der elektronischen und physikalischen Eigenschaften von kleinsten Veränderungen in der Kristallstruktur, Stöchiometrie und Atomunordnungen bei den Halb-Heusler-Phasen sind. Deshalb können sich die vorliegenden magnetischen Messungen in Details von den Literaturergebnissen unterscheiden. Wesentliche Unterschiede zu früheren Untersuchungen treten aber nicht auf.

Tabelle 3 zeigt die beobachteten Phasenübergänge, die in vier Temperaturabschnitte unterteilt werden können (Abschnitt 1 von 4 bis 17 K, Abschnitt 2 von 17 bis 80 K, Abschnitt 3 von 80 bis 225 K und Abschnitt 4 von 225 K bis Raumtemperatur).

Temperaturbereich		I 4 – 17 K	II 17 – 80 K	III 80 – 225 K	IV 225 – 300 K
Kristallstruktur	vorliegende Arbeit	-	-	-	PdMnTe + 5% Verunr.
	Literatur [95,108]	PdMnTe	-	-	PdMnTe
magn. Struktur	vorliegende Arbeit	-	-	-	-
	Literatur [95,108]	antiferrom.	keine	keine	keine
Leitfähigkeit	vorliegende Arbeit	Metallisch	Halbleitend	Metallisch	Metallisch
	Literatur [95,108]	-	-	-	-
Magnetismus	vorliegende Arbeit	ferrimagn.	paramagn. $\theta_p = 30$ K	paramagnetisch $\theta_p = -125$ K	paramagnetisch $\theta_p = 156$ K
	Literatur [95,108]	antiferrom.	paramagn. $\theta_p = 28$ K	paramagnetisch	paramagnetisch

Tabelle 3.: Temperaturbereiche der Phasenübergänge bei PdMnTe.

Die Bandstrukturrechnungen ergeben eine ferromagnetische Ordnung von PdMnTe mit einem magnetischen Moment von $4.8 \mu_B/\text{F.E.}$. Das effektive Moment beträgt $5.5 \mu_B$. Eine Bandstrukturrechnung mit antiferromagnetischer Überstruktur steht noch aus. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß PdMnTe unterhalb von 17 K ferrimagnetisch ist. Die gemessene Hysterese bei tiefen Temperaturen ist nicht mit einer reinen antiferromagnetischen Struktur, die in der Literatur beschrieben wird, vereinbar. Wie kann die auftretende magnetische Hysterese erklärt werden? Das gemessene, ferrimagnetische Moment könnte

durch eine kubische Fremdphase verursacht werden, die nicht eindeutig identifiziert werden kann. Weil der magnetische Phasenübergang und die spontane Magnetisierung im Nullfeld jeweils bei 17 K auftreten, ist jedoch eine Fremdphase nicht sehr wahrscheinlich.

Zwei alternative Begründungen sind ebenso denkbar: Eine Möglichkeit wäre, daß Palladium ferromagnetisch und Mn antiferromagnetisch koppeln. Daraus resultiert insgesamt eine ferrimagnetische Ordnung. Andererseits ist auch denkbar, daß ferromagnetische und antiferromagnetisch dominierte Bereiche vorhanden sind; in diesem Fall kann eine ferrimagnetische Gesamtmagnetisierung resultieren. Die Balance zwischen Ferromagnetismus und Antiferromagnetismus ist auch bei den Manganiten gegeben [104]. Strukturelle Änderungen sind im Phasensystem $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ eng mit magnetischen Phasenübergängen verknüpft. Die Verbindungen $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ mit $0.3 < x < 0.4$ ordnen ferromagnetisch. Neutronenmessungen für $x=0.5$ zeigten eine große Veränderung der Gitterparameter. Gleichzeitig konnte ein Übergang von der ferromagnetischen zur antiferromagnetischen Ordnung bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden. Im Übergangsbereich treten ferro- und antiferromagnetische Bereiche nebeneinander auf [105].

Das schwache Ansteigen der reziproken Suszeptibilität bei PdMnTe unterhalb von 17 K ist für einen isotropen Antiferromagneten ungewöhnlich. In der vorliegenden Magnetisierungsmessung wurde an einem polykristallinen Pulver gemessen. Deshalb ist eine bevorzugte Orientierung der Kristallite unwahrscheinlich. Die kleine ferrimagnetische Kopplung wurde in früheren Untersuchungen nicht erwähnt, weil durch Neutronenmessungen der geringe Anteil an ferromagnetischen Untergittern wahrscheinlich nicht identifiziert werden konnte.

Oberhalb von 17 K liegt paramagnetisches Verhalten vor. Das magnetische Moment wird unterdrückt und nimmt ab. Der Widerstand sinkt ebenso bis 80 K ab. Damit liegt ein Metall-Halbleiter-Übergang vor, der nach der Analyse der Bandstrukturen verstanden werden kann. Das Auftreten eines Maximums in der Widerstandskurve tritt bei anderen antiferromagnetischen Phasensystemen auf. CrSb kann als weiteres Beispiel angeführt werden. Die Phase hat eine Néel-Temperatur von 713 K [106] und zeigt einen Anstieg in der Widerstandskurve mit einem Maximum bei T_N . Dieses lokalisierte Verhalten wird auch bei den CMR-Systemen der Manganite beobachtet und als Anderson-Lokalisierungen beschrieben [107]. Die Bandstrukturrechnungen zeigten, daß kleine Veränderungen in der

Fermifläche für eine Lokalisierung der Mn-5d-Zustände sorgen und halbleitendes Verhalten verursachen.

Die Widerstandskurve zeigt einen Halbleiter-Metall-Übergang bei 80 K. Die in dieser Arbeit gezeigten magnetischen Messungen mit der reziproken Suszeptibilität haben oberhalb von 80 K einen anderen Verlauf als nach der Literatur zu erwarten wäre. Oberhalb von 225 K ist typisches Curie-Weiß-Verhalten vorhanden. Der magnetische Übergang ergibt eine paramagnetische Curietemperatur von $\theta_p = 156 \pm 2$ K. Buschow und Helmholtz fanden einen linearen Verlauf der reziproken Suszeptibilität ab 150 K. Masumoto et al. [108] beobachteten oberhalb von 100 K ein Curie-Weiss-Verhalten. Die Steigungsänderung vom Temperaturbereich III nach IV ist unklar.

Ein Magnetowiderstand für PdMnTe ist bisher in der Literatur nicht beschrieben worden. Die Phase zeigt einen annähernd linearen negativen Magnetowiderstand von $MR_0 = -15\%$ bei 4 K. Der relativ hohe Magnetowiderstand ist nicht mit dem Doppelaustauschmechanismus erklärbar, weil kein gemischtvalentes System vorliegt. Im Unterschied zum klassischen CMR-Effekt, der in der Nähe der Curietemperatur auftritt, liegt bei PdMnTe kein ferromagnetischer Übergang vor. Das angelegte Magnetfeld bewirkt vermutlich, daß die ferrimagnetische Spinordnung früher eintritt. Das sorgt für eine bessere Leitfähigkeit, der Widerstand sinkt. PdMnTe weist außerdem in der Bandstruktur eine van Hove-Singularität auf. Der Sattelpunkt in der Bandstruktur führt zu einer hohen Zustandsdichte. Für das elektronische System erweist sich solch eine hohe Zustandsdichte als ungünstig, weshalb von einer elektronischen Instabilität gesprochen wird. Eine Verbindung versucht, diesem ungünstigen Zustand auf verschiedene Weise auszuweichen (zum Beispiel strukturelle Verzerrung, Magnetismus etc.). Phänomenologisch wurde die Anwesenheit von elektronischen Instabilitäten in der Bandstruktur als wesentlich für die Grundzustandseigenschaften von Verbindungen mit außergewöhnlichen elektronischen und magnetischen Eigenschaften erkannt. Die van Hove-Singularität liegt bei PdMnTe unterhalb (0.3 eV) der Fermi-Energie, doch wird sie trotzdem als wichtig für den hohen MR-Effekt angesehen. Die Dotierung von PdMnTe und damit eine theoretisch mögliche Verschiebung der van Hove-Singularität an die Fermi-Energie könnte zu weiteren interessanten Eigenschaften führen. Zukünftige Untersuchungen der Eigenschaften in diesem System könnten klären, bei welcher VEK durch Dotierung eine ferromagnetische

Ordnung herbeigeführt werden könnte. PdMnSb ist ferromagnetisch mit einem T_C von 500 K und wäre damit ein möglicher Kandidat.

Magnetische Hysteresemessungen und die Darstellung der Transporteigenschaften fehlen in den früheren Publikationen. In dieser Arbeit sind zum ersten Mal die gesamten Zusammenhänge zwischen den Transporteigenschaften, den elektronischen und magnetischen Eigenschaften beschrieben worden. Einige Fragen über die Eigenschaften von PdMnTe konnten in Details noch nicht vollständig beantwortet werden. Die Bandstrukturrechnung der antiferromagnetischen Überstruktur von PdMnTe ist ein Nahziel, um zusätzliche Informationen über die elektronische Struktur zu gewinnen. Zusätzlich müßte versucht werden, die Reinheit des Produkts zu verbessern. Die Abwesenheit von Fremdreflexen im Diffraktogramm wäre dafür die Bestätigung. Temperversuche können dazu Einblicke in die Zusammenhänge von Temperaturbehandlung auf die Kristallstruktur gewähren. Wenn eine Fremdphase ausgeschlossen werden kann, können weitere temperaturabhängige Neutronenmessungen beitragen, die strukturellen und magnetischen Phasenübergänge zu bestätigen. Weitere Einblicke in die Struktur- und Eigenschaftsbeziehungen von PdMnTe und allgemein in die der Heusler- und Halb-Heusler-Phasen wären dadurch gewährleistet.

16. $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$

Halb-Heusler-Phasen sind nicht nur wegen ihres halbmetallischen Verhaltens von Interesse. Unter anderem wurde die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der Valenzelektronenkonzentration von J. Tobola und J. Pierre untersucht [68]. In dieser Veröffentlichungen standen die Phasen CoTiSn (VEK = 17), CoTiSb (VEK = 18) und CoVSb (VEK = 19) im Blickpunkt. Dabei war von Interesse, warum CoTiSb ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 0.95 eV ist und welche Unterschiede zu den anderen Phasen in der elektronischen Struktur bestehen. Nach dem in Kapitel 13 vorgestellten Modell ist halbleitendes Verhalten für CoTiSb zu erwarten. Systematische Untersuchungen der elektronischen Struktur zahlreicher Halb-Heusler-Phasen zeigen, daß bei ganz bestimmten Valenzelektronenkonzentrationen halbleitendes Verhalten beobachtet wird. Dabei bestätigen die experimentellen Ergebnisse die durch Bandstrukturrechnungen vorausgesagten Halbleiter. Die magische Elektronenzahl für halbleitende Halb-Heusler-Phasen beträgt 18 Valenzelektronen. CoTiSn ist ein schwacher Ferromagnet ($\mu_{\text{eff}} = 0.35 \mu_B$) und ordnet bei 135 K. CoVSb hat ebenfalls schwache ferromagnetische Eigenschaften ($\mu_{\text{eff}} = 1.04 \mu_B$, $T_C = 30$ K). Alle Phasen bilden die geordnete Halb-Heusler-Struktur. Wenn die Energiebänder mit weiteren Elektronen gefüllt werden, verschwindet die Energielücke für eine Spinrichtung. Die Halb-Heusler-Phasen mit höherer VEK werden zu halbmetallischen Ferromagneten (zum Beispiel bei NiVSb mit VEK = 20). Gleichzeitig mit der hohen VEK nimmt die Stabilität des Gitters ab und strukturelle Fehlorderungen zu.

Ausgangspunkt meiner Untersuchungen war die Halb-Heusler-Phase CoMnSb (VEK = 21). Die Zusammenhänge zwischen elektronischer Struktur und physikalischen Eigenschaften wurden in der Vergangenheit näher untersucht [109]. Diese Phase ($T_C = 478$ K) wurde früher ebenfalls zur Klasse der halbmetallischen Ferromagnete gezählt. Wenn eine geordnete Halb-Heusler-Struktur angenommen wird, müsste sich bei VEK = 21 ein magnetisches Moment von $3 \mu_B/\text{F.E.}$ ergeben. Das gemessene Moment von $4 \mu_B/\text{F.E.}$ würde einer 100%igen Spinpolarisation widersprechen. Der Widerspruch und die Zusammenhänge zwischen Kristallstruktur, den elektronischen und physikalischen Eigenschaften sollten näher untersucht werden.

Die Halb-Heusler-Phasen können somit in zwei Gruppen aufgeteilt werden, die geordneten Halb-Heusler-Phasen mit VEK = 16-19 und die Halb-Heusler-Phasen mit VEK ≥ 20, die zu strukturellen Fehlern und Überstrukturen neigen. Der nächste Schritt war, die Verbindung zwischen beiden Gruppen herzustellen. In der Dotierungsreihe mit CoV_{1-x}Mn_xSb wurde CoVSb als Vertreter der geordneten Struktur untersucht, als Beispiel der fehlgeordneten Struktur diente CoMnSb. Die Zusammenhänge zwischen der VEK und den magnetischen Eigenschaften wurden in Abhängigkeit von der Kristallstruktur diskutiert. Um die Unterschiede in den Eigenschaften bei CoMnSb und CoV_{0,6}Mn_{0,4}Sb zu verdeutlichen, ist die Beschreibung der Ergebnisse der ganzen Dotierungsreihe von CoV_{1-x}Mn_xSb sinnvoll, die von K. Kaczmarzka et al. [110] im Temperaturbereich von 1.5 bis 300 K durchgeführt wurden. Die Dotierungsreihe wurde anhand der physikalischen Eigenschaften in drei Phasenbereiche aufgeteilt. Tabelle 4 zeigt eine Übersicht:

CoV _{1-x} Mn _x Sb	1. Bereich	2. Bereich	3. Bereich
	Ähnlichkeit zu CoVSb		Ähnlichkeit zu CoMnSb
Physikalische Eigenschaften	schwach ferromagnetisch (x = 0.35) metallische Leitfähigkeit (x = 0.25)	deutliche Erhöhung der T _C 's (x = 0.4 - 0.5) Halbleiter-Metall-Übergänge (x = 0.3 - 0.5)	magnetische Eigenschaften ähneln CoMnSb (x ≥ 0.7) metallische Leitfähigkeit (x > 0.5) strukturelle Änderungen (x ≥ 0.5)

Tabelle 4: Übersicht der Eigenschaften des Phasensystems CoV_{1-x}Mn_xSb.

Die Phasen des ersten Bereichs sind den Eigenschaften von CoVSb ähnlich. Dabei zeigt der Phasenbereich bis zu einer Mangan-Konzentration von x = 0.25 metallisches Verhalten. Die magnetischen Eigenschaften zeigen bei schwachen Mn-Konzentrationen (x = 0.2 bis 0.35) itinerantes ferromagnetisches Verhalten (Linearität von M² in Abhängigkeit mit T²). Die Curietemperaturen bewegen sich im Vergleich mit CoVSb (T_C ≈ 25 K) von 70 - 85 K. Im zweiten Phasenbereich von x = 0.3 bis x = 0.5 treten Metall-Halbleiter-Übergänge auf. Zusätzlich sind CMR-Effekte beobachtbar. Der Bereich von x = 0.4 - 0.5 zeigt im Vergleich zu kleineren Mn-Gehalten eine deutliche Erhöhung der Curietemperaturen. Im dritten Phasenbereich ist eine deutliche Annäherung an die Eigenschaften von CoMnSb gegeben. Der Widerstand zeigt oberhalb von x = 0.5 nur metallisches Verhalten. Die Curietemperaturen nähern sich schließlich für x ≥ 0.7 denen von CoMnSb an. Ab x ≥ 0.8 ist das magnetische

Moment nicht mehr korrekt zu berechnen, wenn die geordnete Halb-Heusler-Struktur angenommen wird. Es bildet sich eine Überstruktur wie bei CoMnSb .

Die Aufgabe bei der Untersuchung dieses Phasensystems war, die Ergebnisse von Kaczmarek et al. [110] zu reproduzieren. Der „Fingerabdruck“ in der elektronischen Struktur (Sattelpunkt, Spindichtewelle und lokales magnetisches Moment), der für einen PMR-Effekt als notwendig betrachtet wird, ist bei CoMnSb nicht vorhanden. Die charakteristischen Merkmale in der Bandstruktur sollten durch Dotierung mit Vanadium erreicht werden. Dazu wurde die Phase $\text{CoV}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Sb}$ ($\text{VEK} = 19.8$, $T_C = 220$ K) synthetisiert. Die van Hove-Singularität sollte bei Erhalt der halbmetallischen Zustandsdichte an die Fermi-Energie geschoben werden. Die gewonnenen Erkenntnisse sollten im Rahmen des vorgestellten Modells interpretiert werden. Der Zusammenhang zwischen den elektronischen Eigenschaften und der Möglichkeit eines PMR-Effekts sollten geprüft werden.

16.1. Präparative Einzelheiten

CoMnSb wurde durch Aufschmelzen aus den Elementen synthetisiert. 0.5002g Co (99.8 %, Alfa, Karlsruhe), 0.4663g Mn (99.95%, Chempur, Karlsruhe) und 1.0334g Sb (99.5%, Strem, Newburyport) wurden eingewogen, eine Tablette gepresst und im Lichtbogen aufgeschmolzen. Die Massenabnahme betrug weniger als 4 %. Die Halb-Heusler-Phase $\text{CoV}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Sb}$ konnte nicht durch die Reaktion im Lichtbogen dargestellt werden. Durch die hohen Dampfdrücke der Elemente ergaben sich beim Aufschmelzen Massenverluste von über 10%. Daher war die Umsetzung im Induktionsofen naheliegend, wodurch eine gezielte und schonende Reaktionsführung erreicht werden sollte. Dazu wurden 0.2525 g Co (99.8 %, Alfa, Karlsruhe), 0.1311 g V (99.5%, Alfa, Karlsruhe), 0.0942 g Mn (99.95%, Chempur, Karlsruhe) und 0.522 g Sb (99.5%, Strem, Newburyport) eingewogen und mit 5 Tonnen Last zu einer Tablette kaltgepresst. Der Preßling wurde unter Argon in eine Nb-Ampulle eingeschweißt. Die Ampulle wurde in den Induktionsofen überführt und das Reaktionsgefäß auf 10^{-7} mbar evakuiert. Dann wurde die Reaktionstemperatur innerhalb von drei Stunden auf 1500°C erhöht. Nach einer Reaktionsdauer von 5 Tagen wurde die Leistung am Induktions-Ofen unterbrochen. Das grauschwarze Reaktionsprodukt konnte leicht aus der Ampulle entnommen werden, eine Reaktion mit der Ampullenwand wurde nicht beobachtet. Die Phasenanalyse von CoMnSb wurde mit einem Pulverdiffraktometer mit CuK_α -Strahlung (D5000, Siemens)

im Transmissionsmodus durchgeführt. Das Röntgendiffraktogramm der dotierten Phase wurde im Reflexionsmodus mit CuK_α-Strahlung aufgenommen (Diffraktometer XRD 3000 TT, Seifert). Die Strukturlösung und Rietveldverfeinerung wurde mit dem Programm XND 1.18 gerechnet. Die Transportmessungen an polykristallinen Preßlingen (Kontaktierung nach der vorgestellten van der Pauw-Methode) erfolgten in einem Badkryostaten (Oxford Instruments, Wiesbaden) bei Temperaturen zwischen 4 bis 300 K. Die magnetischen Messungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design, San Diego) durchgeführt.

16.2. Ergebnisse

16.2.1. CoMnSb

Mehrere Strukturvarianten waren für die Zuordnung der Beugungsreflexe des Röntgendiffraktogramms von CoMnSb denkbar. Mehrere Struktur-Modelle wurden bereits in der Literatur besprochen. Der Versuch, unter Annahme der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ mit $a = 5.878(3)$ Å eine Strukturlösung durchzuführen, ließ die Reflexe bei $2\theta = 13.0^\circ, 25.0^\circ, 33.15^\circ$ und 39.77° unberücksichtigt. Abbildung 44a) zeigt die zugehörige Rietveld-Verfeinerung. Dabei ergaben sich R-Werte von $R_B = 17.14\%$, $R_p = 12.23\%$ und $R_{wp} = 9.47\%$. Der Reflex beim niedrigen 2θ -Winkel 13.0° drängte aber die Vermutung auf, daß eine vergrößerte Einheitszelle vorhanden sein müßte. Eine Verdopplung des Gitterparameters ist von einer Veröffentlichung bekannt [109,111]. Die Phase hat dabei die vorgestellten Halb-Heusler-Struktur (RG: $F\bar{4}3m$). Das zugehörige simulierte Beugungsmuster ist in Abbildung 44b) gezeigt. Dabei zeigt sich eindeutig, daß für eine Strukturlösung der Hauptreflex bei $2\theta = 21.34^\circ$ und andere Beugungsreflexe fehlen, woraus sich R-Werte von über 30 % ergaben. Die Raumgruppe $F\bar{4}3m$ spiegelt folglich nicht die volle Symmetrie wieder. Zur Strukturlösung benutzte J.P. Senateur [111] die höhersymmetrische Raumgruppe $Fd\bar{3}m$. Damit konnten auch im hier gemessenen Diffraktogramm alle Reflexe zugeordnet werden. Der Gitterparameter wurde mit $a_0 = 11.760(1)$ Å bei R-Werten von $R_B = 14.56\%$, $R_p = 14.23\%$ und $R_{wp} = 8.89\%$ verfeinert. Die Cobalt-Atome besetzen unter Berücksichtigung der Wyckoff-Notation die (8a) $[1/8, 1/8, 1/8]$ - und partiell die (48f) $[0.3764, 1/8, 1/8]$ -Positionen. Die Mangan-Atome befinden sich auf (16c) $[0, 0, 0]$ und (16d) $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$. Antimon nimmt die (32e) $[x, x, x]$ -

Positionen mit $x = 0.2563$ ein. Bei voller Besetzung der 48f-Positionen ergibt sich eine Zusammensetzung von Co_2MnSb . Der Massenverlust ($< 4\%$) spricht für eine Unterbesetzung dieser Positionen. Eine Freigabe des Besetzungsfaktors ergab keine eindeutigen Werte. Deshalb wurde eine 50%ige Besetzung (mit der Stöchiometrie CoMnSb) angenommen.

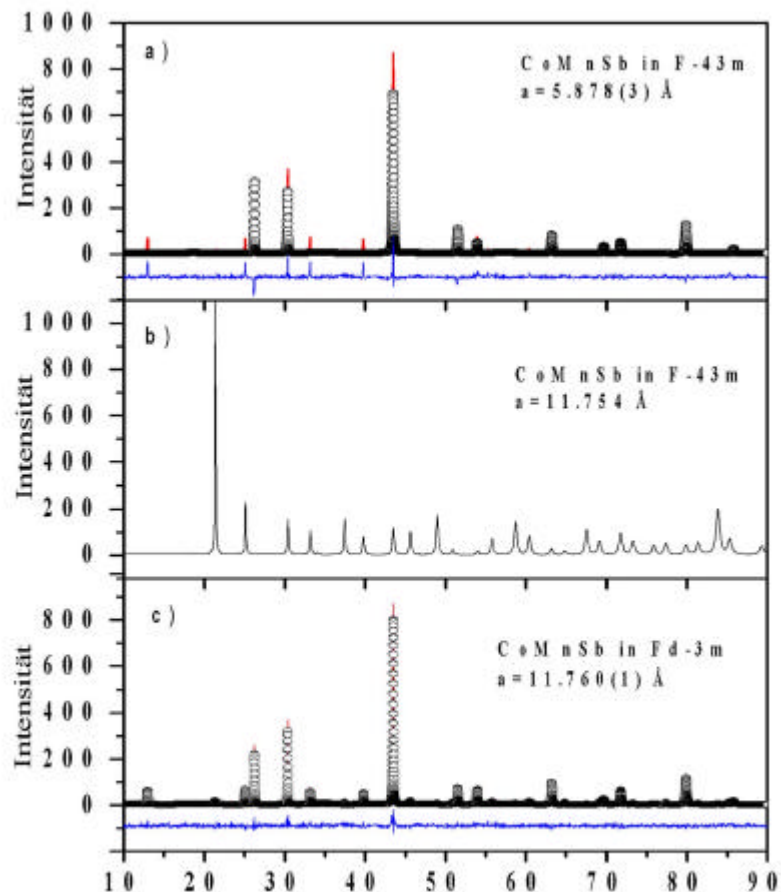


Abbildung 44: a) Rietveldverfeinerung von CoMnSb in $F\bar{4}3m$. Gemessene Intensität (Linie) und berechnetes Diffraktogramm (Kreise). Die Differenz zwischen Modell und Daten liegt darunter. b) Simulation von CoMnSb mit $a = 11.759 \text{ \AA}$. c) Rietveldverfeinerung von CoMnSb in $Fd\bar{3}m$. Gemessene Intensität (Linie) und berechnetes Diffraktogramm (Kreise). Die Differenz ist darunter gezeigt.

Die eigenen Bandstrukturuntersuchungen an CoMnSb erfolgten unter der Annahme der geordneten Halb-Heusler-Struktur (RG: $F\bar{4}3m$).

Die spinpolarisierten Bandstrukturen sind in Abbildung 45 gezeigt.

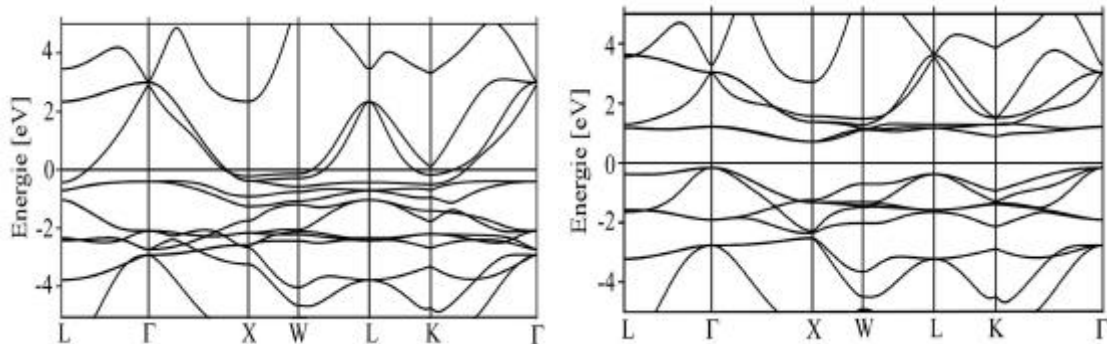


Abbildung 45: Majoritätsspin- (links) und Minoritätsspin- Bandstruktur (rechts) von CoMnSb .

Das Majoritätsband ist links und das Minoritätsband rechts abgebildet. Die Spinrichtungen haben unterschiedliche Zustandsdichten. Die Majoritätselektronen zeigen metallisches und die Minoritätselektronen halbleitendes Verhalten. Somit ist die Phase ein halbmetallischer Ferromagnet. Eine elektronische Instabilität ist in der Nähe des Fermi-niveaus am L-Punkt in der Minoritätsspin-Bandstruktur sichtbar. Diese van Hove-Singularität befindet sich dort 0.2 eV unterhalb von E_F . Flache Bänder in der Nähe der Fermi-Energie bedeuten eine hohe Zustandsdichte, die durch die 3d-Elektronen des Cobalts dominiert sind. Das geht deutlich aus den partiellen Zustandsdichten in Abbildung 46 hervor. Sie zeigen die spinpolarisierte Zustandsdichte (SDOS) von CoMnSb mit den partiellen Zustandsdichten von Co und Mangan. Die Zustandsdichte von Sb hat nur einen sehr geringen Anteil an der gesamten DOS und ist deshalb nicht abgebildet.

Das magnetische Gesamtmoment ergibt sich zu $3 \mu_B/\text{F.E.}$, dominiert durch das lokale magnetische Moment von Mangan ($-3.14 \mu_B/\text{F.E.}$).

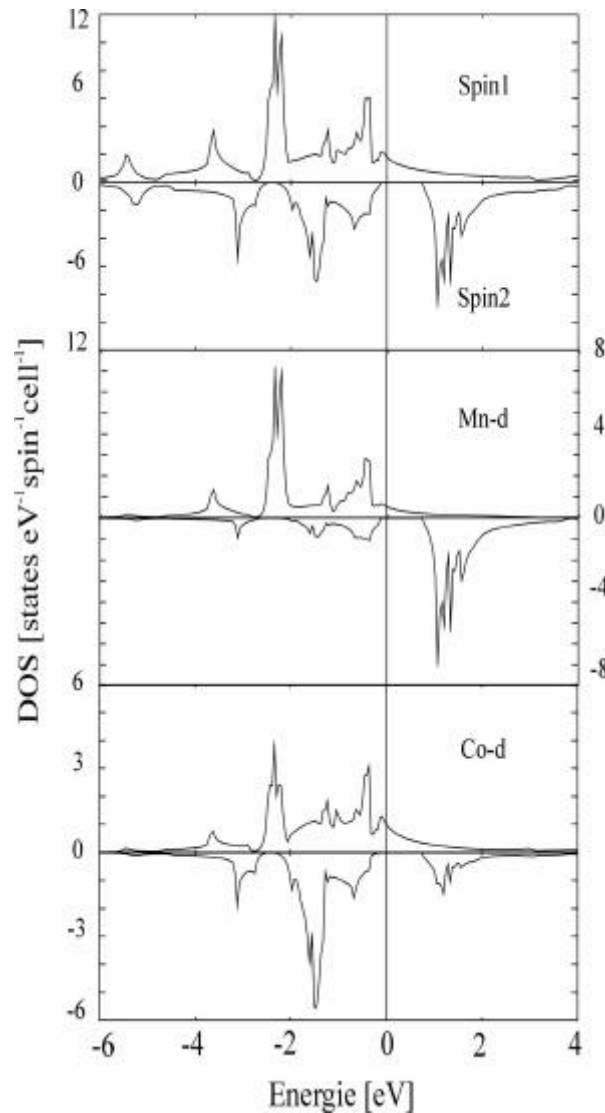


Abbildung 46: Spinpolarisierte Zustandsdichte (SDOS) von CoMnSb .

Tobola und Pierre [68] berechneten die Zustandsdichte unter Annahme der Überstruktur von Senateur et al. [111]. Dabei ergab sich eine halbmetallische Zustandsdichte, die durch eine kleine Lücke bei den Minoritätselektronen verursacht wird. Sie errechneten ein magnetisches Moment von $4.00 \mu_B/\text{F.E.}$ Bandstrukturrechnungen liegen nicht vor. Deshalb ist unklar, welche Bedingungen des vorgestellten „Fingerabdrucks“ (Sattelpunkt, Spindichtewellen-Instabilität und lokales magnetisches Moment) in der elektronischen Struktur vorliegen. Abbildung 47 zeigt die Magnetisierungskurve von CoMnSb zwischen 4 und 400 K. Das Sättigungsmoment pro Formeleinheit ist als Funktion der Temperatur

aufgetragen. Die Curietemperatur ist mit 478 K in der Literatur angegeben und liegt oberhalb des Messbereichs. Die Sättigungsmagnetisierung der ferromagnetischen Phase steigt kontinuierlich mit der Temperatur bis 4 K an.

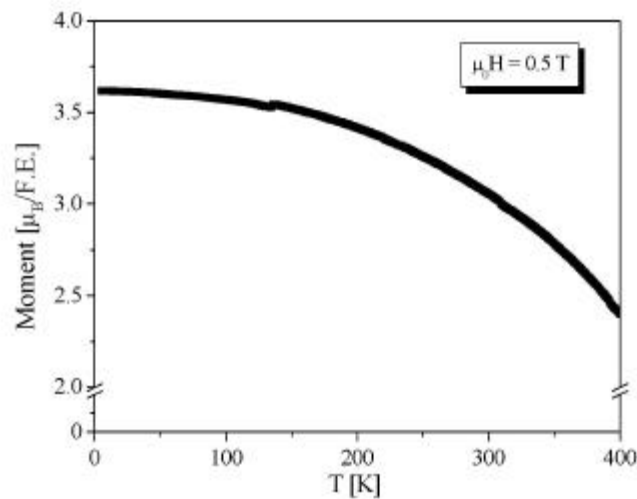


Abbildung 47: Magnetisierung von CoMnSb in einem Feld von 0.5 T von 400 bis 4 K.

Die magnetische Hysteresemessung ergibt bei 5 K eine Sättigungsmagnetisierung von $4.2 \mu_B$ /F.E. Abbildung 48 zeigt für CoMnSb ein Koerzitivfeld von 2 mT und einer relativen Remanenz von unter 5 %.

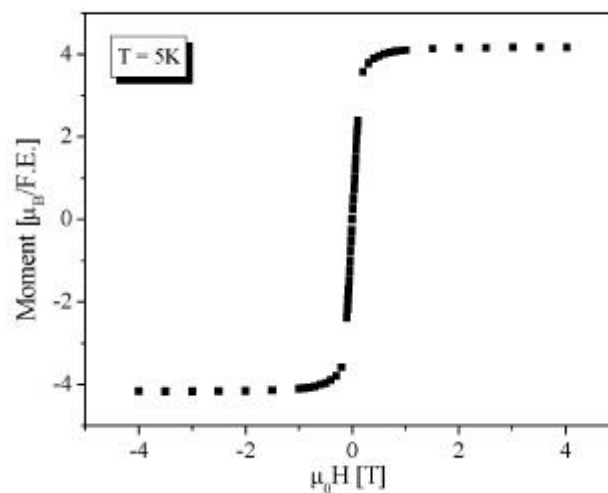


Abbildung 48: Magnetisierung gegen angelegtes magnetisches Feld von CoMnSb bei 5 K.

Diese Eigenschaften weisen auf einen Weichmagneten hin. Im folgenden wird das Leitfähigkeitsverhalten von CoMnSb untersucht. Zur Bestimmung des Magnetowiderstands wurde der Widerstand im Nullfeld und bei 8 Tesla gemessen. Abbildung 49 zeigt beide Kurven im Bereich von 4 bis 300 K. Im Nullfeld verläuft der Widerstand linear von Raumtemperatur bis 70 K und zeigt metallisches Verhalten. Er steigt zu tieferen Temperaturen bis 40 K leicht an und geht dann in einen Restwiderstand über. Das angelegte Magnetfeld senkt den Widerstand über den gesamten Temperaturbereich ab. Der halbleitende Übergang bei 70 K wird nahezu unterdrückt und zu tieferen Temperaturen verschoben. Der negative Magnetowiderstand ist deshalb bei tiefen Temperaturen am höchsten. Er erreicht einen Wert von -14 % in einem Feld von 1 Tesla.

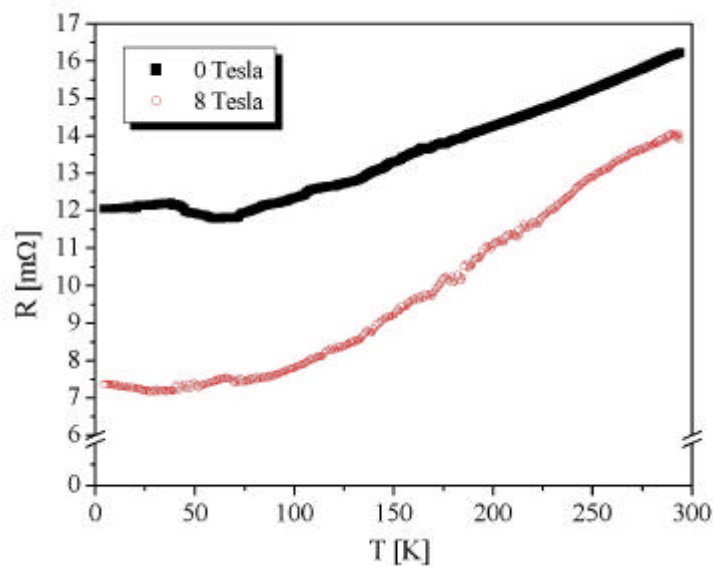


Abbildung 49: $R(T)$ -Messung von CoMnSb bei 0 und 8 Tesla von 300 bis 4K.

Dabei fällt die große Feldempfindlichkeit auf, denn beim ersten Meßpunkt von 0.125 T fällt der Widerstand um 13 %. Danach sinkt der MR nur noch leicht linear bis 1 T.

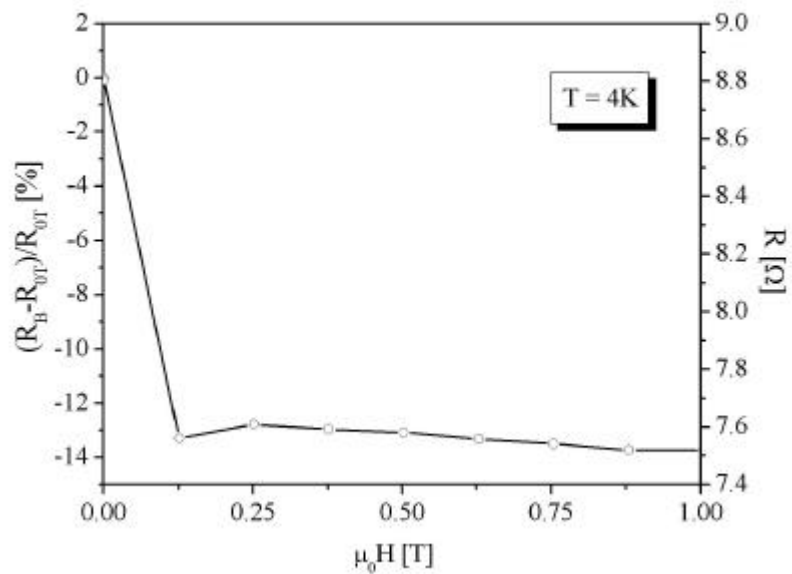


Abbildung 50: $\text{MR}_0(\text{B})$ -Messung von CoMnSb bei 4 K.

Der MR_0 bei Raumtemperatur ist ein wenig geringer, erreicht aber noch einen Wert von 10 % (Abbildung 51).

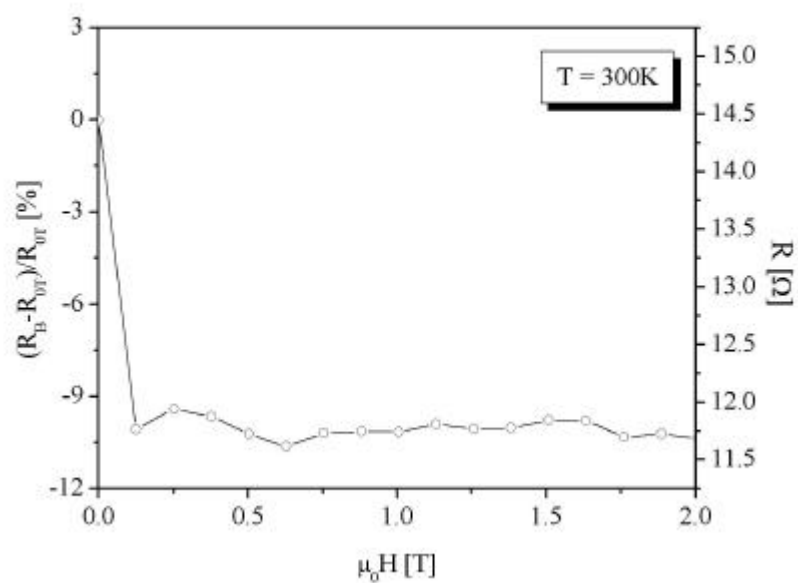


Abbildung 51: $\text{MR}_0(\text{B})$ -Messung von CoMnSb bei 300 K.

16.2.2. $\text{CoV}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Sb}$

Die Dotierung von CoMnSb führt im Vergleich zur Ausgangsphase zu einer Änderung der Beugungsreflexe. Das Röntgendiffraktogramm (Abbildung 52) von $\text{CoV}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Sb}$ deutet auf die geordnete Halb-Heusler-Struktur hin.

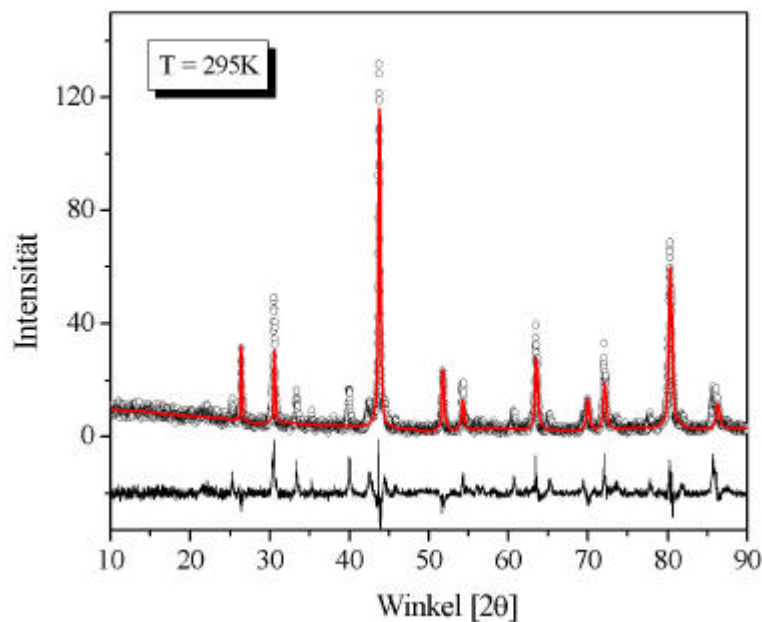


Abbildung 52: Rietveldverfeinerung (295 K) von $\text{CoV}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Sb}$. Gemessene Intensität (Kreise) und berechnetes Diffraktogramm (Linie). Die untere Linie zeigt die Differenz zwischen Modell und Messung.

Das Diffraktogramm wurde unter der Annahme der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ gelöst und verfeinert. Der R-Wert ergab sich zu $R_{\text{Bragg}} = 12.93\%$. Der Gitterparameter wurde mit $a_0 = 5.851(3)$ Å bestimmt. Die kleineren und schwereren Co-Atome sitzen auf den (4c)-Positionen $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ und Sb als Metalloid auf den (4b)-Positionen $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Mangan und Vanadium sind auf den 4a-Positionen zu finden $(0, 0, 0)$. Dabei sind Reflexe ($2\theta = 33.3^\circ, 35.2^\circ, 39.9^\circ$ und 42.5°) vorhanden, die nicht zugeordnet werden können. Wie bei CoMnSb wurde versucht, mit der Annahme von K. Kaczmarzka et al. [110] die zusätzlichen Reflexe zu zuordnen. Die Verdopplung des Gitterparameters brachte ebenso wenig eine Lösung wie die Annahme der Überstruktur von Senateur [111]. Beobachtungen im verwandten Cu-Mn-Sb-System weisen auf die Möglichkeit einer strukturellen Fehlordnung hin [112]. Eine Phasensegregation wie bei PdMnTe ist ebenso möglich. Kristalline Verunreinigungen durch

den Vergleich mit binären Phasen wie MnSb und CoMn sowie einzelner Oxide konnten nicht gefunden werden, sind aber denkbar. Kubische Fremdphasen würden Fremdreflexe in der Nähe des Hauptreflexes bei $2\theta = 43^\circ$ zeigen.

Die Dotierung mit Vanadium führen zu weniger Elektronen pro Formeleinheit: Das Element Co hat 9 Valenzelektronen, Vanadium hat 5, Mn hat 7 und Sb hat 5 Valenzelektronen. Bei einer stöchiometrischen Zusammensetzung von $\text{CoV}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Sb}$ ergeben sich (mit $9 + 0.6 \times 5 + 0.4 \times 7 + 5 =$) 19.8 Valenzelektronen pro Formeleinheit. Abbildung 53 zeigt die spinpolarisierte Bandstrukturen von $\text{CoV}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Sb}$. Das Auftreten von halbleitendem Verhalten erklärt sich durch die Position der 3-d-Bänder des Mangans im Bereich der Fermi-Energie. Dadurch nimmt die Zustandsdichte des Mangans bei E_F ab, die von Vanadium zu. Das führt zu einer starken Streuung der Ladungsträger. Die geringere Mobilität führt zu Lokalisierungen. Die van Hove-Singularität liegt nun in der Fermi-Energie und die spinpolarisierte Zustandsdichte in Abbildung 54 zeigt, daß ein halbmetallischer Ferromagnet vorliegt (Bandlücke im Minoritätsband und Ferromagnet im Majoritätsband). Der dreiteilige „Fingerabdruck“ in der Bandstruktur liegt somit vor. Die Integration der spinpolarisierten Zustandsdichte unterhalb von E_F liefert ein theoretisch erwartetes magnetisches Gesamtmoment von $1.8 \mu_B/\text{F.E.}$

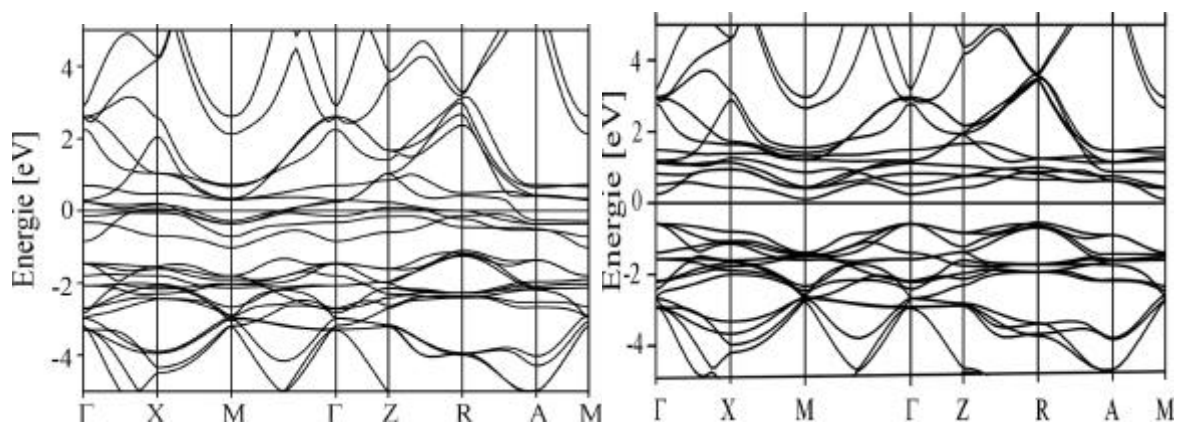


Abbildung 53: Majoritätsspin- (links) und Minoritätsspin-Bandstruktur (rechts) von $\text{CoV}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Sb}$.

Die Dotierung mit Vanadium und damit eine Erniedrigung der Valenzelektronenkonzentration sollte nach den Bandstrukturrechnungen bei Einhaltung der halbmetallischen Zustandsdichte zum gewünschten „Fingerabdruck“ in der Bandstruktur führen.

Bei Mn-Gehalten von $x = 0.4$ verschieben sich die Mn-3d-Zustände genau in die Fermi-Energie.

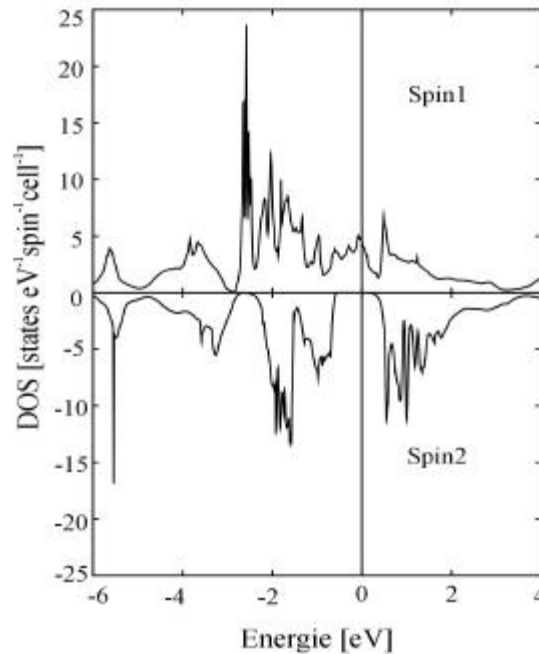


Abbildung 54: Spinpolarisierte Zustandsdichte (SDOS) von $\text{CoV}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Sb}$.

Die magnetischen Messungen ergaben eine Curietemperatur von $T_C = 200$ K. Diese ferromagnetische Ordnungstemperatur steht im Einklang mit dem Literaturergebnis, hier wurde T_C mit 220 ± 30 K bestimmt [110]. Die Erniedrigung der Curietemperatur war im Vergleich mit der Basisverbindung CoMnSb ($T_C = 478$ K) zu erwarten. CoVSb hat je nach Präparationsmethode eine Curietemperatur von 17-30 K. Bei der Erhöhung des Vanadium-Gehalts in CoMnSb sollte die Curietemperatur sinken. Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung wurde mit Fluktuationen im Ordnungsparameter in Verbindung gebracht [110]. Die Magnetisierungskurve in Abbildung 55 zeigt bei 4 K eine Sättigungsmagnetisierung von $1.81 \mu_B/\text{F.E.}$ im Einklang mit den Bandstrukturechnungen.

Es ergibt sich ein Koerzitivfeld von 4 mT und eine relative Remanenz von 4.5 %.

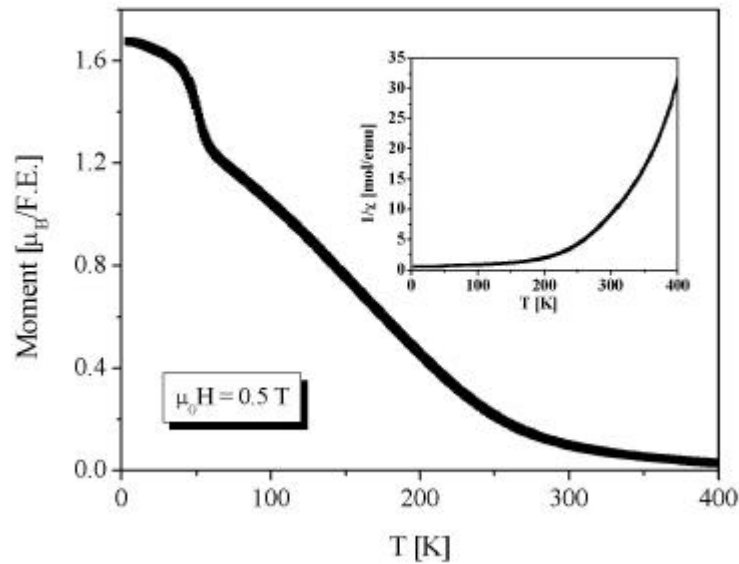


Abbildung 55: Magnetisierung von $\text{CoV}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Sb}$ in einem Feld von 0.5 T. Der Einschub zeigt die reziproke Suszeptibilität ($1/\chi$).

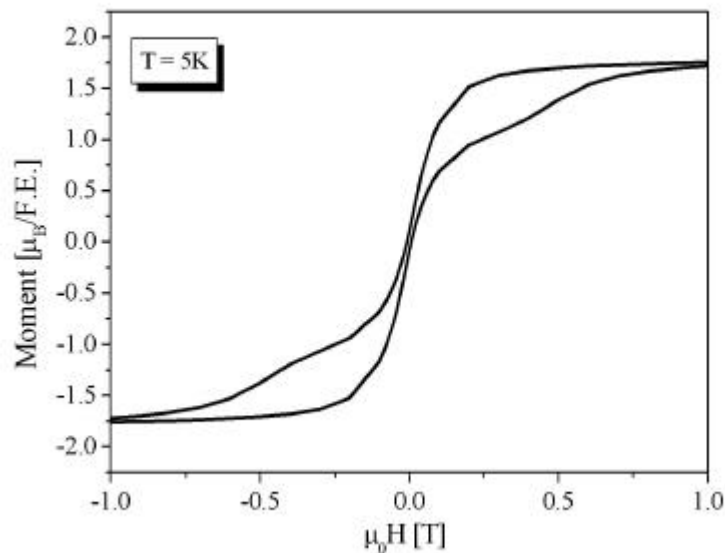


Abbildung 56: Magnetisierung von $\text{CoV}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Sb}$ bei 5K.

Nun soll das Leitfähigkeitsverhalten besprochen werden. Die Widerstandskurven, ohne Feld bzw. in einem Feld von 8 Tesla, sind in Abbildung 57 gezeigt. Der spezifische

Widerstand der polykristallinen Phase liegt mit $0.1 \text{ m}\Omega\text{cm}$ bei 295 K um eine Größenordnung höher als für CoMnSb (siehe Abbildung 49).

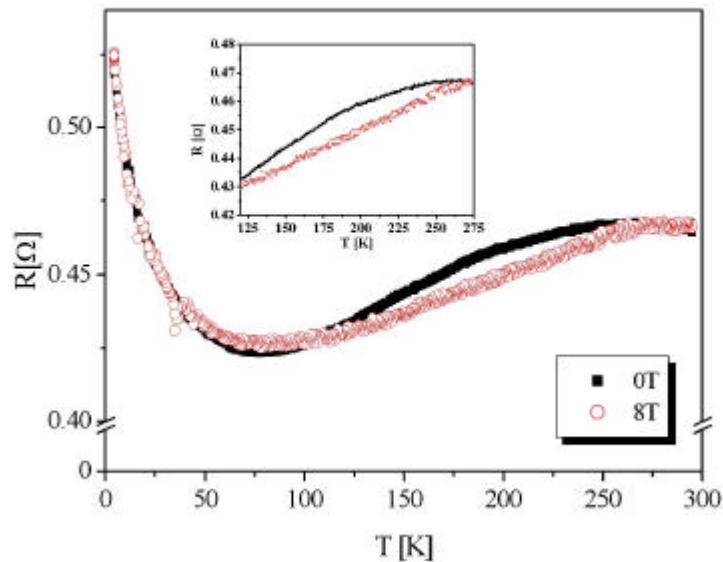


Abbildung 57: $R(T)$ -Messung von $\text{CoV}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Sb}$ bei 0 und 8 Tesla. Der Einschub zeigt den Temperaturbereich um T_C .

Der Widerstand im Nullfeld steigt vom paramagnetischen Bereich bei 300 K bis zur Curietemperatur bei 200 K an. Das Widerstandsverhalten von $\text{CoV}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Sb}$ zeigt eine Steigungsänderung bei T_C . Das Magnetfeld von 8 Tesla unterdrückt diesen Übergang fast vollständig. Der Bereich um T_C ist zur Verdeutlichung in Abbildung 57 vergrößert dargestellt. Abbildung 58 zeigt die Feldabhängigkeit des Widerstands in diesem Bereich.

Der negative Magnetowiderstand erreicht bei 200 K einen Wert von $\text{MR}_0 = -5\%$ in einem Feld von 8 Tesla. Dabei ist eine lineare Abhängigkeit des Widerstands vom Magnetfeld zu erkennen. Der Kurvenverlauf deutet auf einen intrinsischen CMR-Effekt hin.

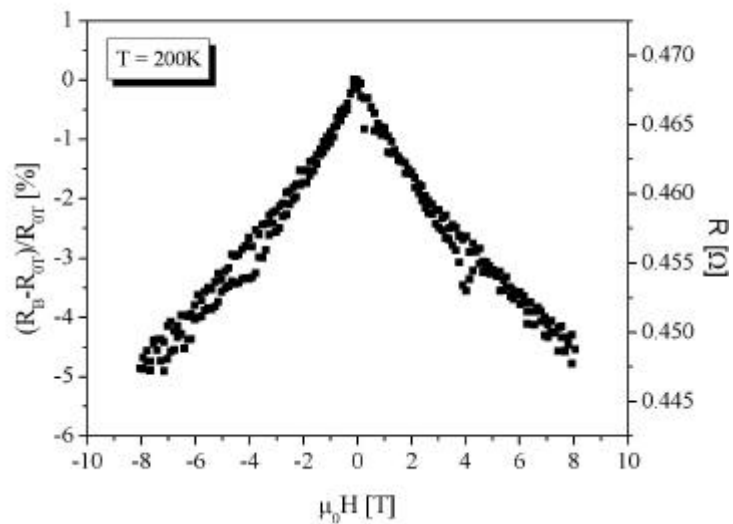


Abbildung 58: $\text{MR}_0(B)$ -Messung von $\text{CoV}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Sb}$ bei 200 K.

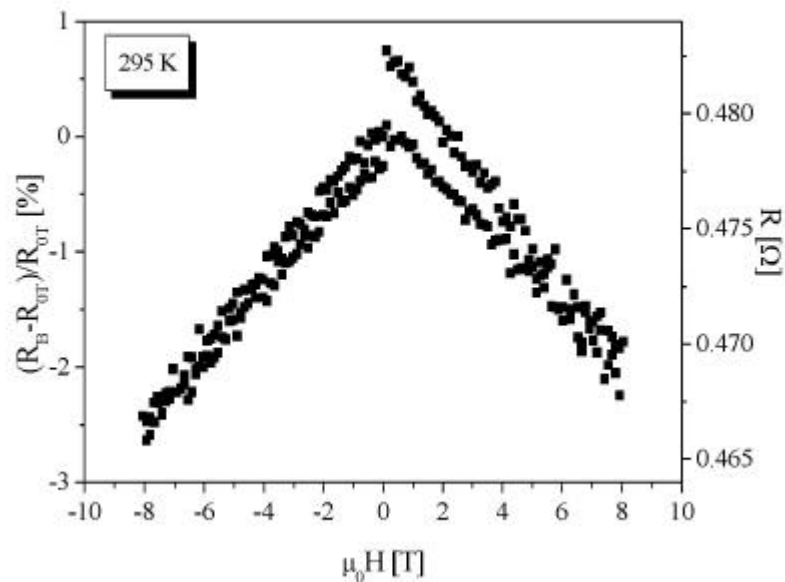


Abbildung 59: $\text{MR}_0(B)$ -Messung von $\text{CoV}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Sb}$ bei 295 K

Der Widerstand sinkt dann bis zu einem Minimum bei 80 K (Abbildung 57). Danach steigt der Widerstand wieder bis 4 K stark an. Dieser Metall-Halbleiter-Übergang wird durch das

Magnetfeld nicht beeinflusst. Unterhalb der Curietemperatur ist somit kein nennenswerter MR-Effekt zu beobachten. Bei 295 K wird immerhin ein Wert von -3% erreicht (Abbildung 58). $\text{CoV}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Sb}$ ist, weil auch oberhalb der Curietemperatur eine Feldempfindlichkeit des Widerstands zu beobachten ist, leicht magnetisierbar. Ein ähnliches Widerstandsverhalten wurde auch bei $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ [113], einer Verbindung mit CMR-Effekt, beobachtet. Das gemischtvalente Manganoxid zeigt ebenso einen Widerstandsverlauf, der in drei Teilbereiche gegliedert werden kann. Dabei tritt, wie beim CMR-Verbindungen üblich, nur in der Nähe vom T_C ein Magnetowiderstand auf. Die Feldempfindlichkeit des MR ist gering (1% bei 1 Tesla) und der $\text{MR}(B)$ -Kurvenverlauf ist linear. Die Ähnlichkeiten im Kurvenverlauf mit der Halb-Heusler-Phase führen zum Schluß, daß auch bei $\text{CoV}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Sb}$ ein CMR-Effekt vorliegt. Das halbleitende Verhalten kann mit dem Auftreten von Spin-Fluktuationen erklärt werden. Spin-Fluktuationen sind auch vom System $\text{NiTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ bekannt, wo Kondo-ähnliches Widerstandsverhalten (schweres Fermionen-System) [80] beobachtet wird. Außerdem wurden Spin-Fluktuationen bei anderen 3-d-Systemen wie $(\text{Fe-M})_3\text{Si}$ ($M = 3d$ -Metall) und $(\text{Fe-V})_3\text{Ga}$ beschrieben [114]. Anderson-Lokalisierungen in der Bandstruktur wurden außerdem als Erklärungsmöglichkeit benannt. Die Mn-3d-Zustände berühren bei einer kritischen Konzentration von $x = 0.4$ die Fermi-Energie. Atomare und magnetische Fehlorderungen treten auf, wenn die Zustandsdichte für Mangan abnimmt und für Vanadium zunimmt. Dadurch kommt es zu starken Streuungen der Ladungsträger, die als Anderson-Lokalisierungen beschrieben werden.

16.3. Diskussion

Die Eigenschaften des Phasensystems zeigen, daß die physikalischen Eigenschaften im Bereich von $x = 0.3 - 0.5$ Besonderheiten (CMR-Effekte und Metall-Halbleiter-Übergänge) aufweisen. Die vorgestellte Theorie führte zur Halb-Heusler-Phase $\text{CoV}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Sb}$. Die van Hove-Singularität an der Fermi-Energie hat als elektronische Instabilität Einfluß auf die besonderen Eigenschaften in diesem Phasensystem. Außerdem weist sie den höchsten CMR-Effekt in der Literatur auf. Der dokumentierte negative CMR-Effekt, in der Literatur mit über 40 % angegeben, konnte jedoch nicht bestätigt werden. Es wurde nur ein CMR-Effekt von -5 % gemessen. Das theoretisch errechnete Sättigungsmoment entsprach dem gemessenen Wert. $\text{CoV}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Sb}$ hat eine VEK von 19.8.

Wenn nun feststeht, daß der erforderliche „Fingerabdruck“ in der Bandstruktur für $\text{CoV}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Sb}$ vorliegt, so stellt sich die Frage, warum dennoch kein PMR-Effekt gemessen wurde. Der Vergleich mit CrO_2 ($T_C = 400$ K) zeigt, daß CrO_2 erst bei tiefen Temperaturen von 4 K die volle Spinpolarisation und damit einen PMR-Effekt zu messen ist [37]. $\text{CoV}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Sb}$ hat aber ein niedriges T_C von 200 K. Eine Curietemperatur, die mindestens 100 K über Raumtemperatur liegt, ist Voraussetzung für einen PMR-Effekt bei Temperaturen gegen 0 K.

Die fehlenden Überstruktureffekte zeigen, daß ein struktureller Unterschied zu CoMnSb besteht. Daraus ergeben sich sehr unterschiedliche physikalische Eigenschaften. CoMnSb ($T_C = 478$ K) zeigt im Gegensatz typisch metallisches Widerstandsverhalten. Das magnetische Sättigungsmoment entspricht nicht den theoretischen Überlegungen. Der gemessene Wert von $4.2 \mu_B/\text{F.E.}$ stand im Widerspruch zum theoretisch berechneten Wert von $3 \mu_B/\text{F.E.}$, wenn die geordnete Halb-Heusler-Struktur angenommen wird. Untersuchungen zeigten, daß CoMnSb eine fehlgeordnete Halb-Heusler-Struktur [110] oder eine komplexe Überstruktur [68] bilden kann. Tobola und Pierre [68] kamen mit Hilfe der Überstruktur theoretisch auf die gemessenen Momente, die halbmetallische Bandstruktur bleibt erhalten. Das resultierende magnetische Moment von CoMnSb ist mit diesem Modell korrekt zu berechnen. Die strukturelle Änderung wurde in der vorliegenden Arbeit bestätigt. Die atomaren Fehlordnungen wirken sich direkt auf die Bandstruktur aus [115]. Weitere Untersuchungen von Kaczmarzka et al zeigten, daß Tempern diesen Trend verstärkt [116]. Daraus kann wieder

geschlossen werden, daß die Bildung von strukturellen Verzerrungen und Fehlordnungen von den Präparationsbedingungen abhängen.

Warum aber wurde bei CoMnSb ein PMR-Effekt von -10% bei 300 K gemessen? Eine halbmetallische Zustandsdichte ist vorhanden und T_C ist mit 478 K ausreichend hoch. Die Bandstruktur mit der Überstruktur von *Senateur* wurde noch nicht berechnet. Deshalb kann nicht festgestellt werden, ob der geforderte dreiteilige „Fingerabdruck“ in der elektronischen Struktur vorliegt. Die Darstellung der Zustandsdichte kann nicht zur Interpretation herangezogen werden. Die DOS kann nur das experimentell bestimmte Sättigungsmoment bestätigen.

Als alternativer Erklärungsversuch kommt eine Teilchenbewegung in Betracht. Die einzelnen Körner im Pulverpreßling sind dabei als Teilchen aufzufassen. Teilchen, die in Richtung des angelegten Feldes magnetisiert sind, ziehen sich in dieser Richtung an und nebeneinander stehende parallele Dipole stoßen sich ab. Damit ergibt sich eine Widerstandserniedrigung für einen Strom parallel zum Magnetfeld. Eine Teilchenbewegung ist somit möglich, doch gibt es auch Argumente, die gegen dieses Modell sprechen. Halb-Heusler-Phasen sind nicht so hart und spröde wie die in dieser Arbeit untersuchten Heusler-Phasen (zum Beispiel Co_2CrAl) und lassen sich deshalb leicht im Achatmörser bis zu einer Teilchengröße von $1\ \mu\text{m}$ zerkleinern. Die Kristallite verzahnen sich innerhalb des Preßlings. Er weist eine kompakte Form auf, die auch nach der Messung bestehen bleibt. Dazu kommt der hohe Preßdruck (5 Tonnen Last) zur Herstellung der polykristallinen Probe. Eine Teilchenbewegung ist damit eingeschränkt.

Magnetoelastische Effekte sind ebenfalls als Erklärung denkbar. Die Zusammenhänge zwischen Magnetostriktion und CMR-Effekt sind an Manganiten untersucht worden. $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ wurde mit Pr substituiert und zeigte in der Nähe der Curietemperatur neben einem CMR-Effekt auch eine starke Änderung der magnetostriktiven Eigenschaften. Die wechselnde Besetzung der e_g -Orbitale wurde als Erklärung angeführt [117]. Weil Magnetostriktions-Effekte bei den Heusler-Phasen beobachtet wurden, müssen zukünftige Untersuchungen klären, ob auch CoMnSb Magnetostriktion zeigt. Dann ist die Frage, wie der MR-Effekt und die Magnetostriktion bei der Halb-Heusler-Phase in Verbindung stehen. Der PMR-Effekt bei CoMnSb tritt über einen weiten Temperaturbereich auf. Magnetostriktions-Effekte sind allgemein in der Nähe der magnetischen Ordnungstemperatur am größten.

Die geschilderten Ergebnisse machen deutlich, wie kleinste strukturelle Veränderungen große Einflüsse auf die elektronische Struktur und die physikalischen Eigenschaften haben können. Zukünftige Untersuchungen in diesem System sollten die Zusammenhänge zwischen strukturellen Fehlordnungen und den Abweichungen von den theoretisch berechneten Sättigungsmomenten, sowie der Spinpolarisation und dem PMR-Effekt weiter beleuchten. Eine Bandstrukturrechnung mit der Überstruktur von CoMnSb könnte dazu beitragen, eine Erklärung für den PMR-Effekt zu finden.

17. Co₂CrAl

Die Heusler-Phase Co₂CrAl ist schon seit Jahrzehnten bekannt [118]. Die magnetischen und magnetooptischen Eigenschaften wurden von Buschow et al. [3] bestimmt. Aufgrund von Bandstrukturuntersuchungen wurde bei dieser ferromagnetischen Phase ein halbmetallisches Verhalten vermutet. Ein erstes Indiz für eine hohe Spinpolarisation liegt nach den in Kapitel 13 genannten Kriterien vor, wenn die theoretisch berechnete Sättigungsmagnetisierung experimentell bestätigt wird. Die Valenzelektronenkonzentration entspricht 27 Elektronen/F.E.. Die von Buschow et al. gemessene Sättigungsmagnetisierung beträgt 1.55 μ_B /F.E. Das widerspricht einer vollen Spinpolarisation, denn dann muß eine Sättigungsmagnetisierung von $27-24 = 3 \mu_B$ pro Formeleinheit resultieren. Die Gründe für den Widerspruch sollten überprüft werden und der Zusammenhang zwischen Sättigungsmagnetisierung, Spinpolarisation und MR-Effekt näher untersucht werden. Dazu sollten die Transporteigenschaften untersucht werden, die bisher in der Literatur nicht vorlagen. Die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von den Präparationsbedingungen steht dabei im Vordergrund.

17.1. Präparative Einzelheiten

Zur Synthese von Co₂CrAl wurden die Elemente Co (99.8 %, 325 mesh, Chempur), Cr (99.9 %, 500 micron, Chempur) und Al (99.99 %, 0.04-0.15 mm, Chempur) im Verhältnis 2:1:1 eingewogen. Die Ansatzgrösse betrug jeweils 2 g. Aus dem eingewogenen Gemenge wurden Pillen gepresst. Diese Preßlinge wurden dann im Lichtbogen aufgeschmolzen. Zweckmäßigerweise wurde dieser Prozess zur Homogenisierung der Proben mehrmals wiederholt (im folgendem als aufgeschmolzene Proben bezeichnet). Wenn die Probe weiter verwendet werden sollte, mußte der Gewichtsverlust weniger als zwei Gewichtsprozent betragen.

Einzelne Proben wurden über längere Zeit bei hohen Temperaturen getempert. Das aufgeschmolzene Produkt wurde dazu in Niob-Ampullen im Lichtbogen unter Schutzgas eingeschweißt. Die Ampullen wurden danach in evakuierten (10^{-2} mbar) Quarzampullen eingeschmolzen. Das Tempern fand in Röhrenofen (Carbolite, Sheffield) statt. Die

Reaktionstemperatur betrug 1273 K. Nach zwei Wochen wurden die einzelnen Ampullen in flüssigem Stickstoff abgeschreckt (im folgendem als getemperte Proben bezeichnet). Zur Phasenanalyse und Bestimmung der magnetischen Struktur wurde Neutronenbeugung auf dem G4.2-Diffraktometer des „Laboratoire Leon Brillouin“ (LLB) in Saclay, Frankreich, durchgeführt. Die Diffraktogramme wurden mit Neutronen der Wellenlänge $\lambda = 2.3433 \text{ \AA}$ (Ge [1-10] Monochromator) aufgenommen. Dazu mußten jeweils 6 g der aufgeschmolzenen und getemperten Heusler-Phase hergestellt werden. Die Rietveldverfeinerungen der Neutronenmessungen erfolgten mit dem Software-Programm „Fullprof“ [119]. Die Schmelzen wurden für die Untersuchung des Widerstandsverhaltens im gehärteten Stahlmörser zerkleinert, gemörsert und zu Pillen gepresst. Die Magnetowiderstandsmessungen erfolgten an Proben mittels der 4-Punkt-Meßtechnik in einem Helium-Badkryostaten (Oxford Instruments, Wiesbaden). Die magnetischen Messungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design, San Diego) gemacht. Die dafür benutzten Proben stammten aus dem Innern der Reguli, um Messungen an oberflächlichen Verunreinigungen zu vermeiden.

17.2. Ergebnisse

Die spinpolarisierten Bandstrukturen von Co₂CrAl sind unter Annahme der geordneten Cu₂MnAl-Struktur gerechnet worden. In Abbildung 60 sind die partiellen Zustandsdichten von Al-p (unten), Cr-d (viertes von oben) und Co-d (drittes von oben), sowie die vollständige DOS (oben) dargestellt. Die magnetische Wechselwirkung zwischen den Co- (Tetraederlücken) und den Cr-Atomen (Oktaederlücken) ist ferromagnetisch, die Wechselwirkung in den Co- und Cr-Untergittern ebenfalls. Das resultierende magnetische Moment beträgt $3 \mu_B/\text{F.E.}$

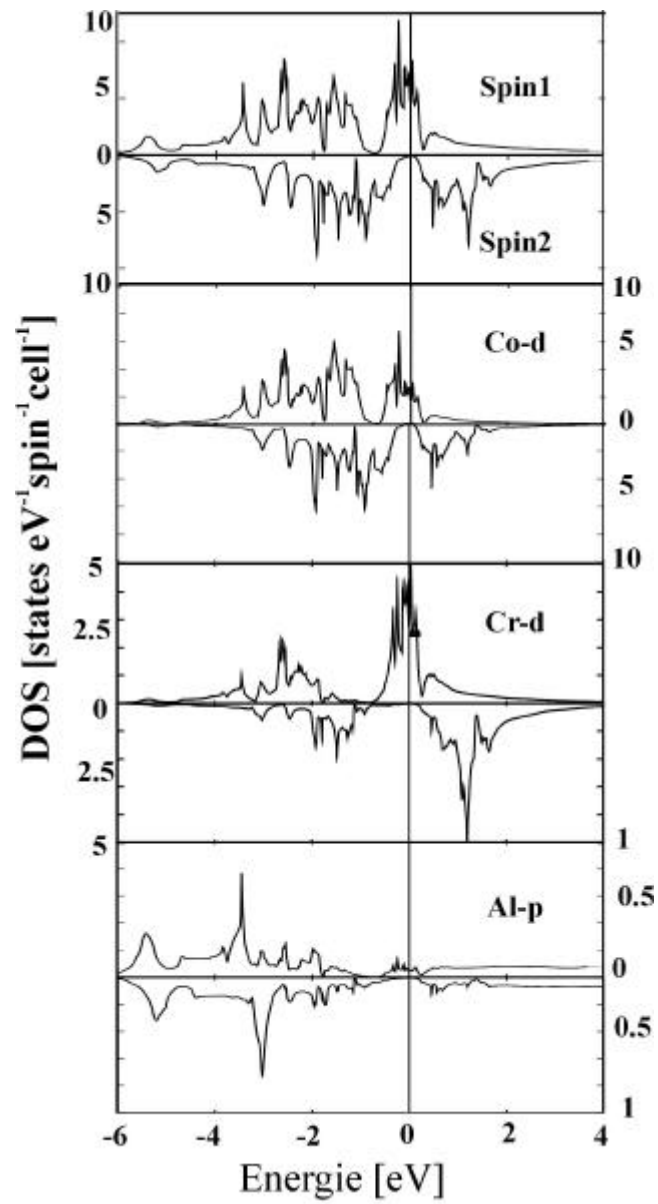


Abbildung 60: Spin-polarisierte Zustandsdichten (SDOS) und die partielle Zustandsdichten von der „geordneten“ Heusler-Phase Co₂CrAl.

Die spinpolarisiert gerechneten Bandstrukturen in Abbildung 61 zeigen einen halbmetallischen Ferromagneten mit einer Spinpolarisation von 100 % bei 0 K.

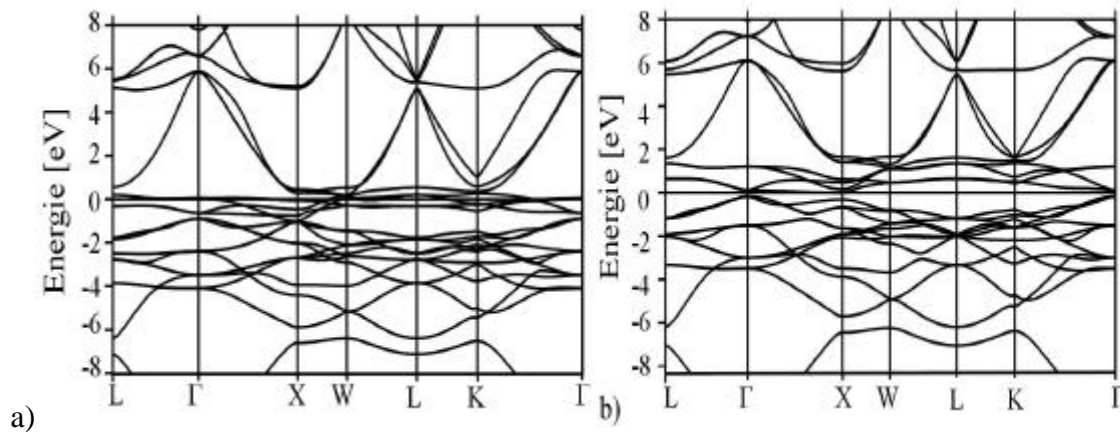


Abbildung 61: Majoritätsspin- (a) und Minoritätsspin –Bandstruktur (b) von Co₂CrAl.

Wenn ein Co-Atom auf den Tetraederplätzen gegen ein Cr-Atom ausgetauscht wird, ergibt die Rechnung weiterhin eine ferromagnetische Kopplung zwischen den Co-Atomen. Die Cr- und Co-Atome koppeln allerdings ferrimagnetisch. Das resultierende magnetische Moment beträgt dann nur noch $1.5 \mu_B$ pro Formeleinheit. Dieser Wert steht im Einklang mit der früheren magnetischen Untersuchung von Buschow [120]. Eine 100%ige Spinpolarisation der Elektronen an E_F ist dann nicht mehr vorhanden.

Das theoretisch errechnete magnetische Moment wurde durch Magnetisierungsmessungen am SQUID-Magnetometer überprüft. Abbildung 62 zeigt die Magnetisierungsmessung von einer aufgeschmolzenen Probe im Temperaturbereich von 300 K bis 4 K. Die Curietemperatur liegt außerhalb des Messbereichs (oberhalb von 400 K). In Abbildung 63 ist die Magnetisierung in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei 5 K dargestellt. Die Probe hat eine Sättigungsmagnetisierung von $2.9 \mu_B/\text{F.E.}$ Dies entspricht in etwa dem theoretisch erwarteten Wert. Die Probe zeigt eine relative Remanenz von 5 % und eine Koerzitivfeldstärke von 5 mT.

Das deutet auf einen Weichmagneten hin.

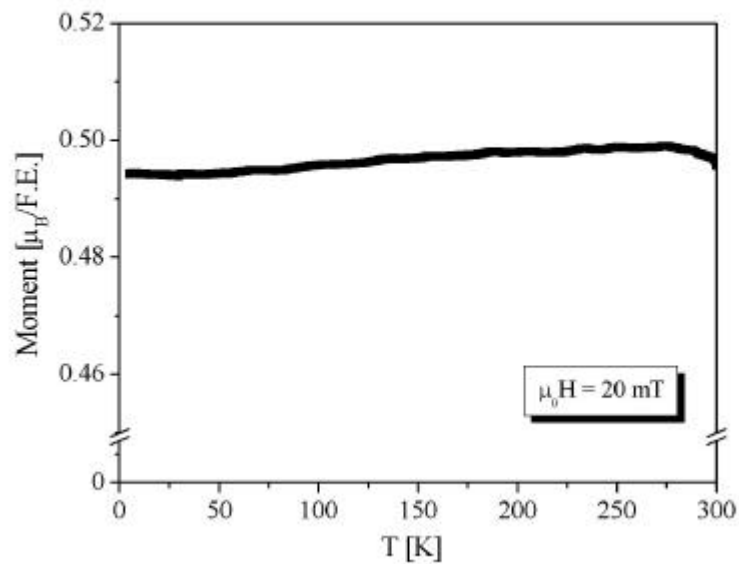


Abbildung 62: Magnetisierungskurve von Co₂CrAl (Probe 884) in Abhängigkeit von der Temperatur.

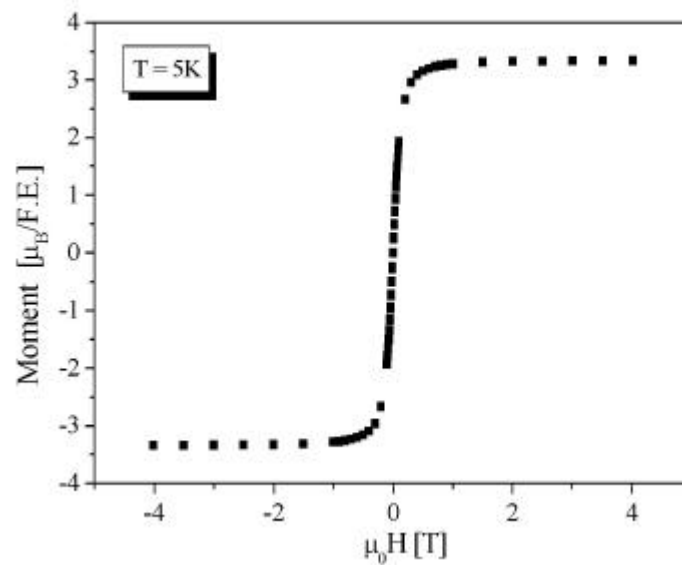


Abbildung 63: Hysteresekurve von Co₂CrAl (Probe 884) bei 5K.

Die Diskrepanz von den oben festgestellten Ergebnissen zu den Literaturveröffentlichungen ist offensichtlich. Ein Erklärungsansatz sollte durch den

Syntheseweg geliefert werden. Zur Reproduktion der Literaturergebnisse wurde eine weitere Phase durch Aufschmelzen der Elemente hergestellt. Danach wurde das Produkt zur besseren Homogenisierung getempert. Um die Ergebnisse von Buschow nachzuvollziehen, wurden die Probe daher ebenfalls getempert.

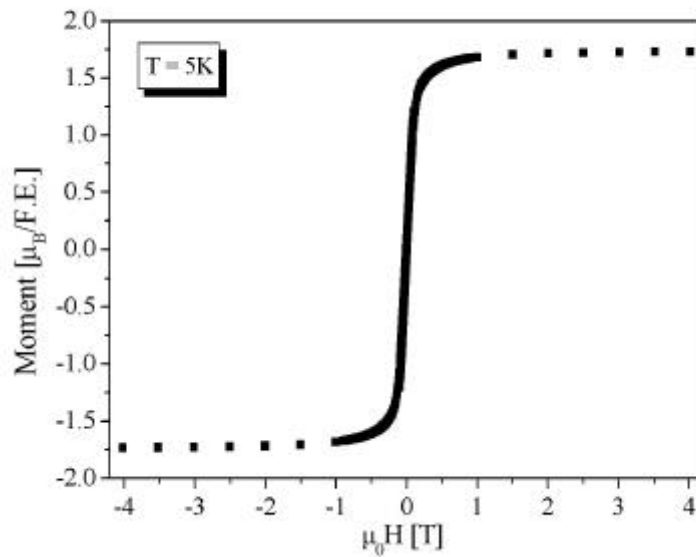


Abbildung 64 Hystereseurve von Co₂CrAl (Probe 186) bei 5K.

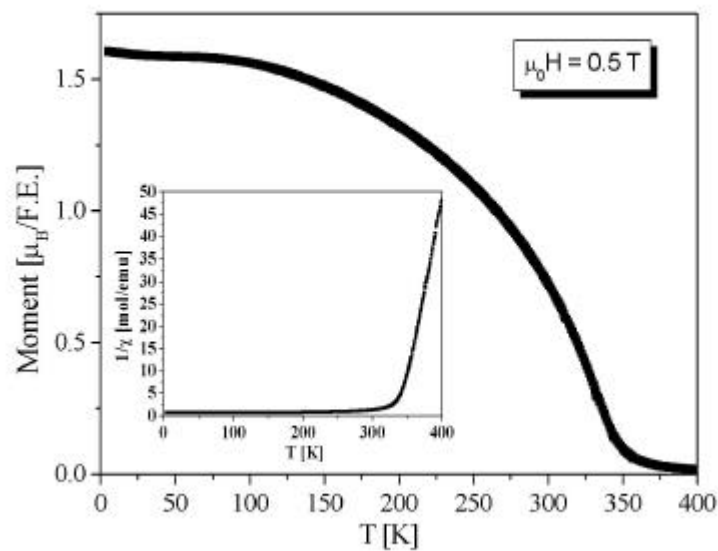


Abbildung 65: Magnetisierungskurve von Co₂CrAl (Probe 186) in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Einschub zeigt die reziproke Suszeptibilität.

Der Literaturwert konnte bei dieser Probe (Probennummer 186) mit einer verkürzten Temperzeit und bei einzelnen aufgeschmolzenen Probe reproduziert werden (zum Beispiel bei ungenügender Kühlung des Kupferbodens beim Aufschmelzen). Co₂CrAl ordnet mit diesen Temperaturbedingungen bei einer Curietemperatur von 331 K (Abbildung 65). Die Sättigungsmagnetisierung liegt bei 1.7 μ_B /F.E. bei 5 K (Abbildung 64). Diese Probe zeigt eine Übereinstimmung mit den Literaturwerten ($T_C = 334$ K; 1.55 μ_B /F.E) [3]. In Abbildung 66 ist die Magnetisierungsmessung dargestellt, bei der eine Probe von Co₂CrAl zwei Wochen bei 1273 K getempert wurde. Die Probe zeigt ein verringertes magnetisches Sättigungsmoment von 0.8 μ_B /F.E. bei 5 K. Außerdem ist die Curietemperatur auf $T_C = 200$ K gesunken. Die Hysteresemessung (Abbildung 67) bei 4 K zeigt eine erhöhte relative Remanenz von 20 % und eine Koerzitivfeldstärke von 4 mT. Oberhalb der Curietemperatur ist ein Curie-Weiss-Verhalten zu erkennen. Der magnetische Übergang ist dabei nicht scharf, sondern verläuft über einen weiten Temperaturbereich. Erst bei tiefen Temperaturen wird die maximale Magnetisierung erreicht.

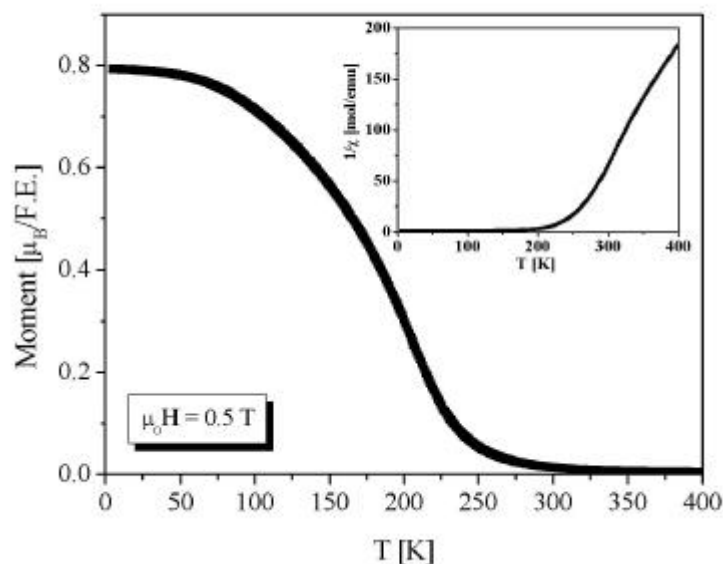


Abbildung 66: Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur bei Co₂CrAl nach dem Tempern. Der Einschub zeigt die reziproke Suszeptibilität.

Die Ergebnisse zeigen, daß das theoretisch berechnete Sättigungsmoment nur erreicht wird, wenn nach dem Aufschmelzvorgang ein sekundenschnelles Abkühlen auf Raumtemperatur gewährleistet ist.

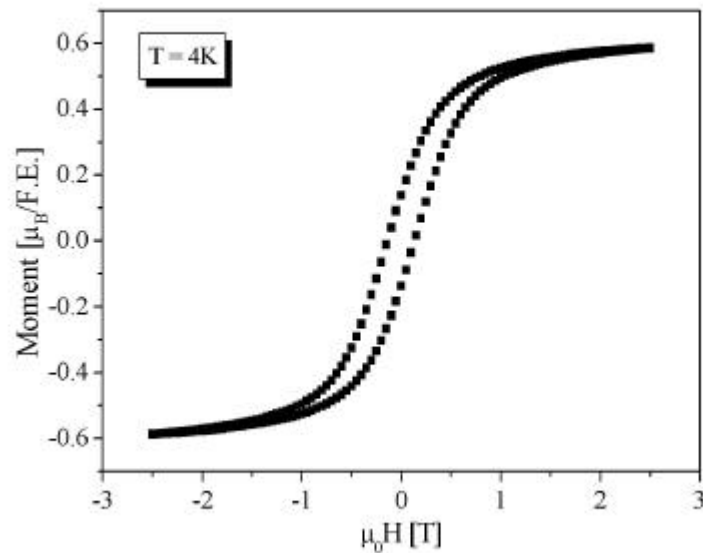


Abbildung 67: Hysteresekurve von getempertem Co₂CrAl bei 4 K.

Die Präparationsbedingungen haben somit einen großen Einfluß auf die magnetischen Eigenschaften. Die Neutronenmessungen sollten strukturelle Unterschiede zwischen aufgeschmolzenen und getemperten Proben bestätigen. Die Neutronenbeugungen wurden bei 2 K und 300 K durchgeführt. Das Neutronendiffraktogramm zeigt für die aufgeschmolzene Probe keine kristallinen Verunreinigungen. Das bestätigt die Bildung von einphasigem Co₂CrAl. Das Beugungsdiagramm bei der aufgeschmolzenen Probe deutet auf die kubische Cu₂MnAl-Struktur.

Abbildung 68 zeigt die Rietveld-Verfeinerung mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225).

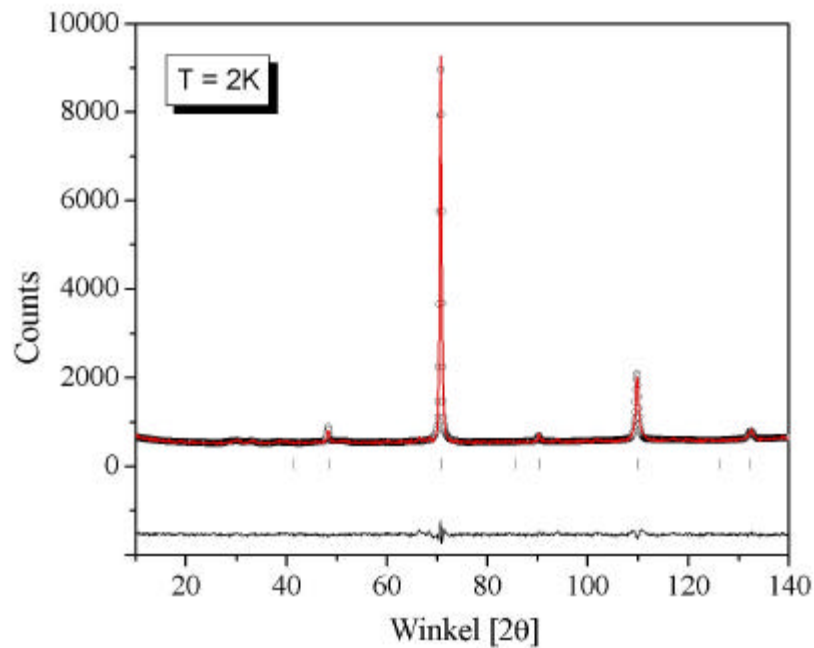


Abbildung 68: Rietveldanpassung eines Neutronendiffraktogramms (2 K) von aufgeschmolzenem Co₂CrAl. Gemessene (Kreise) und berechnete (Linie) Intensitäten. Die Differenz zwischen Modell und Daten ist unten dargestellt. Die vertikalen Linien (|) zeigen die Bragg-Positionen.

Der verfeinerte Gitterparameter ist $a_0 = 5.727(2)$ Å. Es ergaben sich die Residualwerte $R_{\text{Bragg}} = 3.31$ %, $R_{\text{wp}} = 4.24$ % und χ^2 war 2.05. Aluminium bildet wie erwartet ein flächenzentriertes, kubisches Gitter mit Co in den Tetraederlücken und Chrom in den Oktaederlücken. Das Beugungsdiffraktogramm der getemperten Probe (Abbildung 69) zeigt um den Hauptreflex bei $2\theta = 70.6^\circ$ zusätzliche Reflexe. Eine Indizierung dieser Reflexe war nicht möglich. So wurde bei der getemperten Probe keine Rietveldverfeinerung durchgeführt, sondern mit den bekannten Reflexen der Co₂CrAl-Struktur nur der Gitterparameter mit $5.726(2)$ Å bestimmt. Überstrukturreflexe treten üblicherweise bei kleinen 2θ -Winkeln auf, die hier nicht vorliegen. Eine Überstruktur bei Vergrößerung des Gitterparameters ist deshalb eher unwahrscheinlich. Verunreinigungen wurden aufgrund der sorgfältigen Synthesebedingungen ausgeschlossen. Zusatzreflexe um den Hauptreflex wurden auch bei PdMnTe und CoMnSb gefunden. Eine Phasensegregation mit zwei Phasen wurde durch erste TEM-Experimente bestätigt. XMCD-Messungen an geschliffenen, polierten Platten von

Co₂CrAl zeigt, daß eine passivierende Oxid-Schicht gebildet wurde [121]. Somit liegt eine Phasensegregation vor.

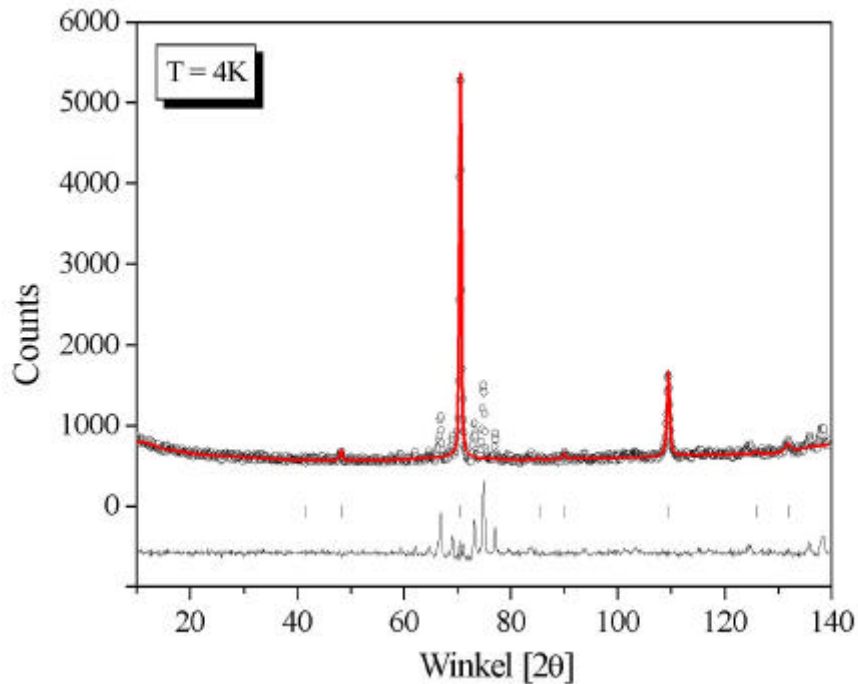


Abbildung 69: Neutronendiffraktogramm (2 K) von getempertem Co₂CrAl. Gemessene (Kreise) und berechnete (Linie) Intensitäten. Die Differenz zwischen Modell und Daten ist unten gezeichnet. Die vertikalen Linien (|) zeigen die Bragg-Positionen.

Um die magnetoresistiven Eigenschaften zu untersuchen, wurden Widerstandsmessungen mit und ohne externem magnetischen Feld durchgeführt (Abbildung 70). Durch das Anlegen eines Magnetfeldes von 8 T wurde nur eine kleine Änderung des Widerstands beobachtet. Abbildung 71 zeigt bei 295 K einen positiven Magnetowiderstand von 0.4 % in einem Feld von 8 Tesla. Dabei tritt keine Hysterese auf, sondern der Verlauf der Kurve ist linear.

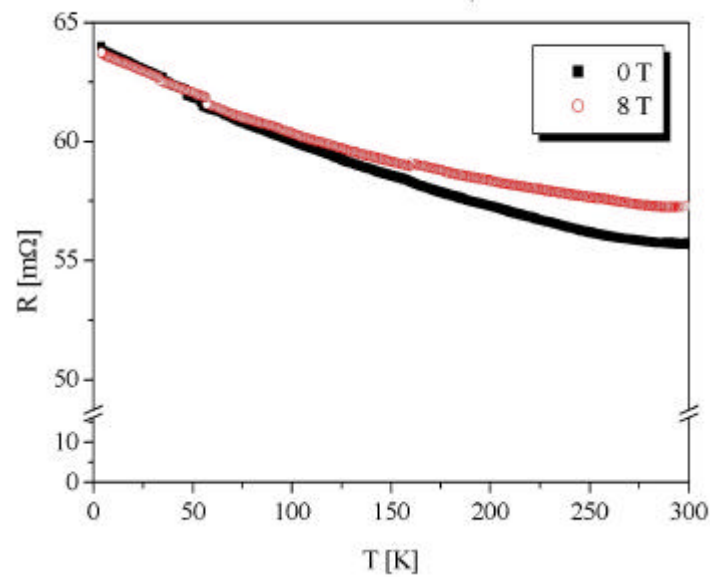


Abbildung 70: Widerstandsverlauf von Co₂CrAl von 4 bis 300 K mit und ohne Magnetfeld.

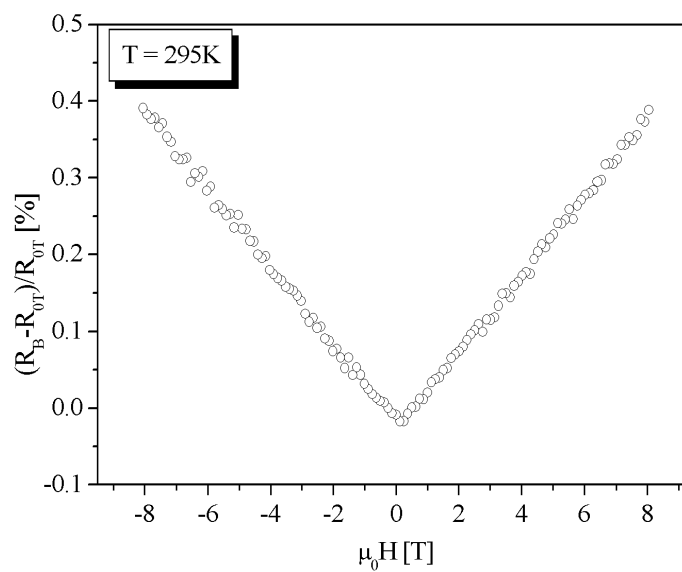


Abbildung 71: MR₀(B)-Kurve von Co₂CrAl bei 295 K.

Das Tempern von Co₂CrAl hat auch Auswirkungen auf die Transporteigenschaften. Abbildung 72 zeigt die Widerstandsmessungen von zwei polykristallinen Preßlingen. Eine Probe wurde nur aufgeschmolzen und die andere Probe wurde zusätzlich getempert. Der spezifische Widerstand der aufgeschmolzenen Probe liegt bei 0.01 mΩcm (295 K). Das sind

zwei Größenordnungen mehr als der intrinsische, spezifische Widerstand von kompakten Proben. Die aufgeschmolzene Probe zeigt eine geringe Temperaturabhängigkeit des Widerstands. Getempertes Co₂CrAl zeigt metallisches Widerstandsverhalten bis 200 K. Danach steigt der Widerstand leicht an.

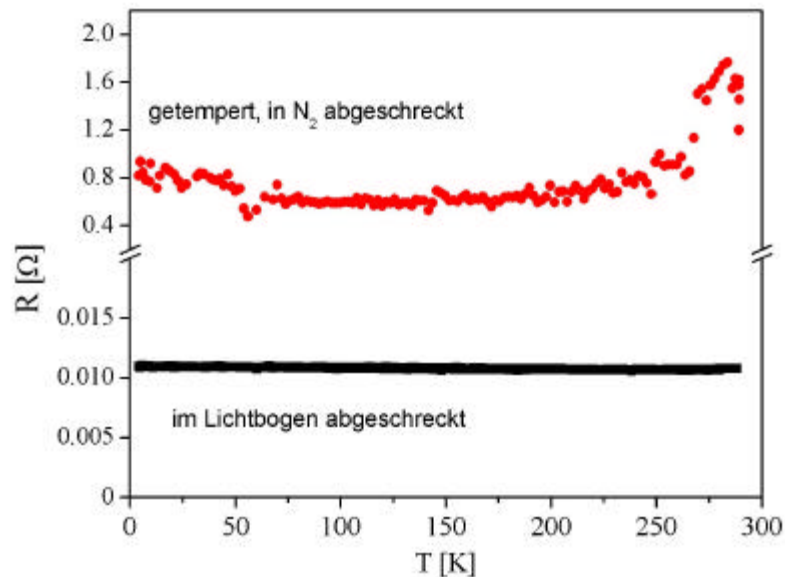


Abbildung 72: Widerstandsverhalten von aufgeschmolzenem und getempertem Co₂CrAl.

17.3. Diskussion

Die übliche Synthese für hochschmelzende, intermetallische Verbindungen beginnt mit dem Aufschmelzen der Edukte. Danach wird in der Literatur meistens vorgeschlagen, das Produkt zur besseren Homogenisierung zu tempeln. Die Ordnung auf den Gitterplätzen soll dadurch erhöht werden. Das Gegenteil ist bei Co₂CrAl der Fall. Die gleichen Ergebnisse wurden schon bei PdMnTe und im Phasensystem CoV_{1-x}Mn_xSb bestätigt. Dieses Verhalten ist intuitiv nicht nachvollziehbar. Eine weitere thermische Behandlung von Co₂CrAl nach dem Aufschmelzen hat einen großen Einfluß auf die Struktur. Die strukturellen Veränderungen konnten durch TEM-Experimente und Neutronenmessungen bestätigt werden. Eine Phasensegregation ist bei Co₂CrAl wahrscheinlich. Eine zusätzliche Phase konnte nicht endgültig identifiziert werden. Ob auch eine strukturelle Verzerrung vorhanden ist, wurde nicht endgültig bewiesen. Bandstrukturechnungen legen den Schluß nahe, daß es zu

Umordnungen auf den Atomplätzen gekommen sein kann. Wenn Cr-Atome von Oktaederpositionen auf Tetraederpositionen wechseln, erniedrigt sich das theoretisch berechnete Sättigungsmoment. Bei sorgfältiger Präparation kann das aber vermieden werden; damit ergibt sich das theoretisch berechnete Sättigungsmoment von $3 \mu_B/\text{F.E.}$ Die Reinheit des Produkts ist jedoch auch ohne Tempern gewährleistet. Die Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften zeigen sich in einem erniedrigten magnetischen Moment von $1.55 \mu_B/\text{F.E.}$, das im Widerspruch zu dem theoretisch berechneten Wert für die geordnete Struktur steht. Die strukturelle Unordnung, die durch einen Temperprozeß verursacht wird, ist auch schon früher beobachtet worden [122]. Fe₂VAl hat 24 Valenzelektronen. Kapitel 13 stellt deshalb die Phase als halbleitend vor. Bandstrukturrechnungen sagen für die geordnete Struktur ein halbleitendes Verhalten voraus. Fe₂VAl zeigt jedoch je nach Probenpräparation halbleitendes oder ferromagnetisches Verhalten. Abgeschreckte Proben zeigen halbleitendes und kein ferromagnetisches Widerstandsverhalten. Die halbleitende Charakteristik wurde durch Tempern oder langsames Abkühlen unterdrückt. Die langsam abgekühlte Probe zeigt zusätzlich eine Anomalie bei 13 K, was mit einer ferromagnetischen Ordnung erklärt wurde. Bandstrukturrechnungen ließen den Schluß zu, daß die geordnete Heusler-Struktur (Fe₂VAl) und eine weitere Struktur, in der ein Eisen-Atom mit Vanadium ausgetauscht wird (FeVFeAl), existieren können. Fe₂VAl ist dabei ein „nichtmagnetisches“ Halb-Metall und FeVFeAl ist ein ferromagnetisches Metall. Die thermische Behandlung bewirkt, daß die ungeordnete Struktur bevorzugt wird.

Weitere Resultate zeigen, daß bei Co₂CrAl kein nennenswerter Magnetowiderstand auftritt. Ein theoretisch halbmetallischer Ferromagnet liegt vor, doch der geforderte „Fingerabdruck“ in der Bandstruktur fehlt. Die van Hove-Singularität ist zwar vorhanden, liegt aber nicht an der Fermi-Energie. Sie befindet sich 0.8 eV unterhalb von E_F .

18. $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$

Die experimentellen Arbeiten an Co_2CrAl zeigen, daß für einen hohen Magnetowiderstand nicht ausreichend ist, wenn ein halbmetallischer Ferromagnet in der Bandstruktur vorliegt. Die vorgestellte Theorie in Kapitel 13 stellt weitere Bedingungen auf, die in der Bandstruktur vorliegen müssen. Die van Hove-Singularität liegt bei Co_2CrAl nicht in der Fermi-Energie. Die Curietemperatur von 334 K ist neben dem fehlenden Riesenmagnetowiderstand für eine technische Anwendung ungünstig. Eine Heusler-Phase, welche die theoretischen Anforderungen erfüllen soll, könnte durch Dotierung mit Eisen erreicht werden. Bei der Suche nach einem Dotierungselement sollten auch physikalische Eigenschaften wie ein niedriger Dampfdruck beim Aufschmelzen in Betracht gezogen werden. Eisen zeigt gegenüber Mangan in diesem Punkt Vorteile. Das gezielte Austauschen von Chrom durch Eisen wird dadurch erleichtert. In diesem Kapitel wird nur die optimierte Phase $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ behandelt. Weitergehende Ergebnisse zur gesamten Dotierungsreihe sind in der Diplomarbeit von S. Wurmehl [123] nachzulesen.

18.1. Präparative Einzelheiten

Die Phase wurde entsprechend dem stöchiometrischen Verhältnis aus den Elementen (Co, 99.8 %, Alfa, Karlsruhe; Cr, 99.8 %, Alfa, Karlsruhe; Al, 99.99 %, Chempur, Karlsruhe; Fe, 99.9 %, Alfa, Karlsruhe) mit einer Gesamteinwaage von 2 g synthetisiert. Aus dem eingewogenen Gemenge wurde eine Pille gepresst und diese dann aufgeschmolzen. Der Prozeß wurde zur Homogenisierung der Proben dreimal wiederholt. Der Gewichtsverlust betrug weniger als 2 %. Die Reinheit des Produkts wurde mit einem Transmissionsröntgenpulverdiffraktometer (D5000, Siemens) mit Cu-K_α -Strahlung überprüft. Die Phase $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ zeigte keine kristallinen Verunreinigungen. Teile des Regulus wurden in eine zugeschweißte Niob-Ampulle überführt und bei 1273 K im Induktionsofen für drei Tage getempert. Neutronenmessungen wurden sowohl an aufgeschmolzenen, aber auch an getemperten Proben am ORPHEE-Reaktor des Laboratoire Leon Brillouin (LLB) in Saclay, Frankreich, vorgenommen. Die Diffraktogramme wurden mit Neutronen der Wellenlänge $\lambda = 2.3433 \text{ \AA}$ (Ge [1-10] Monochromator) aufgenommen. Die Struktur wurde über Rietveld-Anpassungen mit der Software „Fullprof“ verfeinert. Das Target für die Herstellung des

dünnen Films wurde hergestellt, indem eine Menge von 6 g der Heusler-Phase im Lichtbogen aufgeschmolzen wurde. Die Schmelze hatte dabei einen Durchmesser von 2 cm. Daraus wurde eine dünne Platte mit 1 mm Dicke mit einer Minitom-Säge (Struers, Willich) gesägt. Preßlinge wurden hergestellt, indem der aufgeschmolzene Regulus in einem gehärteten Stahlmörser zerkleinert und gemörsert wurde. Alternativ wurden Reguli in einer Kugelmühle (Retsch, Haan) mit Wolfram-Carbid-Kugeln in einem Edelstahlbecher gemörsert. Dabei wurde darauf geachtet, daß unter Kühlung oder in Schritten von 10 Sekunden mit 30 Sekunden Pause gearbeitet wurde. Eine DTA-Analyse wurde an einem Bruchstück ($m = 120 \text{ mg}$) in einem Korundtigel mit Tantaldeckel durchgeführt (Messgerät „NETZSCH STA 409C“). Die Messungen der Transporteigenschaften und des Magnetowiderstands nach der 4-Punkt-Meßmethode erfolgten in einem Badkryostaten (Oxford Instruments, Wiesbaden). Die Oberflächenuntersuchungen (XANES, PEEM, XMCD) wurden an einer Scheibe (1 mm Dicke, $\varnothing = 5 \text{ mm}$) durchgeführt, welche aus einer Schmelze gesägt und geschliffen wurde (Schleifapparatur und Diamantsäge von Struers, Willich). Die magnetischen Messungen bis 400 K erfolgten in einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design, San Diego). Die dabei verwendete Probe stammte aus dem Innern des Regulus, um Messungen beeinflusst von oberflächlichen Verunreinigungen zu vermeiden. Die magnetischen Messungen bei Temperaturen oberhalb von 400 K entstanden an einem VSM-Magnetometer (Oxford Instruments, Wiesbaden). Dabei wurde die Probe aus der DTA-Analyse zu einer Scheibe (1 x 2.5 x 10 mm) geschnitten. Die Mößbauer-Spektren wurden in einem Helium-Kryostaten aufgenommen. ^{57}Co in Rhodium diente als γ -Quelle. Die Andreev-Reflektion wurde an einem Preßling in einem He-Kryostaten vorgenommen.

18.2. Ergebnisse

Die VEK wurde durch die Dotierung mit Eisen auf 27.8 pro Formeleinheit gesteigert (9 Valenzelektronen für jedes Co, 3 für Al, $6 \cdot 0.6$ für Cr und $8 \cdot 0.4$ für Fe). Die berechnete Zustandsdichte von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ ist in Abbildung 73 dargestellt. Die lokalen magnetischen Momente sind $0.96 \mu_B$ für Co, $2.77 \mu_B$ für Fe und $1.52 \mu_B$ für Cr. Die Chrom- und Eisenzustände sind vollständig polarisiert, mit einer Austauschspaltung von 1.2 bzw. 1.7 eV. Die Aufspaltung zwischen den Co-Majoritäts- und Minoritätsbänder ist kleiner als die Co-Cr- und die Co-Fe-Wechselwirkungen. Die Co-Cr- und die Co-Fe-Wechselwirkungen sind

die stärksten bindenden Wechselwirkungen und bestimmen die Position der Fermienergie des Minoritätsbands. Die Wechselwirkung zwischen allen Übergangsmetallen ist ferromagnetisch, was zu einem resultierenden Moment von $3.8 \mu_B/\text{F.E.}$ führt. Die Al-Zustände sind infolge einer schwachen Bindung zwischen Cr und Al nur schwach polarisiert. Die spinpolarisierte Zustandsdichte zeigt eine Bandlücke für die Elektronen der Minoritätszustände und weist deshalb an der Fermi-Energie nur Leitungselektronen der Majoritäts-Spinrichtung auf. Die Fermi-Energie wird von einem Band in der Majoritäts-Spinrichtung berührt.

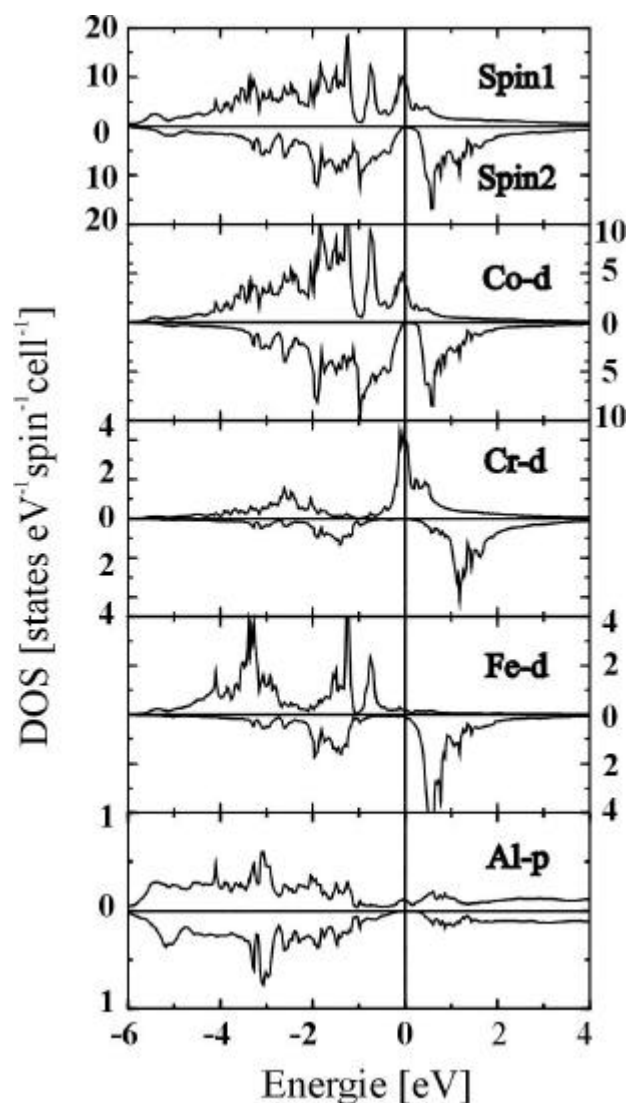


Abbildung 73: Spin-polarisierte Zustandsdichte (SDOS) und partielle Zustandsdichten von der 'geordneten' Heusler-Phase $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$.

Eine weitere Darstellung der van Hove-Singularität ist durch die Fermi-Fläche gegeben. Sie symbolisiert die Zustände in der Fermienergie. Blau symbolisiert eine niedrige Fermi-

Geschwindigkeit, rot und gelb eine hohe Fermi-Geschwindigkeit. Abbildung 74 zeigt die Fermioberfläche mit der van Hove-Singularität als blaue Bereiche an den geschlossenen Ecken des Kubus. Somit sind die Spindichtewelleninstabilität, die van Hove-Singularität und das magnetische Moment vorhanden. Damit sind die drei Voraussetzungen für einen PMR-Effekt in der Bandstruktur erfüllt.

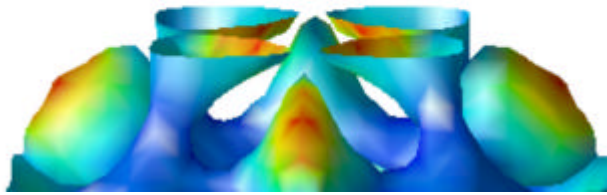


Abbildung 74: Fermi-Oberfläche von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$

Das theoretisch errechnete Sättigungsmoment wurde mit dem SQUID-Magnetometer überprüft. Abbildung 75 zeigt die Temperatur-Abhängigkeit des Sättigungsmoments in einem externen Feld von 0.5 T. Die Magnetisierungskurve zeigt eine nahezu temperaturunabhängige Sättigungsmagnetisierung von 5 bis 300 K. Das magnetische Moment steigt von $3.2 \mu_B$ bei 300 K auf $3.5 \mu_B$ pro Formeleinheit bei 5 K.

Dies ist ein Indiz für eine hohe Spinpolarisation über den gesamten Temperaturbereich.

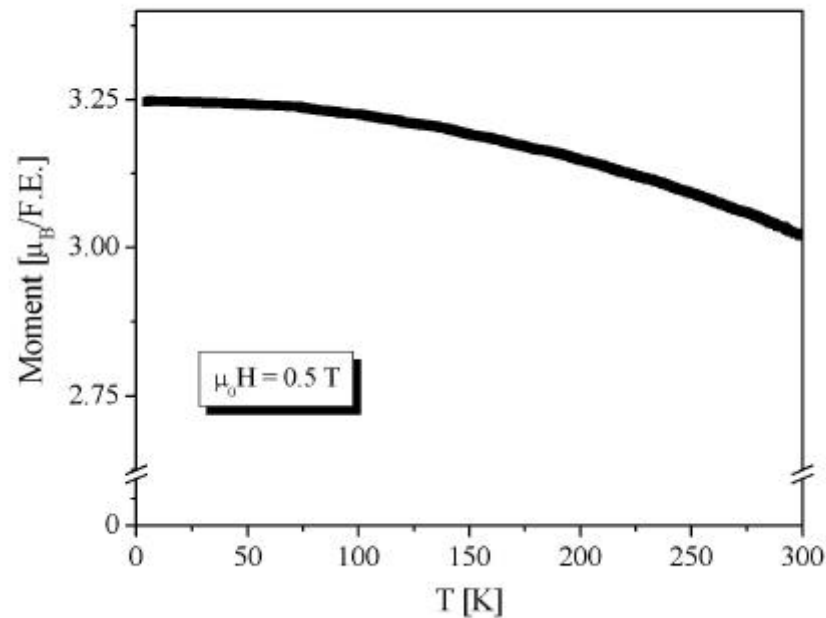


Abbildung 75: Magnetisierung von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Ein Sättigungsmoment von $3.5 \mu_B$ pro Formeleinheit bei $T = 5 \text{ K}$ wurde durch die feldabhängige Messung der Sättigungsmagnetisierung bei 5 K bestimmt. Eine Hysterese ist in Abbildung 76 nicht sichtbar. Der Grund liegt in der kleinen relativen Remanenz von $< 10 \%$ und dem Koerzitivfeld von $\mu_0 H = 1 \text{ mT}$. $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ ist somit ein Weichmagnet. Die relative Remanenz und das Koerzitivfeld sind dabei kleiner als bei Co_2CrAl . Eine Verkleinerung des Koerzitivfelds durch Dotierung mit Eisen ist auch von CrO_2 bekannt. Es ist ein wenig kleiner verglichen als das magnetische Moment aus der LDA-Bandstruktur-Berechnung ($3.8 \mu_B$ pro Formeleinheit bei 0 K). Die Reduzierung kann mit dem Auftreten von paramagnetischen Clustern in der Probe erklärt werden.

Eine weitere Begründung dafür wäre, wenn der Kern der Körner ferromagnetisch wäre und paramagnetische Bereiche an den Kornoberflächen existierten.

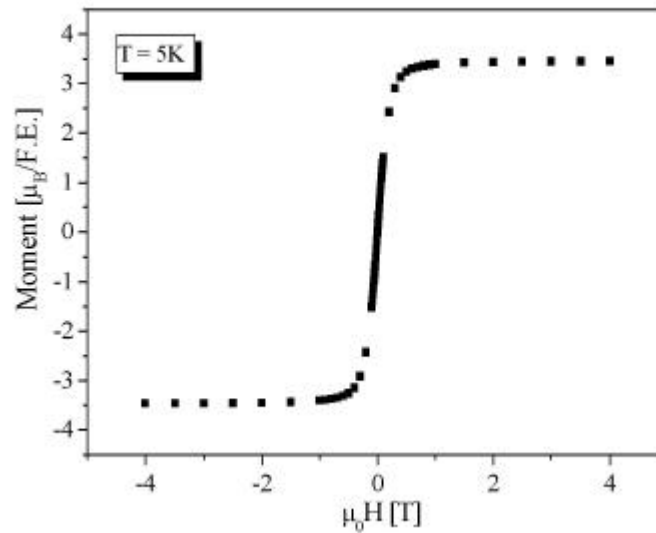


Abbildung 76: Magnetisierung von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ bei 5 K.

Die magnetischen Messungen oberhalb 300 K wurden mit einem VSM-Magnetometer ausgeführt.

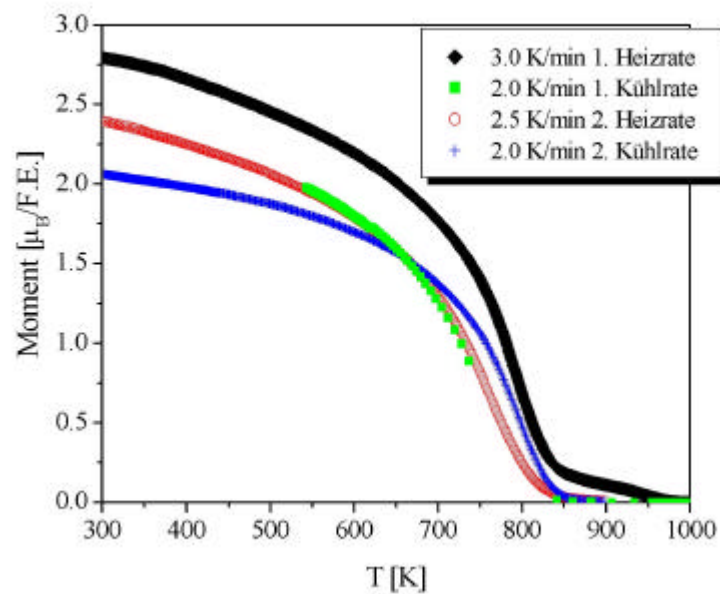


Abbildung 77: Magnetisierungskurve von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ als Funktion der Temperatur von 900-300 K.

Dazu wurde ein Einkristall (siehe unten Abschnitt DTA-Analyse) zuerst auf 1000 K (mit 3 K/min) erhitzt und danach abgekühlt (mit 2 K/min). Die Curietemperatur von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ am Einkristall liegt bei 790 K. Ein zweites Messprogramm sollte die Veränderung der Sättigungsmagnetisierung durch weiteres Erhitzen bestimmen. Erkennbar sinkt die Sättigungsmagnetisierung von $2.8 \mu_{\text{B}}/\text{F.E.}$ vor der 1. Heizrate auf $2.4 \mu_{\text{B}}/\text{F.E.}$ nach der 1. Kühlrate. Nach der 2. Messung sinkt die Magnetisierung auf $2 \mu_{\text{B}}/\text{F.E.}$. Die Gründe für das weichmagnetische Verhalten sind noch nicht vollständig verstanden. Ein Zusammenhang mit der Größe der magnetischen Domänen wird vermutet. PEEM (Photoemissions-Elektronenmikroskop)-Messungen [124] können die Größe der magnetischen Domänen bestimmen. Sie bewegen sich in der Größenordnung von 1-3 μm (Abbildung 78).

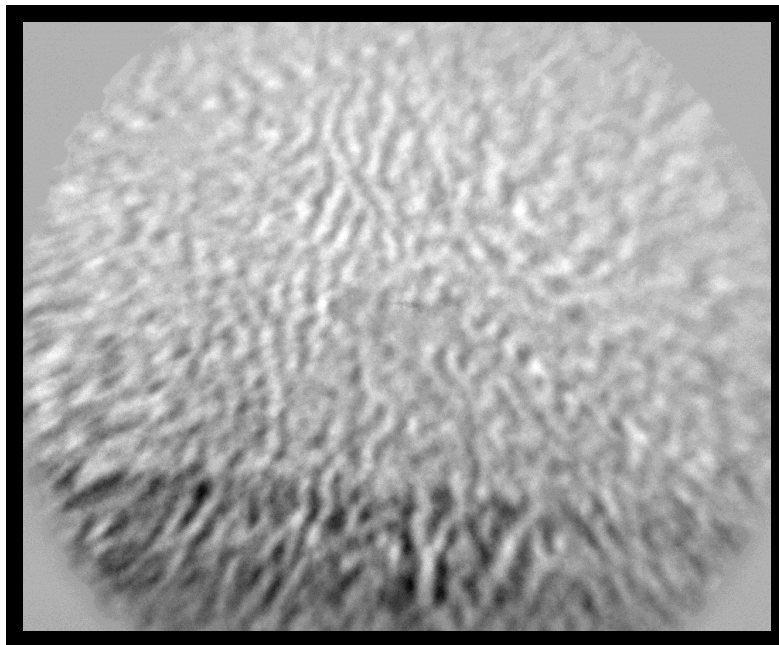


Abbildung 78: Darstellung der magnetischen Domänen mittels PEEM (Bildgröße: 100 μm).

In Abbildung 79 ist die $R(T)$ -Kurve bei 0 Tesla und 8 Tesla gezeigt. Der intrinsische Widerstand wurde mit $1 \mu\Omega\text{cm}$ an einer kompakten Einkristall-Probe bestimmt [129]. Exemplarisch zeigt eine vermessene polykristalline Probe einen spezifischen Widerstand von $90 \mu\Omega\text{cm}$ bei 295 K [131], ein um eine Größenordnung höherer Widerstand. Dies ergibt aus dem schwächeren Kontakt zwischen den Pulverpartikeln. Coey et al. bestimmten für einen Pulverpreßling von CrO_2 einen vergleichbaren spezifischen Widerstand von $10 \mu\Omega\text{cm}$ [40]. Die elektrische Widerstandskurve ohne äußeres Magnetfeld zeigt ein breites lokales

Maximum bei 300 K. Der elektrische Widerstand nimmt zu tieferen Temperaturen bis etwa 150 K ab. Danach steigt er wieder an, was auf ein aktiviertes Verhalten deutet. Das kann mit Lokalisierungen erklärt werden, die allerdings nicht bei jeder Widerstandsmessung aufgetreten sind. Es zeigte sich aber, daß bei der Anwesenheit von Lokalisierungen die größten MR-Effekte auftreten. Durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes von 8 Tesla wird der Widerstand insgesamt abgesenkt. Dabei wird der scharfe Übergang bei 150 K unterdrückt, was zu einer Glättung und Verschiebung des lokalen Minimums zu höheren Temperaturen führt. Beide Kurven zeigen Stromsprünge. Die $R(T)$ -Kurve bei einem angelegten Feld von 8 Tesla weist besonders bei 36 K einen Stromsprung auf, der durch einen wechselnden Strompfad aufgrund von thermischen Effekten erklärbar ist.

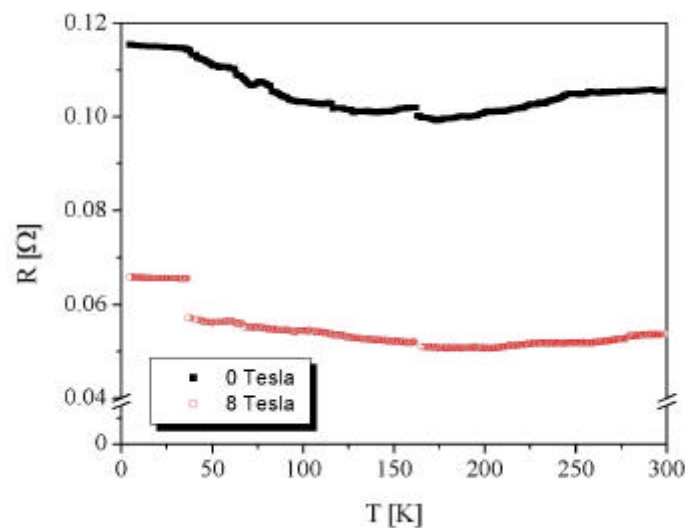


Abbildung 79: $R(T)$ -Kurven von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ in 0 und 8 Tesla.

Der MR-Effekt ist nahezu temperaturunabhängig über den gesamten Temperaturbereich und die Magnetisierungskurve läßt erwarten, daß der Effekt auch bei der Betriebstemperatur von Leseköpfen, Sensoren und Funktionseinheiten (350 K) immer noch hoch ist. Der prozentuale Unterschied zwischen beiden Kurven ist größer als der ermittelte Wert aus der $\text{MR}(B)$ -Messung. Er beträgt hier $\text{MR}_0 = 50\%$ bei 300 K und ist nicht mit den $\text{MR}(B)$ -Kurven vergleichbar. Die physikalisch sinnvollen MR-Werte ergeben sich aus den folgenden „Feldsweeps“. Messungen zwischen -0.1 bis $+0.1$ T zeigen eine außergewöhnlich hohe Feldempfindlichkeit dieser Phase. Eine Sättigung mit einem Effekt von mehr als 30 % wird

bei einem Feld von 0.1 T, von 10 % bei etwa 0.03 T erreicht. Geschliffene Scheiben zeigen keinen nennenswerten MR-Effekt von 4 bis 300 K.

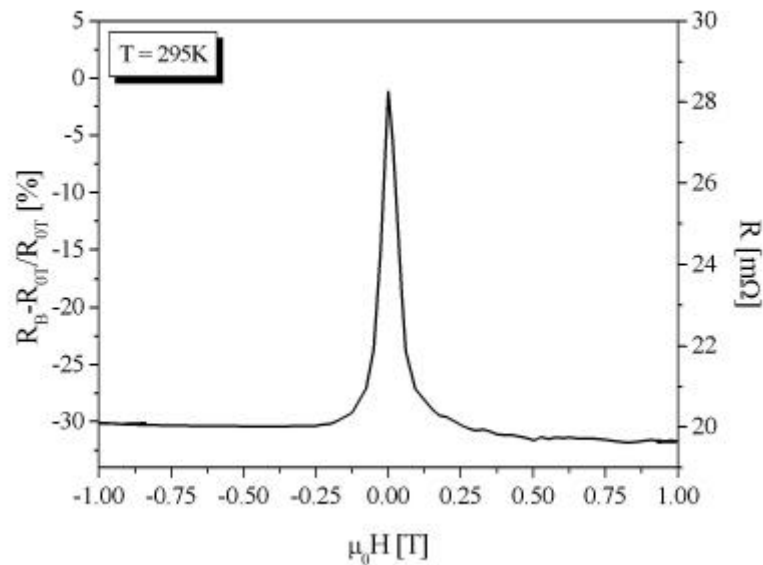


Abbildung 80: $\text{MR}_0(\text{B})$ -Kurve von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ bei 300 K.

Die Kurve zeigt nicht den linearen Verlauf, der vom intrinsischen CMR-Effekt bekannt ist. Die Magnetowiderstandskurve zeigt ein Hystereseverhalten, daß nach dem zweiten Durchlauf des Magnetfeldes reversibel ist. Anzumerken ist, daß in Abhängigkeit von der Präparation unterschiedliche Maxima bei den gemessenen MR-Werten auftraten. Der Magnetowiderstand von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ wurde an über 20 verschiedenen Proben gemessen, damit die Reproduzierbarkeit des Effektes gewährleistet war. MR_0 -Werte von über 20 %, die in dieser Arbeit vorgestellt wurden, sind beispielhaft für die Gesamtheit der Proben.

Das undotierte Co_2CrAl zeigte nach dem Tempern ein abweichendes Widerstandsverhalten. Die Dotierung mit Eisen ergab ähnliche Ergebnisse. Die Transportmessung in Abbildung 81 zeigt metallisches Verhalten für die abgeschreckte Probe. Halbleitendes Verhalten wird nach dem Tempern der Phase beobachtet.

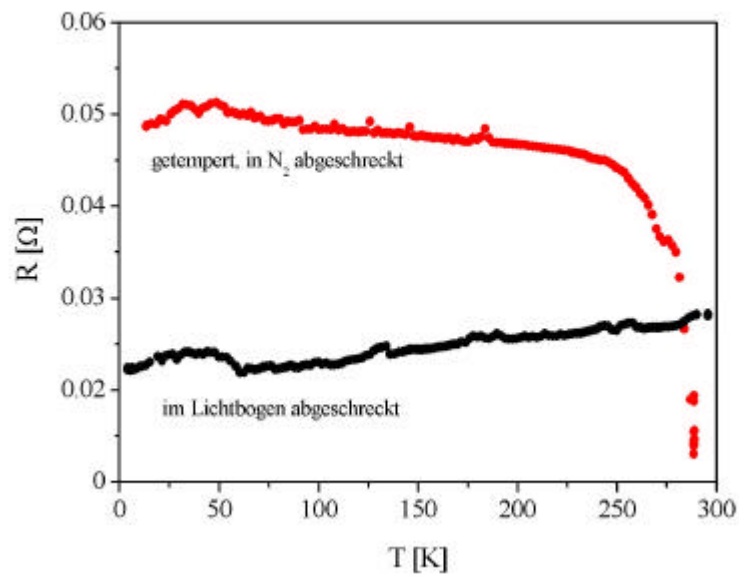


Abbildung 81: Widerstandsverhalten von aufgeschmolzenem und getempertem $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$.

Die magnetischen Messungen bestätigen unterschiedliche Eigenschaften in Abhängigkeit von den Temperprozessen. Die getemperte Probe in Abbildung 82 zeigt eine verminderte Sättigungsmagnetisierung. Sie ist etwa um die Hälfte reduziert.

Das Sättigungsmoment bei 5 K in Abbildung 83 hat einen Wert von $1.75 \mu_{\text{B}}/\text{F.E.}$.

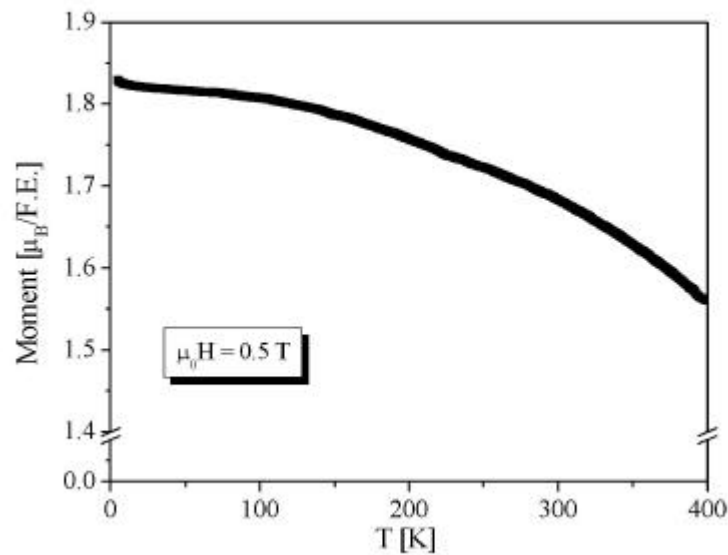


Abbildung 82: Sättigungsmagnetisierung als Funktion der Temperatur von getempertem $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ in einem externen Feld von 0.5 T von 5 bis 400 K.

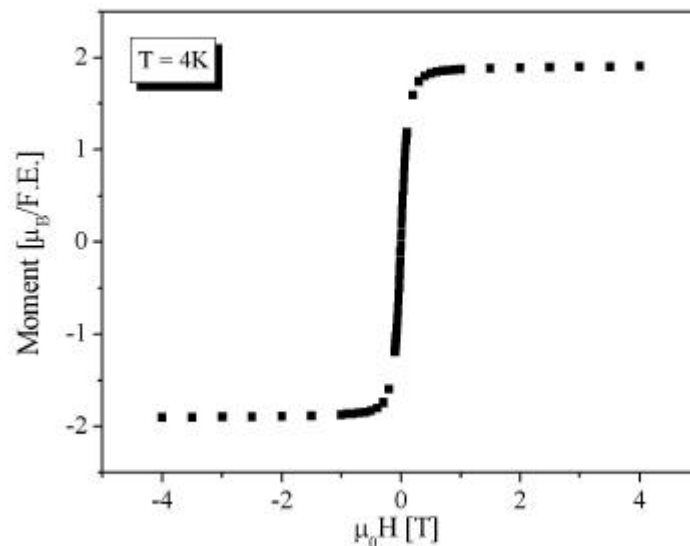


Abbildung 83: Magnetisierung von getempertem $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ bei 4 K.

Das geringere Sättigungsmoment hat einen direkten Einfluß auf den Magnetowiderstand. Der Magnetowiderstand ist ebenfalls kleiner (Abbildung 84).

Der maximale Magnetowiderstand liegt nur noch bei $\text{MR}_0 = -10\%$. Die Sättigung wird bei 0.1 Tesla erreicht.

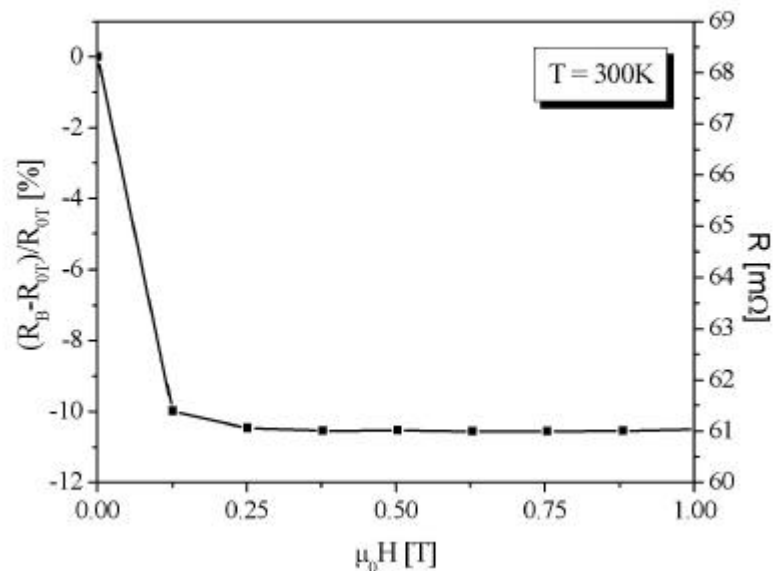


Abbildung 84: $\text{MR}_0(\text{B})$ -Kurve von getempertem $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ bei 300 K

Somit besteht ein direkter Zusammenhang zwischen Sättigungsmagnetisierung und magnetoresistiven Eigenschaften, der von der Temperaturbehandlung der Phase nach dem Aufschmelzen beeinflusst wird. Abbildung 85 zeigt dazu eine Übersicht. Co_2CrAl weist keinen MR-Effekt auf. Der maximale MR-Effekt von 30 % bei aufgeschmolzenem $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ sinkt durch das Tempern auf 10 %. Ein Absinken der Sättigungsmagnetisierung bewirkt eine Reduzierung des MR-Effekts. Wenn die Sättigungsmagnetisierung einen Wert von $1.5 \mu_B$ pro Formeleinheit unterschritten hat, ist kein MR-Effekt mehr vorhanden. Die Beobachtung, daß intensives Mörsern der Heusler-Phase in einer Kugelmühle die Sättigungsmagnetisierung absenkt, steht damit in Verbindung. So ist kein MR-Effekt mehr messbar, wenn eine aufgeschmolzene Probe 10 Minuten in der Kugelmühle ohne Kühlung gemahlen wird. Dann sinkt das Sättigungsmoment auf Werte, die kleiner als $1.5 \mu_B/\text{F.E.}$ sind. Längeres Mörsern in einer Kugelmühle ist als Mittel zur Aktivierung von Synthesen bekannt [125].

Ein vergleichbares Verhalten konnte auch bei Co_2CrAl (Kapitel 17) und $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}$ beobachtet werden.

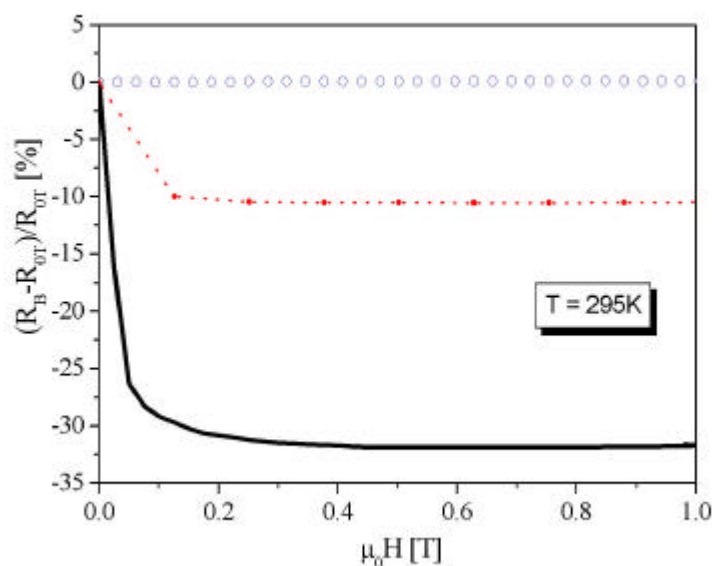


Abbildung 85: $\text{MR}_0(B)$ -Kurve von aufgeschmolzenem (Linie) und getempertem (Strichpunkt) $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ im Vergleich zu Co_2CrAl (Punkte) bei 295 K.

Phasen mit der Zusammensetzung $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}$ sind sehr schwer zu synthetisieren. Der hohe Dampfdruck von Mangan erlaubt es selbst im Induktionsofen nicht, stöchiometrisch exakte Phasen herzustellen. Starke Phasensegregationen können außerdem nicht ausgeschlossen werden. Die Pulverdiffraktogramme zeigen keine reinen Heusler-Phasen. Magnetische Messungen an diesen Phasen ergeben deshalb nicht die theoretisch errechneten Sättigungsmomente. Aus diesem Grund sind nur geringe MR-Effekte und nur bei tiefen Temperaturen (4 K) messbar. Vor zukünftigen Untersuchungen an diesem Phasensystem müssen zuerst die präparativen Probleme gelöst werden, damit die MR-Eigenschaften untersucht werden können.

Die Frage ist nun, wie die Unterschiede in den Eigenschaften in Abhängigkeit von der Temperaturbehandlung erklärt werden können. Die strukturelle Charakterisierung mit Neutronenbeugung sollte Aufschluß darüber geben. Die quantitative Auswertung nach der Rietveldmethode erfolgte unter der Annahme der flächenzentrierten Cu_2MnAl -Struktur, die in der kubischen Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ kristallisiert. Abbildung 86 zeigt das gemessene

Diffraktogramm (295 K) und die entsprechende Profilanpassung (oben), sowie das Differenzdiffraktogramm (unten). Der Gitterparameter ist mit $a = 5.7374(2) \text{ \AA}$ bestimmt worden. Die Profilanpassung ergab einen R_{Bragg} -Wert von 3.95 %. Die Bindungsabstände zwischen Co in den Tetraederlücken und Cr in den Oktaederlücken und zwischen Co und Al (ebenfalls auf den Oktaederlücken) betragen $d = 2.48 \text{ \AA}$, zwischen zwei Co-Atomen $d = 2.86 \text{ \AA}$ und zwischen zwei Cr-Atomen $d = 4.05 \text{ \AA}$.

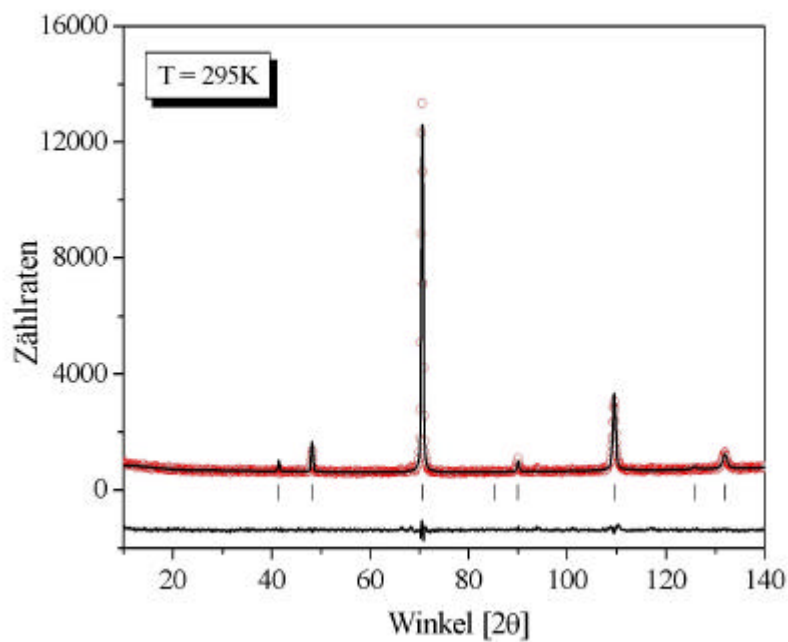


Abbildung 86: Rietveldanpassung eines Neutronendiffraktogramms (Raumtemperatur) von aufgeschmolzenem $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$. Gemessene (Kreise) und berechnete (Linie) Intensitäten und die Differenz zwischen Modell und Daten unten. Die vertikalen Linien (I) zeigen die Bragg-Positionen.

Die Diffraktogramme der getemperten Proben zeigen zusätzliche Reflexe um den Hauptreflex bei 70° .

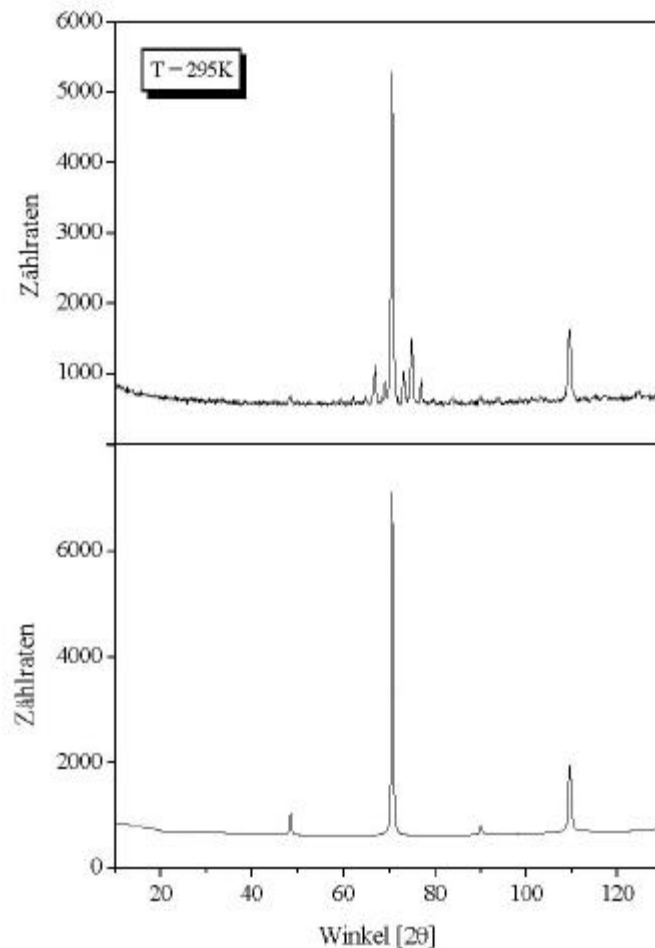


Abbildung 87: Neutronendiffraktogramm (Raumtemperatur) von getempertem $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ (oben) und berechnetes Diffraktogramm (unten) in der „geordneten“ Heusler-Struktur ($Fm\bar{3}m$).

Bei einer Überstruktur sollten zusätzliche Reflexe bei niedrigen Winkeln auftreten. Die Strukturlösung unter Annahme einer Verdopplung der Elementarzelle und eine Indizierung aller Reflexe war nicht möglich. Auf eine Rietveldverfeinerung des Diffraktogramms wurde deshalb verzichtet und nur der Gitterparameter ($a = 5.737 \text{ \AA}$) für die geordnete Heusler-Struktur bestimmt. Eine Phasensegregation durch das Tempern kann nicht ausgeschlossen werden. An der TU Delft wurden durch H. Zandbergen TEM-Untersuchungen an Schliffr, die aus den aufgeschmolzenen Proben gemacht wurden, durchgeführt. Eine weitere Phase konnte strukturell nicht eindeutig identifiziert werden. REM-Aufnahmen zeigten, daß an den

Korngrenzen ein Co-Überschuß auftritt. Die getemperte Probe bestand aus zwei Phasen. Dabei hatte eine Phase eine Überstruktur. Sie ist inkommensurabel mit $q=+1$ -Überstrukturreflexen auf einer Seite und $q=-1$ auf der anderen Seite des Diffraktogramms. Die Überstruktur ist dabei kein reines Oberflächenphänomen [126]. Das zeigt wieder die Ähnlichkeit mit den bereits besprochenen Heusler-Phasen PdMnTe, CoMnSb und Co_2CrAl . Die Phasensegregation ist eine Eigenschaft der Heusler-Phasen, die von den Temperprozessen beeinflusst werden kann.

Eine Dekomposition der Phase findet zuerst an der Oberfläche statt. Damit ist die Ähnlichkeit zur Legierung gegeben. Untersuchungen an Permalloy/Cu-Multischichten mit XANES-Mikrospektroskopie belegen dies. Hier wies besonders die terminale Permalloy-Schicht Inhomogenitäten auf. Die Bildung einer Passivierungsschicht aus Eisenoxid wurde identifiziert. Eine Oxidation von Nickel wurde dagegen nicht beobachtet [127].

Mößbauer-Untersuchungen wurden durchgeführt, um die theoretischen Ergebnisse aus den Bandstruktur-Untersuchungen und den gemessenen physikalischen Eigenschaften zu bekräftigen. Abbildung 88 zeigt die Mößbauerspektren von aufgeschmolzener und getemperter Phase. Die kristallographische Umgebung des Eisens steht mit der magnetischen Nahordnung in Verbindung. Das Sextett steht für eine oktaedrische Koordinationssphäre um das Eisen. Eine tetraedrische Koordination um das Eisen zeigt sich als Dublett. Bestätigt hat sich, daß das Eisen auf den Oktaederplätzen eine ferromagnetische Kopplung verursacht. Besetzen die Eisen-Atome Tetraederplätze, sinkt das resultierende magnetische Moment am Eisen wesentlich. Das Verhältnis der Flächenintegrale von Dublett zu Sextett verdeutlicht den Unterschied zwischen abgeschreckter und getemperter Probe. Das Mößbauerspektrum der abgeschreckten Probe zeigt, daß etwa 93 % der Eisen-Atome bei 295 K ferromagnetisch koppeln. Das interne Magnetfeld am Kernort beträgt 30 Tesla. Das Sextett hat dabei eine Isomerieverschiebung von 0.133 mm s^{-1} (Dublett: Isomerieverschiebung von 0.135 mm s^{-1}). Der Anteil der ferromagnetisch koppelnden Eisen-Atome in der getemperten Probe liegt mit 70 % niedriger (Isomerieverschiebung von 0.028 mm s^{-1} für das Sextett und -0.122 mm s^{-1} für das Dublett).

Aus den Bandstrukturechnungen ergab sich, daß das magnetische Moment für Eisen-Atome auf Tetraederplätzen wesentlich geringer ist.

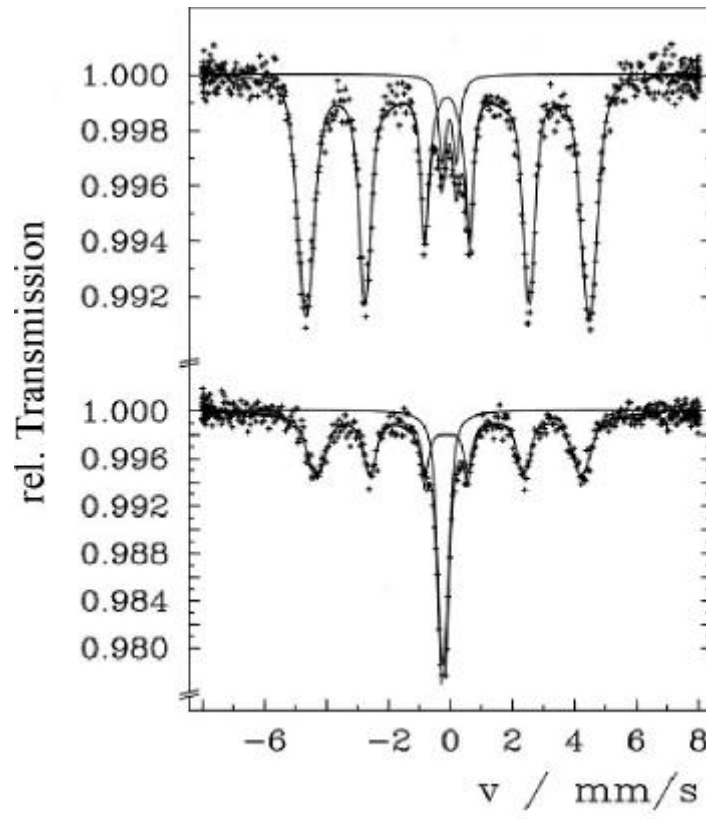


Abbildung 88: Mößbauerspektren von abgeschrecktem (oben) und getempertem (unten) $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ [295K].

Auszuschließen ist aber auch nicht, daß es sich bei Eisen um amorphe Anteile in der Probe handelt. Die temperaturabhängige Sättigungsmagnetisierung ist proportional zur magnetischen Aufspaltung in der Mößbauer-Messung.

Das Dublett wird kleiner und der ferromagnetische Anteil steigt auf 94 % bei 4.2 K (Abbildung 89).

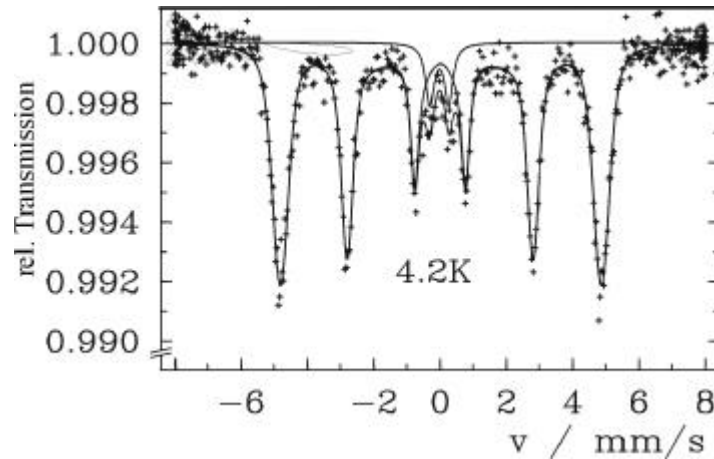


Abbildung 89: Mößbauerspektrum von abgeschrecktem $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ bei 4.2 K.

Die Mößbauer-Messungen liefern somit einen Hinweis, warum das theoretisch erwartete magnetische Moment reduziert ist.

Erste XANES-Ergebnisse unterstützen die Vermutungen bezüglich der Atomanordnung in Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen, sichtbar an den Änderungen im XANES-Spektrum des Dopanten in Abbildung 90, aufgenommen am U 49 (Bessy II). Die Messungen wurden mit linear polarisierter Röntgenstrahlung durchgeführt. Magnetische Informationen können nicht gewonnen werden. Die verschiedenen Gitterplätze innerhalb der Verbindung lassen sich aber spektroskopisch auflösen, die Umverteilung der Eisen-Atome auf den Tetraeder- und Oktaederplätzen bei thermischer Behandlung ist im Spektrum des Eisens sichtbar. Hier kann „in situ“ die strukturelle Änderung in Abhängigkeit von der Temperatur studiert werden.

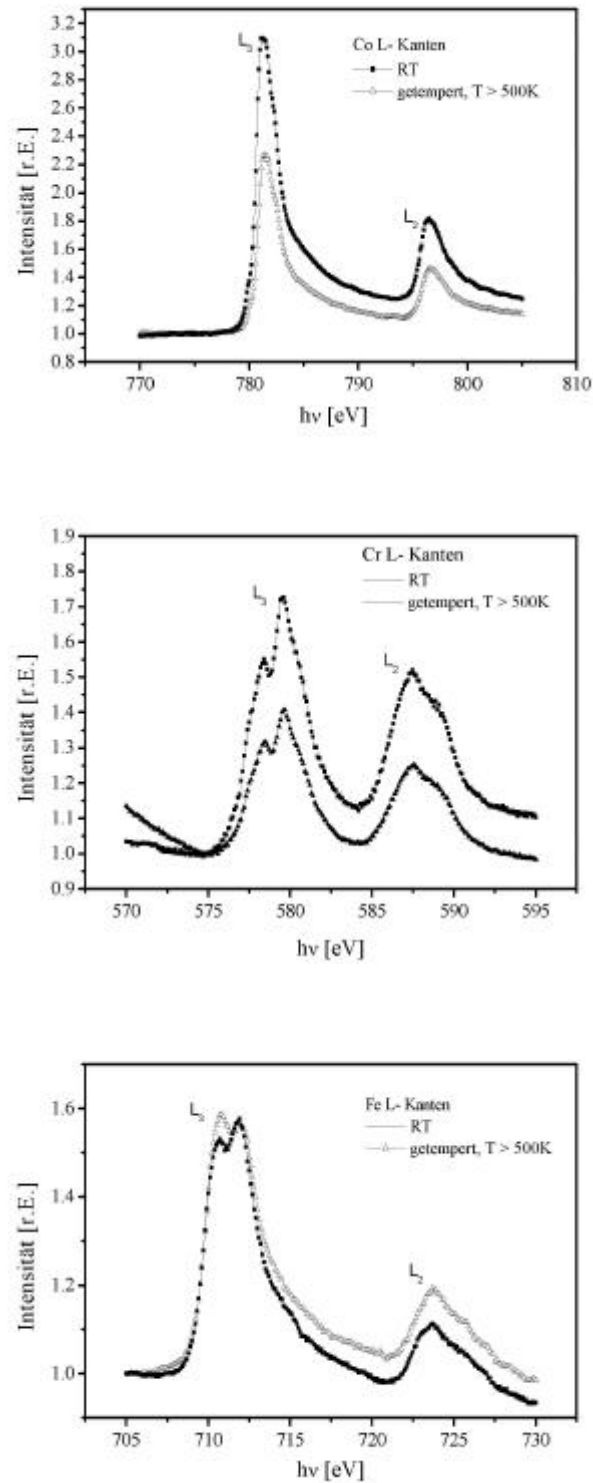


Abbildung 90: Normierte XANES-Spektren der Co-, Cr- und Fe-Kanten von abgeschrecktem $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ und bei über 500 °C getempertem $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ (unbehandelte Oberfläche).

Um Informationen über die lokalen magnetischen Momente zu gewinnen, wurden XANES-Messungen mit zirkular polarisiertem Licht, sogenannte XMCD (X-ray Magnetic Circular Dichroism)-Messungen durchgeführt [128].

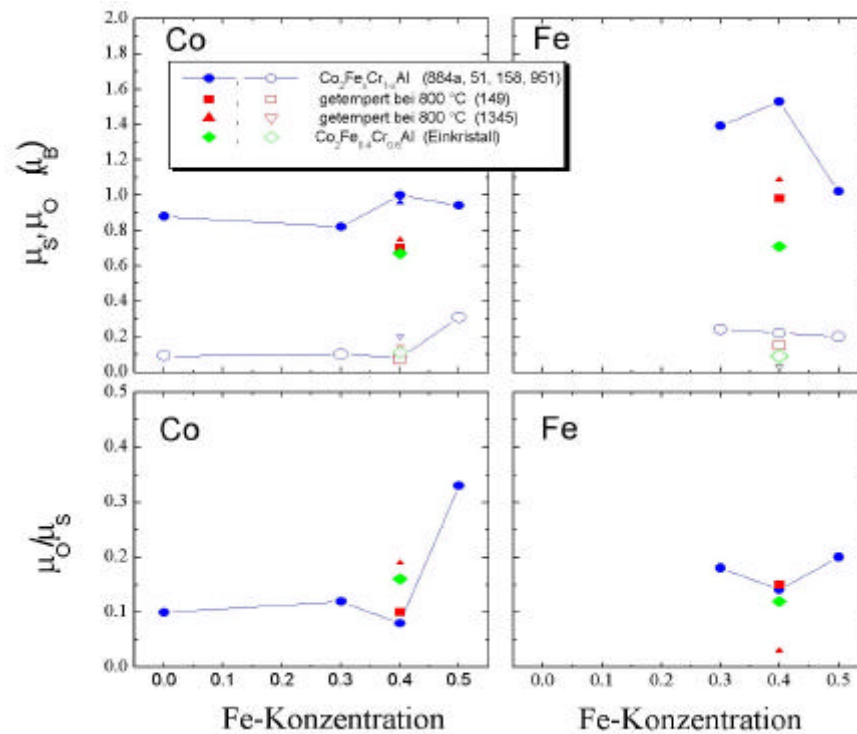


Abbildung 91: Spin- und Orbitalmomente für $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ (aus den Summenregeln resultieren die absoluten magnetischen Momente, für die Nummer der d-Löcher wurden die Werte der Elemente benutzt ($n(\text{Fe})=3.39$ and $n(\text{Co})=2.49$)).

Sie zeigen für die Co- und Fe-Spektren ein magnetisches Moment, das etwa den theoretischen Erwartungen entsprach. Der Temper-Prozeß bei 800 °C reduziert die magnetische Asymmetrie beim Fe, ändert jedoch nicht die spektrale Verteilung. Dies steht in Übereinstimmung mit den Mößbauermessungen. Die Dotierungsreihe $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ zeigt für $x = 0.4$ ein signifikantes Ansteigen des Bahnmoments. Deshalb gewinnt die Spin-Bahn-Kopplung an Bedeutung. Die Bandstrukturechnung sagt für $x = 0.4$ ($\text{VEK} = 27.8$) eine elektronische Instabilität an der Fermienergie voraus. Besondere elektronische und physikalische Eigenschaften sind offenbar mit dieser VEK verknüpft. Die theoretischen Berechnungen korrelieren somit mit dem experimentellen Ergebnis.

Das Cr-Spektrum in Abbildung 92 zeigt keine signifikante Asymmetrie und kein magnetisches Moment. Deshalb wurde eine oberflächliche Oxidierung des Chroms vermutet. Das isotrope Spektrum von Cr sieht überdies dem Cr-Spektrum in Cr_2O_3 ähnlich.

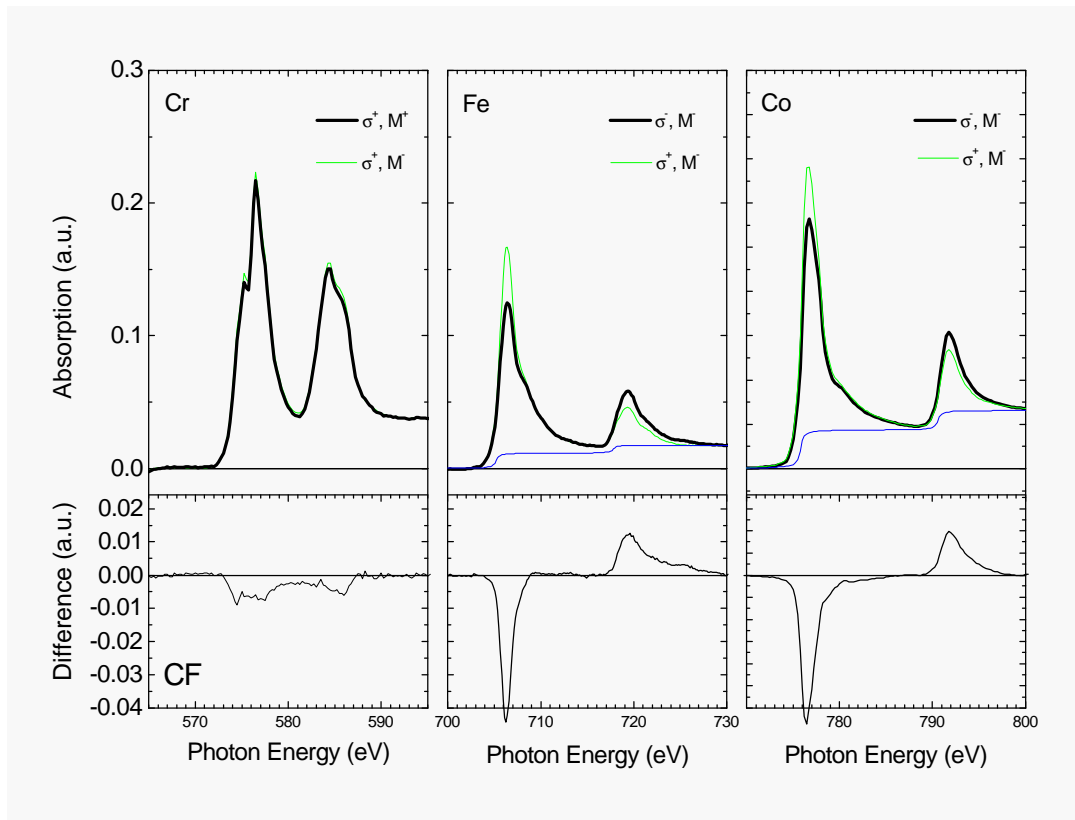


Abbildung 92: Oben: Grüne ($\sigma^+ M^- = \mu^+$) und schwarze ($\sigma^- M^+ = \mu^-$) Linien zeigen die XAS-Spektren für Cr, Fe und Co ($2p \rightarrow 3d3s$ -Übergänge) bei oxidierter Oberfläche für paralleles und antiparalleles externes Feld (0.3 T) zur Oberflächennormalen [300 K]. Unten sind die MCD-Spektren gezeigt.

Um die Vermutung zu verifizieren, wurde die potentiell oxidierte Oberfläche in der Probenkammer im Vakuum gereinigt. Ein Sputterprozeß in der Messkammer entfernt nicht die Oxidschicht. Durch ein tiefes Abkratzen der Oberfläche im Hochvakuum verschwinden die Doppelpeaks im Fe- und Cr-Spektrum (Abbildung 93).

Das resultierende magnetische Moment von Cr ist dann jedoch kleiner als aus den Bandstrukturrechnungen erwartet wird.

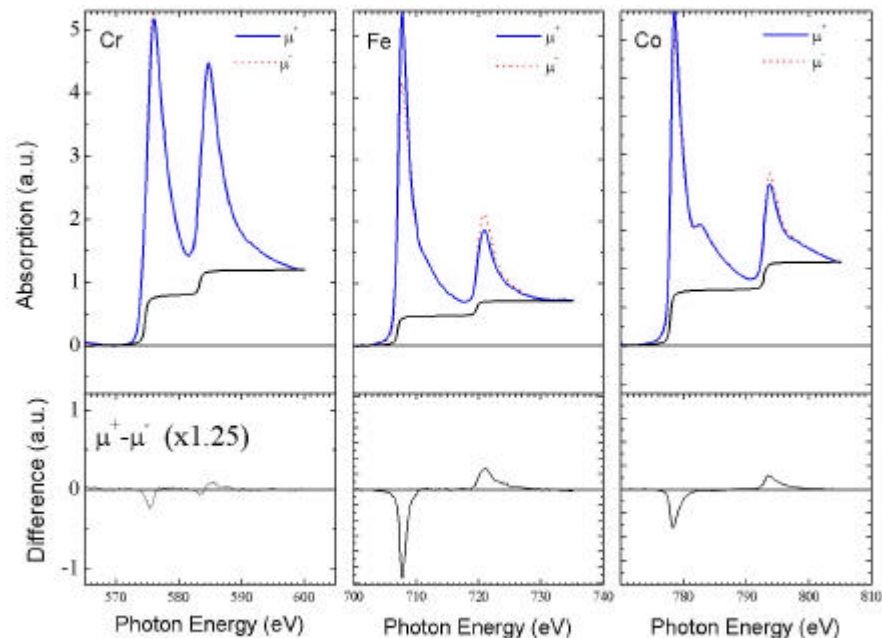


Abbildung 93: Oben: Durchgezogene (μ^+) und gestrichelte (μ^-) Linien zeigen die XAS-Spektren für Cr, Fe und Co ($2p \rightarrow 3d3s$ -Übergänge) bei gereinigter Oberfläche im Vakuum für paralleles und antiparalleles externes Feld (0.3 T) zur Oberflächennormalen [300 K]. Darunter sind die MCD-Spektren gezeigt.

Die REM-Aufnahmen belegen, daß die Teilchengröße variiert. Bei der Präparation der Preßlinge wird die Schmelze zuerst im Stahlmörser zerkleinert. Dabei treten Korngrößen im Bereich 10-50 μm auf. Die Herstellung der Preßlinge sorgt zusätzlich durch das Preßverfahren für eine weitere Verkleinerung der Teilchengröße. In Abbildung 94 (Probe 838) ist deutlich die unregelmäßige Form einzelner Partikel erkennbar. EDX-Analysen brachten das Ergebnis, daß an einzelnen gemessenen Bereichen ein Aluminium-Unterschuß im Vergleich zur Einwaage auftritt (Probe 838: $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.62}\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.52}$). Im Vergleich zur Einwaage sind ebenso Bereiche mit übereinstimmender Stöchiometrie zu finden (Probe 838: $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.57}\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.98}$). Ein kleiner Massenverlust beim Aufschmelzen ist wahrscheinlich auf den Verlust von Aluminium zurückzuführen. Die Differenzen bei den einzelnen Phasenbereichen können mit Segregationen erklärt werden. Dabei zeigt sich, daß die EDX-Aufnahmen auch die für Heusler-Phasen erwartete Phasensegregation feststellen können.

Abbildung 95 zeigt eine weitere REM-Aufnahme (Probe 1017). Diese Probe hatte den höchsten MR-Effekt. Das Bild macht deutlich, daß auch Korngrößen von unter $1\ \mu\text{m}$ auftreten können.

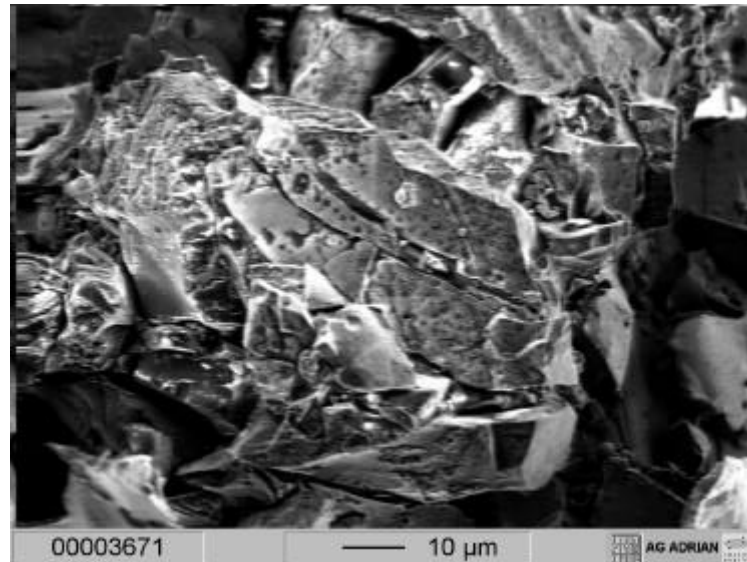


Abbildung 94: REM-Aufnahme von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$.

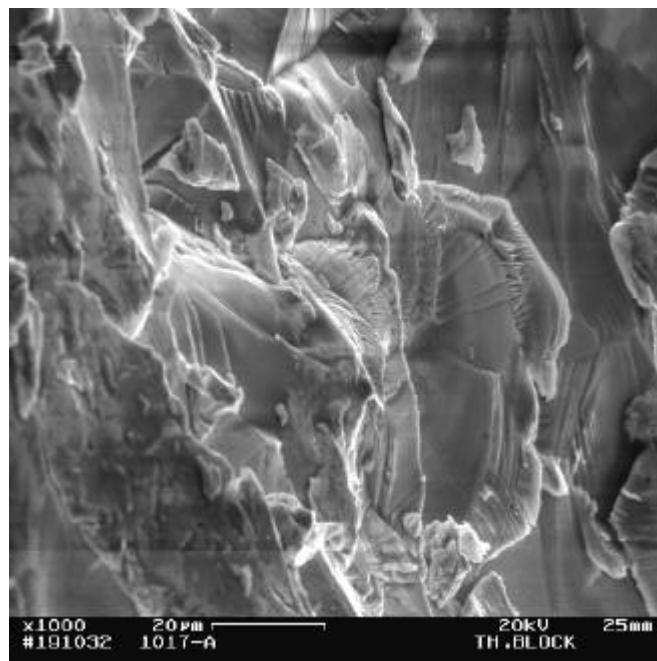


Abbildung 95: REM-Aufnahme von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$.

Die DTA-Analyse wurde von 272-1267 K bei einer Heizrate von 10.0 K/min durchgeführt. Anhand der DTA-Analyse konnte der Schmelzbereich der Phase mit 1132-1192 K bestimmt werden. Deutlich sind in der Abkühlkurve zwei Erstarrungspunkte bei 1127 und 1163 K zu

erkennen (Abbildung 96). Eine Erklärung könnte die Bildung eines Peritektikums sein. Das Auftreten von zwei Phasen könnte auch die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften erklären, die nach unterschiedlicher Temperaturbehandlung der Heusler-Phasen auftraten. Ein Abschrecken der Proben nach dem Aufschmelzen fördert die Bildung der kinetisch kontrollierten Heusler-Phase mit dem höheren Schmelzpunkt. Das schnelle Abschrecken unterdrückt die Entstehung der zweiten, niedriger schmelzenden Phase. Das Tempern verschiebt das Gleichgewicht zugunsten einer zweiten Phase, dem thermodynamisch stabileren Produkt.

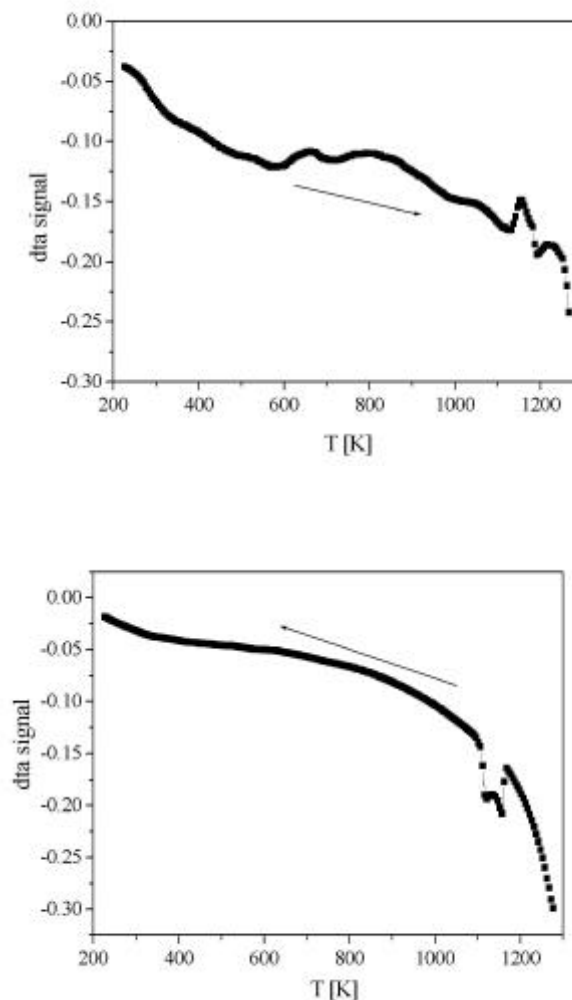


Abbildung 96: DTA-Messung von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ (Aufheiz- und Abkühlkurve)

Der Kristallit aus der DTA-Analyse, der auch für die magnetische Messung > 300 K (Abbildung 77) benutzt wurde, hatte eine kugelförmige Gestalt von 5 mm Durchmesser (Abbildung 97b). Die kubische Struktur ist in Abbildung 97b erkennbar. Die Laue-Aufnahme

läßt vermuten, daß es sich um einen Einkristall handelt. Das Beugungsmuster zeigt scharfe Reflexe, eine ungewöhnlich gute Einkristallbildung für ein kubisches System in der kurzen Reaktionszeit. Eine detaillierte Auswertung der Laue-Aufnahme steht noch aus.

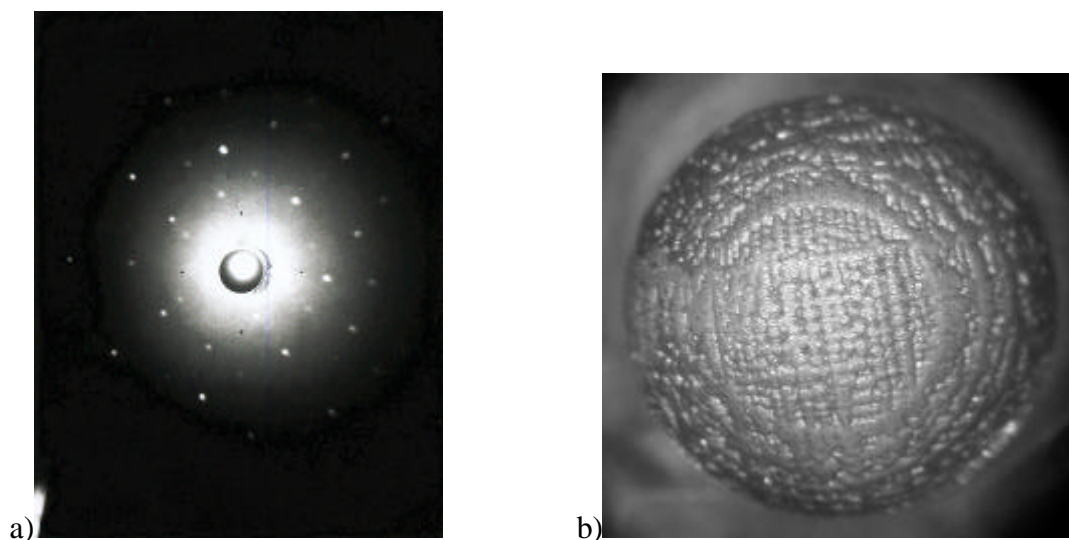


Abbildung 97: Laue-Aufnahme (a) und lichtmikroskopische Aufnahme (b) des Einkristalls von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ aus der DTA-Analyse.

Das resultierende magnetische Moment entspricht mit $2.8 \mu_{\text{B}}/\text{F.E.}$ bei 300 K den theoretischen Erwartungen und bewegt sich in der Größenordnung der Pulverproben. Weitere Untersuchungen [129] der physikalischen Eigenschaften an dem Einkristall sind geplant (zum Beispiel Hall-Effekt, Magnetostriktion).

Der experimentelle Beweis, daß die Phase $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ ein halbmetallischer Ferromagnet ist, steht noch aus. Wissenschaftler der Johns Hopkins-Universität im Auftrag von A. Gupta haben versucht, Andreev-Reflektion an Pulverpreßlingen zu messen. Die Messungen schlugen fehl. Das typische Verhalten an der Supraleiter-Metall-Grenzfläche nach Blonder, Tinkham und Klapwijk wurde nicht beobachtet. Die Leitfähigkeit-Spannung-Kurven zeigen Ohmsches Verhalten. Die große Vorspannung (10-30 mV) wird wahrscheinlich durch kritische Strompfade verursacht. Die Heusler-Phasen haben einen hohen Widerstand im Vergleich zu anderen Metallen. Der ballistische Transport, der für die Messung notwendig war, konnte nicht realisiert werden [130]. N. Auth (Institut für Physik, Mainz) hat ebenfalls Versuche durchgeführt, die halbmetallische Zustandsdichte mit Andreev-Reflektion indirekt zu bestimmen [131]. Dabei wurden Niob- und Bleispitzen benutzt. Die Spinpolarisation wurde mit 49.6 % für die abgeschreckte Probe bestimmt. Die Datenanpassung erfolgte unter

Annahme von ballistischem Ladungstransport. Andere Methoden zur Datenanpassung wie diffuser Transport sind bekannt [132]. Die getemperten Proben ergaben die gleichen Werte. Die neuesten XMCD-Messungen legen aber den Schluß nahe, daß dabei nicht die Spinpolarisation der Heusler-Phase bestimmt wurde, da die Andreev-Reflektion eine Oberflächenmethode ist und die Oberfläche der präparierten Scheibe teilweise oxidiert ist. Die terminale Schicht muß die genaue Stöchiometrie haben, um die volle Spinpolarisation zu messen. Diese Grenzflächeneffekte sind auch von NiMnSb bekannt. Ristiou et al. [72] zeigten, daß während der Präparation von NiMnSb-Filmen Antimon-Atome an die Oberfläche segregieren und die Spinpolarisation verkleinern. Die Möglichkeit, daß wie bei NiMnSb die 100 %ige Spinpolarisation nur im Innern der Probe auftritt [133], ist auch bei $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ denkbar.

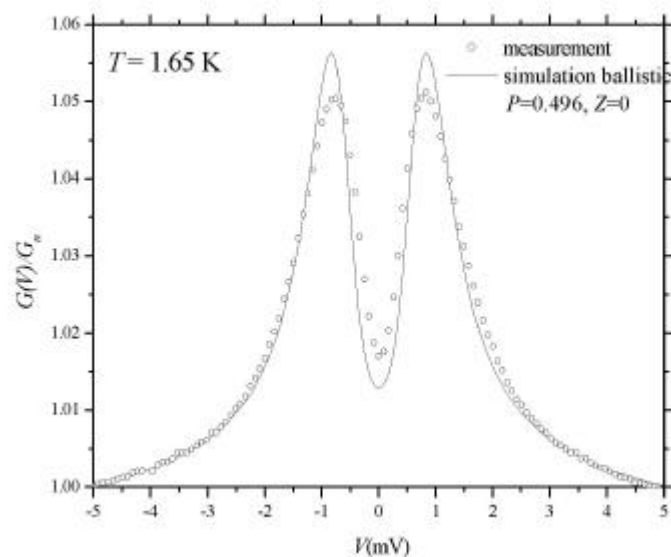


Abbildung 98: Messung und Simulation der Andreev-Reflektion von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ bei ballistischem Ladungs-Transport.

Der direkte Beweis für eine hohe Spinpolarisation steht bei $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ bis heute aus. Ein Multischichtsystem, an dem ein TMR-Effekt nachgewiesen wird, ist die einzige direkte Methode, um eine hohe Spinpolarisation direkt nachzuweisen. Die Präparation von dünnen Schichten der Heusler-Phase war deshalb ein wichtiges Vorhaben. Die Synthese einer dünnen Schicht aus $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ wurde bei IBM (Almadeen, USA) mit der Magnetronsputtertechnik realisiert. Die Stöchiometrie der dünnen Schicht entsprach bis auf

einen Fehler von $\pm 1\%$ dem Target. Magnetische Messungen ergaben eine erhöhte relative Remanenz von 90% [134].

18.3. Diskussion

$\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ zeigt einen negativen Magnetowiderstand von 30% in einem Feld von $m_0H = 0.2\text{ T}$ bei Raumtemperatur. Dieser Wert übertrifft alle bisherigen MR-Messungen bei Raum-Temperaturen in diesen kleinen Feldern an PMR-Materialien. Bandstrukturrechnungen wurden zur theoretischen Vorhersage benutzt. Die Dotierung der Heusler-Phase Co_2CrAl mit Eisen ergibt nach den Bandstrukturberechnungen einen halbmetallischen Ferromagneten mit einer van Hove-Singularität in E_F . Die Bedeutung der van Hove-Singularität wurde herausgehoben. Gezeigt wurde, daß für einen PMR-Effekt eine notwendige aber nicht hinreichende Bedingung ist, wenn theoretisch ein halbmetallischer Ferromagnet vorliegt. Co_2CrAl , ein halbmetallischer Ferromagnet ohne van Hove-Singularität, zeigt keinen PMR-Effekt. Die gute Dotierbarkeit der Heusler-Phase zeigt sich an der Phasenreinheit des Diffraktogramms der abgeschreckten Proben. Das halbmetallische, ferromagnetische $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ mit dem hohen Magnetowiderstand (PMR-Effekt) liefert ein neues Material für die Spintronik. Außerdem wird die Möglichkeit des gezielten Designs neuer Materialien gezeigt. Erwartungsgemäß zeigt sich an kompakten Proben kein MR-Effekt. Dies steht im Einklang mit Untersuchungen an Magnetit (Fe_3O_4) [135]. Hier wurde an Einkristallen, polykristallinen Filmen und Pulverproben der MR-Effekt untersucht. Einkristalle von Magnetit zeigten keinen MR-Effekt. Polykristalline Filme und Pulverproben zeigen einen negativen Magnetowiderstand mit einem Maximum des Widerstands beim Koerzitivfeld. Dabei ergaben sich Werte von $\text{MR}_p = 1\% - 3\%$ bei Raumtemperatur. Beide Magnetowiderstände wurden mit intergranularen Transportmechanismen der spinpolarisierten Elektronen erklärt. Der Widerstand des Pulverpreßlings ist wie bei $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ um das 1000-fache größer als beim vergleichbaren Einkristall. Tunnelprozesse wurden aus nichtlinearen Strom-Spannungs-Kurven abgeleitet. Zur Erklärung des Phänomens kann nicht die Unterdrückung der thermischen Spinunordnung durch ein Magnetfeld wie bei den Manganiten herangezogen werden, aber zur Interpretation kann der spinpolarisierte Transport benutzt werden. Polykristalline Pillen (zu Pillen kalt gepreßte Pulver) bilden ein Netzwerk von „TMR“-Funktionseinheiten, magnetische Körner mit hoher Spinpolarisation, durch deren

Korngrenzen die Elektronen in Abhängigkeit der Spins benachbarter Körner tunnelt (PMR-Effekt). Im Vergleich zu TMR-Einheiten sind die erzielten Feldempfindlichkeiten bei gleicher Spinpolarisation erwartungsgemäß geringer, da bei einem TMR-Schichtsystem von paralleler zu antiparalleler Anordnung geschaltet werden kann. In Pulverproben sind die Spins zufällig verteilt. Der gemittelte Widerstand R_C zwischen einzelnen Körnern ergibt sich, wenn der Preßling als Netzwerk von seriellen und parallelen Widerstandskontakten aufgefaßt wird [136]. Diese grobe Näherung ignoriert, daß eine breite Verteilung von unterschiedlichen Kontaktwiderständen von Kiloohm bis Gigaohm vorliegt. Trotzdem kann R_C mit der Quantengrenze $R_Q = h/2e^2 = 12.9 \text{ k}\Omega$ verglichen werden. Der Widerstand zwischen einem metallischen Kontakt kann nicht kleiner als $1/R_Q$ sein [137]. Dieser Vergleich zeigt an, ob die metallischen Körner voneinander isoliert oder ob sie im metallischen Kontakt sind. Beim ersten Fall wird das inkohärente Tunneln zwischen den Korngrenzen vermutet. Eine schematische Darstellung dieses Modells ist in Abbildung 99 gezeigt [138]. Wenn die Spins wahllos angeordnet sind, tritt ein hoher Widerstand auf (a). Das Anlegen eines Magnetfeld sorgt für eine Ausrichtung der Spins in den Körnern. Dadurch sinkt der gemessene Widerstand (b).

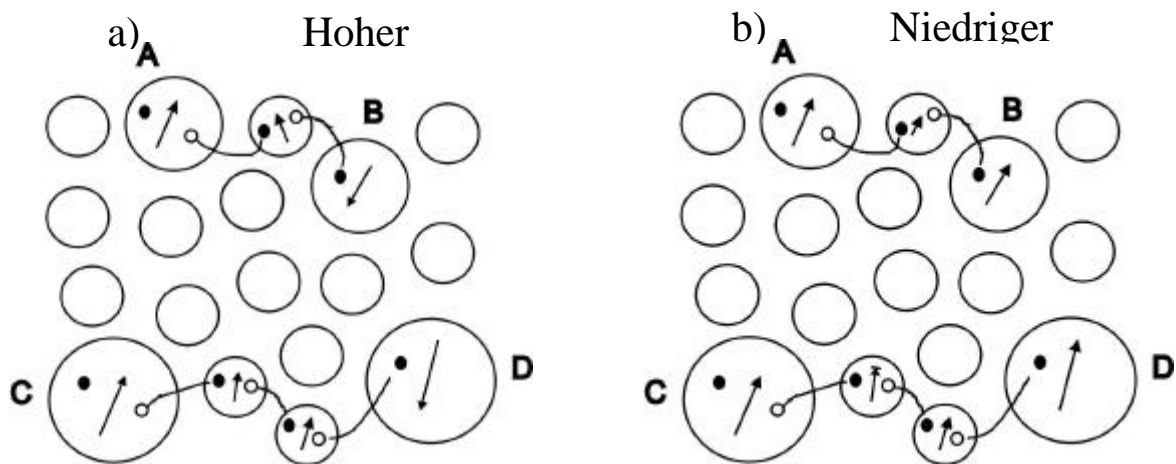


Abbildung 99: Spinpolarisierter Transport über Korngrenzen.

Für den Pulverpreßling von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ ergibt sich R_C als die Division des spezifischen Widerstands von $20 \mu\Omega\text{cm}$ durch die mittlere Teilchengröße von $10 \mu\text{m}$. So wurde $R_C = 20 \text{ m}\Omega$ ermittelt. Der Wert ist um 5 Größenordnungen von der Quantengrenze entfernt. Die Ergebnisse der XMCD-Spektren zeigen außerdem, daß die äußere Schicht an den Korngrenzen segregiert ist. Der Beweis auf spinpolarisiertes Tunneln bleibt damit offen. Der

hohe PMR-Effekt läßt sich aber nicht nur auf der Basis von fast 100% Spinpolarisation in Übereinstimmung mit der Bandstrukturrechnung erklären. Ein hoher Magnetowiderstand in Pulvern kann auch auf Basis des sogenannten BMR (Ballistic magnetoresistance)-Effekts hergeleitet werden [139]. Es tritt dabei eine Streuung an den Domänenwänden zwischen den Korngrenzen auf. Ein meßbarer Magnetowiderstand an Einkristallen ist nicht zu beobachten. Coey et al. schließen das Domänenwand-Modell als Begründung aus, wenn ein Magnetowiderstand an Einkristallen fehlt [135].

Ein magnetostriktives Verhalten von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ im Zusammenhang mit dem PMR-Effekt kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Auch magnetoelastische Effekte sind als Erklärung denkbar. Die Zusammenhänge zwischen Magnetostriktion und CMR-Effekt sind bei CoMnSb vorgestellt worden. Zu beachten ist, daß bis jetzt bei den Manganiten die Magnetostriktion in Verbindung mit dem CMR-Effekt, und nicht mit dem PMR-Effekt, diskutiert wurde. Eine zukünftige Aufgabe bleibt aber, die Verknüpfung zwischen Magnetostriktion und PMR-Effekt zu untersuchen. Dazu muß zuerst geklärt werden, ob ein magnetoelastischer Effekt bei $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ auftritt.

Die einzelnen Körner in dem hergestellten Preßling können auch als Dipole beschrieben werden. Wenn davon ausgegangen wird, daß sich einzelne Dipole in Abhängigkeit vom Magnetfeld ausrichten (magnetische Anziehung, bzw. Abstoßung der Teilchen), kann der hohe Magnetowiderstand auch durch Teilchenbewegung einzelner Körner erklärt werden. Teilchen, die in Richtung des angelegten Feldes magnetisiert sind, ziehen sich in dieser Richtung an und nebeneinander stehende parallele Dipole stoßen sich ab. Damit ergibt sich eine Widerstandserniedrigung für einen Strom parallel zum Magnetfeld und Erhöhung senkrecht dazu. Eine genaue Theorie gibt es nicht, da zum Beispiel Strom pauschal senkrecht zum Feld, lokal wegen des kleineren Widerstandes auch Ströme parallel dazu fließen können. Dagegen spricht auch der hohe Druck von 5 Tonnen auf eine Fläche von 50.3 mm^2 bei der Herstellung der Preßlinge, was eine Teilchenbewegung innerhalb des Preßlings sehr einschränkt. Die gute Reproduzierbarkeit einer Messung, wenn ein intakter Preßling mehrmals durch ein Magnetfeld gefahren wird, steht dazu auch im Widerspruch. Denn eine Bewegung von Körnern im Preßling würde zu ständigen Veränderungen in der inneren Struktur des Preßlings führen. Diese hohe Instabilität würde zu wechselnden Strompfaden führen. Eine direkte Bewegung von Teilchen konnte auch im offenen Elektromagneten mit

homogenem Magnetfeld nicht beobachtet werden. Dann ist außerdem die Frage, warum die undotierte Phase nicht den geringsten Ansatz dieser hohen Feldempfindlichkeit besitzt. Bei praktisch gleich großer Sättigungsmagnetisierung und gleichen Präparationsbedingungen ist kein nennenswerter MR bei Co_2CrAl zu entdecken. Die magnetische Domänenstruktur müßte dann bei einer erwiesenen Teilchenbewegung bei beiden Phasen grundsätzlich völlig unterschiedlich sein. Der gemessene AMR, der bei auf den ersten Blick isotropen Pulverproben überraschend auftritt, kann mit den Orbitalmomenten an den Oberflächenschichten zusammenhängen [140].

Die Untersuchungen des MR-Effekts ergeben Qualitätskriterien für die Probenherstellung. Das Auftreten des hohen Magnetowiderstands ist sensibel von der Probenpräparation abhängig. Eine weitere thermische Behandlung der Phase hat dabei einen großen Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften. Der Magnetowiderstand und die Sättigungsmagnetisierung werden kleiner. Bei Einhaltung der beschriebenen experimentellen Vorgehensweise trat immer ein hoher Magnetowiderstand auf. Dabei hat sich gezeigt, daß bei längerem Mörsern des Materials in einer Kugelmühle ohne Kühlung der MR-Effekt nicht auftritt, weil die Eigenschaften der Körner durch diese Behandlung verändert werden. Der Einfluß der Probenpräparation mit einer Kugelmühle wurde auch an CrO_2 untersucht [141]. Der Gehalt an Cr_2O_3 nahm zu, wenn über acht Stunden gemahlen wurde. Die Beobachtung wurde mit Phasenübergängen erklärt. Bei CrO_2 zeigte sich eine kontinuierliche Aufweitung des Kristallgitters bei längerer Mahlzeit. Daraus wurde eine Reduzierung der Spinpolarisation abgeleitet.

Strukturelle Veränderungen können auch in dieser Arbeit der Grund für die Veränderungen in den Eigenschaften sein. Strukturelle Fehlordnungen sind dabei schwer nachzuweisen und Fe sowie Co sind kristallographisch schwer zu unterscheiden. Kleinste Veränderungen an den Atompositionen sind röntgenographisch nicht faßbar. Phasenseparationen konnten nachgewiesen werden. Die Mößbauer-Spektroskopie war dabei eine wertvolle Hilfe, aber auch die PEEM-Ergebnisse waren bei der Darstellung der magnetischen Domänen hilfreich. Die Phasenseparation zeigte sich nicht nur bei $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$. Sie war durchgängig bei allen untersuchten Heusler-Phasen zu beobachten. Temperprozesse fördern dabei den Separationsprozeß. Eine Faustregel ist aus den Ergebnissen abzuleiten. Bei einer Verringerung des Sättigungsmoments ist eine Segregation wahrscheinlich. Dann kann davon

ausgegangen werden, daß der maximale MR nicht erreicht werden kann. Die DTA-Ergebnisse lieferten einen Hinweis, daß die kinetisch kontrollierte Phase durch schnelles Abschrecken synthetisiert werden kann. Damit würde die Bildung der zweiten, unerwünschten Phase unterdrückt. Die Neutronenmessungen ergaben ein kristallin einphasiges Produkt für das aufgeschmolzene Produkt. Ob die zweite Phase mit den zusätzlichen Reflexen identisch ist, die sich bei dem Diffraktogramm für das getemperte Produkt zeigten, konnte zweifelsfrei nicht bestimmt werden. Eine Strukturzuordnung war nicht möglich. Weitere TEM-Aufnahmen könnten helfen, eine Überstruktur zu bestimmen.

Die hohe Curie-Temperatur ermöglicht den Einsatz als Funktionsmaterial auch bei Temperaturen weit höher als Raumtemperatur, wie in der Automobilindustrie. CrO_2 zeigt nur bei tiefen Temperaturen einen PMR-Effekt, weil durch die Curietemperatur von 398 K eine hohe Spinpolarisation nur dort auftritt. Zusätzlich kann aus anderen Forschungsergebnissen mit einer Erhöhung des Effektes durch Beimischung einer Tunnelbarriere in Form von oxidischen Materialien und in dünnen Filmen gerechnet werden. Die Beimischung von Oxiden wird in Kapitel 20 besprochen.

19. $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Ga}$

Die Anwendung der vorgestellten Theorie führte zur Untersuchung der Phase $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$. Dabei stand im Vordergrund, anhand der in Kapitel 13 vorgestellten theoretischen Voraussetzungen einen PMR-Effekt zu erreichen. Um herauszufinden, ob die VEK von 17.8 als Grundlage für andere chemische Zusammensetzungen zu verwenden ist, wurde versucht, Aluminium durch Gallium auszutauschen. Das isostrukturelle $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Ga}$ hat auch eine Valenzelektronenkonzentration von 27.8 und erfüllt den erforderlichen „Fingerabdruck“ in der Bandstruktur. Das Auftreten eines PMR-Effekts wäre ein Hinweis auf die größere Bedeutung der VEK im Vergleich zur chemischen Zusammensetzung.

19.1. Präparative Einzelheiten

Die Phase $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Ga}$ wurde durch Aufschmelzen im Lichtbogenofen synthetisiert. Dazu wurden 1.1559 g Co (99.8%, Chempur, Karlsruhe), 0.3060 g Cr (99.9%, Chempur, Karlsruhe), 0.2735 g Ga (99.9999%, Alfa, Karlsruhe) und 0.2646g Al (99.95%, Chempur, Karlsruhe) zu einer Pille gepresst. Die Probe wurde zweimal aufgeschmolzen, um eine bessere Homogenität zu gewährleisten. Der Massenverlust betrug weniger als 2 %. Eine Phasenanalyse wurde mit einem Transmissionsdiffraktometer (D5000, Siemens) mit CuK_α -Strahlung durchgeführt. Die magnetischen Eigenschaften wurden an einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design, San Diego) durchgeführt. Die Transportmessungen nach der 4-Punkt-Meßmethode erfolgten in einem Badkryostaten (Oxford Instruments, Wiesbaden).

19.2. Ergebnisse

Die spin-polarisierte Zustandsdichte in Abbildung 100 zeigt die Ähnlichkeit zur Zustandsdichte von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$. Es liegt ebenso eine halbmetallische Zustandsdichte mit der van Hove-Singularität in der Fermi-Energie vor.

Damit ist theoretisch die mögliche Austauschbarkeit von Aluminium durch Gallium bei Beibehaltung der 100%igen Spinpolarisation nachgewiesen.

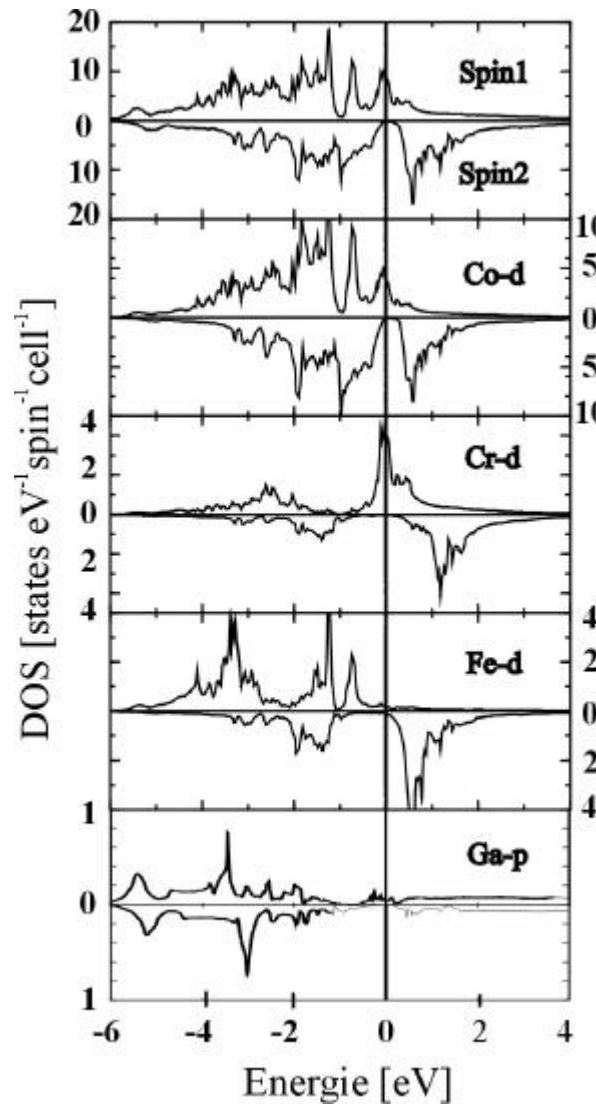


Abbildung 100: Spin-polarisierte Zustandsdichten (SDOS) und die partielle Zustandsdichten von der „geordneten“ Heusler-Phase $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Ga}$.

$\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Ga}$ ist ein Weichmagnet mit einem Koerzitivfeld von 1 mT und einer relativen Remanenz unter 10 %. Die Sättigungsmagnetisierung liegt bei $3.33 \mu_{\text{B}}/\text{F.E.}$ bei 5 K. Die ferromagnetische Ordnungstemperatur liegt über 400 K und damit oberhalb der Meßbedingungen.

Ein Vergleich zu Co_2CrGa war nicht möglich, weil die Curietemperatur der Phase bis heute nicht bestimmt worden ist.

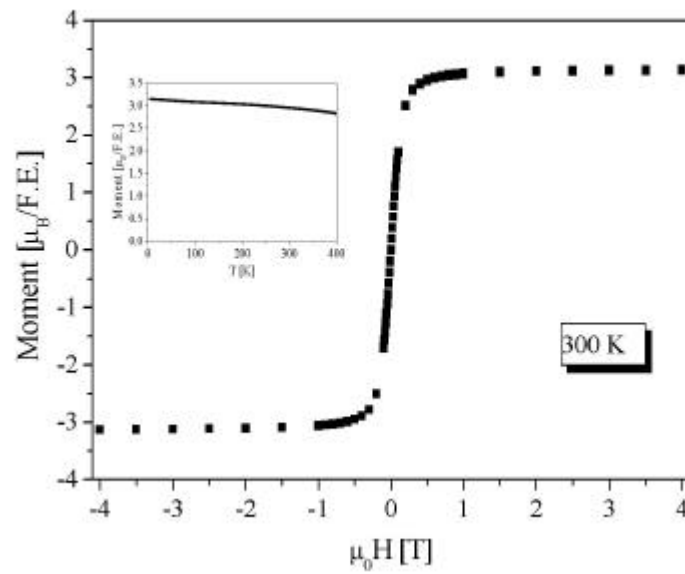


Abbildung 101: Magnetisierungskurve von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Ga}$ von 4 bis 400 K (Inset) und Hystersemessung bei 300 K.

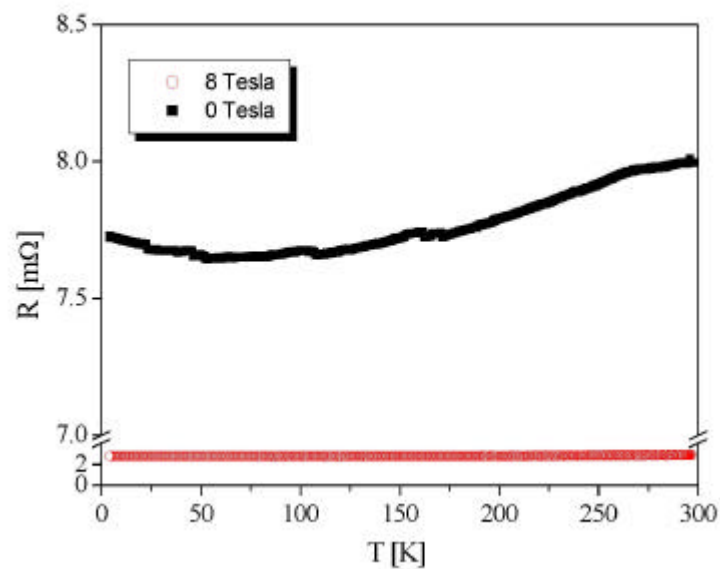


Abbildung 102: Widerstandsverlauf von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Ga}$ bei 0 und 8 Tesla.

Abbildung 102 zeigt die Widerstandskurven bei 0 und 8 T von 300 bis 4 K. $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Ga}$ zeigt metallisches Leitfähigkeitsverhalten bis zu 50 K. Dann steigt der Widerstand bis 4 K an. Der Widerstand wird durch das angelegte Feld von 8 T über den gesamten Temperaturbereich abgesenkt. Der Magnetowiderstand bei 300 K ist in Abbildung 103 gezeigt und erreicht einen Wert von 65 %. Der Verlauf der MR-Kurve zeigt dabei eine Sättigung bei einem Magnetfeld von 0.25 T

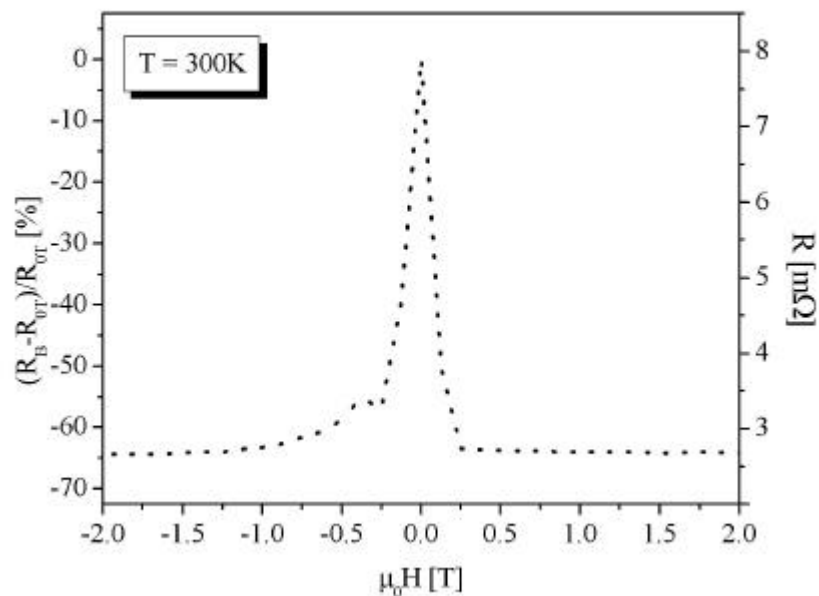


Abbildung 103: $\text{MR}_0(\text{B})$ -Widerstandsverlauf bei 300K von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Ga}$.

19.3. Diskussion

Die Phase $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Ga}$ zeigt einen negativen Magnetowiderstand von $\text{MR}_0 = 65\%$. Der Vergleich von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Ga}$ mit $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ zeigt, daß es wichtiger für einen PMR-Effekt ist, wenn der „Fingerabdruck“ in der elektronischen Struktur vorhanden ist. Die chemische Zusammensetzung ist dabei sekundär. Damit ist die Vorhersage des PMR-Effekts anhand der VEK gelungen. Zur Erklärung des Magnetowiderstands-Effekts können die gleichen Erklärungsansätze wie im vorherigen Kapitel benutzt werden. Spinpolarisiertes Tunneln, Teilchenbewegung und magnetostruktive Effekte sind denkbar. Die Problematik der Phasensegregation wird besonders bei $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Ga}$ anschaulich, weil ein hoher MR-Effekt nicht konstant reproduziert werden konnte. Die magnetischen Eigenschaften blieben davon

unberührt. Die magnetischen Sättigungsmomente bewegen sich bei allen untersuchten Proben von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Ga}$ bei über $3 \mu_{\text{B}}/\text{F.E.}$. Deshalb kann angenommen werden, daß die Bulk-Eigenschaften bei allen produzierten Proben von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Ga}$ ähnlich sind. Der fehlende, hohe MR-Effekt ist somit auf mikrostrukturelle Unterschiede bei den vergleichbaren Heusler-Proben zurückzuführen. Oberflächeneffekte spielen eine Rolle. Die Phasensegregation, die durch XMCD-Experimente bestätigt wurde, tritt auch bei $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Ga}$ auf. Zukünftige Untersuchungen an dieser Heusler-Phase müssen intensiv die resultierenden PMR-Effekte in Abhängigkeit von der Probenpräparation untersuchen.

20. Komposit-Material

Ausgehend von den Ergebnissen der vorhergehenden Untersuchungen wurden weitere Möglichkeiten zur Optimierung des MR-Effekts gesucht. Weil das Tunneln an Korngrenzen zur Erklärung des Effekts herangezogen wurde, entwickelte sich die Idee, künstliche Korngrenzen zu generieren. Coey et al. [40] untersuchten den Zusammenhang zwischen PMR-Effekt und spinpolarisiertem Tunneln, indem sie CrO_2 mit Cr_2O_3 verdünnten. Dielektrisches granulares CrO_2 wurde zuerst untersucht und zeigt den vorgestellten PMR-Effekt von $\text{MR}_0 = 29\%$ bei 5 K, wenn die Spinpolarisierung der tunnelnden Elektronen bei 5 K vollständig ist. Die Spannungs- und Temperaturabhängigkeit von $\Delta R/R_0$ werden mit einer spinabhängigen Coulomb-Lücke in Verbindung gebracht. Der extrinsische Ursprung des Phänomens wird mit Magnetisierungs-Prozessen zwischen den Pulverpartikeln erklärt, die in schwachen elektrischen Kontakt zueinander stehen. Der Zusatz von 75 % Cr_2O_3 führte zu einer deutlichen Erhöhung des MR-Effekts auf $\text{MR}_0 = 50\%$ bei 5 K.

In Analogie wurden deshalb die antiferromagnetischen und isostrukturellen Oxide Cr_2O_3 und Al_2O_3 mit der optimierten Heusler-Phase $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ vermischt.

20.1. $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al} + \text{Cr}_2\text{O}_3$

20.1.1. Präparative Einzelheiten

Die Phase $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ wurde analog Kapitel 18 hergestellt. Anschließend wurden Preßlinge mit 5, 10, 15 und 20 Mol-% Cr_2O_3 (98%, Aldrich, Steinheim), bezogen auf die Heusler-Phase, hergestellt, indem die Heusler-Phase im Achat-Mörser mit dem Oxid homogenisiert wurde. Daraus wurden Tabletten gepresst. Die Tabletten wurden nach der nach der 4-Punkt-Meßmethode kontaktiert. Die anschließenden Transportmessungen erfolgten in einem Badkryostaten (Oxford Instruments, Wiesbaden) Parallel dazu wurde die Sättigungsmagnetisierung an der reinen Heusler-Phase mit einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design Inc.) bestimmt.

20.1.2. Ergebnisse

Die magnetischen Eigenschaften der reinen Heusler-Phase sind zu den Ergebnissen aus Kapitel 18 analog. Die Sättigungsmagnetisierung hat einen Wert von $3.1 \mu_B/\text{F.E}$ bei 300 K. Die Phase zeigt das typisch weichmagnetische Verhalten. Die relative Remanenz ist $< 5\%$ und das Koerzitivfeld ist 1 mT.

Die Heusler-Phase wurde mit jeweils 5-20 Mol-% Cr_2O_3 gemischt. Ansätze mit höheren Chromoxid-Anteilen waren nicht realisierbar, weil die resultierende geringe Leitfähigkeit der granularen Preßlinge keine sinnvollen Messungen zuließen. Die Widerstände bewegten sich im oberen $\text{k}\Omega$ -Bereich und die zugehörigen Messkurven zeigten nur elektronisches Rauschen. Das optimierte Komposit-Material mit den höchsten MR-Werten hatte einen Cr_2O_3 -Anteil von 15 Mol-%. Dieses soll nachfolgend exemplarisch besprochen werden.

Cr_2O_3 -Anteil	Maximaler MR_0 bei 300 K
5 %	5 %
10 %	20 %
15 %	35 %
20 %	5 %

Tabelle 5: MR-Effekte in Abhängigkeit vom Cr_2O_3 -Gehalt.

Die Widerstandskurven ohne Feld bzw. bei einem Feld von 8 Tesla sind in Abbildung 104 gezeigt. Der Kurvenverlauf im Nullfeld weist viele Stromsprünge auf. Dafür sind wechselnde Strompfade verantwortlich. Durch den Oxid-Zusatz wird der Kurvenverlauf nicht mehr durch das metallische Widerstandsverhalten der Heusler-Phase dominiert. Der horizontale Verlauf der Widerstandskurve ist typisch für granuläre Materialien [142]. Wenn kein Perkulationspfad [143] für die Ladungsträger über einen metallischen Kontakt gegeben ist, kann elektrische Leitfähigkeit nur über Tunneln der Ladungsträger zwischen den metallischen Teilchen stattfinden. Dann wird von einem dielektrischen Bereich gesprochen. Das Oxid dient hierbei

als Tunnelbarriere. Ein Feld von 8 Tesla sorgt für eine Absenkung des Widerstands über den gesamten Temperaturbereich. Der Kurvenverlauf ist zusätzlich gleichmäßiger.

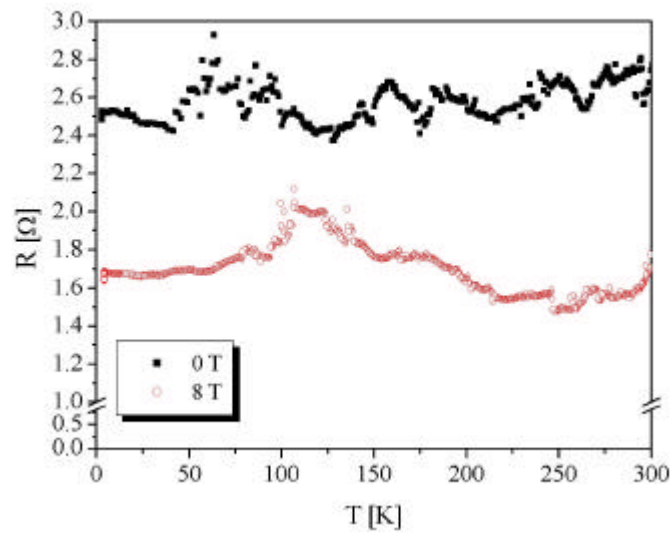


Abbildung 104: Widerstandsverhalten von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al} + 15\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ (oben) und negativer Magnetowiderstand bei 8 Tesla (unten).

Abbildung 105: $\text{MR}_0(B)$ -Kurve von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al} + 15\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ bei Raumtemperatur.

In Abbildung 105 ist die Abhängigkeit des Magnetowiderstands vom Feld, $MR(B)$, bei Raumtemperatur gezeigt. Dabei tritt ein negativer Magnetowiderstand von $MR_0 = -35\%$ bei einem Sättigungsfeld von 0.1 T auf.

20.2. $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$

20.2.1. Präparative Einzelheiten

Die Phase $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ wurde wie in Kapitel Abschnitt 18 hergestellt. Danach wurde die Heusler-Phase mit einem gehärteten Stahlmörser zerkleinert und gemörsert. Dann wurde die Sättigungsmagnetisierung an der reinen Heusler-Phase mit einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design, San Diego) bestimmt. Anschließend wurde das granulare Pulver mit 5-40 Mol-% Al_2O_3 (90 mesh, 99% Aldrich, Steinheim), bezogen auf die Heusler-Phase, im Achat-Mörser homogenisiert. Daraus wurden Tabletten gepresst. Diese wurden zusätzlich mit dem Rasterelektronenmikroskop (Zeiss DSM 962) untersucht. Die Transportmessungen nach der 4-Punkt-Meßmethode erfolgten in einem Badkryostaten (Oxford Instruments, Wiesbaden).

20.2.2. Ergebnisse

Ein Qualitätsmerkmal für einen hohen PMR-Effekt ist eine Sättigungsmagnetisierung von $> 3 \mu_B/\text{F.E.}$ Diese Voraussetzung wurde bereits in Kapitel 18 festgestellt. Das verwendete $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ hat die geforderten magnetischen Eigenschaften. Der Weichmagnet hat eine Sättigungsmagnetisierung von $3.2 \mu_B/\text{F.E.}$

Das optimierte Kompositmaterial besteht aus Heusler-Phase mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 15 Mol-%. Bei Oxidgehalten von über 25 Mol-% nimmt das Rauschen bei den Widerstandsmessungen deutlich zu und sinnvolle Messungen sind nicht mehr möglich. Es sind daher ebenso keine MR-Effekte mehr meßbar. Ab 40 Mol-% wird das Kompositmaterial zum Isolator. Abbildung 106 zeigt die Widerstandskurven ohne Feld und bei einem angelegten Feld von 8 Tesla. Der Oxidgehalt des Kompositmaterials sorgt für eine Erhöhung des Widerstands gegenüber der reinen Heusler-Phase um ca. 2 Größenordnungen. Die einzelnen Kontaktwiderstände zwischen den Metallpartikeln erhöhen den Gesamtwiderstand. Der Oxid-Anteil innerhalb des Komposit-Materials reduziert dabei die

auf tretenden Kurzschlüsse. Die Widerstandskurve ohne angelegtes Feld zeigt außerdem Stromsprünge, die aus wechselnden Strompfaden resultieren. Der Widerstand ist, wie für granulare Materialien üblich, nahezu temperaturunabhängig. Die Widerstandskurve wird auch hier durch das Anlegen eines Magnetfelds von 8 Tesla regelmäßiger und rauscharmer. Dabei senkt sich der Widerstand von 300 bis 4 K ab. Der Widerstand wird zum Beispiel bei 295 K von 0.9 auf 0.15 Ω abgesenkt, wenn ein magnetisches Feld von 8 T angelegt wird.

8 T
0 T

Abbildung 106: R(T)-Kurven von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al} + 15\% \text{Al}_2\text{O}_3$.

Die Messung der Feldabhängigkeit des Magnetowiderstands (Abbildung 107) bei 295 K zeigt bei Feldern von 0.125 T einen negativen Magnetowiderstand von annähernd 88 %. Messungen zwischen -0.1 bis $+0.1$ T zeigen eine außergewöhnlich hohe Feldempfindlichkeit dieses Komposit-Materials. Eine Sättigung mit einem Effekt von mehr als 65 % wird bei einem Feld von 0.1 T, von 30 % bei etwa 0.05 T erreicht. Zum Vergleich ist in Abbildung 108 der prozentuale MR-Effekt auf die Sättigungsmagnetisierung normiert. Nach dieser Definition ist ein Widerstandsabfall von $\text{MR}_p = 850\%$ zum Sättigungsfeld zu erkennen.

Es handelt sich bei dieser Messung um den bisher größten gemessenen Effekt.

Abbildung 107: $MR_0(B)$ -Kurve von $Co_2Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al + 15\% Al_2O_3$ bei Raumtemperatur.

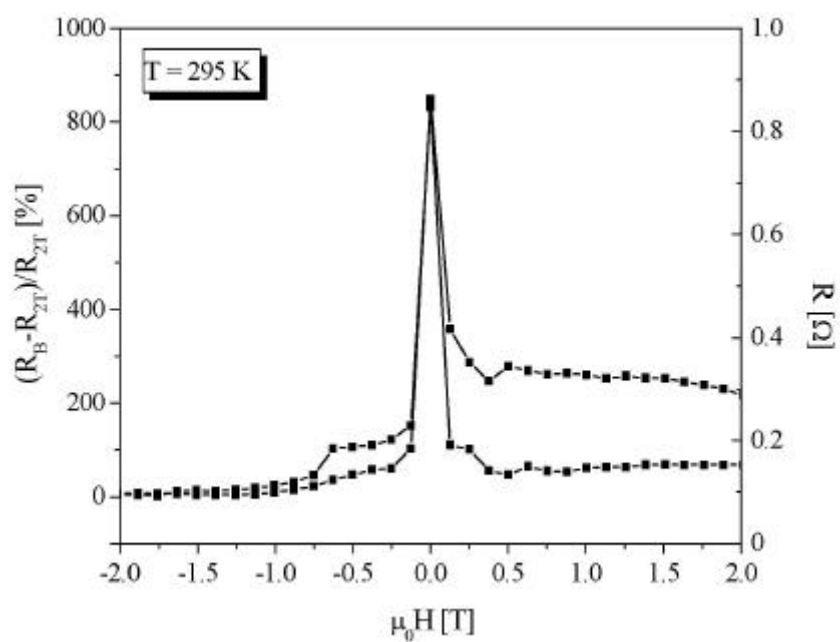


Abbildung 108: $MR_p(B)$ -Kurve von $Co_2Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al + 15\% Al_2O_3$ bei Raumtemperatur.

Der Kurvenverlauf zeigt nicht das hysterese-ähnliche Verhalten, daß für den PMR-Effekt üblicherweise beobachtet wird. Weitere Messungen machen deutlich, daß bei so hohen MR-Werten nie ein idealer Kurvenverlauf auftritt. Die Messung in Abbildung 109 zeigt eine weitere Probe mit gleicher Zusammensetzung. Dabei ist ein negativer Magnetowiderstand von fast 80 % zu erkennen.

Abbildung 109: $MR_0(B)$ -Kurve von $Co_2Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al + 15\% Al_2O_3$ bei Raumtemperatur.

Die Höhe des Effekts variiert bei den unterschiedlichen Proben. Die maximalen Effekte bei Einhaltung der Präparationsbedingungen liegen bei verschiedenen Preßlingen, bezogen auf MR_0 , von 15-88 %. Der durchschnittliche MR_0 -Effekt liegt in der Größenordnung von 50 %. Die Charakteristik der MR_0 -Kurven ist dabei gleich. Abbildung 110 steht für eine typische PMR-Messung. Die Neukurve beginnt bei höheren Widerstandswerten, da die Spins noch willkürlich angeordnet sind. Der Widerstand steigt zunächst bis zu einem Maximum bei 5 mT an. Das dabei angelegte Feld entspricht dem Koerzitivfeld der Heusler-Phase. Der Widerstand sinkt dann bis zu einem Sättigungsfeld von ≈ 0.1 T. Eine Sättigung mit einem Effekt von 55 % wird hier bei einem Feld von 0.1 T, von 30% bei 0.3 T und von 10 % bei etwa 0.01 T erreicht. Beim Zurückfahren des Felds ergeben sich Schmetterlingskurven mit einer Hysterese. Die MR-Eigenschaften der Preßlinge verändern sich, wenn polare Lösungsmittel mit ihnen in Kontakt kommen. Um die Preßlinge von der Probenplatte zu lösen, wurde technisches Aceton benutzt. Wenn der abgetrennte Preßling wieder auf die Probenplatte

geklebt wird und der MR-Effekt neu bestimmt werden soll, ist kein MR-Effekt mehr meßbar. Der MR-Effekt ist reproduzierbar vorhanden, wenn die Probe mechanisch abgetrennt wird oder unpolare Lösungsmittel wie Toluol benutzt werden. Technisches Aceton ist mit Wasser verunreinigt und Wasser verändert scheinbar die Oberflächeneigenschaften des Komposit-Materials. Auch die Herauslösung des Oxids aus der Probe ist auch als Erklärung denkbar.

Abbildung 110: $MR_0(B)$ -Kurve von $Co_2Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al + 15\% Al_2O_3$ bei Raumtemperatur.

Die Preßlinge des Kompositmaterials sind instabil gegen große Erschütterungen und inhomogene Magnetfelder. Deshalb wurde nach einem Weg gesucht, die Beständigkeit der Preßlinge zu verbessern. Die Heusler-Phase wurde anstelle eines Oxids in eine Matrix aus Silikon-Festharz (Wacker-Chemie, München) eingebettet. Daraus entstehen stabile Scheiben, die ebenfalls einen großen MR-Effekt zeigen. Ergänzend ist zu erwähnen, daß für frühere Messungen Aceton benutzt wurde, um das Harz zu lösen. $Co_2Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al$ wurde in die Lösung eingebracht und nach der Verdunstung des Lösungsmittels ergab sich eine homogene Verteilung des Harzes. Ein MR-Effekt war aber danach nicht zu messen. Deshalb ist anschließend das Harz trocken mit der Heusler-Phase vermischt worden. Die folgende Messung wurde bei der Robert Bosch GmbH, Stuttgart, durchgeführt. Diese Proben zeigen aber nur unregelmäßige MR-Kurven. Die Messung aus Abbildung 111 weist bei 0.1 T einen MR_p -Effekt von -14 % bei Raumtemperatur auf. Aus technischen Gründen konnte der Magnetwiderstand nicht im Nullfeld gemessen werden. Deshalb ist der MR hier zum

Sättigungsfeld normiert. Die Messung des Magnetowiderstands in Abhängigkeit von der Richtung des Magnetfelds und der Stromrichtung wurde mit Hilfe von M. Breidbach (Arbeitskreises Prof. Grünberg, FZ Jülich) durchgeführt.

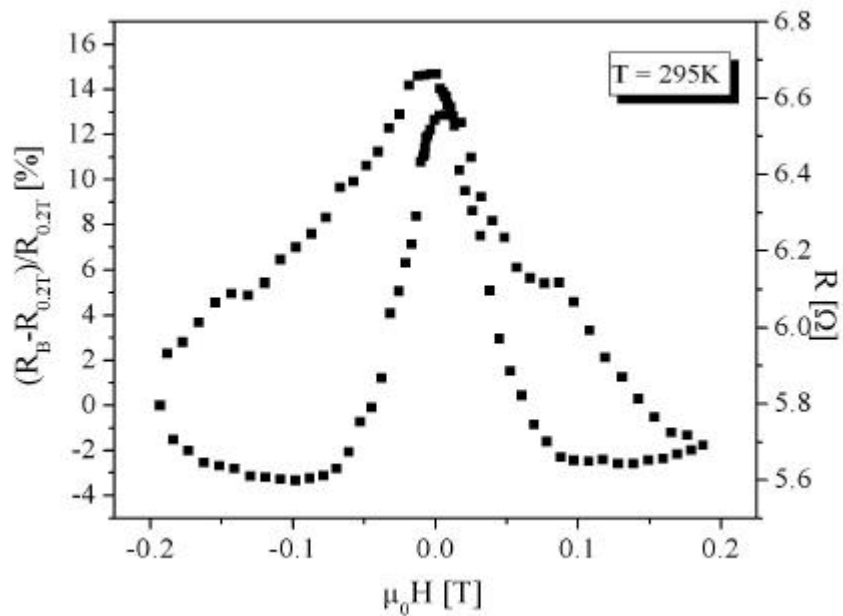


Abbildung 111: $MR_p(B)$ -Kurve von $Co_2Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al$ + 15 % Silikon-Epoxyharz bei Raumtemperatur.

Dabei zeigt sich ein anisotroper Magnetowiderstand. Diese ungewöhnliche Entdeckung ist bei einer Pulverprobe auf den ersten Blick nicht zu erwarten. Die kubische Symmetrie der Körner sollte eine Richtungsabhängigkeit herausmitteln. Doch zeigen ähnliche Ergebnisse von Coey an Manganiten [144], das eine Anisotropie auch beim PMR-Effekt möglich ist.

Wie aus Abbildung 112 zu erkennen ist, beginnt die Messung mit einem Minimum des Widerstands. Hierbei liegen die Stromrichtung und das Magnetfeld parallel zueinander. Wird die Probe nun im Magnetfeld gedreht, steigt der Widerstand bis zu einem Maximum an. Das Magnetfeld und die Stromrichtung stehen dabei senkrecht zueinander.

Abbildung 112: Richtungsabhängigkeit des Magnetowiderstands von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al} + 15\% \text{Al}_2\text{O}_3$ [295°C].

Die folgenden Messungen wurden an einem Elektromagneten im AK Adrian durchgeführt und bestätigen die Anisotropie des PMR-Effekts. Dabei wurden zwei Messanordnungen gewählt. Die Probe mit der Stromrichtung parallel zum Magnetfeld wurde zuerst vermessen. Verläuft die Stromrichtung senkrecht zum Magnetfeld, wird ein positiver MR von über 60 % bei 0.1 T beobachtet. Danach wurde die Probe um 90° gedreht und wieder vermessen. Hier ist zu erkennen, daß bei paralleler Ausrichtung von Strom- und Magnetrichtung der negative Magnetowiderstand auftritt. Der Betrag des Magnetowiderstands erreicht einen Wert von 40 % bei 0.1 T.

Die Interpretation des anisotropen Magnetowiderstands erfolgt in der Diskussion.

Abbildung 113: Richtungsabhängige $MR_0(B)$ -Messungen von $Co_2Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al + 15\% Al_2O_3$.

Strom-Spannungs-Messungen (I gegen V) (Abbildung 114) sollen Klarheit über den Ursprung der Leitfähigkeit geben. Dabei besteht prinzipiell die Möglichkeit, daß der Ladungstransport über den metallischen Kontakt der Korngrenzen (metallisches Regime) stattfindet. Zusätzlich ist der Ladungstransport durch das Tunneln über Tunnelbarrieren denkbar (dielektrisches Regime). Dabei wurde bei 295 K in Feldern von 0.05 und 0.5 Tesla gemessen. Die Kurven zeigen einen nichtlinearen Verlauf. Ein nichtlinearer Verlauf der I - V -

Kurven spricht für das Tunneln über eine Barriere. Andere intergranulare Transportmechanismen für nichtlineare Strom-Spannungskurven sind bekannt [145].

Abbildung 114: I-V-Kurven für einen Preßling bei 295 K in angelegten Feldern von 0.5 (Vierecke) und 1 T (Kreise).

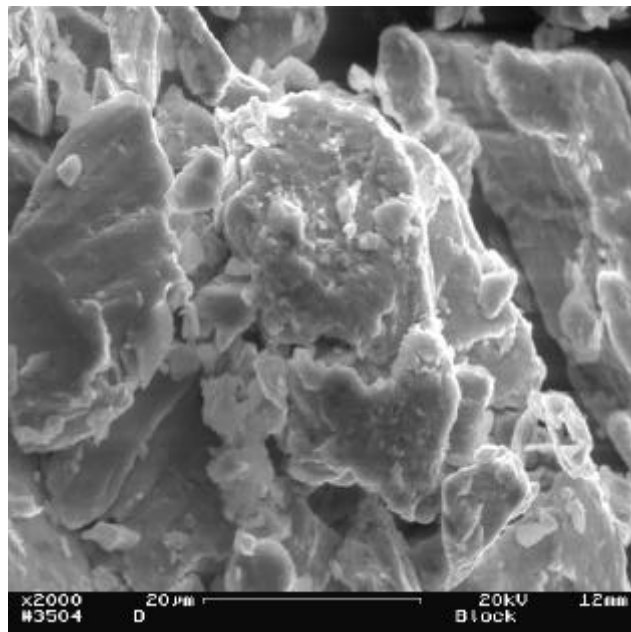


Abbildung 115: REM-Aufnahme von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al} + 15\% \text{Al}_2\text{O}_3$

Die zugehörigen REM-Aufnahmen sollen Aufschlüsse über die Mikrostruktur- und Zusammensetzung der Preßlinge liefern. EDX-Messungen zeigen Unterschiede in der

quantitativen Analyse. Frühere Ergebnisse von S. Wurmehl [123] ergaben einen Al-Unterschuß in den Proben. Neuere Messungen kommen auf die Zusammensetzung $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.77}\text{Fe}_{0.52}\text{Al}$.

Abbildung 115 zeigt die Korngrößenverteilung des Preßlings. Die Korngröße sowie Form variieren deutlich. Die größten Teilchen haben eine Länge von 20 μm . Die Mehrheit der Teilchen ist jedoch kleiner als 10 μm . Eine bevorzugte Orientierung der Körner ist dabei nicht zu erkennen. Abbildung 116 zeigt eine FIB-Aufnahme eines Preßlings, der in Harz eingebettet wurde. Der Harz wurde auch aus technischen Gründen benutzt, weil die stark magnetisierten Proben Probleme mit der Optik des FIB's verursachten. Der Ionenstrahl aus Ga trug einzelne Schichten des Harzes ab und legte eine dünne Schicht des Preßlings frei. Der gezeigte Ausschnitt hat eine Größe von 16 · 14 μm . Die einzelnen Korngrenzen sind zu erkennen. Das eingesetzte Oxid konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

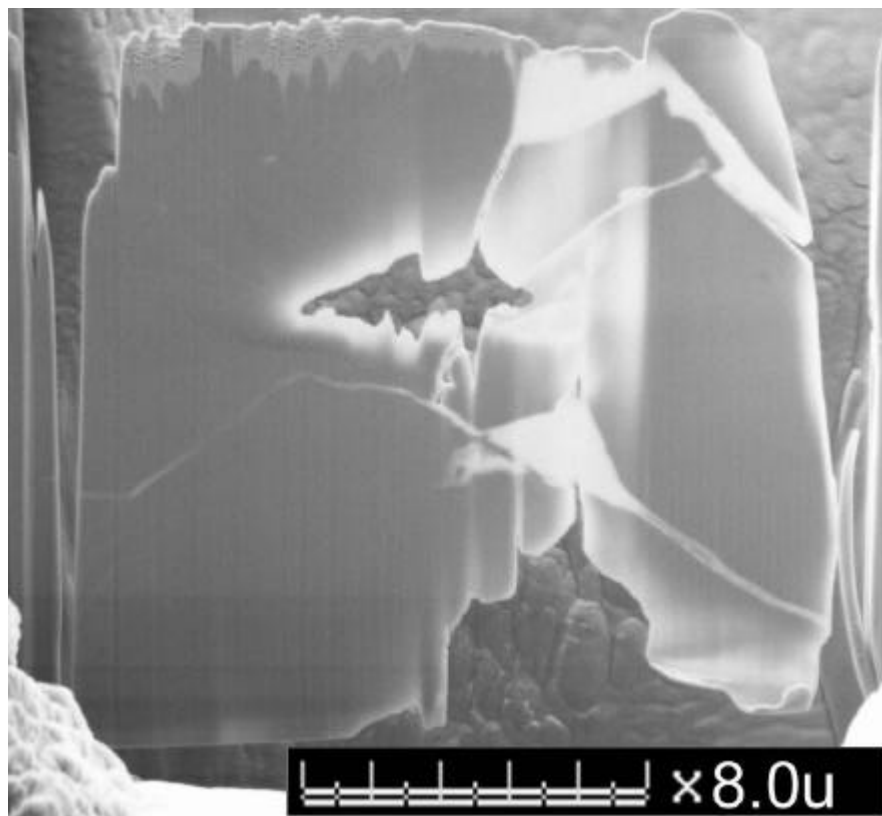


Abbildung 116: FIB-Aufnahme von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al} + 15\% \text{Al}_2\text{O}_3$ in Harz.

Abbildung 117 zeigt die beschriebene Probe in einer vergrößerten Darstellung. Die Korngrenzen sind deutlicher sichtbar. Die Lücken haben eine Größe von wenigen Nanometer bis 50 nm.

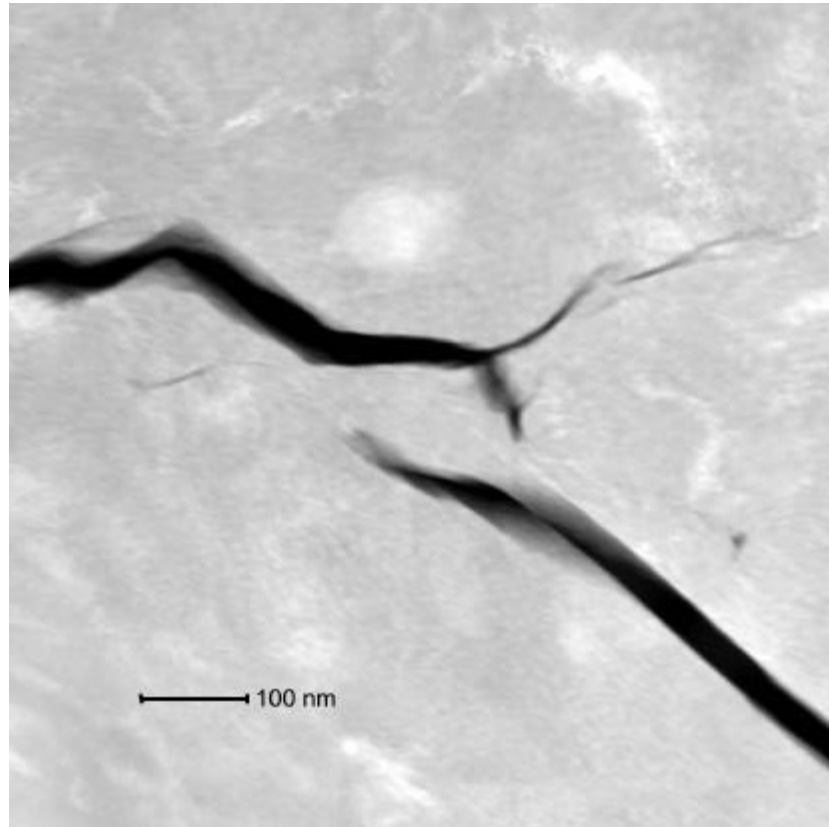


Abbildung 117: FIB-Aufnahme von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ + 15 % Al_2O_3 in Harz.

20.3. Diskussion

Die Ergebnisse unter Verwendung eines Oxids als künstliche Korngrenze zeigen eindrucksvoll, wie der MR_0 -Effekt von 30% (reine Heusler-Phase) weiter erhöht werden konnte. Magnetowiderstandseffekte von $\text{MR}_0 = 15$ bis zu 88 % ($\text{MR}_p = 850$ %) sind reproduzierbar. Zusätzlich wurden Messungen an neu präparierten Preßlingen bei der Siemens AG (durchgeführt von Dr. G. Rieger) in Erlangen und der Robert Bosch GmbH (durchgeführt von Dr. Siegle) in Stuttgart vorgenommen. Die dort gewonnenen Ergebnisse dokumentieren, daß immer ein hoher Magnetowiderstand (mind. 15 %) bei Verwendung von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ und 15 Mol-% Al_2O_3 erreicht wurde. Die genaue Einhaltung der Versuchsvorschrift ist dabei zwingend für einen PMR-Effekt notwendig. Ein Qualitätsstandard stellt eine

Sättigungsmagnetisierung der reinen Heusler-Phase von mehr als $3 \mu_B/F.E$ dar. Der MR-Effekt verringert sich bei geringeren Sättigungsmagnetisierungen und ist schließlich unterhalb von $1.5 \mu_B/F.E$. (siehe Kapitel 18) nicht mehr vorhanden.

Die statistische Untersuchung der gemessenen Effekte ist ebenfalls ein Anliegen dieser Arbeit. Deshalb sind im Rahmen meiner Doktorarbeit über 100 Preßlinge, bestehend aus Heusler-Phase und Oxid, hergestellt worden. Die große Bandbreite der MR-Effekte von 15 bis 88 % kann mit den unterschiedlichen Präparationsbedingungen erklärt werden. Je höher die Sättigungsmagnetisierung der Heusler-Phase in den jeweiligen Preßlingen, desto höher die MR-Effekte. Die Reguli der Heusler-Phasen wurden von Hand gemörsert und mit dem Oxid vermischt. Dabei ergaben sich unterschiedliche Korngrößen. Außerdem war das Oxid unregelmäßig im Preßling verteilt. Bevorstehende Untersuchungen sollen unter Verwendung von Sieben herausfinden, welche Einflüsse die unterschiedlichen Korngrößen auf den MR-Effekt haben. Das Ziel ist, einen konstant hohen PMR-Effekt durch Variation der Form, Größe, Orientierung und Oberflächenstruktur der Komposit-Bestandteile (Oxid und Heusler-Phase) zu erreichen.

Die Ursache des PMR-Effekts ist bis heute nicht vollständig verstanden und eine Reihe von Erklärungsansätzen sind bekannt, die in dieser Arbeit vorgestellt wurden. Die Verwendung des Oxids als Tunnelbarriere kann in Betracht gezogen werden. Mikroskopische Methoden wie REM-Aufnahmen können dabei nicht deutlich machen, ob das Oxid als Tunnelbarriere fungiert. Die FIB-Aufnahmen zeigen Lücken zwischen den Körnern, die unterschiedliche Größen von wenigen Nanometern bis 50 nm haben. Eine Tunnelwahrscheinlichkeit ist nur bei einem Zwischenraum von wenigen nm zwischen den Korngrenzen gegeben. Die im Kapitel 18 vorgestellten XMCD-Ergebnisse zeigen außerdem, daß die Korngrenzen segregiert sind. Ob bei den untersuchten Komposit-Materialien ein Tunneln stattfinden kann, konnte deshalb noch nicht beurteilt werden. Weitere Untersuchungen müssen die Charakterisierung der Korngrenzen fortführen. Der Vergleich von R_C ($R_C = \rho/d$) mit der Quantengrenze $R_Q = h/2e^2 = 12.9 \text{ k}\Omega$ zeigt aber, daß ein Tunneltransport in Frage kommen kann. $R_C = 20 \text{ k}\Omega$ spricht für ein Tunneln über Korngrenzen. Der Widerstand ist durch das zugesetzte Oxid im Vergleich zur reinen Heusler-Phase 1000fach größer. Deshalb wird die Quantengrenze überschritten. Das Oxid bewirkt zusätzlich, daß die ungünstigen Strompfade minimiert werden. Metall-Metall-Kontakte

innerhalb des Preßlings sorgen für Kurzschlüsse. Die Oxidbarriere unterdrückt diese und der Widerstand sinkt. Lösungsmittel wie Wasser und nicht absolutiertes Aceton sorgen für eine Veränderung der Struktur des Komposit-Materials. Die MR-Effekte verschwinden. Die Veränderung der Oberflächen sorgt für eine Veränderung der Tunnelbarrieren. Die Interpretation des Effekts als reine Teilchenbewegung der magnetischen Dipole ist dagegen nach den gemessenen MR-Effekten in einer stabilen Polymermatrix eher unwahrscheinlich, auszuschließen ist es aber nicht. Magnetostriktive Effekte können als Begründung für den PMR-Effekt dienen. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob dieser Zusammenhang besteht.

21. Selbstorganisierte Lösungen mit $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ + Octadecyltrichlorsilan

Das Tunneln über die Korngrenzen zeigte die Möglichkeit, die Oberflächenstruktur der einzelnen Körner der Heusler-Phase zu modifizieren. Durch Beschichtung sollte das Tunneln zwischen den Körner erleichtert werden und das zugegebene Al_2O_3 ersetzt werden.

21.1. Präparative Einzelheiten

0.1 g $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ wurden 7 Sekunden in der Kugelmühle (Retsch, Haan) zerkleinert. Die Heusler-Phase wurde mit 7 ml Toluol suspendiert. Dazu wurden 700 μl Octadecyltrichlorsilan gegeben. Das Gemisch wurde 10 Stunden geschüttelt und über Nacht stehen gelassen, danach abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Nach dem Trocknen wurden 50 ml NH_3 dazugegeben. Nach 5 min wurde das Gemisch wieder mit Aceton gewaschen und bei 50°C getrocknet. Daraus wurden Tabletten gepresst und nach der van-der-Pauw-Methode kontaktiert. Die Magnetowiderstandsmessungen sind in einem Badkryostaten (Oxford Instruments, Wiesbaden) durchgeführt worden.

21.2. Ergebnisse

Die Abbildung 118 zeigt die Ergebnisse der Widerstandsmessungen mit und ohne Feld. Dabei ist ein deutliches Absinken des Widerstands bei Anlegen eines Magnetfelds von 8

Tesla zu beobachten. Das Grundmaterial zeigte keinen nennenswerten Magnetowiderstand (siehe Diplomarbeit S. Wurmehl), obwohl die magnetischen Eigenschaften mit einer Sättigungsmagnetisierung von $3.2 \mu_B$ pro Formeleinheit die Anforderungen erfüllten. Der Regulus von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ wurde in der Kugelmühle bis zu einer Teilchengröße von $50 \mu\text{m}$ zerkleinert. Vorherige Untersuchungen haben gezeigt, daß durch das Mahlen keine großen MR-Effekte auftraten.

Dabei ist zu erwähnen, daß nur mit dem unpolaren Lösungsmittel Toluol und nicht mit dem polaren Lösungsmittel THF ein MR-Effekt zu messen war. THF reagierte zusätzlich mit Co zu einem blauen Co(I)-Komplex. Die Widerstandskurven in Abbildung 118 zeigen, daß der Widerstand bei einem angelegten Feld von 8 Tesla über den gesamten Temperaturbereich abgesenkt wird.

Abbildung 118: R(T)-Kurven $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ + Octadecyltrichlorsilan bei 0 und 8 Tesla.

Die Messung des Magnetowiderstands bei Raumtemperatur in Abbildung 119 macht deutlich, daß ein PMR-Effekt vorliegt. Das nichtlineare Verhalten der MR(B)-Kurve zeigt eine höhere Feldempfindlichkeit als bei den bisherigen Messungen. Der MR-Effekt bei der reinen Heusler-Phase von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ sättigt bei 0.2 T. Der Zusatz von Al_2O_3 bewirkt eine Sättigung des Effekts bei 0.1 T. Im vorliegenden Fall ist eine Sättigung bei einem Magnetfeld von 0.05 T zu erkennen.

Der MR_0 -Effekt hat einen Wert von -8 %.

Abbildung 119: $\text{MR}_0(\text{B})$ -Kurve von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ + Octadecyltrichlorsilan.

21.3. Diskussion

Die Ergebnisse zeigen, daß es möglich ist, durch selbstorganisierte Beschichtungen der Kornoberflächen mit Octadecyltrichlorsilan einen negativen Magnetowiderstand zu erhalten. Dabei ist die Art des Lösungsmittels evident. Die Verwendung eines unpolaren Lösungsmittels wie Toluol ist notwendig. Das steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß beim Kompositmaterial polare Lösungsmittel wie Wasser die Höhe des MR-Effekts beeinflussen. Der endgültige Beweis für eine Beschichtung fehlt jedoch, da in REM-Aufnahmen keine Silanmonolagen nachgewiesen werden konnten. Wenn eine Anlagerung mit Octadecyltrichlorsilan vorliegt, verändert die Beschichtung der Kornoberflächen eventuell die Tunnelbarrieren. Eine oberflächliche Veränderung der Kornoberflächen kann gleichermaßen die Eigenschaften in den Randschichten verändern. Spätere Untersuchungen könnten prüfen, inwieweit die Segregation an den Oberflächen davon abhängt. Wenn sich keine Silanmonoschichten ausgebildet haben, kann die Ursache für den MR-Effekt eine oberflächliche Oxidation bzw. Segregation sein, die den Tunneltransport beeinflussen.

22. Zusammenfassung

Die Vorhersagen auf Basis des theoretischen Modells für einen hohen PMR-Effekt konnten auf bestimmte Valenzelektronenzahlen präzisiert werden. Ein theoretisch berechneter, halbmetallischer Ferromagnet ist Voraussetzung für einen PMR-Effekt. Dazu muß der dreiteilige „Fingerabdruck“ in der Bandstruktur (Sattelpunkt, Spindichtewelle, lokales magnetisches Moment) vorliegen. Die Instabilitäten in der Bandstruktur treten bei Valenzelektronenkonzentration von 7.13, 6.95 und 5.5 ± 0.5 pro Atom in der Formeleinheit auf. Die Wahl fiel auf intermetallische Verbindungen wie die Heusler-Phasen, weil sie genau die geforderten Voraussetzungen erfüllen. Es existieren eine Vielzahl von halbmetallischen Ferromagneten in dieser Verbindungsklasse. Die variable Valenzelektronenkonzentrationen, die sich auch aus den hochsymmetrischen Strukturen ergeben, erlauben eine gute Dotierbarkeit der Phasen. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, die Phase exakt mit der geforderten VEK zu synthetisieren. Außerdem sind die Curietemperaturen oftmals > 500 K, was in Hinblick auf die technische Anwendbarkeit notwendig ist.

Hinter der reduzierten Zahl für die VEK steht ein umfangreiches Modell. Teilaspekte dieser theoretischen Grundlage wurden gezielt untersucht. Die Konkurrenz zwischen Ferro- und Antiferromagnetismus stand dabei zum Anfang der experimentellen Arbeiten im Mittelpunkt. Die Bedeutung für den MR-Effekt wurde beschrieben. Dazu wurde PdMnTe untersucht. Die Voraussetzungen für einen PMR-Effekt waren in der Bandstrukturrechnung nicht gegeben, doch die Nähe zu einer halbmetallischen Zustandsdichte resultierte in einen negativen CMR-Effekt unterhalb des magnetischen Übergangs von $MR_0 = 18$ % bei 4 K.

Die „magischen“ VEKs, die unabhängig von der chemischen Zusammensetzung aufgestellt wurden, führten zu den Halb-Heusler-Phasen der Reihe $CoV_{1-x}Mn_xSb$. Dabei wurde an der Phase $CoV_{0.6}Mn_{0.4}Sb$ gezeigt, daß nicht nur die Bandstruktur den erforderlichen „Fingerabdruck“ aufweisen sollte. Ein CMR-Effekt von $MR_0 = -5$ % bei 8 Tesla wurde zwar gefunden. Die niedrige Curietemperatur von 200 K bewirkt jedoch, daß eine hohe Spinpolarisation und damit ein PMR-Effekt wenigstens bei niedrigen Temperaturen fehlt. Der PMR-Effekt von $MR_0 = -10$ % bei 300 K von $CoMnSb$ war auf den ersten Blick unverständlich, weil der erforderliche „Fingerabdruck“ in der Bandstruktur nicht vorlag. Strukturelle Untersuchungen kamen aber zum Ergebnis, daß bei der Phase nicht die geordnete

Heusler-Struktur gebildet wurde. Deshalb können nur zukünftige Bandstrukturrechnungen an CoMnSb die elektronische Struktur aufklären, um den PMR-Effekt zu verstehen.

Die Zusammenhänge von Probenpräparation zum magnetischen Sättigungsmoment konnten an Co₂CrAl aufgedeckt werden. Erstmals wurde das theoretisch vorausgesagte magnetische Sättigungsmoment von 3 μ_B /F.E. reproduziert. Das schnelle Abschrecken der Proben nach dem Aufschmelzen sorgt für die Synthese der geordneten Heusler-Struktur. Temperprozesse begünstigen die Phasensegregationen und erniedrigen die Sättigungsmagnetisierung

Die unter Anwendung der vorgestellten Modells synthetisierten Heusler-Phasen Co₂Cr_{0,6}Fe_{0,4}Al und Co₂Cr_{0,6}Fe_{0,4}Ga (VEK = 27.8) weisen den erwarteten Riesenmagnetowiderstand auf. Dabei zeigen die durchgeführten Untersuchungen, daß die Phasen, wie vorausgesagt, die günstigen Eigenschaften des GMR- (große Feldempfindlichkeit) und des CMR-Effektes (großer Effekt in einer Verbindung) vereinen. Die gemessenen PMR-Effekte sind größer als bei den GMR-Systemen (bei geringerer Feldempfindlichkeit) und anderen granularen Materialien wie CrO₂ bei Raumtemperatur. Die Heusler-Phasen zeigen bei Raumtemperatur einen hohen negativen Magnetowiderstand von 30 % (Co₂Cr_{0,6}Fe_{0,4}Al) und 65 % (Co₂Cr_{0,6}Fe_{0,4}Ga) bei einem Sättigungsfeld von 0.2 Tesla. Durch die Beimischung von Oxiden und Polymeren sind Komposit-Materialien entwickelt worden, die MR₀-Effekte von bis zu 88% mit einer verbesserten Feldempfindlichkeit von 0.1 Tesla bei Al₂O₃ und 0.05 Tesla bei den Oberflächenbeschichtungen zeigen.

Es existieren verschiedene theoretische Modelle, die den hohen Magnetowiderstand erklären können. Dies wurde eingehend dargelegt und das theoretische Verständnis der magnetoelektronischen Effekte bei den Heusler-Phasen verbessert. Ein reines Tunnelphänomen zur Erklärung gilt nicht als gesichert. Das Domänenwandmodell konnte dagegen ausgeschlossen werden, weil an Einkristallen kein MR-Effekt zu beobachten war. Teilchenbewegung gilt als unwahrscheinlich, weil die undotierte Phase Co₂CrAl keinen Effekt zeigt. Der beobachtete AMR-Effekt unterstreicht aber, daß Teilchenbewegung nicht auszuschließen ist. Ebenso müssen magnetostriktive Effekte als alternative Begründung betrachtet werden.

Kennzeichnend für alle untersuchten Heusler- und Halb-Heusler-Phasen war, daß ausgehend von den theoretisch erforderlichen Voraussetzungen die präparativen Bedingungen entscheidend bei der praktischen Realisierung der MR-Effekte waren. Dabei war bei allen Phasen der Zusammenhang zwischen den Temperprozessen und der Phasensegregation entscheidend, der durch Atomabsorptionsspektroskopie (XANES und XMCD) näher beleuchtet wurde. Alle untersuchten Phasen wiesen Segregationsmerkmale auf, die für einen hohen PMR-Effekt unterdrückt werden mußten. Dabei wurde klar, daß bei allen untersuchten Heusler-Phasen (PdMnTe, $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$, $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ etc.) ein schnelles Abkühlen nach dem Aufschmelzen notwendig ist. Die Phasensegregation lässt sich dadurch minimieren.

23. Ausblick

Mit den vorgestellten Heusler-Phasen als Grundlage ließen sich noch höhere Aufzeichnungsdichten auf Festspeicherplatten (bis zu 6 Gbit/cm^2) realisieren. Heutige Leselemente beruhen auf dem GMR-Effekt und ermöglichen eine Aufzeichnungsdichte von etwa 1 Gbit/cm^2 . Die Anwendung der erstmals synthetisierten Phasen bedarf aber noch weiterer Untersuchungen. MR-Sensoren für die Leselemente in Festplattenlaufwerken basieren auf Schichtsystemen, was die Herstellung von dünnen Filmen notwendig macht. Weitere Forschungsarbeiten sind nötig, damit ein TMR-Sensor entwickelt werden kann. Damit wäre auch die experimentelle Bestätigung einer hohen Spinpolarisation erbracht und eine breite Anwendung in der Spintronik möglich. Dazu müssen ebenfalls Oberflächensegregation der reinen Heusler-Phase minimiert werden. Weitere XMCD-Messungen müssen zeigen, ob die Präparation von homogenen Oberflächen erreichbar ist. Photoemission-Messungen an nicht-segregierten Oberflächen könnten die Alternative zur Bestimmung der Spinpolarisation sein.

Ein weiteres Anwendungspotential könnte in der Umsetzung der Komposit-Materialien als Magnetsensoren für andere Anwendungsgebiete wie z.B. in der Automobilindustrie liegen [146]. Die üblichen Betriebstemperaturen von Leseköpfen liegen zwischen ca. 25 bis 55°C . Theoretisch mögliche hohe Einsatztemperaturen von 200°C könnten ein Vorteil sein. Die technischen Anforderungen (Frequenzabhängigkeit der Magnetsensoren, Temperaturbeständigkeit) müssten noch untersucht werden. Die Kostenersparnis durch eine

einfachere Produktion, die auch neue Anwendungsbereiche ermöglichen, wäre aber reizvoll. Die einfache, billige und schnelle Herstellung solcher Sensoren könnte neue Märkte erobern.

Vorausschauend ist zu vermerken, daß weitere Kandidaten unter den Heusler-Phasen existieren, die theoretisch halbmetallische Ferromagnete sind. Aufgrund der großen Zahl von Heusler-Phasen ist außerdem eine weitere Optimierung des Effektes möglich. Interessant sind hierbei Heusler-Phasen mit hohen Curietemperaturen. Sie könnten als Grundlage für weitere Untersuchungen dienen.

Das Modell auf andere magnetische und elektronische Eigenschaften zu übertragen, ist denkbar. Die Vorhersage und Synthese von Verbindungen mit vorbestimmten Eigenschaften sollen dann in naher Zukunft möglich sein.

24. Anhang

Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der Neutronenbeugungen

	Co ₂ CrAl	Co ₂ Cr _{0.6} Fe _{0.4} Al
Raumgruppe	Fm $\bar{3}$ m	Fm $\bar{3}$ m
a [Å]	5.727(2)	5.7374(2)
Atompositionen	Co x = 0.25	Co x = 0.25
	y = 0.25	y = 0.25
	z = 0.25	z = 0.25
	Cr x = 0.5	Cr x = 0.5
	y = 0.5	y = 0.5
	z = 0.5	z = 0.5
		Fe x = 0.5
		y = 0.5
		z = 0.5
	Al x = 0	Al x = 0
	y = 0	y = 0
	z = 0	z = 0
R _{Bragg} [%]	3.31	3.95
R _p [%]	3.33	2.91
R _{wp} [%]	4.24	3.83
χ^2	2.05	1.68

Tabelle 6: Numerische Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen der Neutronenbeugungen bei 295 K. Die verwendeten Neutronen-Streulängen in der Strukturverfeinerung waren 0.3635, 0.9450, 0.3449 und 0.2490 für Cr, Fe, Al und Co (cm⁻¹²).

Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der Röntgenbeugungen

	PdMnTe	CoMnSb	CoMnSb	CoMn _{0.4} V _{0.6} Sb
Raumgruppe	F $\bar{4}3m$	F $\bar{4}3m$	Fd $\bar{3}m$	F $\bar{4}3m$
a [Å]	5.727(2)	5.878(3)	11.760(1)	5.851(12)
Atompositionen	Pd x = 0.25	Mn x = 0	Mn x = 0	Co x = 0.75
	y = 0.25	y = 0	y = 0	y = 0.75
	z = 0.25	z = 0	z = 0	z = 0.75
	Mn x = 0.25	Co x = 0.25	Mn x = 0.5	Mn x = 0
	y = 0.25	y = 0.25	y = 0.5	y = 0
	z = 0.25	z = 0.25	z = 0.5	z = 0
			Co x = 0.3613	V x = 0
			y = 0.125	y = 0
			z = 0.125	z = 0
	Te x = 0	Sb x = 0.5	Co x = 0.125	Sb x = 0.5
	y = 0	y = 0.5	y = 0.125	y = 0.5
	z = 0	z = 0.5	z = 0.125	z = 0.5
			Sb x = 0.2563	
			y = 0.2563	
			z = 0.2563	
R _{Bragg} [%]	5.32	17.14	14.56	12.93
R _p [%]	3.78	12.23	14.23	9.29
R _{wp} [%]	5.99	9.47	8.89	17.17
GoF	0.46	1.71	1.57	0.63
Zero	-0.35	-0.037	0.001	-0.04

Tabelle 7: Numerische Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen der Röntgenbeugungen.

Eingesetzte elektronische Hilfsmittel

Betriebssystem:

Microsoft Windows 2000

Texte und Tabellen wurden erstellt mit:

Microsoft Office 2000

Abbildungen wurden erstellt mit:

Corel Draw 8.0

Microcal Origin 6.0

Crystal Impact Diamond 2.0d

Adobe Photoshop 5.5

Chemikalien und Geräte

Die für die präparativen Arbeiten genutzten Geräte, Chemikalien und die eingesetzte Software für die Rietveld-Verfeinerungen finden sich in den Kapiteln „Präparative Einzelheiten“.

25. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Die reziproke Darstellung von χ als Funktion der Temperatur T.	19
Abbildung 2:	Schematischer Verlauf einer Hysteresekurve.....	21
Abbildung 3:	Schematische Darstellung der wichtigsten geordneten Spinstrukturen.	22
Abbildung 4:	Schematischer Aufbau eines VSM-Magnetometers.	23
Abbildung 5:	Schematischer Aufbau eines SQUID.....	24
Abbildung 6:	Möglichkeiten der Zwischenschichtkopplung in Abhängigkeit vom Magnetismus der Zwischenschicht	28
Abbildung 7:	Schematische Schichtstruktur und schematische Bandstruktur	30
Abbildung 8:	Magnetowiderstand eines Vielfachschichtsystems.	31
Abbildung 9:	Oszillierendes Verhalten der Zwischenschicht in Abhängigkeit ihrer Dicke	31
Abbildung 10:	Schematische TMR-Anordnung von zwei ferromagnetischen Schichten mit einer isolierenden Zwischenschicht	32
Abbildung 11:	Schematische Darstellung eines MRAM.	33
Abbildung 12:	Schematische Darstellung von spinpolarisierten Transport	35
Abbildung 13:	Anisotroper Magnetowiderstand in Abhängigkeit zum angelegten Magnetfeld.....	36
Abbildung 14:	Temperaturabhängigkeit des Widerstandes einer CMR-Verbindung	37
Abbildung 15:	PMR-Effekt einer polykristallinen Verbindung.....	39
Abbildung 16:	Messanordnung für die 2-Punkt-Messung.....	41
Abbildung 17:	Messanordnung für die 4-Punkt-Messung.....	42
Abbildung 18:	Messanordnung nach der van der Pauw-Methode.	42
Abbildung 19:	Schema eines Badkryostaten.....	43
Abbildung 20:	Schematischer Probenhalter mit zwei kontaktierten Proben.....	45
Abbildung 21:	Termschema der Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen.....	46
Abbildung 22:	Beispiel für die elektrische Quadrupolaufspaltung.	47

Abbildung 23:	Energieaufspaltung aufgrund der magnetischen Dipolwechselwirkung.....	48
Abbildung 24:	Schematische Darstellung der Andreev-Reflektion	51
Abbildung 25:	Aufbau eines Lichtbogenofens.....	53
Abbildung 26:	Aufbau des Induktionsofens.....	55
Abbildung 27:	Gittermodell der X_2YZ -Struktur.....	60
Abbildung 28:	Gittermodell der XYZ -Struktur.....	61
Abbildung 29:	Si(Diamant)-Struktur.....	61
Abbildung 30:	Schematische Bandstruktur von Si.....	62
Abbildung 31:	Schematische Bandstruktur von LiAlSi.....	63
Abbildung 32:	Mg_2LiTi -Struktur.....	63
Abbildung 33:	Schematische-Bandstruktur von $YPdSb$	65
Abbildung 34:	Zustandsdichten (DOS) und die Bindungsverhältnisse von $YPdSb$ und Fe_2VAl	66
Abbildung 35:	Bandstrukturen von Pd_2YSn , Pd_2TiAl und Pd_2GdIn sowie Fermifläche von Pd_2YSn	72
Abbildung 36:	Magnetische Struktur von $PdMnTe$	74
Abbildung 37:	Gemessenes und berechnetes (Linie) Röntgendiagramm von $PdMnTe$	76
Abbildung 38:	Bandstrukturen von $PdMnTe$ für die Majoritäts- und Minoritäts-Spinrichtung	77
Abbildung 39:	$R(T)$ -Kurve für $PdMnTe$ bei 0 und 8 Tesla.....	78
Abbildung 40:	$MR(T)$ -Kurve für $PdMnTe$	79
Abbildung 41:	$MR_0(B)$ -Verhalten von $PdMnTe$ bei 4K.....	80
Abbildung 42:	Magnetisierungskurve und reziproke Suszeptibilität von $PdMnTe$	81
Abbildung 43:	Magnetisierung von $PdMnTe$ bei 5 K.	82
Abbildung 44:	a) Rietveldverfeinerung von $CoMnSb$ in $F\bar{4}3m$. b) Simulation von $CoMnSb$ mit $a = 11.759 \text{ \AA}$. c) Rietveldverfeinerung von $CoMnSb$ in $Fd\bar{3}m$	92
Abbildung 45:	Majoritätsspin- und Minoritätsspin- Bandstruktur von $CoMnSb$	93

Abbildung 46:	Spinpolarisierte Zustandsdichte (SDOS) von CoMnSb.....	94
Abbildung 47:	Magnetisierung von CoMnSb in einem Feld von 0.5 T von 400 bis 4 K.....	95
Abbildung 48:	Magnetisierung gegen angelegtes magnetisches Feld von CoMnSb bei 5 K.	95
Abbildung 49:	R(T)-Messung von CoMnSb bei 0 und 8 Tesla von 300 bis 4K.....	96
Abbildung 50:	MR ₀ (B)-Messung von CoMnSb bei 4 K.	97
Abbildung 51:	MR ₀ (B)-Messung von CoMnSb bei 300 K.....	97
Abbildung 52:	Rietveldverfeinerung (295 K) von CoV _{0,6} Mn _{0,4} Sb.....	98
Abbildung 53:	Majoritätsspin- und Minoritätsspin-Bandstruktur von CoV _{0,6} Mn _{0,4} Sb.....	99
Abbildung 54:	Spinpolarisierte Zustandsdichte (SDOS) von CoV _{0,6} Mn _{0,4} Sb.	100
Abbildung 55:	Magnetisierung von CoV _{0,6} Mn _{0,4} Sb in einem Feld von 0.5 T.....	101
Abbildung 56:	Magnetisierung von CoV _{0,6} Mn _{0,4} Sb bei 5K.....	101
Abbildung 57:	R(T)-Messung von CoV _{0,6} Mn _{0,4} Sb bei 0 und 8 Tesla.	102
Abbildung 58:	MR ₀ (B)-Messung von CoV _{0,6} Mn _{0,4} Sb bei 200 K.	103
Abbildung 59:	MR ₀ (B)-Messung von CoV _{0,6} Mn _{0,4} Sb bei 295 K	103
Abbildung 60:	Spin-polarisierte Zustandsdichte (SDOS) und die partielle Zustandsdichten von der „geordneten“ Heusler-Phase Co ₂ CrAl.	110
Abbildung 61:	Majoritätsspin- und Minoritätsspin –Bandstruktur von Co ₂ CrAl	111
Abbildung 62:	Magnetisierungskurve von Co ₂ CrAl (Probe 884) in Abhängigkeit von der Temperatur.....	112
Abbildung 63:	Hysteresekurve von Co ₂ CrAl (Probe 884) bei 5K.	112
Abbildung 64:	Hysteresekurve von Co ₂ CrAl (Probe 186) bei 5K.	113
Abbildung 65:	Magnetisierungskurve von Co ₂ CrAl (Probe 186) in Abhängigkeit von der Temperatur.	113
Abbildung 66:	Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur bei Co ₂ CrAl nach dem Temp. Der Einschub zeigt die reziproke Suszeptibilität.....	114
Abbildung 67:	Hysteresekurve von getempertem Co ₂ CrAl bei 4 K.....	115
Abbildung 68:	Rietveldanpassung eines Neutronendiffraktogramms (2 K) von aufgeschmolzenem Co ₂ CrAl.	116

Abbildung 69:	Neutronendiffraktogramm (2 K) von getempertem Co_2CrAl	117
Abbildung 70:	Widerstandsverlauf von Co_2CrAl von 4 bis 300 K mit und ohne Magnetfeld.....	118
Abbildung 71:	$\text{MR}_0(\text{B})$ -Kurve von Co_2CrAl bei 295 K.	118
Abbildung 72:	Widerstandsverhalten von aufgeschmolzenem und getempertem Co_2CrAl	119
Abbildung 73:	Spin-polarisierte Zustandsdichte (SDOS) und partielle Zustandsdichten von der „geordneten“ Heusler-Phase $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$	123
Abbildung 74:	Fermi-Oberfläche von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$	124
Abbildung 75:	Magnetisierung von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$	125
Abbildung 76:	Magnetisierung von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ bei 5 K.	126
Abbildung 77:	Magnetisierungskurve von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ als Funktion der Temperatur von 900-300 K.	126
Abbildung 78:	Darstellung der magnetischen Domänen mittels PEEM	127
Abbildung 79:	$\text{R}(\text{T})$ -Kurven von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ in 0 und 8 Tesla.....	128
Abbildung 80:	$\text{MR}_0(\text{B})$ -Kurve von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ bei 300 K.	129
Abbildung 81:	Widerstandsverhalten von aufgeschmolzenem und getempertem $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$	130
Abbildung 82:	Sättigungsmagnetisierung als Funktion der Temperatur von getempertem $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ in einem externen Feld von 0.5 T von 5 bis 400 K.	131
Abbildung 83:	Magnetisierung von getempertem $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ bei 4 K.	131
Abbildung 84:	$\text{MR}_0(\text{B})$ -Kurve von getempertem $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ bei 300 K.....	132
Abbildung 85:	$\text{MR}_0(\text{B})$ -Kurve von aufgeschmolzenem und getempertem $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ im Vergleich zu Co_2CrAl bei 295 K.	133
Abbildung 86:	Rietveldanpassung eines Neutronendiffraktogramms (Raumtemperatur) von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$	134
Abbildung 87:	Neutronendiffraktogramm (Raumtemperatur) von getempertem $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ und berechnetes Diffraktogramm in der geordneten Heusler-Struktur ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$).....	135
Abbildung 88:	Mößbauerspektren von abgeschrecktem und getempertem $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$	137

Abbildung 89:	Mößbauerspektrum vom abgeschrecktem $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ bei 4.2 K.....	138
Abbildung 90:	Normierte XANES-Spektren der Co-, Cr- und Fe-Kanten von abgeschrecktem $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ und bei über 500 °C getempertem $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$	139
Abbildung 91:	Spin- und Orbitalmomente für $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$	140
Abbildung 92:	XMCD-Spektren für Cr, Fe und Co bei unbehandelter Oberfläche im Vakuum.	141
Abbildung 93:	XMCD-Spektren für Cr, Fe und Co bei gereinigter Oberfläche im Vakuum.....	142
Abbildung 94:	REM-Aufnahme von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$	143
Abbildung 95:	REM-Aufnahme von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$	143
Abbildung 96:	DTA-Messung von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ (Aufheiz- und Abkühlkurve).....	144
Abbildung 97:	Laue-Aufnahme und lichtmikroskopische Aufnahme des Einkristalls von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ aus der DTA-Analyse.....	145
Abbildung 98:	Messung und Simulation der Andreev-Reflektion von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$	146
Abbildung 99:	Spinpolarisierter Transport über Korngrenzen.....	148
Abbildung 100:	Spin-polarisierte Zustandsdichte (SDOS) und die partielle Zustandsdichte von der „geordneten“ Heusler-Phase $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Ga}$	153
Abbildung 101:	Magnetisierungskurve von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Ga}$ von 4 bis 400 K und Hystersemessung bei 300 K.	154
Abbildung 102:	Widerstandsverlauf von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Ga}$ bei 0 und 8 Tesla.....	154
Abbildung 103:	R(B)-Widerstandsverlauf bei 300K von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Ga}$	155
Abbildung 104:	Widerstandsverhalten von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al} + 15\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ und negativer Magnetowiderstand bei 8 Tesla	159
Abbildung 105:	$\text{MR}_0(\text{B})$ -Kurve von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al} + 15\% \text{Al}_2\text{O}_3$ bei Raumtemperatur....	159
Abbildung 106:	R(T)-Kurven von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al} + 15\% \text{Al}_2\text{O}_3$	161
Abbildung 107:	$\text{MR}_0(\text{B})$ -Kurve von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al} + 15\% \text{Al}_2\text{O}_3$ bei 295 K.....	162
Abbildung 108:	$\text{MR}_p(\text{B})$ -Kurve von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al} + 15\% \text{Al}_2\text{O}_3$ bei 295 K.	162
Abbildung 109:	$\text{MR}_0(\text{B})$ -Kurve von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al} + 15\% \text{Al}_2\text{O}_3$ bei 295 K.....	163
Abbildung 110:	$\text{MR}_0(\text{B})$ -Kurve von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al} + 15\% \text{Al}_2\text{O}_3$ bei Raumtemperatur....	164

Abbildung 111:	MR _p (B)-Kurve von Co ₂ Cr _{0.6} Fe _{0.4} Al + 15 % Silikon-Epoxyharz bei Raumtemperatur.....	165
Abbildung 112:	Richtungsabhängigkeit des Magnetowiderstands von Co ₂ Cr _{0.6} Fe _{0.4} Al + 15 % Al ₂ O ₃ [295°C].....	166
Abbildung 113:	Richtungsabhängige MR-Messungen von Co ₂ Cr _{0.6} Fe _{0.4} Al + 15 % Al ₂ O ₃ ...	167
Abbildung 114:	I-V-Kurven für einen Preßling bei 295 K in angelegten Feldern von 0.5 und 1 T	168
Abbildung 115:	REM-Aufnahme von Co ₂ Cr _{0.6} Fe _{0.4} Al + 15 % Al ₂ O ₃	168
Abbildung 116:	FIB-Aufnahme von Co ₂ Cr _{0.6} Fe _{0.4} Al + 15 % Al ₂ O ₃ in Harz.....	169
Abbildung 117:	FIB-Aufnahme von Co ₂ Cr _{0.6} Fe _{0.4} Al + 15 % Al ₂ O ₃ in Harz.....	170
Abbildung 118:	R(T)-Kurven Co ₂ Cr _{0.6} Fe _{0.4} Al + Octadecyltrichlorsilan in 0 und 8 Tesla.....	173
Abbildung 119:	MR ₀ (B)-Kurve von Co ₂ Cr _{0.6} Fe _{0.4} Al + Octadecyltrichlorsilan.....	174

26. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Zusammenhang von VEK und Sättigungsmagnetisierung bei den Heusler-Phasen.....	68
Tabelle 2:	Zusammenhang von VEK und Sättigungsmagnetisierung bei den Halb-Heusler-Phasen.	68
Tabelle 3:	Temperaturbereiche der Phasenübergänge bei PdMnTe.	84
Tabelle 4:	Übersicht des Phasensystems $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$	89
Tabelle 5:	MR-Effekte in Abhängigkeit vom Cr_2O_3 -Gehalt.....	158
Tabelle 6:	Numerische Ergebnisse der Riedveldverfeinerungen der Neutronenbeugungen.....	179
Tabelle 7:	Numerische Ergebnisse der Riedveldverfeinerungen der Röntgenbeugungen.....	180

27. Literaturverzeichnis

- [1] M. Jullière, Phys. Lett. A **54** (1975) 225.
- [2] F. Heusler, Verhdl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. **12** (1903) 221.
- [3] K.H.J. Buschow, P.G. van Engen und R. Jongebreur, J. Magn. Magn. Mat. **38** (1983) 1.
- [4] H.D. Chopra, C. Ji und V.V. Kokorin, Phys. Rev. B **61** (2000) R14913.
- [5] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen und K.H.J. Buschow, Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 2024.
- [6] C.T. Tanaka, J. Nowak und J.S. Moodera, J. Appl. Phys. **86** (1999) 6239.
- [7] R. Hoffmann, Angew. Chem. **99** (1987) 871; J. Burdett, Prog. Solid State Chem. **15** (1984) 173; C. Felser, K. Thieme und R. Seshadri, J. Mater. Chem. **9** (1999) 459.
- [8] W. Friedrich, P. Knipping und M. Laue, Sitzungsber. Bayer. Akad. Wiss. **303** (1912) 363.
- [9] M.J. Buerger, *Kristallographie*, Walter de Gruyter, Berlin (1977).
- [10] H. Krischner, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, Vieweg, Wiesbaden (2000).
- [11] H.M. Rietveld, Acta Cryst. **22** (1967) 151.
- [12] H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst. **2** (1969) 65.
- [13] R.A. Young, *The Rietveld method*, Oxford University Press (1993).
- [14] W. Kohn und P. Vashita, *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, ed. S. Lundqvist und N.H. March, Pergamon, NewYork (1978).

- [15] R.W. Tank, O. Jepsen, A. Burkhardt und O.K. Andersen, TB-LMTO-ASA-Programm (v47), Stuttgart, Germany: MPI-für Festkörperforschung (1998).
- [16] L. Bergmann und C. Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6* „Festkörper“, ed. W. Raith, Walter de Gruyter, Berlin (1992).
- [17] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart (1999).
- [18] P. Grünberg, Deutsches Patentamt, DE-A 3820475.
- [19] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friedrich und A. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 2472; G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach und W. Zinn, Phys. Rev. B **39** (1989) 4828.
- [20] S. Mengel, Phys. Bl. **55** (1999) 53.
- [21] J.M. Daughton, J. Brown, E. Chen, R. Beech, A. Pohm und W. Kude, IEEE Trans. Magn. **30** (1994) 4608.
- [22] P. Grünberg, *Zwischenschichtkopplung: Phänomenologische Beschreibung, Materialabhängigkeit*, in: 30. IFF-Ferienkurs, Magnetische Schichtsysteme (1999) B9.
- [23] P. Bruno und C. Chappert, Phys. Rev. B **46** (1992) 261.
- [24] S.S.P. Parkin, Z.G. Li und D.J. Smith, Appl. Phys. Lett. **58** (1991) 2710.
- [25] A.E. Berkowitz, J.R. Mitchell, M.J. Carey, A.P. Young, S. Zhang, F.E. Spada, F.T. Parker, A. Hutten und G. Thomas, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 3745.
- [26] G. Bayreuther und S. Mengel, *Magnetoelektronik, Grundlagenforschung – Zukunftstechnologie?* VDI-Technologiezentrum (1998).
- [27] Y. Ji, G. J. Strijkers, F.Y. Yang, C.L. Chien, J.M. Byers, A. Anguelouch, G. Xiao und A. Gupta, Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 5585.

- [28] G.A. Prinz, *Science* **282** (1998) 1660.
- [29] J.H. van Santen und G.H. Jonker, *Physica* **XVI** (1950) 599.
- [30] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz und K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 2331.
- [31] C. Zener, *Phys. Rev.* **82** (1951) 403.
- [32] C. Felser, K. Ahn, R.K Kremer, R. Seshadri und A. Simon, *J. Solid State Chem.* **147** (1999) 19.
- [33] O. Lang, C. Felser, S. Wurmehl, W. Westerburg, G. Jakob und W. Tremel, *Adv. Mat.* (im Druck).
- [34] O. Lang, *Dissertation an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz* (2000).
- [35] A.I. Abramovich, L.I. Koroleva, A.V. Michurin, O.Y. Gorbenko und A.R. Kaul, *Physica B* **293** (2000) 38.
- [36] J. Kanamori, *Anisotropy and Magnetostriktion of Ferromagnetic and Antiferromagnetic Materials, Band "Magnetism"*, Vol. 1, p.127, ed. G.T. Rado und H. Suhl, Academic Press, New York (1963).
- [37] A. Gupta und J. Z. Sun, *J. Magn. Magn. Mat.* **200** (1999) 24.
- [38] M. Ziese und H.J. Blythe, *J. Phys.: Cond. Mat.* **12** (2000) 13.
- [39] S.P. Isaac, N.D. Mathur, J.E. Evetts und M.G. Blamire, *Appl. Phys. Lett.* **27** (1998) 2038.
- [40] J.M.D. Coey, A.E. Berkowitz, L.I. Balcells, F.F. Putris und A. Barry, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 3815.
- [41] J.M.D. Coey, *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 5576.

- [42] A. Abramovich, R. Demin, L. Koroleva, A. Michurin, O. Gorbenko, A. Kaul, R. Szymczak und B. Krzymanska, *Phys. Stat. Sol. A* **189** (2002) 907.
- [43] L.J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.* **13** (1958) 1.
- [44] W.R. Runyan, *Semiconductor Measurements and Instrumentation*, McGraw Hill, New York (1978).
- [45] R.L. Mößbauer, *Z. Physik* **151** (1958) 124.
- [46] P. Gülich, *Chemie in unserer Zeit* **4** (1970) 133; P. Gülich, *ibid.* **5** (1971) 131.
- [47] S. Eisebitt, *Zirkulardichroismus in der Rumpfaborption*, in: 30. IFF-Ferienkurs, *Magnetische Schichtsysteme* (1999) C6.
- [48] R.J. Soulen, J.M. Byers, M.S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S.F. Cheng, P.R. Broussard, C.T. Tanaka, J. Nowak, J.S. Moodera, A. Barry und J.M.D. Coey, *Science* **282** (1998) 85.
- [49] C. Felser, R. Seshadri, A. Leist und W. Tremel, *J. Mater. Chem.* **8** (1998) 787.
- [50] C. Felser und R. Seshadri, *Inorg. Mater.* **2** (2000) 677.
- [51] C. Felser, K. Ahn, R.K Kremer, R. Seshadri und A. Simon, *J. Solid State Chem.* **147** (1999) 19.
- [52] M. Fleck, A.M. Olés und L. Hedin, *J. Magn. Magn. Mat.* **177** (1998) 599.
- [53] M. Fleck, A.M. Olés und L. Hedin, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 3159.
- [54] W.L. McMillan, *Phys. Rev.* **167** (1968) 331.
- [55] T. Ambrose, J.J. Krebs und G.A. Prinz, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 3280.
- [56] W. Van Roy, J. De Boeck, B. Brijs und G. Borghs, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 4190.

- [57] S. Bhattacharya, A.L. Pope, R.T. Littleton, T.M. Tritt, V. Ponnambalam, Y. Xia und S.J. Poon, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 2476.
- [58] Y. Nishino M. Kato, S. Asano, Soda, M. Hayasaki und U. Mizutani, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 1909.
- [59] Y. Yoshida, M. Kawakami und T. Nakamichi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50** (1981) 2203.
- [60] K.R.A. Ziebeck und P.J. Webster, *J. Phys. Chem. Solids* **35** (1974) 1.
- [61] P.J. Webster und K.R.A. Ziebeck, *J. Phys. Chem. Solids* **34** (1973) 1674.
- [62] V. Niculescu, T.J. Burch, K. Raj und J.I. Budnick, *J. Magn. Magn. Mat.* **5** (1977) 60.
- [63] P.J. Brown, K.U. Neumann, P.J. Webster und K.R.A. Ziebeck, *J. Phys.: Cond. Mat.* **12** (2000) 1827.
- [64] C.C.M. Campbell, *J. Phys. F* **5** (1975) 1931.
- [65] R.A. de Groot. A.M. van der Kraan und K.H.J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mat.* **61** (1986) 330.
- [66] J. Pierre, R.V. Skolozdra, Y.K. Gorelenko und M.A Kouacou, *J. Magn. Magn. Mat.* **134** (1994) 95.
- [67] M.A. Kouacou, J. Pierre und R.V. Skolozdra, *J. Phys.: Cond. Mat.* **7** (1995) 7373.
- [68] J. Tobola und J. Pierre, *J. Alloys Comp.* **296** (2000) 243.
- [69] C.T. Tanaka, J. Nowak und J.S. Moodera, *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 6239.
- [70] J.-P. Schlomka, M. Tolan und W. Press, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 2005.
- [71] G.A. de Wijs und R.A. de Groot, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 020402(R).
- [72] D. Ristoiu, J.P. Nozières, C.N. Borca, T. Komesu, H.-K. Jeong und P.A. Dowben, *Europhys. Lett.* **49** (2000) 624.

- [73] C. Jiang, M. Venkatesan und J.M.D. Coey, *Solid State Comm.* **118** (2001) 513.
- [74] R. Weht und W.E. Pickett, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 13006.
- [75] V.V. Khovailo, T. Takagi, A.N. Vasilev, H. Miki, M. Matsumoto und R. Kainuma, *Phys. Stat. Sol. A* **183** (2001) R1.
- [76] A.N. Vasilev, S.A. Klestov, R.Z. Levitin, V.V. Snegirev, V.V. Kokorin und V.A. Chernenko, *J. Exp. Theor. Phys.* **82** (1996) 524.
- [77] Y. Nishino, *Mat. Science and Eng. A* **258** (1998) 50.
- [78] H. Matsuda, K. Endo, K. Ooiwa, M. Iijima, Y. Takano, H. Mitamura, T. Goto, M. Tokiyama und J. Arai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69** (2000) 1004.
- [79] K. Endo, H. Matsuda, K. Ooiwa, M. Iijima, T. Goto, K. Sato und I. Umehara, *J. Magn. Magn. Mat.* **177** (1998) 1437.
- [80] S. Kondo, D.C. Johnston, C.A. Swenson, F. Borsa, A.V. Mahajan, L.L. Miller, T. Gu, A.L. Goldman, M.B. Maple, D.A. Gajewski, E.J. Freeman, N.R. Dilley, R.P. Dickey, J. Merrin, K. Kojima, G.M. Luke, Y.J. Uemura, O. Chmaissem und J.D. Jorgensen, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 3729.
- [81] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki und U. Mizutani, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 1909.
- [82] C.S. Lue, J.H. Ross, K.D.D. Rathnayaka, D.G. Naugle, S.Y. Wu und W.H. Li, *J. Phys.: Cond. Mat.* **13** (2001) 1585.
- [83] J.W. Taylor, H. Capellmann, K.U. Neumann und K.R.A. Ziebeck, *Eur. Phys. J. B* **16** (2000) 233.
- [84] J.L. Jorda, M. Ishikawa und J. Muller, *J. Less-Comm. Met.* **107** (1985) 321.
- [85] H.A. Kierstead, B.D. Dunlap, S.K. Malik, A.M. Umarji, G.K. Shenoy, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 135.

- [86] K.U. Neumann, J. Crangle, J.G. Smith, N.K. Zayer und K.R.A. Ziebeck, *J. Magn. Magn. Mat.* **137** (1994) 264.
- [87] D.C. Johnston, H. Prakash, W. H. Zachariasen und R. Viswanathan, *Mat. Res. Bull.* **8** (1973) 777.
- [88] C. Felser, *Habilitationsschrift an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz* (2001).
- [89] R.J. Cava, B. Batlogg, J.J. Krajewski, R.C. Farrow, L.W. Rupp, A.E. White, K.T. Short, W.F. Peck und T. Y. Kometani, *Nature* **332** (1988) 814.
- [90] L.F. Mattheiss und D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 2681.
- [91] T. Ersez, S.J. Kennedy und T.J. Hicks, *J. Phys.: Cond. Mat.* **8** (1996) 7771.
- [92] R.B. Helmholtz, R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen und K.H.J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mat.* **43** (1984) 249.
- [93] R.H. Forster, G.B. Johnston und D.A. Wheeler, *J. Phys. Chem. Solids* **29** (1968) 855.
- [94] K. Endo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **29** (1970) 643.
- [95] R.B. Helmholtz und K.H.J. Buschow, *J. Less-Comm. Met.* **123** (1986) 169.
- [96] J.S. Smart, *Phys. Rev.* **86** (1952) 968.
- [97] W.E. Pickett, *Phys Rev. B* **57** (1998) 10613.
- [98] H. van Leuken und R.A. de Groot, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 1171.
- [99] J.-L. Berar und G. Baldinozzi, *XND 1.18*, CNRS, Grenoble (1999).
- [100] G. Nolze und W. Kraus, *Powdercell 2.4*, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin (2000).
- [101] A. Hütten, T. Hempel, S. Heitmann und G. Reiss, *Phys. Stat. Sol. A* **189** (2002) 327.
- [102] J. Dai und J. Tank, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 6763.

- [103] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido und Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 14103.
- [104] T. Vogt, A.K. Cheetham, R. Mahendiran, A.K. Raychaudhuri, R. Mahesh und C.N.R. Rao, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 15303.
- [105] A. Moreo, S. Yunoki und E. Dagotto, *Science* **283** (1999) 2034.
- [106] T. Suzuoka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **12** (1957) 1344.
- [107] C.N.R. Rao, A.K. Cheetham und R. Mahesh, *Chem. Mat.* **8** (1996) 2421.
- [108] H. Masumoto, K. Watanabe und S. Ohnuma, *Trans. Jpn. Inst. Met.* **15** (1974) 135.
- [109] M.J. Otto, H. Feil, R.A. van Woerden, J. Wijngaard, P.J. van der Valk, C.F. van Bruggen und C. Haas, *J. Magn. Magn. Mat.* **70** (1987) 33.
- [110] K. Kaczmarek, J. Pierre, J. Tobola und R.V. Skolozdra, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 373.
- [111] J.P. Senateur, A. Roulault, R. Fruchart und D. Fruchart, *J. Solid State Chem.* **5** (1972) 226.
- [112] R.H. Forster, G.B. Johnston und D.A. Wheeler, *J. Phys. Chem. Solids* **29** (1968) 855.
- [113] A.P. Ramirez, R.J. Cava und J. Krajewski, *Nature* **386** (1997) 156; O. Lang, C. Felser, R. Seshadri, F. Renz, J.M. Kiat, J. Enslin, P. Gütlich und W. Tremel, *Adv. Mat.* **12** (2000) 65.
- [114] N. Kawamiya, Y. Nishino, M. Matsuo und S. Asano, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 12406; Y. Nishino, S. Inoue, S. Asano und N. Kawamiya, *ibid.* **48** (1993) 13607.
- [115] J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk, R.V. Skolozdra, M.A. Kouacou, *J. Phys.: Cond. Mat.* **10** (1998) 1013.
- [116] K. Kaczmarek, J. Pierre, J. Tobola, R.V. Skolozdra und G.A. Melnik, *J. Magn. Magn. Mat.* **187** (1998) 210.

- [117] H. Ogasawara, M. Matsukawa, M. Yoshizawa, M. Apostu, R. Suryanarayanan, G. Dhahenne, A. Revcolevschi, K. Itoh und N. Kobayashi, *J. Magn. Magn. Mat.* **226-230** (2001) 990.
- [118] K.P. Gupta, N.S. Rajan und P.A. Beck, *AIME Trans.* **218** (1960) 617.
- [119] J. Rodriguez-Carvajal, *FULLPROF version 1.8a*, ILL, Grenoble (2000).
- [120] K.H.J. Buschow. *Handbook of Magnetic Materials Vol. 4*, ed. K.H.J Buschow, Elsevier, Amsterdam (1995).
- [121] unveröffentlichte Ergebnisse.
- [122] A. Matsushita und Y. Yamada, *J. Mag. Mag. Mat.* **196-197** (1999) 669.
- [123] S. Wurmehl, *Diplomarbeit an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz* (2002).
- [124] G. Schönhense und C.M. Schneider, *Hochauflösende Photoemissionsmikroskopie mittels Synchrotronstrahlung*, *Phys. Bl.* **53** (1997) 1213.
- [125] F. Charlot, E. Gaffet, B. Zeghmami, F. Bernard und J.C. Niepce, *Mat. Sci. Eng. A* **262** (1999) 279.
- [126] Persönliche Mitteilung von H. Zandbergen, TU Delft, Niederlande.
- [127] U. Kleineberg, G. Haindl, A. Hütten, G. Reiss, E.M. Gullikson, M.S. Jones, S. Mrowka, S.B. Rekawa und J.H. Underwood, *Appl. Phys. A* **73** (2001) 515.
- [128] H.J. Elmers, G. Fecher, D. Valdaitsev, S. Nepijko, A. Gloskovskij, G. Jakob, G. Schönhense, S. Wurmehl, T. Block, C. Felser und S. Cramm, wird veröffentlicht.
- [129] Persönliche Mitteilung von G. Jakob, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz.
- [130] Persönliche Mitteilung von A. Gupta, IBM Research Center, Yorktown Heights, USA.
- [131] N. Auth, G. Jakob, T. Block und C. Felser, wird veröffentlicht.

- [132] G.E. Blonder, M. Tinkham und T.M. Klapwijk, Phys. Rev. B **25** (1982) 4515.
- [133] F.B. Mancoff, B.M. Clemens, E.J. Singley und D.N. Basov, Phys. Rev. B **60** (1999) 12565.
- [134] B. Gurney, M. Carey und J. Childress, unveröffentlichte Ergebnisse, IBM Research Center, Almaden, USA.
- [135] J.M.D. Coey, A.E. Berkowitz, L.I. Balcells, F.F. Putris und F.T. Parker, Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 734.
- [136] J.M.D. Coey, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **356** (1998) 1519.
- [137] R. Landauer, Phil. Mag. **21** (1970) 863.
- [138] S. Takahashi und S. Maekawa, J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 102.
- [139] Y.-W. Zhao, M. Munoz, G. Tatara und N. Garcia, J. Magn. Magn. Mat. **223** (2001) 169.
- [140] Persönliche Mitteilung von J.M.D Coey, Trinity College, Irland.
- [141] K.-Y. Wang, L. Spinu, J. He, W. Zhou, W. Wang und J. Tang, J. Appl. Phys. **91** (2002) 8204.
- [142] P. Sheng, Phil. Mag. B **65** (1992) 357.
- [143] D. Stauffer und A. Aharony, *Perkolationstheorie*, VCH, Weinheim (1995).
- [144] Persönliche Mitteilung von M. Venkatesan, Trinity College, Irland.
- [145] G. Xu, D. Ephron und M.R. Beasley, Phys. Rev. B **52** (1995) 2843.
- [146] C. Felser und Th. Block, Deutsches Patentamt, DE-10108760.8, DE-10157172.0, PCT/EP/02/01876.

28. Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Thomas Carsten Michael Block
Geburtstag: 24.10.1970
geboren in: Duisburg
Familienstand: Verheiratet mit Ayse Block
Staatsangehörigkeit: Deutsch
Wohnort: Zieglerstr. 59a
47058 Duisburg
Telefon: 0203/340645
E-Mail: Eisblock@yahoo.de

Schulbildung

09/1981-05/1990 Steinbart-Gymnasium in Duisburg
Abschluss: Abitur

Zivildienst

09/1990-11/1991 Malteser-Hilfsdienst in Duisburg

Studium

10/1991-09/1997 Chemie-Studium an der Gerhard Mercator-Universität in
Duisburg

10/1997-06/1998 Diplomarbeit an der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz
in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Tremel
Abschluss: Diplom-Chemiker, Note: „gut“

07/1998-11/2002 Promotionsstudium an der Johannes Gutenberg-Universität in
Mainz in der Arbeitsgruppe von Priv-Doz. Dr. Felser

Berufliche Tätigkeiten

10/1997-06/1998 Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Mainz

07/1998-11/2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Mainz