



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
MÜNCHEN



WALTHER - MEISSNER -  
INSTITUT FÜR TIEF -  
TEMPERATURFORSCHUNG



BAYERISCHE  
AKADEMIE DER  
WISSENSCHAFTEN

# **Elektronendotierung und strukturelle Effekte in ferromagnetischen Doppelperowskiten**

Diplomarbeit

von

Stephan Geprägs

Betreuer: PD Dr. Lambert Alff

München, den 27. Juli 2004



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Physik der Doppelperowskite</b>	<b>3</b>
2.1	Kristallstruktur . . . . .	3
2.2	Grundlagen des Magnetismus . . . . .	5
2.3	Hundsche Regeln . . . . .	7
2.4	Kristallfeld . . . . .	8
2.5	Austauschwechselwirkungen . . . . .	10
2.5.1	Magnetische Ordnungsstrukturen . . . . .	10
2.5.2	Direkte Austauschwechselwirkung . . . . .	13
2.5.3	Indirekte Austauschwechselwirkungen . . . . .	14
2.5.4	Quantitative Betrachtung des Austauschprozesses . . . . .	19
2.5.5	Das Sarma-Fang-Kanamori-Terakura-Modell . . . . .	22
2.6	Bandstrukturrechnungen . . . . .	26
2.7	Elektronendotierung . . . . .	30
2.8	Stabilität der ferromagnetischen Ordnung . . . . .	33
2.9	Effekte nicht-idealer Kristallstrukturen . . . . .	35
2.9.1	Strukturelle Effekte . . . . .	35
2.9.2	Unordnungseffekte . . . . .	40
<b>3</b>	<b>Experimentelle Techniken</b>	<b>43</b>
3.1	Thermische Analyse . . . . .	43
3.1.1	Thermogravimetrie . . . . .	43
3.1.2	Differenzthermoanalyse und Dynamische Differenz-Kalorimetrie	45
3.2	Röntgendiffraktometrie . . . . .	46
3.3	Neutronenstreuung . . . . .	49
3.4	Magnetisierungsmessung . . . . .	54
3.5	Magnetotransport . . . . .	55

<b>4</b>	<b>Probenpräparation</b>	<b>56</b>
4.1	Herstellungsverfahren . . . . .	56
4.1.1	Herstellung von $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ . . . . .	58
4.1.2	Herstellung von $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$ . . . . .	60
4.2	Zusammenfassung der Probenpräparation . . . . .	67
<b>5</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>68</b>
5.1	A-Kationen Substitution in $\text{A}_2\text{CrWO}_6$ ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) . . . . .	68
5.1.1	Charakterisierung . . . . .	68
5.1.2	Magnetische Eigenschaften . . . . .	76
5.1.3	Magnetotransport . . . . .	84
5.2	Elektronendotierung . . . . .	90
5.2.1	Magnetische Eigenschaften . . . . .	90
5.2.2	Charakterisierung . . . . .	98
5.2.3	Magnetotransport in $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ . . . . .	107
5.2.4	Elektronendotierung in $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$ . . . . .	109
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>113</b>
	<b>Anhang</b>	<b>117</b>
<b>A</b>	<b>Pulverdiffraktometrie-Messungen</b>	<b>117</b>
A.1	Rietveld-Methode . . . . .	117
A.2	Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Messung . . . . .	119
A.3	Neutron-Pulverdiffraktometrie-Messungen . . . . .	120
<b>B</b>	<b>Spezifische Wärmekapazität</b>	<b>121</b>
B.1	Curie-Temperaturbestimmung mittels spezifischer Wärmekapazität . . . . .	121
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>124</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung des Perowskits $\text{LaMnO}_3$ und des Doppelperowskits $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ . . . . .	4
2.2	Schematische Darstellung der $3d$ -Orbitale . . . . .	8
2.3	Hundsche Kopplungsenergie und Kristallfeldaufspaltung von $\text{Cr}^{3+}$ und $\text{Fe}^{3+}$ in oktaedrischer Sauerstoffumgebung . . . . .	9
2.4	Mögliche Ordnungszustände von Elektronenspins . . . . .	10
2.5	Übergang zwischen ferromagnetischer und paramagnetischer Ordnung .	11
2.6	Magnetisierung eines Ferromagneten . . . . .	12
2.7	Schematische Darstellung des Superaustausches . . . . .	15
2.8	Schematische Darstellung des Doppelaustausches in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . . .	17
2.9	Schematische Darstellung des Doppelaustausches in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ bzw. $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ . . . . .	18
2.10	Schematische Darstellung des effektiven Hüpfprozesses in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ .	21
2.11	SFKT-Modell . . . . .	22
2.12	Schematische Darstellung der Zustandsdichte für $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ und $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ im SFKT-Modell . . . . .	23
2.13	Schematische Darstellung der magnetischen Ordnung in $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ . .	25
2.14	Bandstrukturrechnung von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . . . . .	28
2.15	Bandstrukturrechnung von $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ . . . . .	29
2.16	Elektronendotierung im SFKT-Modell . . . . .	30
2.17	Curie-Temperatur in Abhängigkeit der Bandfüllung . . . . .	31
2.18	Stabilität der ferromagnetischen Ordnung in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . . . . .	34
2.19	Schematische Darstellung wichtiger Tilt-Gruppen . . . . .	37
2.20	Übergänge zwischen den Symmetriegruppen . . . . .	38
2.21	Unordnungsdefekte in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . . . . .	40
2.22	Curie-Temperatur in Abhängigkeit von der Unordnung . . . . .	42
3.1	Schematische Darstellung der TG bzw. DSC Apparatur . . . . .	44

3.2	Messprinzip von TG und DTA bzw. DSC . . . . .	45
3.3	Schematischer Darstellung des 2-Kreis-Röntgendiffraktometers . . . . .	46
3.4	Schematische Darstellung der Pulverdiffraktometrie . . . . .	47
3.5	Institut Laue-Langevin (ILL) und European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) . . . . .	50
3.6	Schematische Darstellung des Instrumentes D20 . . . . .	51
3.7	Schematischer Vergleich zwischen der Streuung mit Neutronen und der Röntgenstreuung . . . . .	52
3.8	Schematischer Darstellung des Gradiometers zweiter Ordnung . . . . .	54
4.1	TG und DTA des Kalzinierungsprozesses . . . . .	57
4.2	Stabilitätsmessung von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . . . . .	59
4.3	Sauerstoffpartialdrücke verschiedener Wolfram- und Chromvalenzen . . . . .	61
4.4	Röntgendiffraktometrie-Messung nach den einzelnen Sinterschritten . . . . .	63
4.5	Konzentrationen der verschiedenen Phasen während des Herstellungsprozesses . . . . .	64
4.6	SEM Aufnahme der $\text{Sr}_{1,50}\text{La}_{0,50}\text{CrWO}_6$ Probe . . . . .	65
4.7	Thermogravimetrie-Messung des letzten Prozessschrittes . . . . .	66
5.1	Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Messung der $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ Probe . . . . .	69
5.2	Bezeichnung der Sauerstoff-Ionen und der Ionenabstände der Oktaeder $\text{CrO}_6$ und $\text{WO}_6$ . . . . .	73
5.3	Strukturelle Übergänge in $\text{A}_2\text{CrWO}_6$ ( $\text{A} = \text{Ca}$ und $\text{Sr}$ ) . . . . .	74
5.4	Schematische Darstellung der Einheitszelle von $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{WO}_9$ . . . . .	76
5.5	Magnetisierung der $\text{A}_2\text{CrWO}_6$ ( $\text{A} = \text{Ca}$ und $\text{Sr}$ ) Proben als Funktion der Temperatur . . . . .	77
5.6	Einfluss unterschiedlicher Chrom- bzw. Wolframkonzentrationen auf das magnetische Verhalten . . . . .	78
5.7	Magnetisierung der $\text{A}_2\text{CrWO}_6$ ( $\text{A} = \text{Ca}$ und $\text{Sr}$ ) Proben als Funktion des äußeren Feldes . . . . .	80
5.8	Magnetisierung der $\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$ Probe als Funktion der Temperatur . . . . .	81
5.9	Magnetisierung der $\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$ Probe als Funktion des äußeren Feldes . . . . .	82
5.10	Spezifischer Widerstand der $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ Probe in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .	85

5.11	Spezifischer Widerstand der $A_2\text{CrWO}_6$ ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ und $\text{Ba}$ ) Proben in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .	87
5.12	Magneto-resistiver Effekt der $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ Probe . . . . .	88
5.13	Elektronendotierung in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ bzw. in $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ . . . . .	90
5.14	Magnetisierung der $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$ Probenserie als Funktion der Temperatur . . . . .	91
5.15	Magnetisierung der $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$ Probenserie als Funktion des äußeren Magnetfeldes . . . . .	92
5.16	Intensität des magnetischen und nuklearen (111)-Reflexes von $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$	93
5.17	Bestimmung der Curie-Temperatur der $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$ Probenserie mittels Neutronenstreuung . . . . .	94
5.18	Magnetisierung der $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ Probenserie als Funktion der Temperatur . . . . .	96
5.19	Magnetisierung der $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ Probenserie als Funktion des äußeren Magnetfeldes . . . . .	97
5.20	Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Messungen der $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ Probenserie .	99
5.21	Gitterkonstanten der $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$ Phase und $\text{Sr}_2\text{WO}_5$ Fremdphase .	100
5.22	Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) . . . . .	101
5.23	Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Messungen der $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ Probenserie . . . . .	102
5.24	Einfluss der Unordnung auf die Sättigungsmagnetisierung . . . . .	104
5.25	Einfluss der Unordnung auf die Curie-Temperatur . . . . .	105
5.26	Magneto-resistiver Effekt der $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ Probenserie . . . . .	107
5.27	Spezifischer Widerstand der $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ Probenserie als Funktion der Temperatur . . . . .	108
5.28	Magnetisierung der $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$ Probenserie als Funktion der Temperatur . . . . .	110
5.29	Bestimmung der Curie-Temperatur der $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$ Probenserie mittels Neutronenstreuung . . . . .	111
6.1	Grenzen der Elektronendotierung in $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ . . . . .	115
A.1	Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Messung der $\text{Ca}_2\text{CrWO}_6$ Probe . . . . .	119
A.2	Neutronen-Pulverdiffraktometrie-Messung der $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ Probe . . . . .	120
B.1	Spezifische Wärmekapazität von Eisen und $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ bzw. $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	122

# Tabellenverzeichnis

4.1	Herstellung von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . . . . .	58
4.2	Herstellung von $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ . . . . .	62
5.1	Phasenanalyse . . . . .	70
5.2	Kristallstruktur von $A_2\text{CrWO}_6$ ( $A = \text{Ca}$ und $\text{Sr}$ ) . . . . .	71
5.3	Strukturelle Effekte in $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ . . . . .	72
5.4	Kristallstruktur von $\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$ . . . . .	75
5.5	Korrelation zwischen strukturellem und magnetischem Übergang . . . . .	83
5.6	Gitterkonstanten und Unordnung der $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ Proben . . . . .	103

# Kapitel 1

## Einleitung

Der Magnetismus zählt zu den ältesten Phänomenen und Problemen der Festkörperphysik, besitzt aber andererseits höchste Aktualität in der modernen Forschung. Insbesondere der Ferromagnetismus bildet die tragende Säule in neuen Gebieten der Informationstechnologie wie etwa der Spinelektronik. Hierbei wird neben der Ladung der Spin des Elektrons als zusätzlicher Freiheitsgrad ausgenutzt.

Bedingt durch das große Interesse an den physikalischen Grundlagen und technischen Anwendungen dieses Gebietes, führte die Spinelektronik zu einer intensiven Untersuchung ferromagnetischer Halbleiter, aber auch zur Suche nach neuen funktionalen Materialsystemen. Dabei sind vor allem Materialien mit einer hohen Spinpolarisation von Bedeutung. Das heißt nahezu alle Elektronen, welche den Ladungstransport gewährleisten, besitzen dieselbe Spinrichtung. Ebenso erfordert die technische Anwendung bei Raumtemperatur eine Übergangstemperatur des ferromagnetischen Materials deutlich oberhalb 300 K.

Ein viel versprechender Kandidat ist hierbei die Klasse der Doppelperowskite, da sie eine hohe Übergangstemperatur mit einer zumindest theoretisch vollständigen Spinpolarisation vereinen [54]. Im Unterschied zu klassischen elementaren Ferromagneten spielen in den Doppelperowskiten sogenannte starke elektronische Korrelationen eine wichtige Rolle. Dies macht sie auch für grundlagenphysikalische Fragestellungen in diesem aktuellen Forschungsgebiet interessant.

Ferromagnetische Doppelperowskite zeigen ein sehr starkes magnetisches Verhalten [77], obgleich die magnetischen Ionen dieser Verbindungen weit voneinander entfernt sind. Somit ist für diesen ausgeprägten Ferromagnetismus eine starke Wechselwirkung

zwischen den Ionen nötig. Die Ladungsträgerdotierung ist hierbei ein wichtiges Werkzeug zur näheren Untersuchung dieser Wechselwirkung.

Im Falle der Doppelperowskite wurde jüngst durch Elektronendotierung eine dramatische Erhöhung der Übergangstemperatur festgestellt [70]. Diese Beobachtung ist einerseits offensichtlich relevant für Anwendungen, andererseits stellt sie eine Herausforderung für die theoretische Beschreibung dieser Materialien dar. Des Weiteren spielen strukturelle Effekte in diesen Materialsystemen [86] ebenso eine entscheidende Rolle bei der Stärke der beschriebenen Wechselwirkung.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit sollten diese Aspekte ausgehend von [82] in den Materialsystemen  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  und  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  näher untersucht werden. Die Elektronendotierung stellte hierbei das Hauptaugenmerk dar.

In **Kapitel 2** werden die grundlegende Physik der Doppelperowskite beschrieben. Hierbei wird nicht nur die ideale Struktur betrachtet, sondern auch Effekte der nicht idealen Kristallstruktur untersucht. **Kapitel 3** stellt die verwendeten experimentellen Techniken dar. Die Probenpräparation wird in **Kapitel 4** detailliert geschildert. Nur genau charakterisierte Proben mit definierter Qualität erlauben befriedigende Aussagen über die gemessenen physikalischen Eigenschaften. In **Kapitel 5** werden die experimentellen Ergebnisse dieser Diplomarbeit dargestellt und diskutiert. Wie in jeder physikalischen Arbeit werden durch diese auch neue Fragestellungen aufgeworfen, welche in **Kapitel 6** erörtert werden.

# Kapitel 2

## Physik der Doppelperowskite

Die Vielfalt der Verbindungen, welche in der Perowskitstruktur beziehungsweise in der Doppelperowskitstruktur kristallisieren, machen diese sehr attraktiv für viele Bereiche der Physik. Nahezu alle Metallionen des Periodensystems können in die Perowskitstruktur eingegliedert werden [5]. Diese riesige Vielfältigkeit bedingt natürlich auch eine wundervolle Mannigfaltigkeit der physikalischen Eigenschaften. Besonders hervorzuheben sind dabei die Hochtemperatursupraleitung in Kupraten und Ruthenaten, der kolossale Magnetowiderstand in dotierten Manganaten [40] und Ferromagnetismus mit ungewöhnlich hoher Übergangstemperatur bei den Doppelperowskiten  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  [54] und  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  [80].

Die besonderen magnetischen und elektrischen Eigenschaften ferromagnetischer Doppelperowskite werden ausgehend von der Kristallstruktur in diesem Kapitel behandelt.

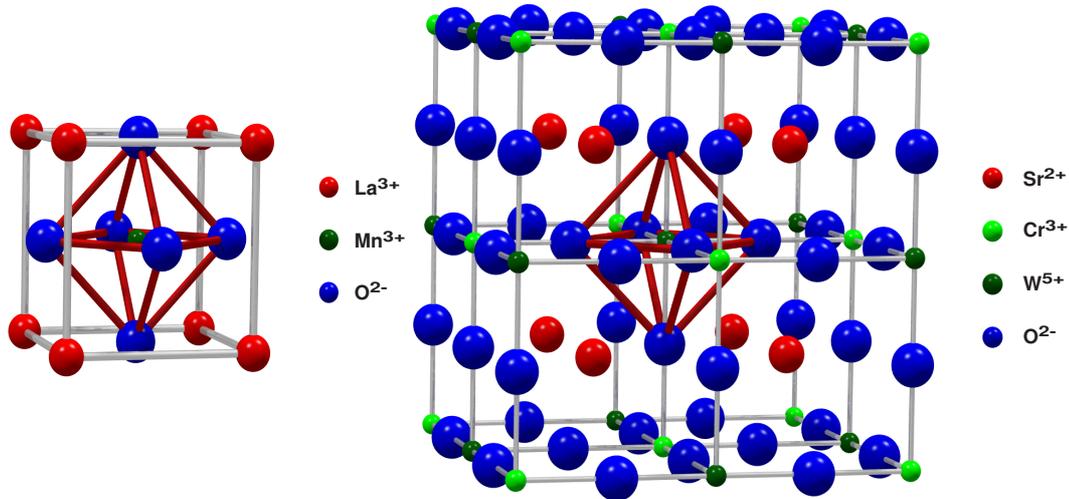
### 2.1 Kristallstruktur

Die ideale Perowskitstruktur <sup>1</sup> besitzt eine  $AMO_3$  Stöchiometrie, wobei  $A$  ein großes elektropositives Kation,  $M$  ein kleines Metallion und  $O$  ein oxidisches oder halogenides Ion darstellt. Aus Abbildung 2.1 ist erkennbar, dass die Perowskitstruktur aus einem System von mehrfachen  $MO_6$  Oktaedern, welche  $A$  Kationen in 12-facher Koordination enthalten, beschrieben werden kann.

Die Perowskitfamilie kann durch Substitution der  $A$ - und  $M$ -Kationen enorm erweitert werden. Beispielsweise führt die teilweise Ersetzung von  $M$ -Kationen durch

---

<sup>1</sup>Namensgeber ist das Mineral  $\text{CaTiO}_3$ , welches nach dem russischen Minerologen L. A. Perowskit benannt ist.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung des Perowskits  $\text{LaMnO}_3$  und des Doppelperowskits  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ . Der Sauerstoffoktaeder  $\text{MO}_6$  ist rot gekennzeichnet.

$M'$ -Kationen im Allgemeinen zu der Verbindung  $\text{AM}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_3$ . Sind nun  $M$  und  $M'$  unterschiedlich in Ladung bzw. Größe und ist  $x = 0.5$ , tritt 1:1 Ordnung der  $M$ - und  $M'$ -Kationen auf. Somit ergeben sich Verbindungen des Typs:  $\text{A}_2\text{MM}'\text{O}_6$ , welche üblicherweise als **Doppelperowskite** bezeichnet werden.

Abbildung 2.1 zeigt eine Einheitszelle des Doppelperowskits  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ . Die zwei ineinander gefügten  $\text{AMO}_3$  - bzw.  $\text{AM}'\text{O}_3$  -Untergitter bewirken eine Verdopplung der Gitterparameter im Vergleich zu denjenigen einer einfachen Perowskitstruktur.

Wegen der unglaublichen Vielfalt der Doppelperowskitverbindungen werden in dieser Diplomarbeit nur Verbindungen  $\text{A}_2\text{MM}'\text{O}_6$  betrachtet, wobei  $A$  ein Erdalkalimetall (Ca, Sr, Ba),  $M$  ein Übergangsmetallion der 3. Periode (Cr, Fe) und  $M'$  ein Übergangsmetallion der 4. Periode (Mo) oder 5. Periode (W, Re) ist.

In Abbildung 2.1 wurde die Doppelperowskitverbindung  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  in der idealen  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ -Symmetrie dargestellt. Nur in dieser idealen Doppelperowskitstruktur liegt eine kubische Symmetrie vor. Die Natur bevorzugt aber offenbar strukturelle Verzer-

rungen, so dass eine viel größere Anzahl von Verbindungen mit einer nicht idealen Perowskitstruktur existieren. Die häufigste Verzerrung resultiert aus der Verdrehung der Sauerstoffoktaeder. Nach Goldschmidt [32] kann diese in erster Näherung durch den Toleranzfaktor  $t$  beschrieben werden:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot \left[ \left( \frac{r_M}{2} + \frac{r_{M'}}{2} \right) + r_O \right]} \quad (2.1)$$

Dabei stellen  $r_A$ ,  $r_M$  bzw.  $r_{M'}$  und  $r_O$  die empirischen Ionenradien dar. Ist  $t \approx 1$ , kristallisiert die Verbindung in der idealen kubischen Symmetrie. Ist dies nicht der Fall, ergeben sich verschiedene strukturelle Veränderungen, welche großen Einfluss insbesondere auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften ausüben. Bei der nun folgenden Beschreibung der elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Doppelperowskite wird zunächst von der idealen Perowskitstruktur mit  $t \approx 1$  ausgegangen. Anschließend werden die verschiedenen Einflüsse der nicht-idealen Struktur beschrieben.

## 2.2 Grundlagen des Magnetismus

Die Reaktion einer Materie, die eine Störung durch ein äußeres elektromagnetisches Feld erfährt, kann im Grenzfall kleiner Felder durch die sogenannte magnetische Suszeptibilität

$$\chi = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}} \quad (2.2)$$

charakterisiert werden, wobei  $\mathbf{M}$  die Magnetisierungsdichte und  $\mathbf{H}$  das äußere Feld darstellen.  $\chi$  wird häufig auch als "response-Größe" bezeichnet. Im Allgemeinen ist die Suszeptibilität ein feld- und temperaturabhängiger Tensor.

Die Berechnung der Magnetisierung erfordert die Lösung eines quantenmechanischen Problems, in welchem die Wechselwirkung der Materie mit einem externen Feld im Hamiltonoperator  $\mathcal{H}$  berücksichtigt wird. Im Falle eines Atoms mit  $Z$  Elektronen kann der Hamiltonoperator in einem äußeren Magnetfeld in einen nichtrelativistischen Anteil, relativistische Korrekturen und einer Kopplung mit dem äußeren Feld zerlegt werden:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{nr}} + \mathcal{H}_{\text{rel}} + \mathcal{H}_{\text{field}} \quad (2.3)$$

Als relativistische Korrektur wird hier nur die Spin-Bahn-Kopplung  $\mathcal{H}_{\text{SO}} = \sum_i \mathbf{l}_i \mathbf{s}_i$  berücksichtigt, wobei  $\mathbf{l}$  und  $\mathbf{s}$  den Bahndrehimpuls bzw. Spin darstellen.

Die weitere Berechnung ergibt:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\mathbf{B}=0} + \mu_B (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2}{8m_e} \sum_{i=1}^Z (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 \quad (2.4)$$

Der erste Term beschreibt das Atom ohne Magnetfeld. In ihm ist die Coloumbwechselwirkung und die Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt. Der mittlere Term beschreibt den paramagnetischen und der letzte Term den diamagnetischen Anteil. Hierbei ist  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$  das Bohrsche Magneton,  $\mathbf{B}$  die magnetische Flussdichte und  $m_e$  die Masse des Elektrons.

Bei der Berechnung des Operators des magnetischen Momentes  $\mathbf{m} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{B}}$  wird deutlich, dass der diamagnetische Term mit einem induzierten Moment, welches proportional zum äußeren Feld ist, korrespondiert. Dieses Moment ist dem äußeren Feld entgegengesetzt. Der paramagnetische Term hingegen beschreibt permanente Momente, welche ohne Feld existieren und durch dieses ausgerichtet werden. Die Magnetisierungskurve  $M(H)$  eines Paramagneten steigt im Grenzfall kleiner Felder linear an und geht bei hohen Feldern bzw. kleinen Temperaturen in die Sättigung über. Dieses Verhalten wird durch die Brillouin-Funktion  $B_J(x)$  mit  $x = \frac{\mu_B B}{k_B T}$  wiedergegeben [2]:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J} x\right) \quad (2.5)$$

$J$  bezeichnet hierbei den Gesamtdrehimpuls. Die Entwicklung der Funktion im Grenzfall kleiner  $x$  führt zum Curie-Gesetz mit der Curie-Konstanten  $C$ :

$$\chi_{\text{para}} = \frac{M}{H} = \frac{C}{T} \quad (2.6)$$

Hierbei wird deutlich, dass die thermische Energie der Sättigung entgegenwirkt.

## 2.3 Hundsche Regeln

Bei der Betrachtung komplexer Verbindungen kann in erster Näherung auf isolierte Ionen zurückgegriffen werden. Mittels den Hundschen Regeln lässt sich die Konfiguration des Grundzustandes eines isolierten Ions oder Atoms bestimmen. Bei fehlenden Wechselwirkungen gibt es für die Besetzung des Grundzustandes  $(2L + 1)(2S + 1)$  Möglichkeiten, hierbei stellen  $L$  und  $S$  den Gesamtbahndrehimpuls und Gesamtspin dar. Diese Entartung wird teilweise durch die Coulomb-Wechselwirkung und die Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgehoben. Für den Grenzfall leichter Atome, das bedeutet, wenn die Coulomb-Wechselwirkung viel größer ist als die Spin-Bahn-Wechselwirkung

$$H_C \gg H_{SO} \quad (2.7)$$

gelten einfache Regeln für die Besetzung des Grundzustandes (**Hundsche Regeln**):

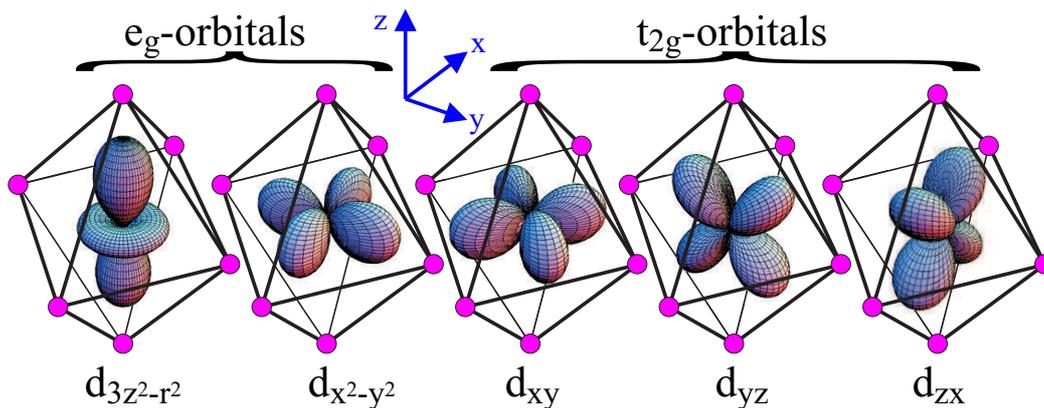
1. Der Gesamtspin  $S$  hat den mit dem Pauli-Prinzip verträglichen maximalen Wert. Physikalischer Grund hierfür ist die Coulomb-Abstoßung und das Pauli Prinzip.
2. Der Gesamtbahndrehimpuls  $L$  ist - unter Beachtung der 1. Hundschen Regel - maximal.
3. Der Gesamtdrehimpuls  $J$  berechnet sich aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung zu  $J = |L - S|$  für weniger als halbgefüllte Schalen und sonst zu  $J = L + S$ .

Durch die 1. Hundsche Regel werden Zustände mit Spin  $\uparrow$  und Spin  $\downarrow$  energetisch aufgespalten. Diese Energielücke wird als Hundsche Kopplungsenergie  $J_H$  bezeichnet. Die Reihenfolge der drei Regeln reflektiert auch eine energetische Hierarchie, wobei die Energieskala der Spin-Bahn-Kopplung am kleinsten ist und somit die 3. Hundsche Regel am ehesten nicht zutrifft. Vergleicht man berechnete Werte magnetischer Momente mit experimentell gemessenen, wird deutlich, dass in Verbindungen besonders die  $3d$ -Übergangsmetallionen die Hundsche Regeln verletzen [2]. Hier überwiegen die Effekte des Kristallfeldes, die nun anschließend betrachtet werden.

## 2.4 Kristallfeld

Bis jetzt wurde das magnetische Verhalten isolierter Atome bzw. Ionen behandelt. Im Festkörper können die Ionen natürlich nicht als frei betrachtet werden. Die Eingliederung der Ionen in eine Kristallstruktur hat einen großen Einfluss auf die magnetischen und elektrischen Eigenschaften.

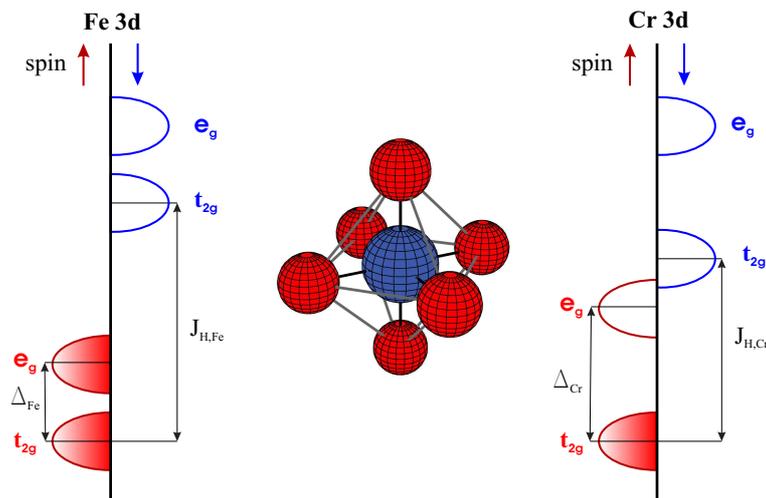
Die Kristallumgebung erzeugt ein nichtzentrales, elektrostatisches Kristallpotenzial  $V_{\text{kr}}$ , das auf die Elektronen des magnetischen Ions wirkt. So führt zum Beispiel die Coulombabstoßung der  $\text{O}^{2-}$ -Ionen der Sauerstoffoktaeder, welche in einer Perowskitstruktur die  $3d$ -Übergangsmetallionen umgeben, zu einer Aufhebung der fünffachen Entartung der  $d$ -Orbitale. Hierbei wird die Symmetrie erniedrigt und die Zustände werden in zwei Niveaus  $e_g$  und  $t_{2g}$  aufgespalten, wobei  $e_g$  zweifach und  $t_{2g}$  dreifach entartet ist (siehe Abbildung 2.2).



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der  $3d$ -Orbitale [109]

Aus Abbildung 2.2 geht hervor, dass sich die  $t_{2g}$ -Orbitale auf den Achsendiagonalen befinden, dadurch ist im Vergleich zu den  $e_g$ -Orbitalen der Überlapp mit den  $p$ -Orbitalen der Sauerstoffionen geringer. Somit haben wegen der elektrostatischen Abstoßung die  $e_g$ -Orbitale eine höhere Energie und die  $t_{2g}$ -Orbitale eine niedrigere als die  $d$ -Orbitale einer sphärischen Umgebung. Die  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Orbitale sind untereinander in einer oktaedrischen Kristallumgebung äquivalent und besitzen dadurch dieselbe Energie.

Bei den  $3d$ -Übergangsmetallionen ist die oben beschriebene Kristallfeldenergie größer als die Spin-Bahn-Aufspaltung. Dies verursacht die Verletzung der 3. Hundschen Regel. Tatsächlich ist die Kristallfeldenergie vergleichbar mit der Austauschenergie, die für die 2. Hundsche Regel verantwortlich ist.



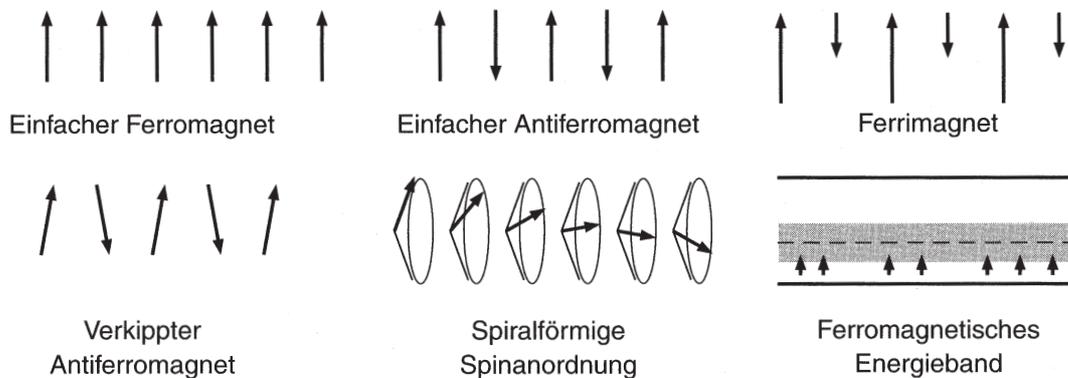
**Abbildung 2.3:** Hundsche Kopplungsenergie und Kristallfeldaufspaltung von  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$  in oktaedrischer Sauerstoffumgebung

In Abbildung 2.3 ist die Hundsche Kopplungsenergie und die Kristallfeldaufspaltung für  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$  in oktaedrischer Sauerstoffumgebung dargestellt. Die intrationische Austauschenergie  $J_H$  ist in diesen zwei Ionen noch größer als die Kristallfeldaufspaltung  $\Delta$ , somit ist die 1. Hundsche Regel nicht verletzt und der sogenannte high-spin-Zustand mit maximalem Gesamtspin  $S$  wird bevorzugt. Bandstrukturrechnungen zeigen, dass die Kristallfeldaufspaltung in  $\text{Cr}^{3+}$  mit  $\Delta_{\text{Cr}} \approx 2\text{eV}$  [45] etwas größer ist als in  $\text{Fe}^{3+}$ . Andererseits ist die Hundsche Kopplungsenergie von  $\text{Cr}^{3+}$  im Vergleich zu  $\text{Fe}^{3+}$  kleiner. Der Grund hierfür liegt in der Valenzkonfiguration von  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$ . Offensichtlich hat  $\text{Cr}^{3+}$  weniger Elektronen als  $\text{Fe}^{3+}$  und damit auch eine schwächere Hundsche Kopplung (vgl. [83]).

## 2.5 Austauschwechselwirkungen

### 2.5.1 Magnetische Ordnungsstrukturen

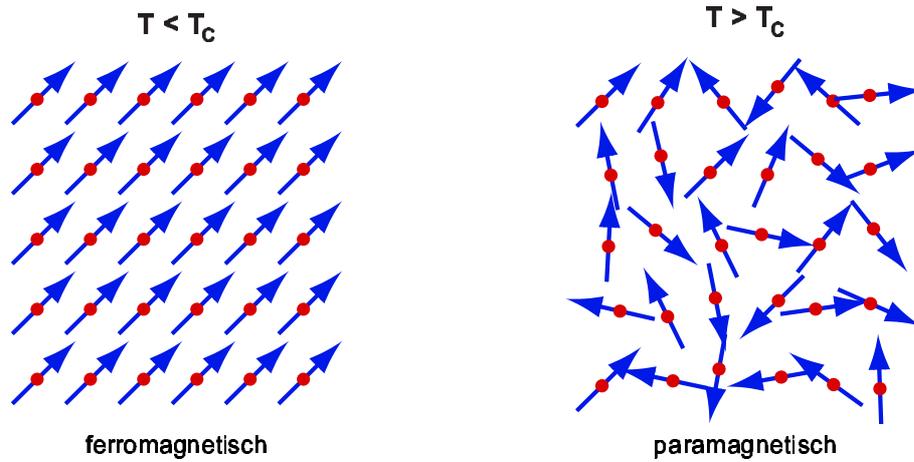
Dia- und Paramagnetismus beruhen auf voneinander unabhängigen magnetischen Momenten. Beim kollektiven Magnetismus hingegen wechselwirken die Momente untereinander. Der zugrundeliegende Mechanismus ist die quantenmechanische Austauschwechselwirkung, die auf der Fermistatistik und der Coulomb-Wechselwirkung beruht. Eine wesentliche Konsequenz dieser Wechselwirkung ist die Ausbildung magnetischer Ordnungszustände unterhalb einer kritischen Temperatur (siehe Abbildung 2.4).



**Abbildung 2.4:** Mögliche Ordnungszustände von Elektronenspins [53]

Zum Beispiel richten sich die benachbarten Momente in einem Ferromagneten parallel und in einem Antiferromagneten antiparallel aus. Aus dem ferromagnetischen Ordnungszustand resultiert ein spontanes magnetisches Moment, d.h. ein Moment, das auch ohne äußeres Magnetfeld vorhanden ist. Die langreichweitige magnetische Ordnung ist stabil, solange die thermische Energie klein gegenüber der Austauschwechselwirkung ist. Bei genügend hoher Temperatur gewinnt die Entropie und es findet ein Phasenübergang von der magnetisch geordneten Phase in die ungeordnete paramagnetische Phase statt (siehe Abbildung 2.5). Das magnetische Verhalten in dieser ungeordneten paramagnetischen Phase kann durch das Curie-Weiss-Gesetz beschrieben werden.

$$\chi_{\text{para}} = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \Theta} \quad (2.8)$$



**Abbildung 2.5:** Übergang zwischen ferromagnetischer und paramagnetischer Ordnung [2]

Mittels Gleichung (2.8) kann eine Unterscheidung zwischen Antiferromagnetismus und Ferromagnetismus stattfinden.  $\Theta$  stellt hierbei die Übergangstemperatur dar und wird bei einer antiferromagnetischen Ordnung als Néel-Temperatur ( $\Theta = -T_N$ ) und bei einer ferromagnetischen als Curie-Temperatur ( $\Theta = T_C$ ) bezeichnet.

In Abbildung 2.6 (a) ist die Magnetisierung eines Ferromagneten als Funktion der Temperatur dargestellt. Bei  $T = 0$  ist der Ferromagnet vollständig geordnet. Diese Situation ist allerdings, bedingt durch die quantenmechanische Nullpunktsenergie, nicht statisch. Bei endlicher Temperatur werden nicht nur Gitterschwingungen, sondern auch Spinwellen, deren quantisierte Einheiten als Magnonen bezeichnet werden, angeregt. Der Einfluss dieser angeregten Spinwellen auf die makroskopische Magnetisierung wird bei tiefen Temperaturen durch das Blochsche  $T^{3/2}$ -Gesetz beschrieben:

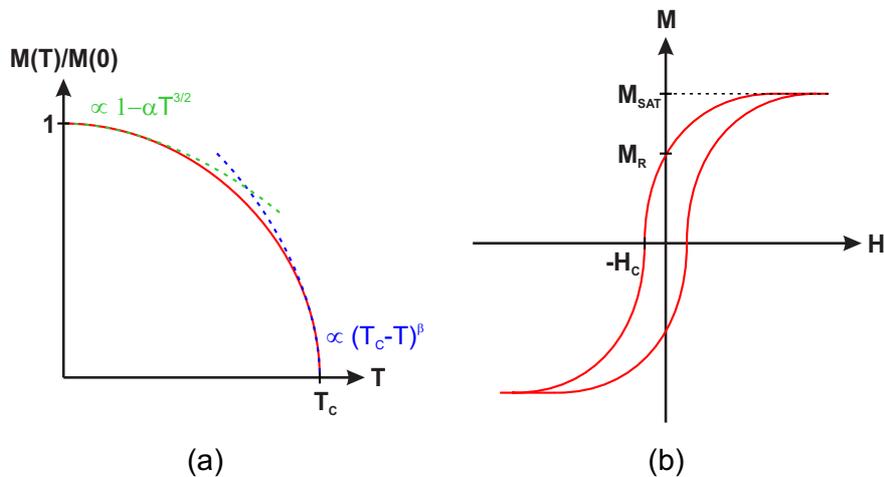
$$\frac{M(0) - M(T)}{M(0)} \propto T^{3/2} \quad (2.9)$$

Nahe der kritischen Temperatur  $T_C$  hingegen besitzt die Magnetisierung folgendes Verhalten:

$$\frac{M(T)}{M(0)} \propto (T_C - T)^\beta \quad (2.10)$$

$\beta$  stellt hierbei einen kritischen Exponenten dar. Kritische Exponenten charakterisieren einen Phasenübergang. Sie hängen nicht vom jeweiligen physikalischen System ab, sondern nur von der Art des Phasenübergangs.

Bei der Klassifizierung des Phasenübergangs kann die Magnetisierung als Ordnungsparameter identifiziert werden. In Abbildung 2.6 (a) ist deutlich zu erkennen, dass der Ordnungsparameter bei der kritischen Temperatur  $T_C$  stetig gegen 0 geht. Dieses Verhalten charakterisiert nach Landau einen Phasenübergang zweiter Ordnung.



**Abbildung 2.6:** Magnetisierung eines Ferromagneten als Funktion der Temperatur (a) und eines äußeren Feldes (b)

Das Verhalten der Magnetisierung eines Ferromagneten in einem äußeren Feld ist ebenfalls in Abbildung 2.6 (b) dargestellt. Die gezeigte Hysterese wird hauptsächlich durch die Domänen beeinflusst. Domänen eines Ferromagneten sind kleine Bereiche, innerhalb derer die lokale Magnetisierung gesättigt ist. Die Richtung der Magnetisierung in verschiedenen Domänen muss aber nicht parallel sein, wie man es aus Abbildung 2.4 erwarten würde.

Die Zunahme der Magnetisierung einer ferromagnetischen Probe unter dem Einfluss eines äußeren Magnetfeldes erfolgt über zwei voneinander unabhängige Prozesse. In schwachen äußeren Feldern wächst das Volumen der Domänen, die in Bezug auf das äußere Feld günstiger orientiert liegen, auf Kosten der ungünstig orientierten. Dies wird als reversible und irreversible Wandverschiebung bezeichnet. In starken äußeren Feldern dreht sich die Magnetisierung der Domänen in die Richtung des Feldes und

sättigt. Die Magnetisierung wird hierbei als Sättigungsmagnetisierung  $M_{sat}$  bezeichnet. Da einige dieser Prozesse irreversibel sind, verbleibt beim Abschalten des äußeren Feldes eine Restmagnetisierung  $M_R$ , die sogenannte Remanenz. Durch Anlegen eines Gegenfeldes  $H_C$ , des Koerzitivfeldes, verschwindet diese wieder.

Eine weitere fundamentale Eigenschaft geordneter Phasen ist das Vorhandensein einer gebrochenen Symmetrie, d.h. im ferromagnetischen Zustand besitzt das System durch die Richtung des Magnetisierungsvektors eine ausgezeichnete Richtung.

### 2.5.2 Direkte Austauschwechselwirkung

Die für die spontane Magnetisierung verantwortliche Austauschwechselwirkung ist rein quantenmechanischen Ursprungs und klassisch nicht erklärbar. Sie ist eine unmittelbare Folge des Pauli-Prinzips: Die Matrixelemente der elektrostatischen Coulomb-Wechselwirkung zwischen den geladenen Teilchen müssen total antisymmetrisch sein. Mittels eines einfachen Zwei-Elektronen-Systems kann gezeigt werden, dass das Pauli-Prinzip zu magnetischen Effekten führen kann, ohne dass der Hamiltonoperator des Systems selbst spinabhängig ist [21]. Entscheidend ist hierbei, dass die beiden Elektronen ununterscheidbare Fermiteilchen sind und deshalb die Gesamtwellenfunktion total antisymmetrisch sein muss. Der spinunabhängige Hamiltonoperator  $\mathcal{H}$  kann dann durch einen effektiven Austausch-Hamiltonoperator  $\mathcal{H}_{\text{exch}}$  ersetzt und für Viel-elektronensysteme verallgemeinert werden. Daraus folgt der Hamiltonoperator des **Heisenberg-Modells**:

$$\mathcal{H}_{\text{exch}} = - \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad (2.11)$$

$J_{ij}$  wird als Kopplungskonstante bezeichnet. Es entsteht eine antiferromagnetische Kopplung, falls die Kopplungskonstante  $J_{ij} < 0$  ist und eine ferromagnetische falls  $J_{ij} > 0$  vorliegt.

Überlappen die Wellenfunktionen der beteiligten Elektronen nicht, entsteht keine magnetische Ordnung, da die Kopplungskonstante durch Überlapp-Integrale bestimmt ist. Durch Abbildung 2.1 wird deutlich, dass in einer Doppelperowskitstruktur die magnetischen Ionen sehr weit voneinander entfernt sind ( $\approx 7 \text{ \AA}$ ). Somit ist der Überlapp der Wellenfunktionen dieser magnetischen Ionen sehr gering und kann vernachlässigt werden.

### 2.5.3 Indirekte Austauschwechselwirkungen

Das Modell des direkten Austausches kann somit nicht die starke ferromagnetische Wechselwirkung in den Doppelperowskitverbindungen erklären. Es gibt jedoch eine Reihe von indirekten Austauschmechanismen, die nun im Folgenden diskutiert werden.

#### Superaustausch

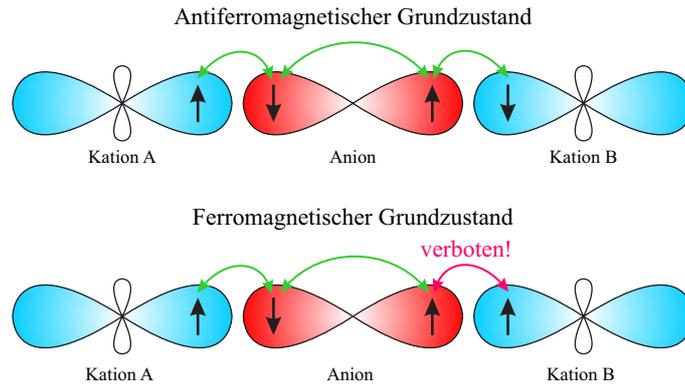
Der Superaustausch beschreibt die Wechselwirkung von magnetischen Ionen über dazwischenliegende diamagnetische Ionen. Er ist speziell in magnetischen Übergangsmetalloxiden von Bedeutung. Ausgangspunkt der weiteren Diskussion stellt das **Hubbard-Modell** [39] im Grenzfall  $U/t \gg 1$  dar. Dies beschreibt einen sogenannten Mott-Isolator.

Der Hamiltonoperator des Hubbard-Modells lässt sich wie folgt darstellen:

$$\mathcal{H}_{\text{SE}} = \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_U = -t_{\text{eff}} \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\sigma} (c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + c_{i\sigma} c_{j\sigma}^{\dagger}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (2.12)$$

$\mathcal{H}_t$  stellt hierbei die kinetische Energie dar. Die Operatoren  $c_{i\sigma}$  und  $c_{j\sigma}^{\dagger}$  vernichten ein Teilchen mit Spin  $\sigma$  am Ort  $i$ , bzw. erzeugen ein Teilchen am Platz  $j$ . Summiert wird über alle benachbarten Plätze. Das Übergangsmatrixelement  $t_{\text{eff}}$  wird auch häufig als Hüpfamplitude bezeichnet.  $\mathcal{H}_U$  misst die Coulombenergie  $U$ , die aufgewendet werden muss, um einen doppelbesetzten Zustand zu erhalten und der Besetzungszahloperator  $n_{i\sigma}$  zählt die Elektronen mit Spin  $\sigma$  am Ort  $i$ .

Im Grenzfall  $t = 0$  ist der Grundzustand gegeben durch eine einfache Besetzung der Zustände. Dies ist ein isolierender Grundzustand. Die Elektronen können nun aber kinetische Energie gewinnen, indem sie sich delokalisieren ( $t > 0$ ), müssen aber gleichzeitig potenzielle Energie aufbringen. Die Gesamtenergie kann durch diese angeregten Zustände abgesenkt werden. In Abbildung 2.7 ist ein solcher Hüpfprozess am Beispiel zweier Kationen mit  $d_{3z^2-r^2}$ -Orbitalen und einem dazwischenliegenden Anion mit einem  $p_z$ -Orbital dargestellt. Ein Hüpfprozess kommt nur in einer antiferromagnetischen Spinordnung zustande, da das Pauli-Prinzip einen solchen für eine ferromagnetische Spinordnung verbietet. Der in Abbildung 2.7 dargestellte  $180^\circ$  Superaustausch führt somit zu einer antiferromagnetischen Kopplung.



**Abbildung 2.7:** Superaustausch zwischen zwei Kationen und einem dazwischenliegenden Anion [21].

Wird der Superaustausch in das Heisenberg-Modell übertragen, kann die Kopplungskonstante  $J_{SE}$  als

$$J_{SE} = 2v_A - \frac{4t_{\text{eff}}^2}{U} \quad (2.13)$$

ausgedrückt werden [2], wobei  $v_A$  die direkte Austauschwechselwirkung, welche ferromagnetische Spinordnung favorisiert und  $-\frac{4t_{\text{eff}}^2}{U}$  den kinetischen Energiegewinn durch den Superaustausch repräsentiert (Störungsrechnung zweiter Ordnung). Die konkurrierenden Spinordnungen werden hierbei durch die unterschiedlichen Vorzeichen deutlich.

Eine allgemeinere Betrachtung des Superaustausches mit mehreren entarteten Orbitalen zeigt, dass sich je nach Besetzung dieser Orbitale durch Mitberücksichtigung der Hundschen Kopplung ferromagnetische bzw. antiferromagnetische Ordnung ergeben kann (Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln, siehe [34]). Dies verdeutlicht, wie eng die orbitale Struktur mit der magnetischen Struktur verknüpft ist.

Frank K. Patterson et al. [77] wie auch Francis S. Galasso et al. [26, 27] beschreiben das magnetische Verhalten der untersuchten Doppelperowskite  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  und  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  mittels des Superaustausch-Modells. Die Spins der zwei paramagnetischen Ionen koppeln dabei über das dazwischen liegende Sauerstoffion. Da die paramagnetischen Ionen unterschiedlich sind, resultiert daraus eine ferrimagnetische Ordnung (vgl. [26]). Auch Ogale et al. [75] nehmen als Grundlage ihrer Monte-Carlo-Simulation eine

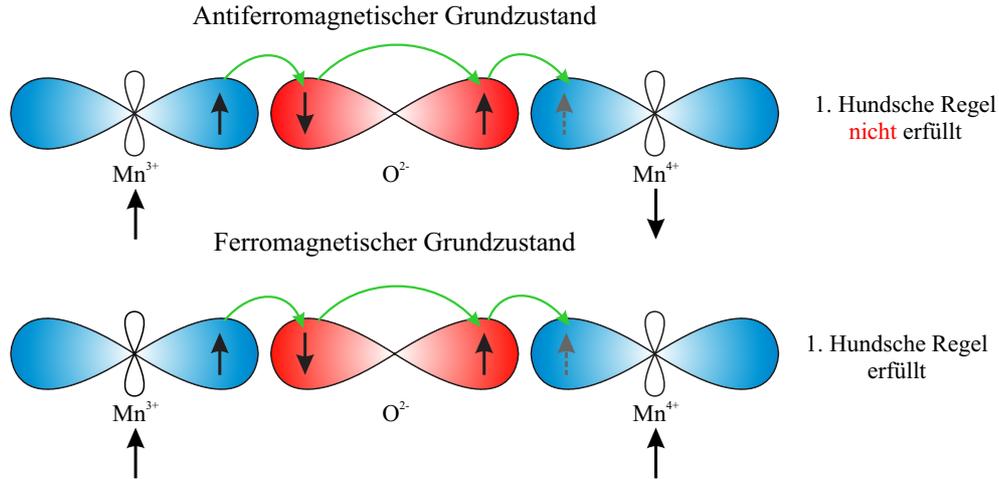
antiferromagnetische Kopplung hervorgerufen durch den Superaustausch zwischen Fe und Mo in dem Doppelperowskit  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  an.

Das Superaustausch-Modell koppelt die Fe d-Orbitale mit den hochentarteten Mo d-Orbitalen. Diese Wechselwirkung kann auch unter der Annahme einer perfekten Ordnung mit einem idealen Bindungswinkel zwischen Fe-O-Mo-O-Fe von  $180^\circ$  nur sehr schwach sein und damit nicht die hohe Curie-Temperatur erklären (vgl. [93]). Des Weiteren ergaben Leitfähigkeitsmessungen an  $\text{Sr}_2M\text{MoO}_6$  polykristallinen Proben ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$  und  $\text{Co}$ ) eine starke Wechselwirkung zwischen der Raumtemperaturleitfähigkeit  $\sigma_{300\text{K}}$  und der Curie-Temperatur  $T_C$ . Hierbei zeigte sich, dass eine Korrelation zwischen hoher Curie-Temperatur und guter elektrischer Leitfähigkeit besteht. Dies ist ein wichtiger Hinweis darauf, dass delokalisierte Elektronen die Austauschwechselwirkung vermitteln [65]. Dieses beobachtete Verhalten lässt sich nicht mit dem virtuellen Hüpfprozess des Superaustausches in Einklang bringen.

Das Superaustausch-Modell kann somit nicht allein die Ordnung in den ferromagnetischen Doppelperowskiten erklären, ist aber nach heutiger Erkenntnis [83] verantwortlich für die antiferromagnetische Wechselwirkung in den verwandten Verbindungen  $\text{Ba}_2\text{CoMO}_6$  mit ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) [59],  $\text{A}_2\text{NiMoO}_6$  mit ( $A = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) [60] und  $\text{Sr}_2\text{FeWO}_6$  [8]. Hier besitzt das nichtmagnetische Ion  $M$  die Valenzkonfiguration  $M^{6+}$  und somit eine Edelgaskonfiguration. Es kann dann kein Elektron zur Vermittlung des Austauschprozesse zur Verfügung stellen und die Austauschwechselwirkung wird somit durch den Superaustausch dominiert.

### Doppelaustausch

Während im vorherigen Abschnitt Isolatoren beschrieben wurden, bei denen Elektronen kurzzeitig durch einen virtuellen Hüpfprozess die Gesamtenergie erniedrigen konnten, wird nun ein Austausch betrachtet, indem sich die Elektronen quasi frei im Kristall bewegen können. Dieser Austauschprozess ist typisch für Systeme mit gemischten Valenzen. Zener [117, 118] und später Anderson [6] erklärten mit diesem Modell den Anstieg der Leitfähigkeit und das plötzliche Vorhandensein der ferromagnetischen Ordnung in den lochdotierten Manganaten  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .



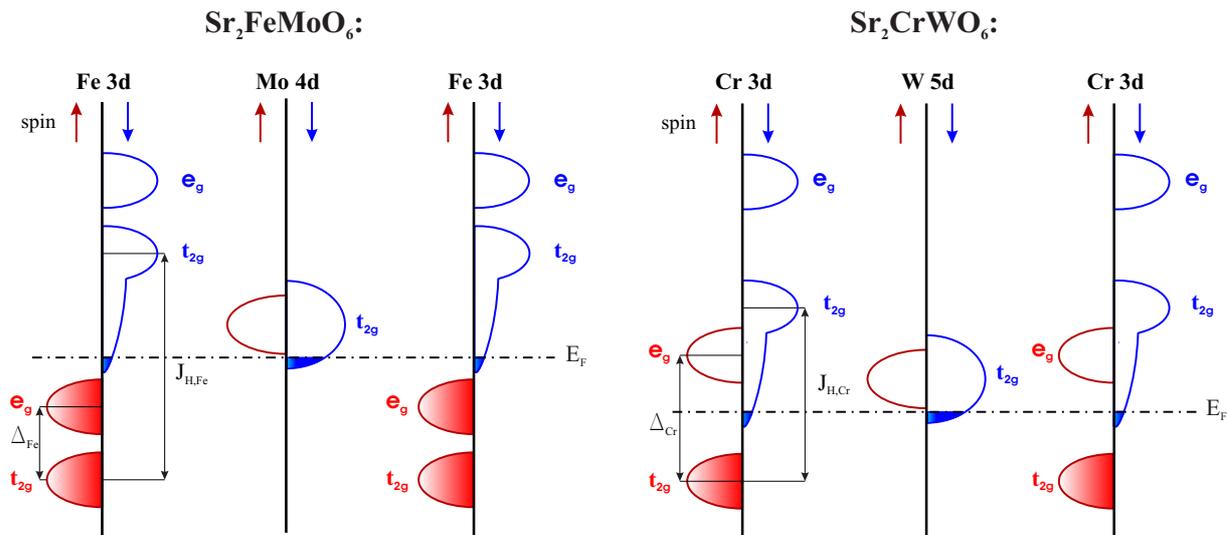
**Abbildung 2.8:** Schematische Darstellung des Doppelaustausches in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [34]. Der graue Pfeil bezeichnet die Endposition des Austauschprozesses.

Der Hamiltonoperator  $\mathcal{H}_{\text{DE}}$  dieses Doppelaustausches lässt sich im Hubbard-Modell im Grenzfall starker Hund'scher Kopplung  $J_{\text{H}}/t \gg 1$  und ohne Doppelbesetzung einzelner Plätze wie folgt darstellen:

$$\mathcal{H}_{\text{DE}} = \mathcal{H}_{\text{t}} + \mathcal{H}_{\text{H}} = -t \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\sigma} (c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + c_{i\sigma} c_{j\sigma}^{\dagger}) - J_{\text{H}} \sum_j \mathbf{s}_j \mathbf{S}_j \quad (2.14)$$

$c_{i\sigma}^{\dagger}$  und  $c_{j\sigma}$  sind hierbei wiederum die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren und  $J_{\text{H}}$  stellt die Hund'sche Kopplungsenergie dar.  $\mathbf{s}_j$  bezeichnet den Spin des delokalisierten Elektrons und  $\mathbf{S}_j$  den Spin der lokalisierten Elektronen. Diese Darstellung des Doppelaustausches wird auch als ferromagnetisches Kondo-Gitter-Modell bezeichnet.

Der Hamiltonoperator  $\mathcal{H}_{\text{DE}}$  beschreibt die Bewegung eines itineranten  $e_g$ -Elektrons vor dem Hintergrund lokalisierter  $t_{2g}$ -Elektronen, die den Rumpfspin bilden, wie es bei den dotierten Manganaten  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  der Fall ist. Diese Situation ist in Abbildung 2.8 für  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  gezeigt, wobei der Pfeil unter den Manganionen den Rumpfspin darstellt. Es wird deutlich, dass der ferromagnetische Zustand wegen der Hund'schen Kopplungsenergie energetisch bevorzugt ist. Der dargestellte Hüpfprozess führt somit im ferromagnetischen Zustand zu einem Gewinn an kinetischer Energie und zu einer Absenkung der Gesamtenergie.



**Abbildung 2.9:** Schematische Darstellung des Doppelaustausches in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  bzw.  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  [83].

In Abbildung 2.9 ist der Mechanismus des Doppelaustausches für die Doppelperowskitverbindungen  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  und  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  dargestellt. In  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  hat  $\text{Fe}^{3+}$  in der  $3d^5$ -Konfiguration ohne jeglichen Austauschprozess, wie in Kapitel 2.4 beschrieben, eine große Hund'sche Kopplungsenergie  $J_{\text{H}}$  und eine Kristallfeldaufspaltung  $\Delta$  in  $e_g$ -Orbitale und  $t_{2g}$ -Orbitale (vgl. Abbildung 2.3). Die Mo- $t_{2g}$ -Bänder haben hingegen eine zu vernachlässigende Aufspaltung bezüglich der Hund'schen Kopplung, aber eine große Kristallfeldaufspaltung. Wegen dieser großen Kristallfeldaufspaltung wurden in Abbildung 2.9 nur die Mo- $t_{2g}$ -Bänder berücksichtigt.

Die Situation ist vergleichbar mit den oben beschriebenen dotierten Manganaten. Das delokalisierte Mo  $4d^1$ -Elektron spielt nun die Rolle des itineranten  $e_g$ -Elektrons. Es ist somit keine Dotierung nötig, um einen Doppelaustauschprozess zu realisieren. Da, wie aus Abbildung 2.9 ersichtlich, die  $e_{g\uparrow}$ - und  $t_{2g\uparrow}$ -Orbitale von  $\text{Fe}^{3+}$  voll besetzt sind, kann das Mo  $t_{2g\uparrow}$ -Elektron nicht über den Sauerstoff zu den Fe-Ionen hüpfen. Ein Hüpfprozess ist nur für ein Mo  $t_{2g\downarrow}$ -Elektron und somit nur bei einer antiparallelen Spinanordnung zwischen den Mo- und Fe-Ionen möglich. Dies impliziert eine parallele Spinanordnung des Fe- und Mo-Untergitters. Ein ferromagnetischer Grundzustand der Fe-Ionen ist somit energetisch bevorzugt. Der Hüpfprozess des Mo  $t_{2g\downarrow}$ -Elektrons

führt zu einer Absenkung, Mischung und Verbreiterung des  $t_{2g}$ -Bandes. Das Ergebnis ist ein halb-metallisches Verhalten, da an der Fermikante nur Spin- $\downarrow$ -Elektronen vorhanden sind.

Das Ausschluss-Prinzip (“exclusion-principle“) ist somit verantwortlich für die Kopplung der itineranten und lokalisierten Spins. Dies steht im Gegensatz zu den dotierten Manganaten (vgl. [44]). Hier führt die Hundische Kopplungsenergie  $J_H$  zu einer Stabilisierung des ferromagnetischen Grundzustandes. Da aber ein Zusammenhang zwischen  $T_C$  und der berechneten elektronischen Bandbreite in metallischen Doppelperowskiten beobachtet wurde [86], muss die magnetische Wechselwirkung über eine Art Doppelaustausch vermittelt werden (vgl. [70]).

#### 2.5.4 Quantitative Betrachtung des Austauschprozesses

Bei der Beschreibung des Doppelaustauschmodells an Doppelperowskitverbindungen mittels des ferromagnetischen Kondo-Gitter-Modells muss beachtet werden, dass nun eine Doppelbesetzung der  $t_{2g}$ -Orbitale zugelassen werden muss. Diese Doppelbesetzung kostet die Coulombenergie  $U$  und muss im obigen Hamiltonoperator 2.14 berücksichtigt werden. Des Weiteren befinden sich bei den Manganaten die lokalisierten  $t_{2g}$ -Elektronen und das delokalisierte  $e_g$ -Elektron auf dem gleichen Gitterplatz, während zum Beispiel bei  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  die lokalisierten Fe 3d-Elektronen und das delokalisierte Mo 4d-Elektron an verschiedenen Gitterplätzen existieren. Daraus ergeben sich Hüpfprozesse zwischen den Untergitter (Fe-Mo-Hüpfprozesse) und innerhalb eines Untergitters (Mo-Mo-Hüpfprozess). Der folgende effektive Hamiltonoperator, welcher die Bewegung von Spin- $\downarrow$ -Elektronen zwischen d-Orbitalen beschreibt [3, 78], schließt diese Überlegungen ein.

$$\mathcal{H}_{\text{DP}} = \mathcal{H}_{\text{Band}} + \mathcal{H}_{\text{Coulomb}} + \mathcal{H}_{\text{Hopping}}$$

$$\mathcal{H}_{\text{Band}} = E_{\text{Fe}} \sum_{i,\alpha} n_{i\alpha} + E_{\text{Mo}} \sum_{j,\alpha} n_{j\alpha} \quad (2.15)$$

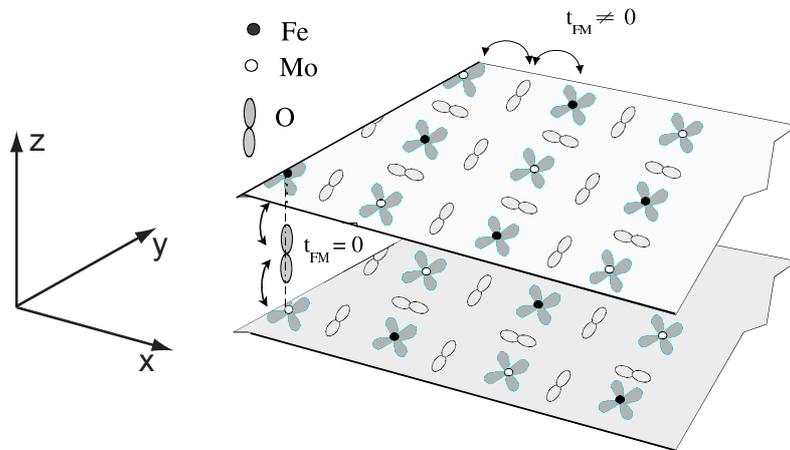
$$\mathcal{H}_{\text{Coulomb}} = U_{\text{Fe}} \sum_{i,\alpha < \beta} n_{i\alpha} n_{i\beta} \quad (2.16)$$

$$\mathcal{H}_{\text{Hopping}} = -V \sum_{i,\alpha,\delta_\alpha} \left( c_{i+\delta_\alpha\alpha}^\dagger c_{i\alpha} + c_{i+\delta_\alpha\alpha} c_{i\alpha}^\dagger \right) - V' \sum_{j,\alpha,\gamma_\alpha} c_{j+\gamma_\alpha\alpha}^\dagger c_{j\alpha} \quad (2.17)$$

$\mathcal{H}_{\text{Band}}$  gibt hierbei die Bandenergie in der Blochbasis an.  $n_{i\alpha} = c_{i\alpha}^\dagger c_{i\alpha}$  bezeichnet den Besetzungszahloperator und  $c_{i(j)\alpha}^\dagger$  bzw.  $c_{i(j)\alpha}$  die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren am Gitterplatz  $i$  ( $j$ ).  $c_{i\alpha}^\dagger$  erzeugt somit ein Elektron im Orbital  $d_\alpha$  ( $\alpha = (xy, yz, xz)$ ) mit Spin  $\downarrow$  am Gitterplatz  $i$ . Die starke Coulombabstoßung  $U_{\text{Fe}}$  wird hier nur am Gitterplatz  $i$  also nur in den Fe- $t_{2g}$ -Orbitalen berücksichtigt. Die Coulombabstoßung kann bis zu  $U_{\text{Fe}} = 7 \text{ eV}$  [13] stark sein. Die Vektoren  $\delta_\alpha$  ( $\gamma_\alpha$ ) koppeln einen Platz mit seinen 4 nächsten Nachbarn (übernächsten Nachbarn), welche in der  $\alpha$ -Ebene liegen.  $V$  gibt die effektive Hüpfamplitude bezüglich des Hüpfprozesses zwischen den beiden Untergittern an und hängt hauptsächlich von  $t_{\text{FM}} \propto t_{\text{Fe-O}} t_{\text{Mo-O}}$  ab.  $V'$  hingegen beschreibt den Hüpfprozess zwischen den übernächsten Nachbarn und bezieht somit die Kopplung innerhalb eines Untergitters mit ein. Die effektive Hüpfamplitude  $V'$  ist dabei proportional zu  $t_{\text{Mo-O}}^2 t_{\text{O-O}}$  und stellt damit einen Prozess dritter Ordnung dar. In die effektiven Hüpfamplituden gehen ebenfalls die Energieunterschiede zwischen den Eisen- bzw. Molybdän- und den Sauerstoff-Orbitalen ein. Diese werden auch häufig als Ladungstransfer-Energien bezeichnet und sind entscheidend für die Stärke der Hüpfprozesse über die Sauerstoff  $2p$ -Orbitale.

Die Sauerstofffreiheitsgrade können mittels Störungsrechnung eliminiert werden, wenn die Ladungstransfer-Energien groß gegenüber den absoluten Werten der Hüpfamplituden  $t_{\text{Mo-O}}$  bzw.  $t_{\text{Fe-O}}$  sind [78].

Symmetriebetrachtungen ergeben nun, dass Elektronen in  $xy$ -Orbitalen keine Hüpfprozesse zu  $yz$ - bzw.  $zx$ -Orbitalen durchführen können. Des Weiteren zeigt Abbildung 2.10, dass Elektronen in den  $xy$ -Orbitalen nicht aus der  $xy$ -Ebene hüpfen können. Somit bewegen sich Elektronen, die  $xy$ -Orbitale besetzen, nur in der  $xy$ -Ebene (vgl. [4]).



**Abbildung 2.10:** Schematische Darstellung des effektiven Hüpprozesses zwischen  $d_{xy}$ -Orbitalen [78]

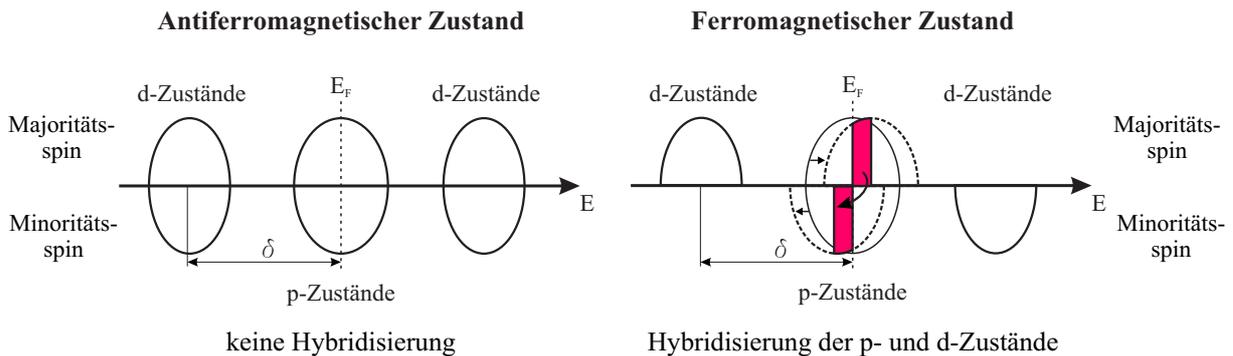
Der Hüpprozess  $t_{FM}$  zwischen den beiden Untergittern ist also ein zweidimensionaler Prozess.

Der Hamiltonoperator 2.17 kann zu einem effektiven 3-Band-Hamiltonoperator vereinfacht werden [78]. Mit Hilfe der sogenannten “slave-boson“-Theorie kann nun der Metall-Isolator-Übergang untersucht werden. Hierbei wird deutlich, dass  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  nicht weit von einem Metall-Isolator-Übergang entfernt ist und man diesen durch eine Expansion der Gitterkonstante und damit durch eine Reduktion der Hüpffamplitude erreichen kann. In [78] wird dies durch einen Druck von -5 Pa ausgedrückt.

Im Rahmen dieses Modells beeinflusst die antiferromagnetische Ordnung den Metall-Isolator-Übergang nicht. Die Energiedifferenz zwischen Ferro- und Antiferromagnetismus in einer isolierenden Phase beruht auf dem Doppelaustausch. Dieser Austausch ist aber kleiner als die Energien, welche den Metall-Isolator-Übergang bedingen. Somit könnte eine ferromagnetische Ordnung auch in einer isolierenden Phase energetisch bevorzugt sein (vgl. [3, 78]).

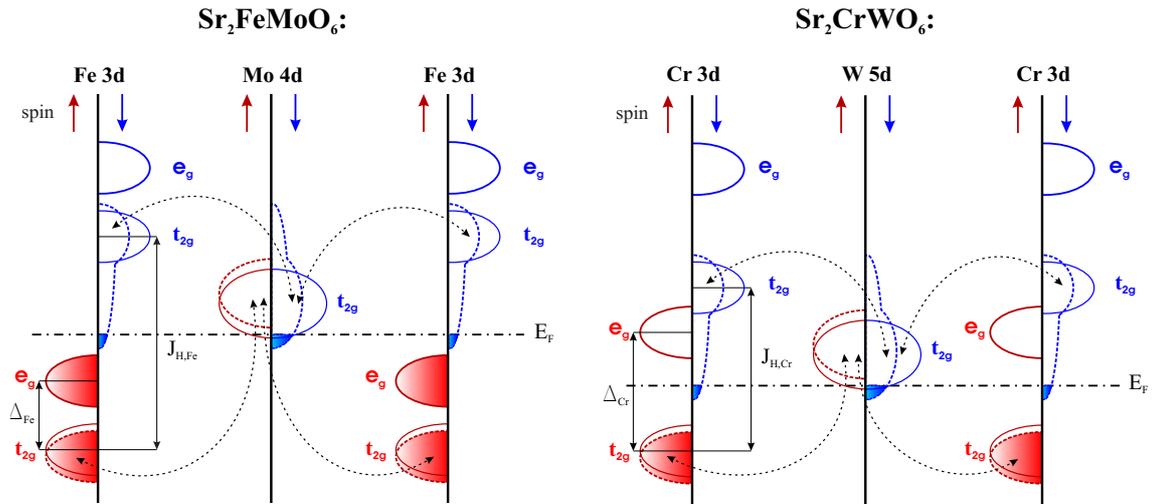
### 2.5.5 Das Sarma-Fang-Kanamori-Terakura-Modell

Im Jahr 2000 schlug Sarma [94] einen neuen Mechanismus zur Klärung des Magnetismus in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  vor. Fang, Kanamori und Terakura [47, 20] verallgemeinerten diesen Mechanismus auf andere Verbindungen (MnAs, Doppelperowskite und organische Verbindungen).



**Abbildung 2.11:** Schematische Darstellung der Zustandsdichte im SFKT-Modell [47]

Das Sarma-Fang-Kanamori-Terakura-Modell (SFKT-Modell) basiert allgemein auf der Hybridisierung von Orbitalen. In Abbildung 2.11 ist der Mechanismus für  $d$ - und  $p$ -Zustände in einem ferromagnetischen und antiferromagnetischen Zustand dargestellt. Die durchgezogene Linie beschreibt den Fall ohne Hybridisierung, bei dem die nicht aufgespaltenen  $p$ -Zustände zwischen den im ferromagnetischen Fall stark aufgespaltenen  $d$ -Zuständen liegen. Ist die  $d$ -Bandbreite kleiner als die Austauschspaltung führt die Hybridisierung nun in der ferromagnetischen Ordnung zu einer Absenkung des  $p$ -Minoritätsspinbandes und zu einer Anhebung des  $p$ -Majoritätsspinbandes. In 2.11 wird dies durch eine gestrichelte Linie dargestellt. Liegt nun das Fermi-Niveau im  $p$ -Band, werden Elektronen vom  $p$ -Majoritätsspinband in das  $p$ -Minoritätsspinband transferiert. Daraus resultiert ein Energiegewinn, der die ferromagnetische gegenüber der antiferromagnetischen Ordnung, in der keine Hybridisierung stattfindet, stabilisiert. Durch diesen Prozess wird ein magnetisches Moment am  $p$ -Zustand induziert.



**Abbildung 2.12:** Schematische Darstellung der Zustandsdichte für  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  und  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  im SFKT-Modell [83]. Die durchgezogenen Linien beschreiben den Fall ohne Hybridisierung. Die Pfeile kennzeichnen die Kopplung der Orbitale.

Der Mechanismus, welcher oben beschrieben wurde, funktioniert nur, wenn

- die Bandbreite kleiner ist als die Austauschspaltung
- die Fermi-Energie innerhalb des  $p$ -Bandes liegt

Eine störungstheoretische Behandlung dieses Prozesses ergibt eine Energiedifferenz zwischen ferromagnetischer und antiferromagnetischer Ordnung [47] von

$$\Delta E = \frac{t^4 D_p(E_F)}{\delta^2} \tag{2.18}$$

Hierbei bezeichnet  $t$  das Transferintegral,  $\delta$  die mittlere Energiedifferenz zwischen dem  $d$ - und  $p$ -Band (siehe Abbildung 2.11) und  $D_p(E_F)$  die Zustandsdichte des  $p$ -Bandes an der Fermikante.

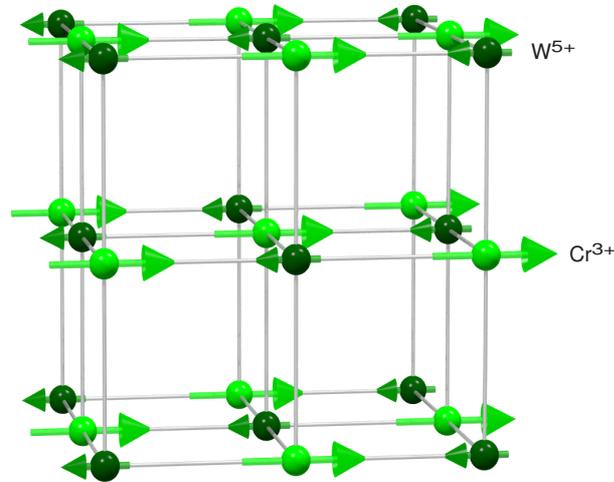
Abbildung 2.12 zeigt das SFKT-Modell angewendet auf  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  und  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ . Ausgangspunkt der Beschreibung ist zunächst das System ohne Hybridisierung, basierend auf Abbildung 2.3. Werden Hüpfprozesse zugelassen, kommt es zu einer endlichen Kopplung zwischen Zuständen mit gleicher Symmetrie und gleichem Spin. Wegen der

Hybridisierung führt diese Wechselwirkung zu einer Aufspaltung in bindende und antibindende Zustände. Das heißt, durch die Hybridisierung kommt es nicht nur zu einer Mischung der Fe  $3d$ - und der Mo  $4d$ -Zustände, sondern viel wichtiger zu einer Energieverschiebung der Zustände. So werden z.B. die Mo- $t_{2g\uparrow}$ -Zustände zu höheren und die Mo- $t_{2g\downarrow}$ -Zustände zu niedrigeren Energien verschoben. Da die Fermienergie innerhalb des Mo- $t_{2g}$ -Bandes liegt, kommt es zu einem Elektronentransfer von den Mo- $t_{2g\uparrow}$ -Zuständen in die Mo- $t_{2g\downarrow}$ -Zustände. Hieraus resultiert ein Gewinn an kinetischer Energie. Dies führt zu einer negativen 100% Spinpolarisation an der Fermikante und somit zu einem halbmetallischen Verhalten.

Das SFKT-Modell erzeugt durch die  $3d(\text{Fe})$ - $4d(\text{Mo})$  Hybridisierung eine starke antiferromagnetische Kopplung zwischen den delokalisierten Mo  $4d$  und den lokalisierten Fe  $3d$  Elektronen und führt zu einem induzierten Moment am Molybdän-Gitterplatz. Dies macht deutlich, dass trotz der antiferromagnetisch gekoppelten Untergitter der Eisen- und Molybdän-Ionen die magnetische Ordnung nicht als ferri- sondern als ferromagnetisch bzw. induziert ferrimagnetisch beschrieben werden sollte.

Wie in Abbildung 2.12 deutlich wird, liegt der größte Unterschied zwischen den Doppelperowskiten  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  und  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  darin, dass bei  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  das Fermi-Niveau zwischen den kristallfeldaufgespalteten Orbitalen von  $\text{Cr}^{3+}$  zu liegen kommt. Das SFKT-Modell funktioniert, solange sich das W- $t_{2g}$ -Band zwischen dem Cr- $t_{2g\uparrow}$ -Band und dem Cr- $t_{2g\downarrow}$ -Band befindet. Ist dies der Fall, hybridisieren die W- $t_{2g}$ -Zustände mit den Cr- $t_{2g}$ -Zuständen. Hieraus resultiert wiederum ein induziertes Moment am Wolfram-Gitterplatz und eine negative Spinpolarisation an der Fermi-Energie.

Abbildung 2.13 zeigt die schematische Darstellung der magnetischen Ordnung von  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ , wobei angenommen wurde, dass die magnetischen Momente sich in der  $xy$ -Ebene befinden. Die genaue Richtung der magnetischen Momente kann durch Neutronenstreuexperimente untersucht werden. Durch diese Experimente können ebenfalls Informationen über die magnetischen Momente an den einzelnen Gitterplätzen gewonnen werden. Hierbei wurden keine einheitlichen Ergebnisse beobachtet. Die Resultate reichen von einem nahezu nicht vorhanden [29] bis zu einem stark induzierten [64] Moment am Molybdän-Gitterplatz in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . Neuere Neutronenstreuexperimente hingegen zeigen eine deutliche Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage der antiferromagnetischen Kopplung der beiden Untergitter (vgl. zum Beispiel [87]).



**Abbildung 2.13:** Schematische Darstellung der magnetischen Ordnung in  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$

Die durch Betrachtung der Ionen  $\text{Fe}^{3+}$  bzw.  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Mo}^{5+}$  bzw.  $\text{W}^{5+}$  erhaltene theoretische Sättigungsmagnetisierung ist  $M_{\text{sat}} = 4\mu_B$  für  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  und  $M_{\text{sat}} = 2\mu_B$  für  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ .

In [94] wird gezeigt, dass die Stärke der antiferromagnetischen Kopplung zwischen dem Leitungsband und den lokalisierten Elektronen ungefähr 18 meV groß ist und damit größer als in den Manganaten. Dies könnte die größere Curie-Temperatur der Perowskite gegenüber den Manganaten erklären (vgl. [94]).

## 2.6 Bandstrukturrechnungen

Zur Beschreibung der magnetischen und elektrischen Eigenschaften verschiedener Doppelperowskitverbindungen werden häufig Bandstrukturrechnungen, welche auf theoretischen Modellen basieren, verwendet. Als Grundlage für die Berechnung diente Kobayashi in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  zum Beispiel die ‐Lokale Dichte Näherung‐ (LDA) erweitert durch die ‐Generalized Gradient Approximation‐ (GGA) [54] (siehe Abbildung 2.14). Neuere Verfahren verwenden oft die sogenannte ‐Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital‐ (FP-LMTO)-Methode.

Ausgangspunkt dieser Modelle ist die ‐Dichtefunktional-Theorie‐ (DFT) nach Kohn und Hohenberg [36] (Nobelpreis 1998). Sie besagt, dass die Gesamtenergie eines Systems mit wechselwirkenden Elektronen in einem äußeren Potenzial ein Funktional der Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  ist. Die Elektronendichte des Grundzustandes  $\rho_0(\mathbf{r})$  minimiert dabei die Gesamtenergie:

$$E[\rho] \geq E_0 = E[\rho_0] \quad (2.19)$$

Nun kann die Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  als Summe über die Einteilchendichten  $\varphi_i$  geschrieben werden und man erhält die Kohn-Sham-Gleichungen:

$$(T + V_{\text{ei}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}(\mathbf{r})) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

Dabei ist  $T$  die kinetische Energie,  $V_{\text{ei}}(\mathbf{r})$  die Coulomb-Energie der Elektronen im Kernpotenzial und  $V_{\text{H}}(\mathbf{r})$  die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Das Problem stellt nun das unbekannte Austausch-Korrelations-Potenzial  $V_{\text{XC}}(\mathbf{r})$  dar. Für dieses Potenzial müssen geeignete Näherungen eingesetzt werden. In der ‐local density approximation‐ (LDA)-Theorie wird zum Beispiel  $V_{\text{XC}}(\mathbf{r})$  durch ein lokales Austauschpotenzial eines homogenen Elektronengases ersetzt. Diese Näherung führt bei schwach korrelierten Systemen zu guten Vorhersagen. Die GGA-Methode erweitert die LDA-Näherung, indem das Austausch-Korrelations-Potenzial nicht nur von der Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  alleine abhängt, sondern auch von deren räumlicher Änderung  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ .

Die reine GGA- beziehungsweise LDA-Methode kann den Grundzustand stark korrelierter Systeme nicht befriedigend beschreiben. So ist zum Beispiel die Berechnung des Grundzustandes und damit die Beschreibung des magnetischen und elek-

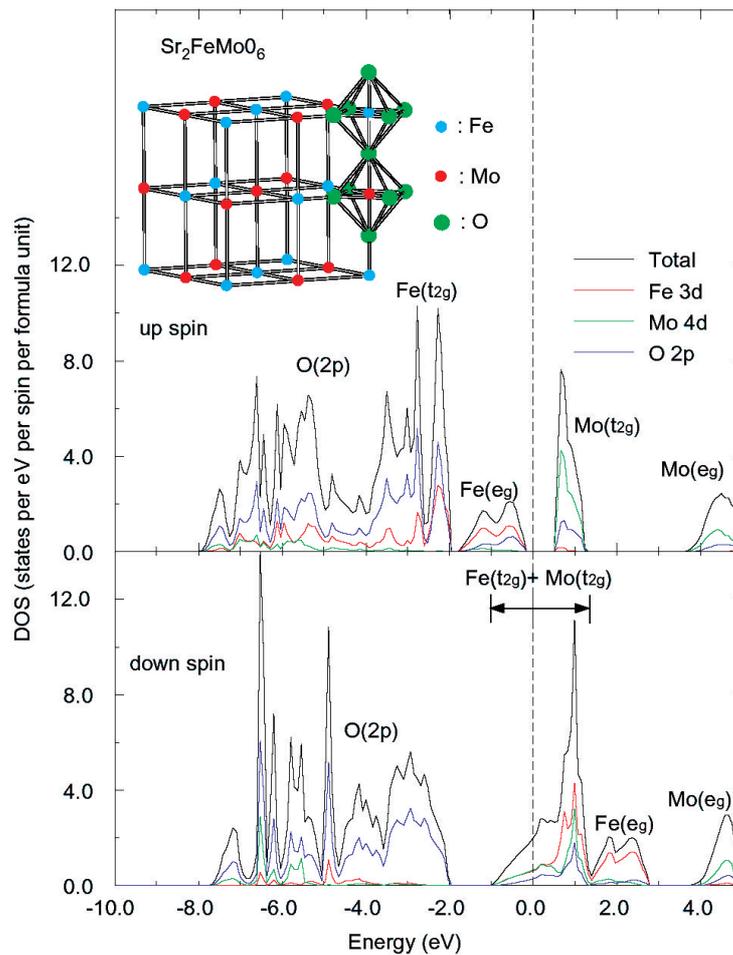
trischen Verhaltens von  $\text{Sr}_2\text{FeWO}_6$  mit GGA- und LDA-Methoden nicht gelungen. Die Coulomb-Wechselwirkung spielt eine entscheidende Rolle und muss bei den Bandstrukturrechnungen beachtet werden (siehe [20]). Die Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung  $U$  in der LDA-Näherung wird als LDA+U-Näherung bezeichnet, wobei  $U$  ein semi-empirischer Parameter ist.

Ausgangspunkt bei der “Linear Muffin-Tin Orbital“ (LMTO)-Methode ist die Einteilung des Raumes in nicht überlappende “muffin-tin“ Kugeln um die Atome mit kugelsymmetrischem Potenzial und dem Zwischenbereich mit konstantem Potenzial. Die Wellenfunktionen können nun in sphärische “muffin-tin“ Orbitale entwickelt werden. Die Lösung besteht in einer selbstkonsistenten Mehrfachstreuung zwischen den Kugeln. Die “Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital“ (FP-LMTO) Methode verallgemeinert die LMTO-Methode, indem sie innerhalb der Kugel ein nicht kugelsymmetrisches Potenzial annimmt.

Abbildung 2.14 zeigt die Bandstrukturrechnung von  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  mittels der GGA-Methode. Deutlich ist die Energielücke im Spin- $\uparrow$ -Band an der Fermienergie  $E_F$  zu erkennen. In dieser Energielücke sind im Spin- $\downarrow$ -Bands allerdings noch Zustände vorhanden. Dies bewirkt ein halbmetallisches Verhalten und somit eine 100% Spinpolarisation im Grundzustand. Im Spin- $\downarrow$ -Band ist außerdem noch die starke Hybridisierung der Mo-4d- $t_{2g}$ - und der Fe-3d- $t_{2g}$ -Zustände mit den Sauerstoff  $2p_\pi$ -Zuständen zu erkennen.

Die mittels Bandstruktur berechneten magnetischen Momente an den einzelnen Gitterplätzen variieren sehr stark. Neuere Berechnungen zeigen allerdings hinsichtlich des magnetischen Momentes am nichtmagnetischen Übergangsmetallion eine Übereinstimmung der antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Fe- (Cr-) und Mo- (W-)Ionen (vgl. zum Beispiel [45, 106]).

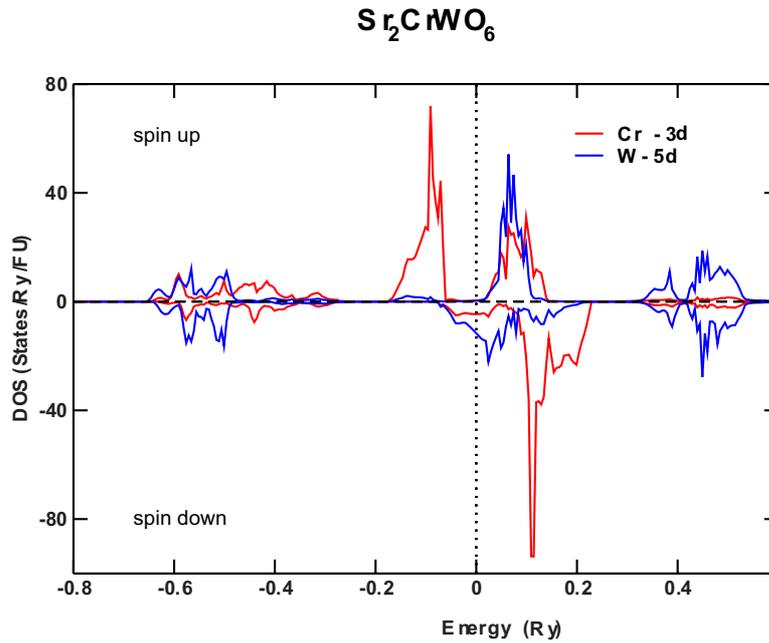
Aktuelle Bandstrukturrechnungen von  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  mittels der FP-LMTO Methode und einer vollen relativistischen Einbeziehung der Spin-Bahn-Kopplung zeigen, dass das halbmetallische Verhalten zerstört wird. Wie aus Abbildung 2.15 erkennbar ist, ist noch eine sehr geringe Anzahl an Zuständen im Spin- $\uparrow$ -Band an der Fermi-Energie vorhanden. Das bedeutet, dass durch die vollständige Berücksichtigung der Spin-Bahn-



**Abbildung 2.14:** Zustandsdichte von  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  [54] als Funktion der Energie. Die gestrichelte Linie stellt die Fermi-Energie  $E_F$  dar.

Kopplung die 100% Spinpolarisation zerstört wird. Allerdings kann dieser Effekt im Gegensatz zu  $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$  in  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  vernachlässigt werden, was eine Besonderheit der  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ -Verbindung darstellt.  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  kann somit näherungsweise immer noch als halbmetallisch bezeichnet werden.

Das Verhalten von  $\text{Sr}_2\text{FeWO}_6$  ist ebenfalls mittels Bandstrukturechnungen erklärbar. Bei der Betrachtung des Periodensystems der Elemente wird deutlich, dass  $\text{Sr}_2\text{FeWO}_6$  sehr ähnlich zu  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  ist. Somit würde ebenfalls eine starke ferromagnetische Ordnung erwartet werden. Mittels Bandstrukturechnungen [20] ist nun



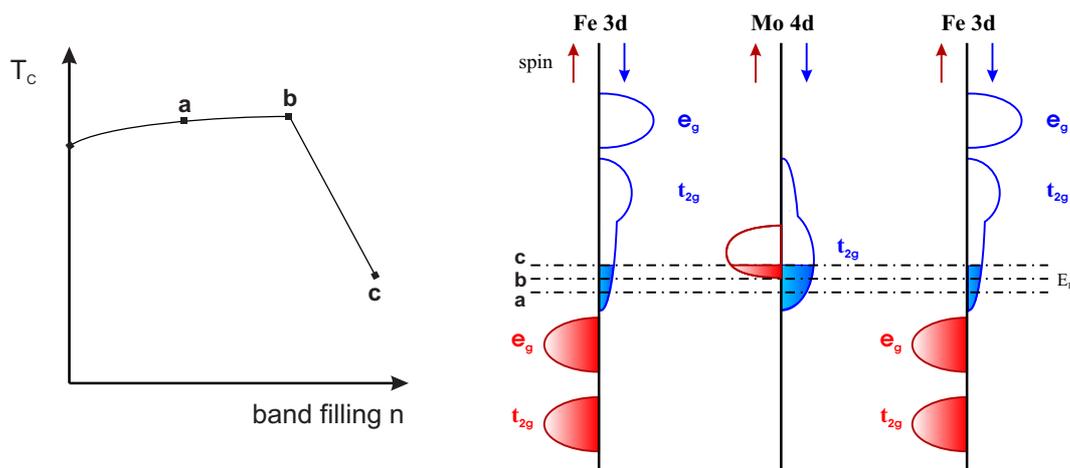
**Abbildung 2.15:** Zustandsdichte von Sr<sub>2</sub>CrWO<sub>6</sub> [112] als Funktion der Energie. Hier ist ebenfalls die Fermi-Energie  $E_F$  an der gestrichelten Linie bei  $E = 0$  Ry zu erkennen.

aber eine starke  $2p(O)$ - $5d(W)$  Hybridisierung, welche die  $5d$ -Zustände in energetisch höhere Zustände verschiebt, erkennbar. Dadurch liegt das  $W-t_{2g}$ -Band oberhalb des  $Fe-t_{2g}$ -Bandes und ein Energiegewinn der ferromagnetische Ordnung durch das SFKT-Modell ist nicht mehr möglich. Einige experimentelle Untersuchungen [52] zeigen, dass in diesem System eine  $Fe^{2+}$ - und  $W^{6+}$ -Wertigkeit vorliegt. Hieraus resultiert, wie in 2.5.3 beschrieben, eine isolierende antiferromagnetische Ordnung via Superaustausch. In [55] ist der Metall-Isolator-Übergang und damit verbunden der Übergang von ferromagnetischer zu antiferromagnetischer Ordnung beschrieben. Dies ist ein deutlicher Erfolg der LDA+U-Bandstrukturrechnung.

## 2.7 Elektronendotierung

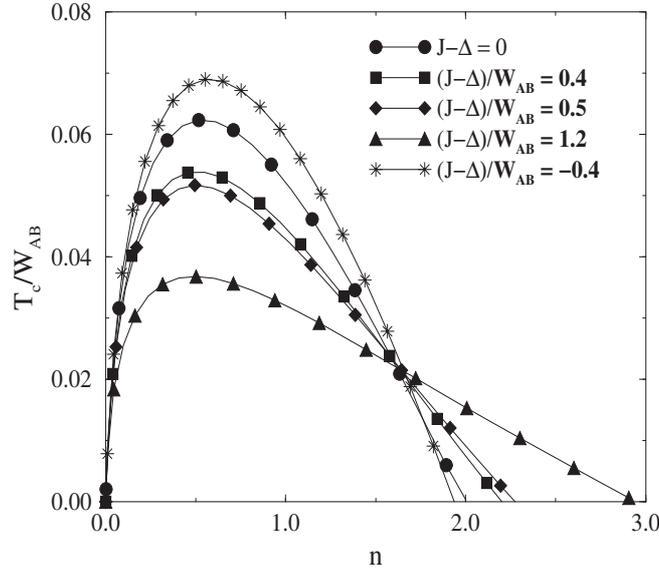
In vorherigen Kapiteln wurde beschrieben, dass die delokalisierten Elektronen die magnetische Wechselwirkung vermitteln. Hieraus resultiert eine ferromagnetische Ordnung. In [111] wird das magnetische Verhalten von  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  oberhalb der Curie-Temperatur im paramagnetischen Bereich mittels einer sogenannten “mean-field“-Näherung beschrieben. Eine direkte Konsequenz dieses Modells ist, dass die Stärke der ferromagnetischen Ordnung bestimmt ist durch die Stärke der antiferromagnetischen Kopplung zwischen den lokalisierten und delokalisierten Elektronen und durch die Elektronendichte an der Fermikante (vgl. [24]).

Dies lässt den Schluss zu, dass das Füllen des  $\text{Mo(W)}-t_{2g}$ -Bandes mit Ladungsträgern eine Möglichkeit zur Veränderung beziehungsweise eventuell zur Erhöhung der Curie-Temperatur und der elektrischen Leitfähigkeit bietet [24].



**Abbildung 2.16:** Mögliche Änderung der Curie-Temperatur  $T_C$  in Abhängigkeit der Bandfüllung in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  im SFKT-Modell

In Abbildung 2.16 ist die mögliche Veränderung des magnetischen Verhaltens hervorgerufen durch eine Elektronendotierung im SFKT-Modell gezeigt. Ausgangspunkt ist die in Abbildung 2.12 dargestellte Hybridisierung der Bänder. Zusätzliche Ladungsträger werden nun das Fermi-Niveau  $E_F$  anheben und zu einer stärkeren Kopplung führen. Dies bewirkt einen geringfügigen Anstieg der Curie-Temperatur  $T_C$ . Ab einer



**Abbildung 2.17:** Veränderung der Curie-Temperatur  $T_C$  in Abhängigkeit der Bandfüllung  $n$  nach [15]

bestimmten Energie über dem Fermi-Niveau erfolgt, wie aus Abbildung 2.16 ersichtlich ist, eine Dotierung in das Mo- $t_{2g\uparrow}$ -Band. Dies hat eine plötzliche und starke Verringerung der magnetischen Kopplung und damit ein Absinken der Curie-Temperatur  $T_C$  zur Folge. Im SFKT-Modell würde man somit eher eine Reduktion als eine Erhöhung der Curie-Temperatur  $T_C$  durch eine Elektronendotierung erwarten (vgl. [83]).

Chattopadhyay et al. [15] entwickelten eine Theorie der Übergangstemperatur  $T_C$  in den magnetischen Doppelperowskiten  $Sr_2FeMO_6$  ( $M = Mo, Re$ ). Diese Theorie basiert auf der dynamischen “mean field“-Näherung. Hierbei hängt die Übergangstemperatur  $T_C$  von der Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern und der Fe-Mo (bzw. Re)-Energiebanddifferenz ab. Abbildung 2.17 zeigt  $T_C$  aufgetragen gegen die Ladungstägerdichte  $n$  für verschiedene Energieunterschiede  $J - \Delta$  der Fe/Mo (bzw.Re)-Bänder.  $n$  ist hierbei ein Parameter der Bandfüllung. So ist für Mo  $n = 1$  und für Re  $n = 2$ .  $W_{AA}$ ,  $W_{AB}$  und  $W_{BB}$  geben die Stärke der Kopplung verschiedener Plätze an. So koppeln zum Beispiel im Grenzfall  $W_{AA} \gg W_{AB}$  die Ladungsträger des A-Platzes (Fe) sehr schwach an die Zustände des B-Platzes (Mo). In Abbildung 2.17 wurden folgende Parameter gewählt  $W_{AA}/W_{AB} = 0.6$  und  $W_{BB} = 0$ . Es ist deutlich zu erkennen, dass

sich die maximale Curie-Temperatur  $T_C$  für alle Parameter  $J - \Delta$  unterhalb von  $n = 1$  befindet. Somit würde man die Stärke der ferromagnetischen Kopplung durch eine Lochdotierung von  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  erhöhen.

Der berechnete Abfall von  $T_C$  in Abbildung 2.17 wird in [15] mit der experimentell nachgewiesenen Verringerung der Curie-Temperatur  $T_C$  von  $\text{Sr}_2\text{FeMO}_6$  mit  $M=\text{Mo}$  ( $n=1$ ) und  $M=\text{Re}$  ( $n=2$ ) in Verbindung gebracht. Hierbei wurden aber strukturelle Effekte, welche einen sehr großen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften (siehe Kapitel 2.9) haben, vollständig vernachlässigt.

Die Verringerung der Curie-Temperatur  $T_C$  durch Elektronendotierung wird in [4] bestätigt. Bei der Berechnung wurde ebenfalls eine “mean field“-Näherung verwendet und ein Phasendiagramm als Funktion der Dotierung ermittelt. Hierbei wird deutlich, dass bei einer Elektronendotierung von ungefähr 35% die ferromagnetische Phase, in welcher die Spins aller Fe-Ionen parallel ausgerichtet sind, in die antiferromagnetische Phase übergeht. Dies bedeutet, dass nach Alonso et al. ein Phasenübergang erster Ordnung in  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  für ( $x = 0.7$ ) stattfindet.

In [44] wird ebenfalls von einem Phasenübergang der ferromagnetischen Phase in die antiferromagnetische Phase ab einer bestimmten kritischen Dotierung berichtet. Dabei muss aber beachtet werden, dass hier die in Kapitel 2.5.4 beschriebene Coulomb-Wechselwirkung vernachlässigt wurde.

Mittels einer dynamischen “mean-field“-Methode berechnete Taraphder et al. [107] in  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  die Energien der ferromagnetischen und antiferromagnetischen Ordnung als Funktion der Bandfüllung. Dabei wird deutlich, dass für  $0 \leq x \leq 1$  die Energie des ferromagnetischen Zustandes mit orbitaler Ordnung deutlich abnimmt und damit mit zunehmender Bandfüllung durch die Elektronendotierung stabilisiert wird. Diese Kalkulation würde somit eine steigende Curie-Temperatur mit höherer Elektronendotierung vorhersagen und steht damit im Widerspruch zu Abbildung 2.17.

Die obigen Betrachtungen machen deutlich, dass es noch keine einheitliche Theorie über das magnetische Verhalten elektrondotierter Doppelperowskite gibt. Des Weiteren ist es fraglich, ob eine “mean-field“-Näherung ausreichend ist, um das magnetische Verhalten dieser stark korrelierten Systeme zu beschreiben.

## 2.8 Stabilität der ferromagnetischen Ordnung

Bandstrukturechnungen in Kapitel 2.6 haben gezeigt, dass  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  ein halbmetallisches Verhalten aufweist. Solovyev [100, 101] behauptet nun aber, dass dieses halbmetallische Verhalten nicht kompatibel mit der Stabilisierung des ferromagnetischen Grundzustandes in einem idealen Doppelperowskit ist.

Bei seinen Berechnungen berücksichtigt er nicht nur die Wechselwirkung der nächsten Nachbarn  $J_1^{\text{Fe-Fe}}$ , sondern auch die Wechselwirkung der übernächsten Nachbarn  $J_2^{\text{Fe-Fe}}$  im Untergitter von Fe. Sein Modell besteht somit aus einer Kombination aus Doppelaustausch und Superaustausch. Die  $J_1^{\text{Fe-Fe}}$ -Kopplung führt zu einer ferromagnetischen Ordnung während die  $J_2^{\text{Fe-Fe}}$ -Kopplung eine antiferromagnetische Ordnung bevorzugt. Diese antiferromagnetische Ordnung führt dazu, dass der ferromagnetische Zustand in den Doppelperowskiten instabil wird. Des Weiteren führt er eine Kopplungskonstante  $J_1^{\text{Fe-Mo}}$  für die Wechselwirkung zwischen den Untergittern ein. Diese Wechselwirkungen sind in Abbildung 2.18 dargestellt.

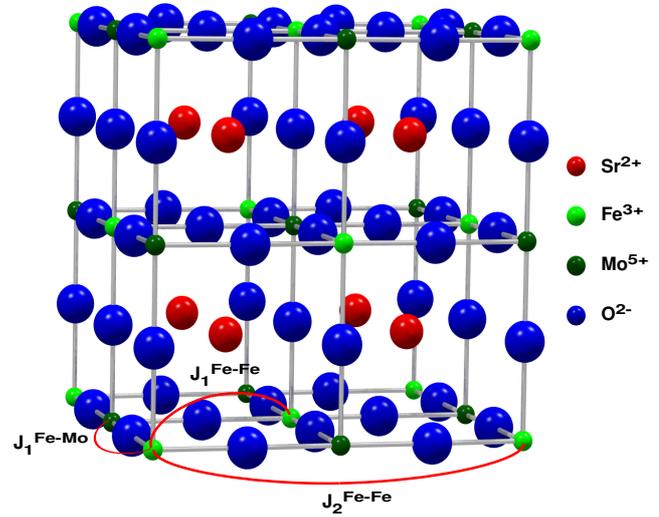
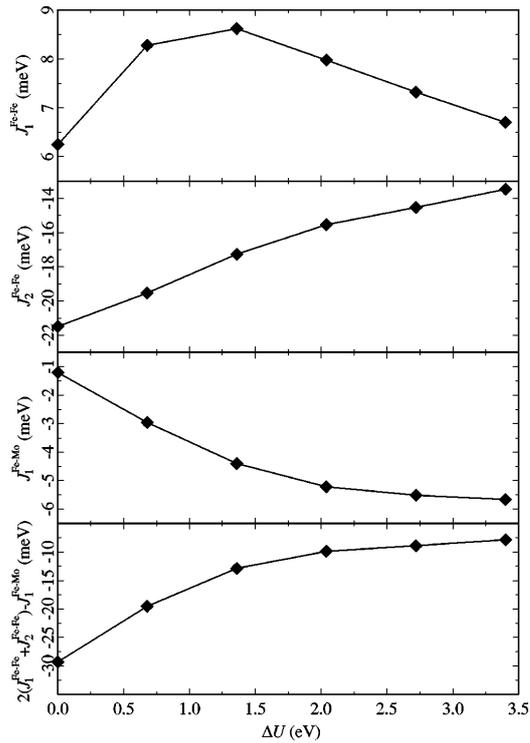
Der ferromagnetische Zustand des Doppelperowskits ist nun genau dann instabil hinsichtlich einer nicht linearen Spinanordnung, wenn

$$2(J_1^{\text{Fe-Fe}} + J_2^{\text{Fe-Fe}}) - J_1^{\text{Fe-Mo}} < 0 \quad (2.21)$$

erfüllt ist.

$J_1^{\text{Fe-Mo}}$  hängt hierbei von der Stärke der Magnetisierung am Mo-Platz ab. Diese Magnetisierung ist, wie im vorigen Teilkapitel schon erwähnt wurde, durch die Hybridisierung induziert. Somit hängt die Kopplungskonstante  $J_1^{\text{Fe-Mo}}$  von dem magnetischen Ordnungszustand ab, in dem sie berechnet wurde. Es kann nun gezeigt werden, dass sowohl der ferromagnetische als auch der antiferromagnetische Grundzustand in den LSDA- und GGA-Berechnungen nicht stabil ist. Trotz der Berücksichtigung einer Coulomb-Abstoßung  $U$  in der LDA+U Bandstrukturechnung zeigt Abbildung 2.18, dass Gleichung (2.21) für den ganzen Bereich der Coulomb-Wechselwirkung  $U$  erfüllt und somit auch hier der ferromagnetische Grundzustand nicht stabil ist.

Unter Beachtung dieser drei Wechselwirkungen  $J_1^{\text{Fe-Fe}}$ ,  $J_2^{\text{Fe-Fe}}$  und  $J_1^{\text{Fe-Mo}}$  ist ein fer-



**Abbildung 2.18:** Kopplungskonstanten in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  nach [100] und [101]

romagnetischer Grundzustand in einem idealen Kristall nach Solov'yev nicht stabil. Die ferromagnetische Ordnung kann aber laut Solov'yev durch eine Verzerrung des Sauerstoffoktaders bzw. durch Unordnung der Fe-Mo-Ionen also durch Effekte nicht idealer Doppelperowskitstrukturen stabilisiert werden.

## 2.9 Effekte nicht-idealer Kristallstrukturen

Die bisherige Untersuchung magnetischer und elektrischer Eigenschaften basierte auf der Grundlage einer idealen Kristallstruktur mit vollständiger Ordnung. Solch eine ideale Struktur ist allerdings in der Natur nur selten anzutreffen. Defekte, welche diese ideale Struktur zerstören, sind dagegen normal. So führen Verzerrungen, Unordnung und Sauerstofffehlstellen zu erheblichen Veränderungen der physikalischen Eigenschaften und können sogar zu einer Energieerniedrigung und damit zu einer Stabilisierung des ferromagnetischen Grundzustandes führen.

In diesem Teilkapitel werden die wichtigsten Effekte beschrieben, die solche Veränderungen bedingen.

### 2.9.1 Strukturelle Effekte

Strukturelle Verzerrungen der idealen Perowskitstruktur können allgemein vier Ursachen zugeschrieben werden:

- Strukturelle Fehlstellen
- Verzerrung des Sauerstoffoktaeders
- Unordnung der Kationen
- Verdrehung des Sauerstoffoktaeders

Strukturelle Fehlstellen in Doppelperowskiten werden hauptsächlich durch Sauerstofffehlstellen verursacht. In [97] wird deutlich, dass die Sauerstoffkonzentration während der Herstellung von einkristallinen Filmen und anschließender Sauerstoffbehandlung die elektrischen und magnetischen Eigenschaften stark beeinflussen können. In polykristallinen Proben hingegen ist dieser Effekt noch nicht ausreichend untersucht. Durch Verwendung unterschiedlicher Gase bzw. Temperaturen während des Herstellungsprozesses können Sauerstofffehlstellen entstehen und einen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften ausüben. Dieser wird aber nicht so dominant sein, wie bei einkristallinen Filmen.

Der zweite Mechanismus beruht hauptsächlich auf elektronischen Instabilitäten. Der Jahn-Teller-Effekt (siehe [34]) ist eine solche Instabilität und führt zu einer Verzerrung des Oktaeders [58]. Diese Jahn-Teller-Verzerrung ist aber in den betrachteten Doppelperowskitverbindungen  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  und  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  nicht vorhanden.

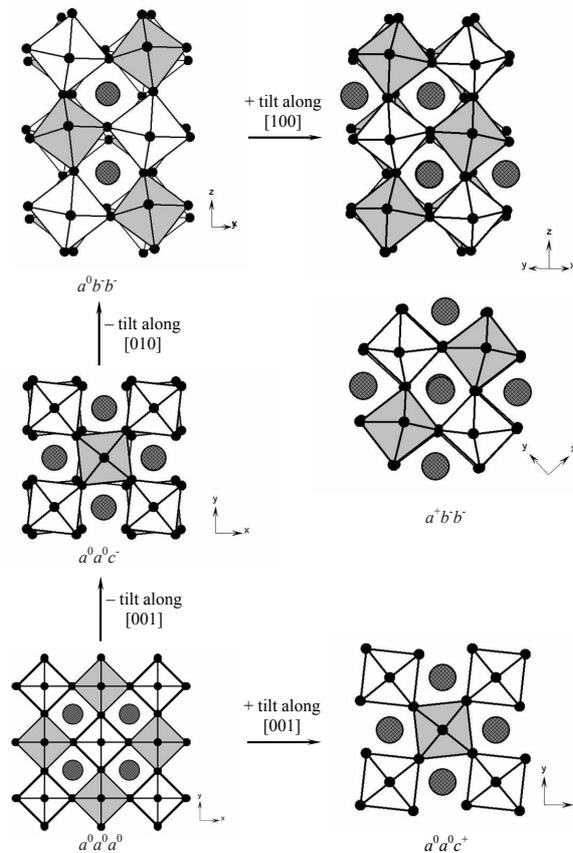
Unordnungseffekte können auch zu strukturellen Verzerrungen führen, haben aber einen weit aus stärkeren Einfluss auf die Austauschwechselwirkung und somit auf die magnetischen Eigenschaften und werden deshalb gesondert behandelt.

Die häufigste strukturelle Verzerrung hingegen ist die Verdrehung des Sauerstoffoktaeders. In den Doppelperowskitverbindungen  $A_2MM'O_6$  wird diese Verzerrung oft durch ein zu kleines Kation  $A$  verursacht und kann in erster Näherung durch den Toleranzfaktor aus Gleichung (2.1) beschrieben werden. Um solche Verdrehungen anschaulicher zu beschreiben, entwickelte Glazer [30] eine Schreibweise, die sich zu der Standardnotation entwickelte. Er fand dabei 23 sogenannte Tilt-Systeme und teilte sie in 15 Raumgruppen ein. Woodward untersuchte diese Tilt-Systeme und die damit verknüpften Raumgruppen hinsichtlich der Doppelperowskitverbindungen [113].

Die Rotation eines Oktaeders wird bei Glazers Notation durch zwei Parameter beschrieben. Der erste Parameter beschreibt die Größe der Rotation um eine kartesische Achse in Relation zu den anderen zwei Achsen. Zum Beispiel ist für ein  $a^+a^+c^-$ -System der Rotationswinkel um die  $x$ - und  $y$ -Achsen identisch, aber um die  $z$ -Achse verschieden. Der Exponent beschreibt, ob die Drehung zweier benachbarter Ebenen in die gleiche oder in die entgegengesetzte Richtung stattfindet. Ein positiver Exponent zeigt hierbei eine Drehung benachbarter Oktaeder in die gleiche und ein negativer Exponent in die entgegengesetzte Richtung an. Ist dieser Parameter 0, findet keine Rotation um diese Achse statt. In Abbildung 2.19 sind fünf wichtige Oktaederverdrehungen dargestellt. Hierbei sind die Sauerstoffoktaeder  $MO_6$  weiß und die  $M'O_6$  grau eingefärbt. Die schraffierten Kugeln kennzeichnen die  $A$ -Kationen.

Wie am Anfang des Kapitels schon angemerkt, führt ausgehend von der idealen  $a^0a^0a^0$ -Struktur eine Substitution des  $A$ -Kations in den Doppelperowskitverbindungen  $A_2MM'O_6$  zu einer Verspannung des Kristallgitters abhängig von der relativen Größe dieses Kations [12].

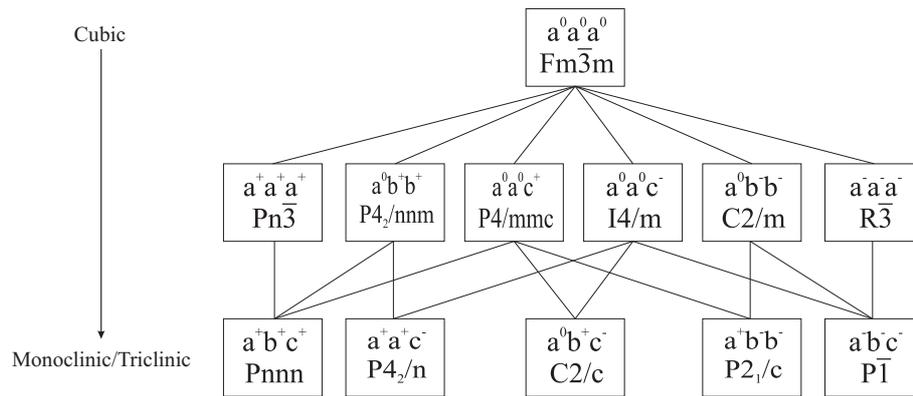
t	A-Kationengröße	Struktur
>1	zu groß	Verzerrung der M/M'-O Bindungen
=1	passend	Kubische Symmetrie
<1	zu klein	Verdrehung des Sauerstoffoktaeders; niedrige Symmetrie



**Abbildung 2.19:** Schematische Darstellung wichtiger Tilt-Gruppen in  $A_2MM'O_6$  [11]

Die Verspannungen können dabei durch Verdrehung des Sauerstoffoktaeders vermindert werden. Hierbei kommt es zu charakteristischen Überstrukturen und zu einer Verringerung der Symmetrie.

Strukturelle Verzerrungen und damit magnetische und elektrische Änderungen werden nicht nur durch Substitution hervorgerufen, sondern können auch durch thermische Effekte induziert werden. So zeigt zum Beispiel  $Sr_2FeMoO_6$  einen strukturellen Übergang von der tetragonalen  $I/4m$ -Symmetrie ( $a^0a^0c^+$ -Tilt-System) zu der kubischen  $Fm\bar{3}m$ -Symmetrie ( $a^0a^0a^0$ -Tilt-System) bei der Curie-Temperatur  $T_C$  [86]. Mittels einer gruppentheoretischen Betrachtung können die Übergänge zwischen den einzelnen Symmetrien berechnet werden. Es sind natürlich nur Übergänge zwischen



**Abbildung 2.20:** Übergänge zwischen den Symmetriegruppen [38]

einer Gruppe und ihren Untergruppen möglich. Abbildung 2.20 zeigt den Zusammenhang zwischen den einzelnen Symmetriegruppen.

In Doppelperowskitverbindungen wird im Vergleich zu einer einfachen Perowskitverbindung durch die doppelte Einheitszelle die Symmetrie erniedrigt. Dies führt dazu, dass zum Beispiel eine ideale, nicht verzerrte  $a^0 a^0 a^0$ -Struktur eine  $Fm\bar{3}m$ -Symmetrie und nicht die höhere  $Pm\bar{3}m$ -Symmetrie der einfachen Perowskitstruktur besitzt [113]. Dies ist auch der Grund, weshalb  $Sr_2FeMoO_6$  nicht in der  $I/4mmm$ -Kristallsymmetrie, sondern in der  $I/4m$ -Symmetrie kristallisiert.

Diese strukturellen Verzerrungen haben nicht nur einen Übergang zu niedriger Symmetrie zur Folge (siehe Abbildung 2.20), sondern haben auch einen starken Einfluss auf die magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Doppelperowskite. So führt eine Abweichung des Toleranzfaktors von  $t = 1$  zu einer Schwächung der magnetischen Kopplung und dadurch zu einem Absinken der Curie-Temperatur  $T_C$ .

In den Doppelperowskiten wird, wie oben beschrieben, das Leitungsband hauptsächlich durch den Überlapp der  $t_{2g}$ -Orbitale gebildet. Eine strukturelle Verzerrung führt nun zu einer Änderung des Bindungswinkels  $M-O-M'$  und damit zu einer Verringerung des Orbital-Überlapps, wodurch die Hüpfamplitude  $t$  und die Bandbreite  $W$  des Leitungsbandes abnimmt und somit die Curie-Temperatur  $T_C$  reduziert wird.

Bandstrukturrechnungen verdeutlichen dies ebenfalls. So führt die A-Kationensubstitution in  $A_2FeMoO_6$  zu einer geringeren Hybridisierung und damit zu einem nied-

rigeren induzierten Moment am nichtmagnetischen Mo-Ion [106].

In den Doppelperowskitverbindungen kann somit nur eine hohe Curie-Temperatur  $T_C$  für einen Toleranzfaktor  $t \approx 1$  erreicht werden [81].

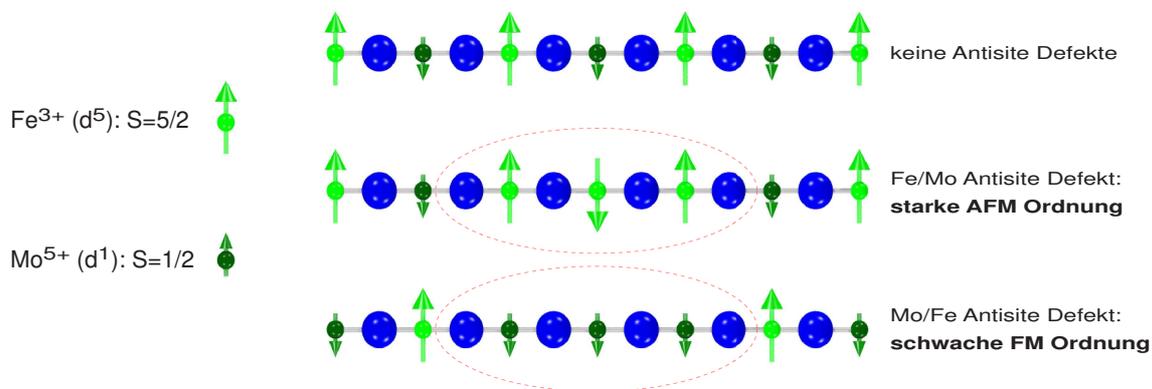
Diese sehr einfache Beschreibung kann aber die sehr hohe Curie-Temperatur  $T_C$  der ferromagnetischen und isolierenden Doppelperowskitverbindung  $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$  nicht annähernd erklären ( $T_C = 540\text{ K}$ ). Obgleich diese Verbindung einen Toleranzfaktor von  $t = 0,94$  (siehe [81]) besitzt, hat sie in der Doppelperowskitgruppe  $\text{A}_2\text{FeReO}_6$  ( $A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ) die höchste Curie-Temperatur  $T_C$ . Des Weiteren besitzt sie einen Phasenübergang von einem ferromagnetischen Isolator zu einem ferromagnetischen Metall bei  $T = 150\text{ K}$ . Dieser Phasenübergang ist bedingt durch die Verzerrung des  $\text{ReO}_6$ -Oktaeders. Der  $\text{ReO}_6$ -Oktaeder geht bei  $T = 150\text{ K}$  von einer Expansion in eine Kompression über. Dies hat zur Folge, dass die  $t_{2g}$ -Orbitale von  $\text{Re}^{5+}$  nicht mehr entartet sind (siehe [76]). Es kommt somit zu einer Art Jahn-Teller-Verzerrung. In dieser Verbindung führen folglich Verzerrungen zu einer starken Änderung des elektrischen Verhaltens. Die Ursache der starken magnetische Ordnung ist hingegen bisher ungeklärt.

In Kapitel 2.8 wird beschrieben, dass nach Solovyev [100, 101] der ferromagnetische Grundzustand in einem idealen Kristall nicht stabil sein kann. Verdrehungen der Sauerstoffoktaeder  $\text{FeO}_6$  bzw.  $\text{MoO}_6$  können nun in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  zu einer Stabilisierung der ferromagnetischen Ordnung führen [100]. Verringert sich zum Beispiel der Abstand zwischen den Sauerstoff- und den Eisenionen  $d_{\text{Fe-O}}/d_{\text{Fe-Mo}} \leq 0,49$ , verschiebt sich das  $\text{Fe-}e_{g\uparrow}$ -Band an die Fermi-Energie. Dies führt zu einem zusätzlichen Doppelaustausch der  $e_g$ -Elektronen und zu einer Stabilisierung der ferromagnetischen Ordnung [100]. Durch diese Verschiebung wird aber die vollständige Spinpolarisation zerstört. Somit kann nach Solovyev die Stabilisierung der ferromagnetischen Ordnung durch die Verdrehung des Sauerstoffoktaeders zu einer Zerstörung des halb-metallischen Verhaltens führen.

## 2.9.2 Unordnungseffekte

Unordnungsdefekte (sogenannte “Anti-site“ Defekte) haben einen sehr großen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der Doppelperowskitverbindungen.

In Abbildung 2.21 sind schematisch Unordnungseffekte der Übergangsmetallionen in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  dargestellt.



**Abbildung 2.21:** Antisite-Defekte in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  [71]

In einem einfachen Superaustausch-Modell ergibt sich nach den Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln eine antiferromagnetische Ordnung für eine  $d^5$ - $d^5$ -Anordnung und eine ferromagnetische für eine  $d^1$ - $d^1$ -Anordnung (vgl. [71]). Die Stärke dieser antiferromagnetischen Ordnung der benachbarten Fe-Ionen wird durch die Betrachtung der Verbindung  $\text{LaFeO}_3$  deutlich.  $\text{LaFeO}_3$  ordnet antiferromagnetisch mit einer sehr hohen Néel Temperatur von 720 K. Im Folgenden wird deshalb nur die starke antiferromagnetische Ordnung durch die Fe-Fe-Paare betrachtet.

Die antiferromagnetische Ordnung benachbarter Fe-Ionen, bewirkt eine Reduktion der Sättigungsmagnetisierung  $M_{\text{sat}}$ . Somit würde man in einem ideal geordneten Kristall mit keiner Unordnung  $\delta = 0$  die höchste Sättigungsmagnetisierung erhalten

und in einem vollständig ungeordneten Kristall  $\delta = 0,5$  würde bei Vernachlässigung der ferromagnetischen  $d_1-d_1$ -Anordnung die Sättigungsmagnetisierung verschwinden. Dieses einfache Modell ist Ausgangspunkt der folgenden empirischen Formel [10]:

$$M_{\text{sat}}(\delta) = (1 - 2\delta) m(\text{M}^{3+}) - (1 - 2\delta) m(\text{M}'^{5+}) \quad (2.22)$$

$m(\text{M}^{3+})$  bzw.  $m(\text{M}'^{5+})$  bezeichnen hier die magnetischen Momente des  $M$ - bzw. des  $M'$ -Ions in  $A_2MM'O_6$  und  $\delta$  die Größe der Unordnung. Die obige Formel (2.22) kann im Falle einer Elektronendotierung erweitert werden [70]:

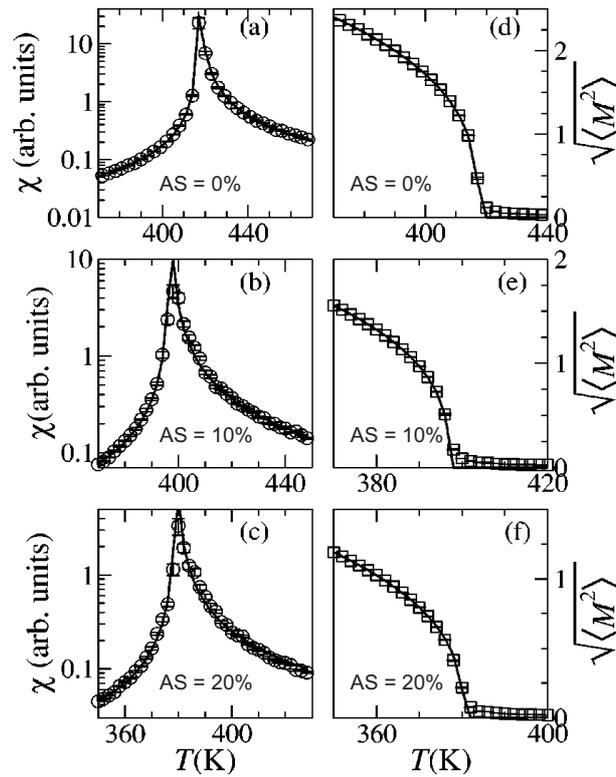
$$M_{\text{sat}}(\delta, x) = (1 - 2\delta) \left[ m(\text{M}^{3+}) - m(\text{M}'^{5+}) \right] + (1 - 2\delta) x \left[ \Delta m(\text{M}^{3+}) - \Delta m(\text{M}'^{5+}) \right] \quad (2.23)$$

$\Delta m(\text{M}^{3+})$  bzw.  $\Delta m(\text{M}'^{5+})$  berücksichtigen die Änderung des magnetischen Momentes durch die Elektronendotierung  $x$ . Diese Reduktion der Sättigungsmagnetisierung wurde durch Monte-Carlo-Simulationen, welche auf der Grundlage eines Superaustauschmodells nur die nächste Nachbarwechselwirkung berücksichtigt, bestätigt [75].

Neuere Monte-Carlo-Simulationen beziehen die Wechselwirkung der übernächsten Nachbarn ebenfalls in die Berechnung mit ein [23]. Als erste Konsequenz reproduziert dieses Modell die beschriebene Reduktion der Sättigungsmagnetisierung durch die empirische Formel (2.22). Ein weiteres Resultat dieser Simulation ist die Reduktion der Curie-Temperatur in Anwesenheit von Unordnung. Dies wird in Abbildung 2.22 deutlich. Die Curie-Temperatur verringert sich von ungefähr  $T_C = 417 \text{ K}$  für ein vollständig geordnetes System ( $AS = 0\%$ ) zu  $T_C = 380 \text{ K}$  bei 20% Unordnung. Dies ist in Übereinstimmung mit [75].

In [4] wird hingegen von einem Anstieg der Curie-Temperatur bei niedrigen Unordnungskonzentrationen berichtet. Des Weiteren untersuchten Frontera et al. mittels ihrer Monte-Carlo-Simulation den Einfluss der Unordnung auf die kritischen Exponenten. Hierbei wurde der kritische Exponent  $\beta$  zu  $\beta = 0.37$  bei einer Unordnung von 20% bzw. 40% berechnet.

Bei der Betrachtung dieser theoretischen Ergebnisse stellt sich die Frage, warum fast vollständig ungeordnete Proben immer noch ein sehr starkes ferromagnetisches Verhalten zeigen.



**Abbildung 2.22:** Curie-Temperatur in Abhängigkeit von der Unordnung in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  [23]

Eine Antwort auf diese Frage erhält man möglicherweise aus der Behauptung von Solovyev, dass Unordnungseffekte ein wichtiger Bestandteil bei der Stabilisierung des ferromagnetischen Grundzustandes sind (vgl. [100]). Berechnungen von sogenannten Superzellen ergeben eine Anordnung von ferrimagnetisch gekoppelten Clustern. Abhängig von der Kopplung zwischen diesen Clustern kann die ferromagnetische Ordnung durch die Unordnung stabilisiert werden. Diese Unordnung führt aber wiederum zu einer Zerstörung des halbmetallischen Verhaltens. Dies ist aus Bandstrukturrechnungen ersichtlich. Es kann somit nach Solovyev keine vollständig geordnete ferromagnetische Doppelperowskitverbindung mit 100% Spinpolarisation geben. Diese vollständige Spinpolarisation ist bis jetzt auch noch nicht experimentell nachgewiesen worden.

# Kapitel 3

## Experimentelle Techniken

Im Folgenden werden die experimentellen Techniken, welche während dieser Diplomarbeit angewendet wurden, beschrieben. Hierbei werden zuerst thermische Analyseverfahren, dann Röntgen- und Neutronen-Diffraktometrie, Magnetisierungsmessungen mittels SQUID und Magnetotransportmessungen diskutiert.

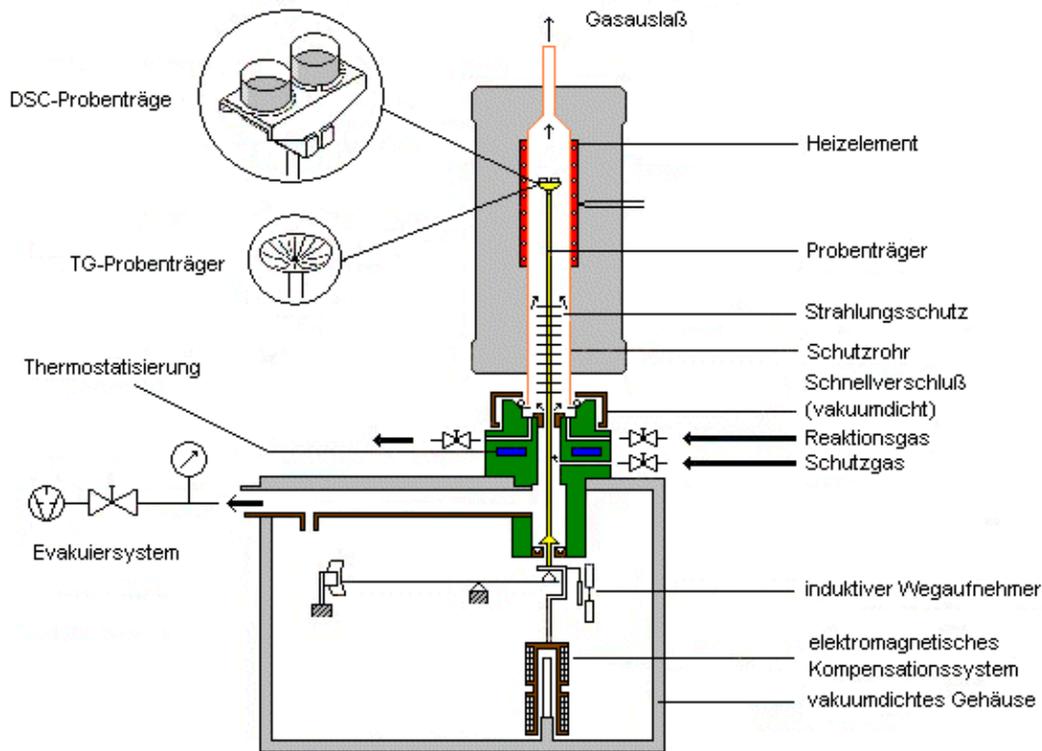
### 3.1 Thermische Analyse

Die Herstellung der Doppelperowskitverbindungen  $A_2CrWO_6$  ( $A = Ca, Sr, Ba$ ) und  $Sr_2FeMoO_6$  erfolgt mittels einer Standard-Festkörperreaktion. Zur Charakterisierung dieser Reaktion wurden verschiedene thermische Analyseverfahren verwendet. Bei der Thermogravimetrie (TG) wird die Masse  $m$  bzw. die Masseänderung  $\Delta m$  einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  oder der Zeit  $t$  gemessen. Die Differenzthermoanalyse (DTA) misst die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  und die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmt die Differenz der Wärmeströme zwischen der Probe und einer Vergleichsprobe als Funktion der Temperatur  $T$  oder der Zeit  $t$ . Die Durchführung dieser Analyseverfahren erfolgte mittels der in Abbildung 4.1 schematisch dargestellten Netzsch STA 409. Mit diesem Gerät können Reaktionen unter dem Einfluss verschiedener Gase und bis zu einer Temperatur von  $T = 1600^\circ C$  untersucht werden.

Anschließend werden kurz die verschiedenen Analyseverfahren diskutiert.

#### 3.1.1 Thermogravimetrie

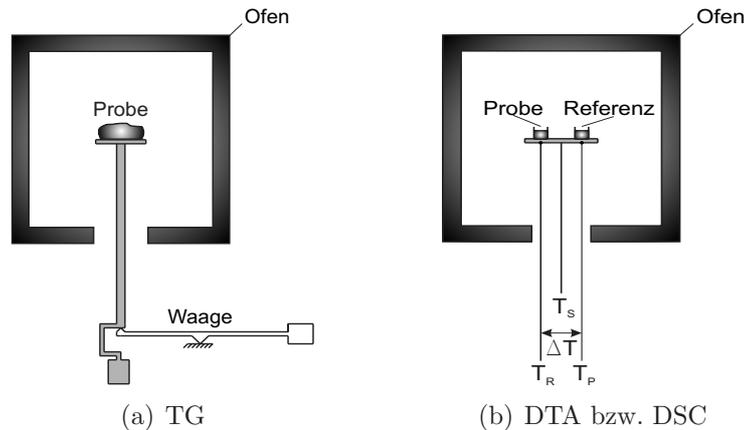
In Abbildung 3.2 (a) ist das Messprinzip der Thermogravimetrie (TG) dargestellt. Der Probenhalter im Ofen steht mit einer kompensierenden Waage in Verbindung, so



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung der TG bzw. DSC Apparatur von NETZSCH STA 409

dass die Masse bzw. die Massenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit gemessen werden kann. Hintergrund des Messverfahrens ist die Erhaltung der Masse in einem geschlossenen System. Betrachtet man als geschlossenes System die Probe, so kann eine Massenänderung nur dann eintreten, wenn bei einer Probenreaktion flüchtige Komponenten auftreten und die Probe somit Materie mit der Umgebung austauscht (z.B. Oxidations- oder Zersetzungsreaktionen).

Die Massenänderung der Probe hängt bei der Messung nicht nur von dem verwendeten Temperatur-Zeit-Programm und den Probeneigenschaften selbst ab, sondern auch von verschiedenen Einflussgrößen. Den größten Einfluss auf die Messung hat die Atmosphäre im Probenraum. Die Art des verwendeten Gases, der Gasdruck und die Auftriebskraft, welche durch den Gasfluss hervorgerufen werden, spielen eine große Rolle bei der Thermogravimetrie und müssen bei der Auswertung der Messdaten beachtet werden.



**Abbildung 3.2:** Messprinzip von TG und DTA bzw. DSC (vgl. [35])

Entstehen während des Aufheizens einer Probe Teilreaktionen mit und ohne flüchtige Komponenten, so liefert die thermogravimetrische Messung nur Aussagen über die Reaktionen der flüchtigen Komponenten. Die gesamte Reaktionsfolge wird somit lückenhaft wiedergegeben. Deshalb wird die Thermogravimetrie mit der Differenzthermoanalyse oder der dynamischen Kalorimetrie kombiniert.

### 3.1.2 Differenzthermoanalyse und Dynamische Differenz-Kalorimetrie

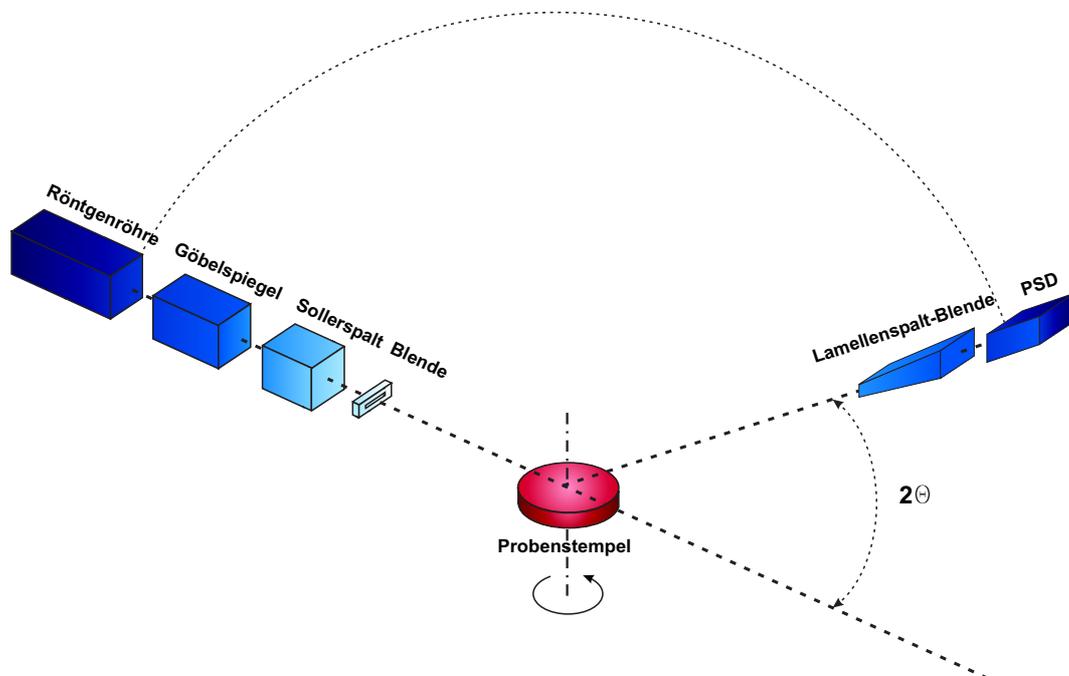
Abbildung 3.2 (b) zeigt die Funktionsweise einer Differenzthermoanalyse (DTA) bzw. einer dynamischen Differenz-Kalorimetrie (DSC). Die DSC kann als Weiterentwicklung der DTA betrachtet werden.

Im Allgemeinen wird bei beiden Verfahren eine Probe neben einer Vergleichssubstanz (Referenz) einem streng linearen Temperaturprogramm unterworfen. Über Temperatursensoren werden jeweils die Proben- und die Referenztemperatur, sowie die Systemtemperatur in Abhängigkeit von der Zeit registriert. Befindet sich das System im thermischen Gleichgewicht, so ist im Idealfall die Temperaturdifferenz zwischen beiden Messstellen gleich Null oder nimmt im realen Fall zumindest einen konstanten Wert an. Eine Änderung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz zeigt eine Veränderung im thermischen Verhalten einer der beiden Substanzen an. Dieser thermische Effekt ist solange beobachtbar, bis er durch den Wärmefluss aus der Umgebung kompensiert wird.

Die DTA liefert lediglich die Differenztemperatur  $\Delta T$  als Messgröße. Aus der DSC-Messkurve hingegen lassen sich Informationen über die Reaktionswärme  $q_r$ , den Wärmestrom  $\Phi_r$  und, wenn keine Reaktion stattfindet, die Wärmekapazität  $C_p$  der Probe gewinnen [35] (siehe Anhang B).

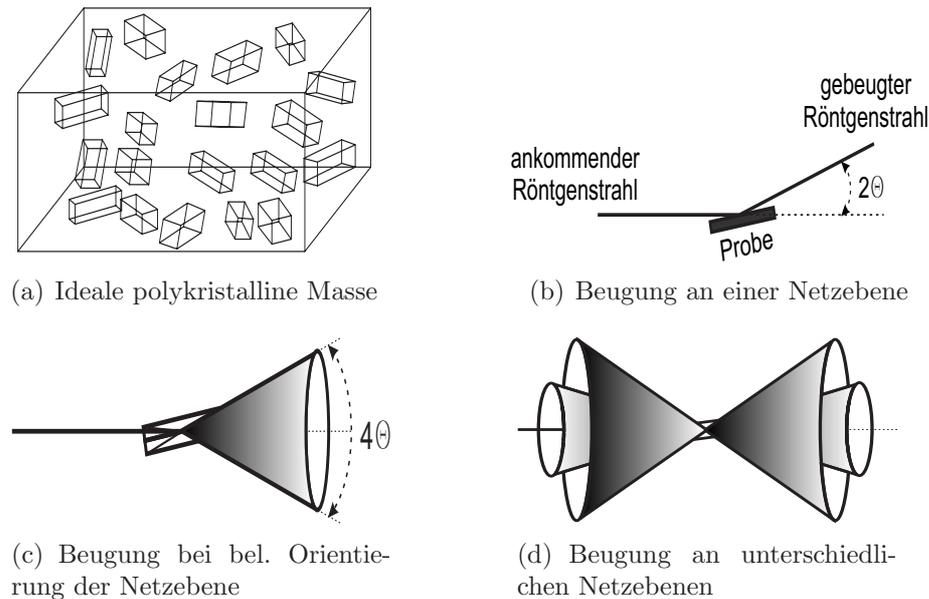
## 3.2 Röntgendiffraktometrie

Mittels Pulverdiffraktometrie wurde nicht nur die Qualität, sondern auch die Struktur der hergestellten Proben untersucht. In Abbildung 3.3 ist schematisch das verwendete 2-Kreis-Diffraktometer der Firma Bruker-AXS dargestellt.



**Abbildung 3.3:** Schematische Darstellung des 2-Kreis-Röntgendiffraktometers

Die von der Röntgenröhre emittierten  $\text{Cu-K}_{\alpha 1/2}$ -Strahlen werden mittels eines Göbelspiegels und eines Sollerspalt fokussiert und treffen somit nahezu parallel auf den rotierenden Probenstempel, auf dem sich das mittels Isopropanol auf ein Si-Wafer aufgeschwemmte Pulver befindet. Diese Technik wurde verwendet, um eine möglichst große Anzahl von zufällig orientierten Kristalliten zu erreichen. Die von der Probe ge-



**Abbildung 3.4:** Schematische Darstellung der Pulverdiffraktometrie (vgl. [105])

beugten Röntgenstrahlen werden dann mit einem  $8^\circ$  ortsauflösenden Detektor (PSD) detektiert.

Das Prinzip der Beugung von Röntgenstrahlung an den mit Atomen besetzten Netzebenen eines Kristalls wurde von Bragg formuliert

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \Theta \quad (3.1)$$

wobei  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung,  $d$  der Netzebenenabstand,  $2\Theta$  der Beugungswinkel und  $hkl$  die Millerschen Indizes der Netzebende darstellen. Die Beugungsbedingung (3.1) beschreibt die konstruktive Interferenz bei vorgegebenem Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  und Wellenlänge  $\lambda$ . Konstruktive Interferenz findet somit nur dann statt, wenn der Gangunterschied  $\Delta s = 2d_{hkl} \sin \Theta$  der an den Netzebenen reflektierten Wellen, ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  der Wellenlänge  $\lambda$  ist. Eine genauere Beschreibung der Streuung an Kristallen ist in [16] dargestellt.

Abbildung 3.4 (a) zeigt ein ideales Pulver, das als polykristalline Masse mit Einkristalliten, welche keine Vorzugsrichtung und ähnliche Größenverhältnisse besitzen, betrachtet werden kann. Das Beugungsbild eines solchen Pulvers entsteht somit als

Überlagerung der Beugungsbilder einzelner Einkristallite. Die Konsequenz ist eine Reduktion der zugänglichen dreidimensionalen Information bei Einkristallen auf eine Dimension. Wird eine bestimmte Netzebene mit den Millerschen Indizes  $hkl$  betrachtet, so ist die Beugungsbedingung (3.1) für jeden Kristalliten erfüllt, bei dem diese Netzebene einen Winkel  $\Theta$  mit dem Primärstrahl einschließt (siehe Abbildung 3.4(b)). Bei beliebiger Orientierung der betrachteten Netzebene, aber unter Beibehaltung des Beugungswinkels  $2\Theta$ , liegen die reflektierten Strahlen auf einem Kegelmantel mit Öffnungswinkel  $4\Theta$ . Abbildung 3.4(c) stellt diese Situation schematisch dar. Werden viele Kristallite mit statistischer Orientierung gebeugt, überlagern sich nun diese Kegelmäntel. Abbildung 3.4(d) zeigt Strahlen, welche an unterschiedlichen Netzebenen reflektiert wurden. Es ergeben sich Kreiskegel um den Primärstrahl (sogenannte Debye-Scherrer Kegeln).

Die gemessene Intensität hängt nur noch von dem Beugungswinkel  $\Theta$  ab. Somit geht die Information über die relative Orientierung der unterschiedlichen Netzebenen zueinander verloren. Man erhält also ein eindimensionales Beugungsbild: Reflexintensität  $I$  als Funktion des Beugungswinkels  $2\Theta$ .

Dies führt zu sowohl systematischen als auch zufälligen Überlagerungen von Beugungsreflexen. Systematische Überlagerungen entstehen, wenn in höhersymmetrischen Raumgruppen verschieden indizierte Reflexe die gleichen Netzebenenabstände haben und dadurch direkt aufeinander abgebildet werden. Zufällige Überlagerungen bilden sich, wenn sich Beugungsreflexe mit ähnlichem Netzebenenabstand  $d$ , z.B. bei einem Pulver aus verschiedenen Phasen, ganz oder teilweise überlagern. Zwei Beugungsreflexe können noch eindeutig getrennt werden, wenn der Abstand voneinander ihrer Halbwertsbreite (FWHM) entspricht. Die Breite des Beugungsreflexes ist dabei abhängig von den Geräteparametern und von der Qualität der Probe.

Die gemessene Intensität  $I_{hkl}$  enthält keine direkte Information über die Phasen der Strukturfaktoren  $F_{hkl}$ . Die Phase wird aber benötigt, um die Elektronendichte  $\rho(x,y,z)$  und damit die Kristallstruktur zu rekonstruieren. Dies wird häufig als Phasenproblem der Kristallographie bezeichnet. Zur Lösung dieses Problems der Kristallstrukturmittelung aus Pulverdiffraktometriedaten wird häufig die sogenannte Rietveld Methode verwendet. Hierbei wird das Diffraktogramm auf der Grundlage eines Strukturmodells für die vorkommenden Verbindungen simuliert. Die Rietveld-Verfeinerung

verbessert nun die Simulation durch Iteration nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Das Maß für die Güte einer Rietveld-Verfeinerung wird durch die Residualwerte  $R$  angegeben (siehe Anhang A.1).

Die Analyse der Röntgendaten hinsichtlich Phasenidentifikation und Kristallsymmetrie wurde mittels Rietveld-Verfeinerung (TOPAS-Software der Firma Bruker-AXS) durchgeführt. Das Ermitteln der Unordnung in den einzelnen Proben wurde mit Hilfe des Programms PowderCell simuliert und anschließend aufgrund der integrierten Intensitäten der einzelnen Reflexe ausgewertet. Um die systematischen Fehler zu minimieren wurde bei der Messung für die Gitterkonstantenbestimmung MgO der Probe beigefügt. Somit konnten die Reflexe von MgO zur Eichung verwendet werden. Des Weiteren wurden die Gitterkonstanten mittels der Nelsen-Riley Funktion und der analytischen Methode nach Cohen bestimmt (siehe [16]).

### 3.3 Neutronenstreuung

Neutronenstreuung ist eine der wichtigsten Methoden zur Charakterisierung der Proben und im Speziellen zur Aufklärung der magnetischen Struktur. Nach deBroglie entspricht einem Teilchen mit der Masse  $m$  und der Geschwindigkeit  $v$  eine Welle mit der Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{m v} \quad (3.2)$$

Da die Wellenlänge für Beugungsexperimente in der Größenordnung der Atomabstände liegen muss, kommen dafür nur langsame sogenannte thermische Neutronen in Betracht, welche eine Energie im meV-Bereich besitzen. Die in Kernspaltungsprozessen entstehenden Neutronen haben eine Energie von ungefähr  $E = 5 \text{ MeV}$ . Diese muss somit in Moderatoren über inelastische Streuprozesse drastisch verringert werden. Auf diese Weise erhält man Neutronen, welche sich im thermischen Gleichgewicht mit dem Moderator befinden und eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung besitzen. Thermische Neutronen verlassen den Moderator in einem divergierenden Strahl mit einer kontinuierlichen Wellenlängenverteilung. Es ist somit eine Parallelisierung durch einen Kollimator und eine Monochromatisierung notwendig. Der nun erhaltene parallele und monochromatische Neutronenstrahl kann in Beugungsexperimenten zur exakten Untersuchung der Kristallstruktur verwendet werden.



(a) ILL und ESRF

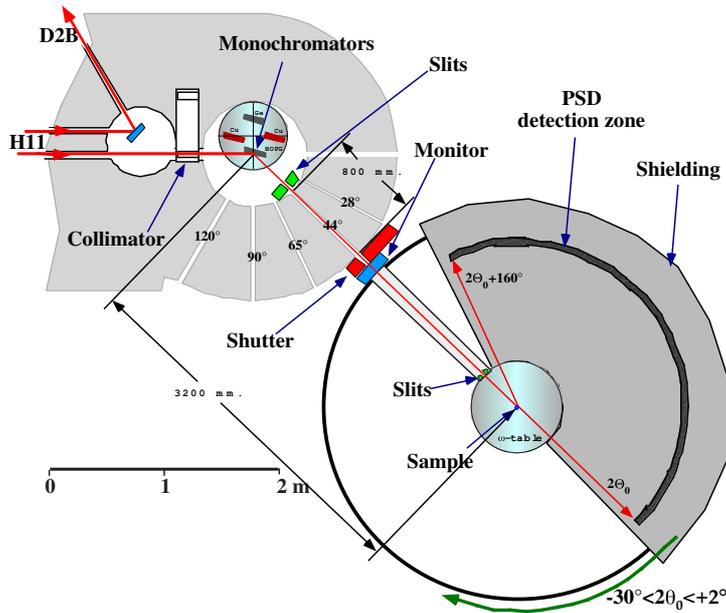


(b) D20

**Abbildung 3.5:** (a) Institut Laue-Langevin (ILL) und European Synchrotron Radiation Facility (ESRF); (b) das Experiment D20 [43]

Während der Diplomarbeit wurde ein solches Neutron-Pulverdiffraktometrie-Experiment am Institut Laue-Langevin (ILL) in Grenoble durchgeführt (siehe Abbildung 3.5 (a)). Die technischen Daten des Hochflussreaktors sind in [42] angegeben.

In Abbildung 3.5 (b) und 3.6 sind der bildliche und schematische Aufbau des verwendeten Instrumentes D20 dargestellt. Als Moderator für thermische Neutronen wird am ILL schweres Wasser bei  $T = 300$  K eingesetzt. Die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung besitzt dann ein Maximum bei einer Wellenlänge von ungefähr  $\lambda = 1,2$  Å. In Abbildung 3.6 ist ersichtlich, dass die thermischen Neutronen das Experiment über den Strahlengang H11 erreichen. Der Neutronenstrahl wird über einen Soller-Kollimator parallelisiert und trifft auf den Monochromator. D20 besitzt drei verschiedene vertikal fokussierende Monochromatoren, den HOPG- ("highly oriented pyrolytic"-Graphit), zwei Kupfer- und einen Germanium-Monochromator. In den Beugungsexperimenten wurde der Germanium-Monochromator mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 1.89$  Å verwendet. Der Neutronenfluss  $\phi$ , der die Probe erreicht, beträgt mit diesem Monochromator ungefähr  $\phi = 5 \cdot 10^7 \frac{\text{n}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2}$  und hat eine Fläche von maximal  $A = 30 \times 50$  mm<sup>2</sup>. Die Proben wurden in einen Vanadium-Zylinder platziert und die Temperatur der

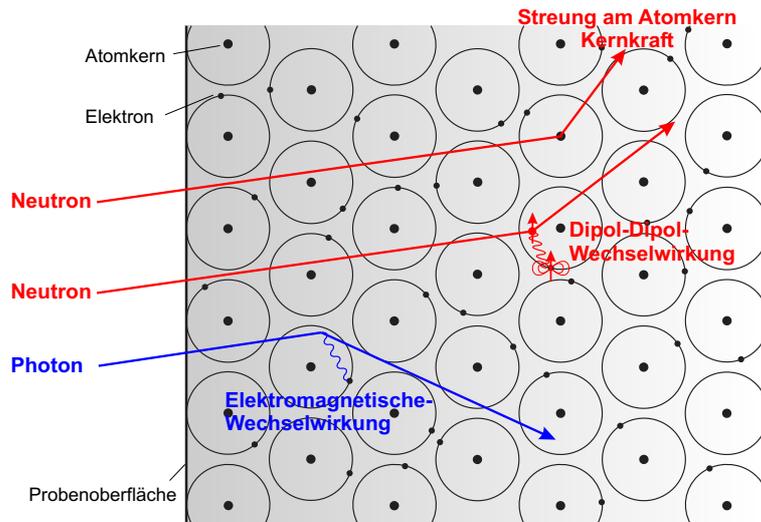


**Abbildung 3.6:** Schematische Darstellung des Instrumentes D20 [42]

Proben konnte mittels eines Ofens bzw. eines Standardkryostaten von  $T = 1.7\text{ K}$  bis  $T = 800\text{ K}$  variiert werden. Die von der Probe gestreuten Neutronen werden in einem positionssensitiven Detektor (PSD) indirekt nachgewiesen. Da es sich bei Neutronen um neutrale Teilchen handelt, können diese nicht direkt über einen Ionisationsprozess detektiert werden. Es muss erst eine Umwandlung in ionisierende Strahlung stattfinden. Der in D20 verwendete PSD ist ein gasförmiger Konverter, in dem folgende Reaktion stattfindet:



Bei der Reaktion wird eine Energie von  $764\text{ keV}$  freigesetzt und auf ein Proton (p) und ein Triton (t) im umgekehrten Verhältnis ihrer Masse aufgeteilt. Beide Teilchen entfernen sich unter einem Winkel von  $180^\circ$  mit einer kinetischen Energie von  $E_p = 573\text{ keV}$  bzw.  $E_t = 191\text{ keV}$  voneinander. Diese werden im Gas abgebremst und erzeugen dabei Elektron-Ionen-Paare. Die Elektronen werden durch ein elektrisches Feld an den Anoden gesammelt und nachgewiesen. Um eine gute Ortsauflösung zu erhalten, darf die Reichweite der Protonen und Tritonen im Gas nur kurz sein, sonst würden sich die freigesetzten Elektronen über einen zu großen Bereich verteilen. Da



**Abbildung 3.7:** Schematischer Vergleich zwischen der Streuung mit Neutronen und der Röntgenstreuung [79]

aber die Ionen im  ${}^3\text{He}$  eine sehr große Reichweite besitzen, wird das  ${}^3\text{He}$  ( $p = 3,1$  bar) im PSD mit  $\text{CF}_4$  ( $p = 0,8$  bar) gemischt, das die in alle Richtungen emittierten Protonen und Tritonen stärker abbremst. Der im Experiment D20 verwendete PSD besteht aus 1600 Zellen, welche elektrisch leitende Glasplatten, die mit Chrom bedampft wurden, beinhalten und mit dem beschriebenen Gasgemisch gefüllt sind. Um die für die Detektion der Elektronen notwendigen Elektroden zu erhalten, wurden Mikro-Streifen in die Chrombeschichtung geätzt. Der Abstand zwischen Anode und Kathode beträgt hierbei  $d = 170\ \mu\text{m}$ . An ihnen liegt eine Spannung von  $U = 750\ \text{V}$  an. Der PSD besitzt einen horizontalen Detektionswinkel von  $160^\circ$  und eine Auflösung von  $\Delta\Theta = 0.1^\circ$ . Die Effizienz der Detektion der Neutronen beträgt 60% bei  $\lambda = 0,8\ \text{\AA}$  und 90% bei  $\lambda = 2,4\ \text{\AA}$ .

Die Streuung der elektrisch neutralen Neutronen an Atomkernen findet aufgrund der starken Kernkraft statt. Die Photonen der Röntgenstreuung hingegen wechselwirken elektromagnetisch mit der Elektronenhülle der Atome. Damit ist die Stärke der Beugung von Röntgenstrahlung eine Funktion der Ordnungszahl, bei der Neutronenstreuung existiert hingegen kein systematischer Zusammenhang. Durch die kurzreichweitige Wechselwirkung der starken Kernkraft ist die Wechselwirkung von Neutronen mit Materie sehr schwach und damit die Eindringtiefe viel größer als bei Röntgen-

streuung. Neutronen eignen sich demzufolge auch, um die Volumeneigenschaften von Festkörpern zu untersuchen. Des Weiteren sind die Streuquerschnitte für die einzelnen Atomkerne spezifisch und unabhängig vom Streuwinkel. Dies erlaubt zum Beispiel die Unterscheidung von unterschiedlichen Isotopen eines Elementes.

Der größte Vorteil der Neutronenstreuung ist aber die Möglichkeit der Untersuchung magnetischer Eigenschaften von Festkörpern. Da Neutronen ein eigenes magnetisches Moment  $\mu_n$  von

$$\mu_n = -1.913 \mu_N \quad (3.4)$$

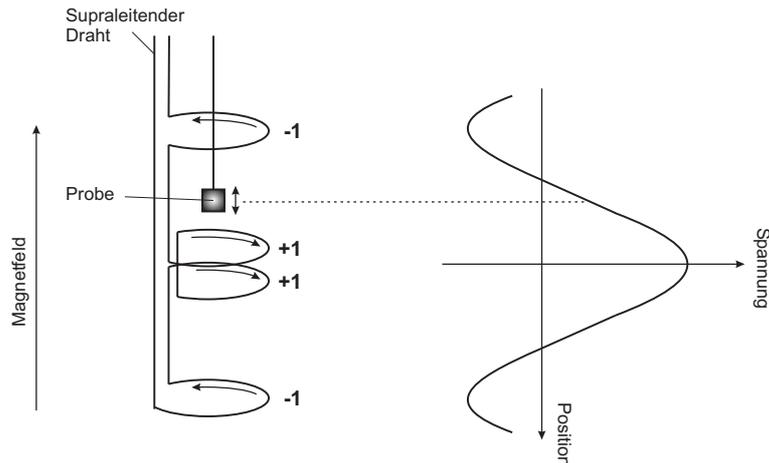
besitzen,  $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p}$  ist hierbei das Kernmagneton, können sie zusätzlich zur Streuung am Kern mit ungepaarten Elektronen in Wechselwirkung treten. Magnetische Ordnung führt dann im Vergleich zu einem magnetisch ungeordneten Zustand zur Ausbildung einer Überstruktur. Die atomaren Bragg Reflexe werden durch diese Überstruktur überlagert mit magnetischen Bragg Reflexen. Aus diesen können wertvolle Informationen über die Art, Stärke und Richtung der magnetischen Wechselwirkung zwischen den Elektronen gewonnen werden. Es sind jedoch im Vergleich zur Kernstreuung zwei Unterschiede zu beachten. Zum einen kann die Momentverteilung, die sich aus der Elektronenverteilung ergibt, im Vergleich zur Neutronenwellenlänge nicht mehr als punktförmig angesehen werden. Diese Tatsache wird durch den magnetischen Formfaktor beschrieben. Zum anderen handelt es sich um eine Dipolwechselwirkung, deren Anisotropie die Berücksichtigung der Momentrichtung relativ zum Streuvektor erfordert (vgl. [104]).

In Abbildung 3.7 sind die unterschiedlichen Wechselwirkungen von Photonen und Neutronen mit Materie schematisch dargestellt.

Die Datenanalyse der Neutronenbeugung wurde wieder an Hand der Rietveld-Methode mittels der FULLPROF-Software [25] durchgeführt. Hierbei wurden strukturelle und Effekte der magnetischen Struktur untersucht. Des Weiteren kann durch die magnetische Streuung des Neutrons die Curie-Temperatur aus den gemessenen Daten bestimmt werden.

### 3.4 Magnetisierungsmessung

Die magnetischen Eigenschaften der hergestellten Proben wurden mit einem SQUID (“Superconducting-Quantum-Interference-Device“)-Magnetometer der Firma Quantum Design bei Temperaturen bis  $T = 800$  K und Magnetfeldern bis  $\mu_0 H = 7$  T bestimmt.



**Abbildung 3.8:** Schematische Darstellung des Gradientenmeters zweiter Ordnung [61]

Das zur Detektion verwendete Gradientenmeter zweiter Ordnung ist in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt. Er besteht aus einem supraleitenden Draht, welcher zu drei Spulen gewickelt ist. Während die äußeren Spulen aus einer einzigen, gegen den Uhrzeigersinn gewundenen, Wicklung bestehen, besitzt die zentrale Spule hingegen zwei Wicklungen mit dem Uhrzeigersinn. Der Gradientenmeter befindet sich in einem supraleitenden Magneten, welcher eine maximale Feldstärke von 7 T erzeugen kann. Entgegen der Darstellung in Abbildung 3.8 sollte darauf geachtet werden, dass die Probe so befestigt wird, dass das Befestigungsmaterial homogen in dem Gradientenmeter bewegt werden kann, so dass von diesem Material kein Signal detektiert wird. Dies wurde realisiert, indem die Probe mittels eines diamagnetischen Klebers in einen Strohhalm eingeklebt wurde. Im RSO (“Reciprocating Sample Option“)- bzw. DC-Messmodus wird die Probe im Gradientenmeter durch einen Motor kontinuierlich (RSO-Modus) bzw. schrittweise (DC-Modus) auf und ab bewegt. Durch das magnetische Moment der Probe wird nun in den Spulen ein Strom induziert. Da die Spulen eine geschlossene, supraleitende Schleife darstellen, wird der induzierte Strom nicht gedämpft und jede

Änderung im magnetischen Fluss bewirkt somit eine direkte, proportionale Änderung des Stromes. Durch die Bewegung der Probe durch den Gradiometer, erhält man somit den vollständigen, integrierten, magnetischen Fluss. Das Gradiometersignal wird dann in einem RF-SQUID in eine Spannung umgewandelt. In Abbildung 3.8 ist schematisch die Spannung in Abhängigkeit von der Probenposition dargestellt.

Die Auflösung des Gerätes liegt bei etwa  $10^{-6}$  emu mit einer Standardabweichung von  $10^{-8}$  emu.

Das Magnetometer wurde hauptsächlich zur Messung der Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur und des Feldes verwendet. Hochtemperatur-Messungen ( $T = 300 - 800$  K) müssen mittels eines Ofeneinsatzes durchgeführt werden. Hierbei wird die Probe an einem paramagnetischen Silberdraht befestigt. Wiederum muss auf die homogene Befestigung geachtet werden. Da der thermische Kontakt zwischen der Probe und dem Ofeneinsatz sehr gering ist und die Temperatur mittels eines Sensors am Ofeneinsatz gemessen wird, ergeben sich erhebliche Abweichungen zwischen der gemessenen und der realen Proben­temperatur. Dies muss bei der Auswertung der Messdaten berücksichtigt werden.

### 3.5 Magnetotransport

Die Transporteigenschaften der polykristallinen Proben in Abhängigkeit von der Temperatur und von einem angelegten Magnetfeld wurden in zwei Magnetkryostaten der Firma Oxford gemessen. Die beiden Magnete können über supraleitende Spulen Magnetfelder von bis zu 10 T bzw. 17 T erzeugen. Die Proben­temperatur kann in einem Verdampfereinsatz von 1,4 bis 300 K im He-Gasstrom und von 150 bis 500 K im Vakuum mit einem Heizer im Probenstab verändert werden [82].

Um die Widerstandscharakteristiken der hergestellten Proben zu untersuchen, müssen die polykristallinen Proben geeignet kontaktiert werden. Die Kontaktierung wurde mittels Silberleitlack und dünnen Kupferdrähten realisiert, wobei die Zuleitungswiderstände durch eine Standard 4-Punkt Messung eliminiert wurden.

# Kapitel 4

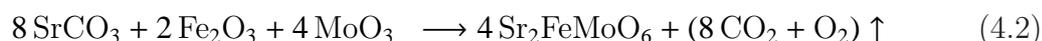
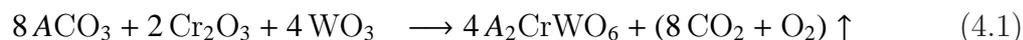
## Probenpräparation

Die Probenpräparation stellt ein zentrales Thema in einer experimentellen Arbeit dar. Ohne Proben mit definierter Qualität lassen sich keine befriedigenden Aussagen über die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Materialsysteme gewinnen.

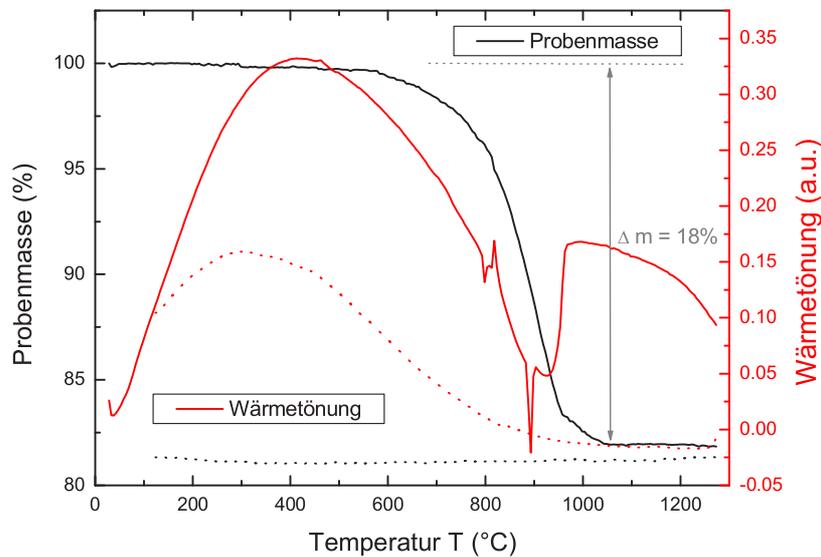
In dieser Diplomarbeit wurden polykristalline Probenserien der elektronendotierten Materialsysteme  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  und  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  hergestellt. Des Weiteren wurden die Effekte der A-Kationen-Substitution in  $\text{A}_2\text{CrWO}_6$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$  und  $\text{Ba}$ ) untersucht.

### 4.1 Herstellungsverfahren

Die Herstellung der polykristallinen Proben  $\text{A}_2\text{CrWO}_6$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$  und  $\text{Ba}$ ) und  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  erfolgte mittels folgender Festkörperreaktion.



Ausgangsmaterialien sind hierbei die Carbonate  $\text{ACO}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$  und  $\text{Ba}$ ) und die Oxide  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{WO}_3$  bzw.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{MoO}_3$  hoher Reinheit (durchschnittlich 99,98%). Die Elektronendotierung der Proben wurde durch stöchiometrisches Ersetzen von  $\text{SrCO}_3$  durch  $\text{La}_2\text{O}_3$  erreicht. Durch die Verwendung von Carbonaten  $\text{ACO}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$  und  $\text{Ba}$ ) als Ausgangsmaterial findet als Vorreaktion ein Kalzinierungsprozess statt. Hierbei entstehen aus den Carbonaten  $\text{ACO}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$  und  $\text{Ba}$ ) die Oxide  $\text{AO}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$  und  $\text{Ba}$ ), wobei  $\text{CO}_2$  abgespalten wird. Diese Abspaltung des  $\text{CO}_2$  ist in Abbildung 4.1 zu erkennen. Ab  $600^\circ\text{C}$  ist in der Thermogravimetrie ein deutli-



**Abbildung 4.1:** Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse des Kalzinierungsprozesses von Reaktion (4.1) [81]. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Abkühlungskurven.

cher Masseverlust beobachtbar. Des Weiteren findet bei ca. 900°C eine Phasenbildung statt. Dies ist in Abbildung 4.1 durch die Unstetigkeit des aus der Differenzthermoanalyse erhaltene Wärmetönungssignal erkennbar. Während sich bei der Herstellung von  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  hierbei die Hauptphase bildet, entstehen bei der Reaktion (4.1) 6-wertige Wolframoxide ( $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{WO}_5$ ). In der  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  Verbindung besitzt das Wolframion allerdings eine niedrigere Valenz, so dass im Anschluss an den Kalzinierungs- ein Reduktionsprozess stattfinden muss. Die Abkühlungskurven der Thermogravimetrie bzw. der Differenzthermoanalyse, in Abbildung 4.1 gestrichelt dargestellt, zeigen, dass keine weitere Reaktion stattfindet, da das Wärmetönungssignal keine Unstetigkeiten aufweist und die Probenmasse konstant ist. Somit ist der Kalzinierungsprozess vollständig.

Im Folgenden wird der Herstellungsprozess am Beispiel von  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  und  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  genauer betrachtet. In  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  wird zunächst der Standard-

prozess beschrieben, des Weiteren auf die Probleme dieses Prozesses eingegangen und anschließend eine alternative Herstellung diskutiert.

### 4.1.1 Herstellung von $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$

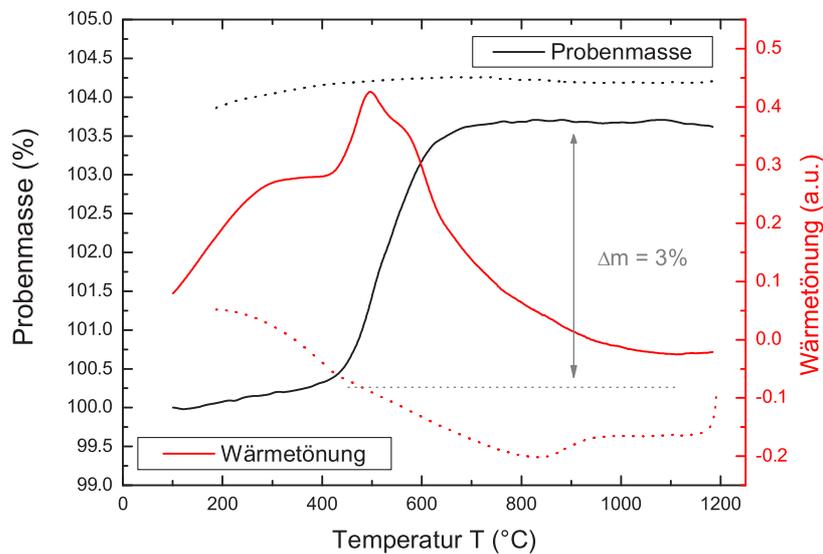
Die Ausgangsmaterialien  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  und  $\text{La}_2\text{O}_3$  werden stöchiometrisch eingewogen, in einem Achatmörser gemischt und in einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel platziert.

Der Kalzinierungsprozess wird in vielen Veröffentlichungen bei  $T = 900^\circ\text{C}$  an Luft durchgeführt (vgl. [54]). Dies führt allerdings zu der Produktion von höherwertigen Eisen- und Molybdän-Ionen. Deshalb wurde der Kalzinierungsprozess in einer Stickstoff-Atmosphäre mit 5% Wasserstoffanteil (Formiergas) durchgeführt. Die Probe wurde dabei mit einer Heizrate von  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  bis zu der Endtemperatur von  $T = 1000^\circ\text{C}$  aufgeheizt,  $t = 10\text{h}$  isotherm bei dieser Temperatur gehalten und anschließend wieder mit einer Rate von  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  abgekühlt. Dieses Temperatur-Zeit-Programm mit der jeweiligen Endtemperatur und Haltezeit wurde in den einzelnen Prozessschritten nicht verändert. Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, bildet sich bei diesem Kalzinierungsprozess bereits die  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  Phase.

Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Probe nach dem Kalzinierungsprozess im Achatmörser gemörsert und bei Endtemperaturen von  $T = 1100^\circ\text{C}$ ,  $T = 1150^\circ\text{C}$  bzw.  $T = 1200^\circ\text{C}$  für jeweils  $t = 10\text{h}$  in Formiergas gesintert. Zwischen den einzelnen Sinterschritten wurde die Probe jeweils wiederum gemörsert. Die Prozessschritte der mit diesem Verfahren hergestellten elektronendotierten  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  Proben sind in Tabelle 4.1 noch einmal zusammengestellt.

Prozessschritt	Bemerkung	Endtemperatur	Haltezeit	Atmosphäre
1	Kalzinierung	$1000^\circ\text{C}$	10h	$\frac{\text{H}_2}{\text{N}_2} : \frac{5}{95}$
2	Sintern	$1100^\circ\text{C}$	10h	$\frac{\text{H}_2}{\text{N}_2} : \frac{5}{95}$
3	Sintern	$1150^\circ\text{C}$	10h	$\frac{\text{H}_2}{\text{N}_2} : \frac{5}{95}$
4	Sintern	$1200^\circ\text{C}$	10h	$\frac{\text{H}_2}{\text{N}_2} : \frac{5}{95}$

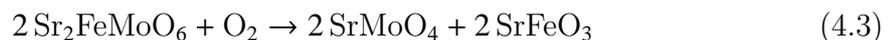
**Tabelle 4.1:** Herstellungsschritte der  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  Proben



**Abbildung 4.2:** Stabilitätsmessung von  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  in einer Sauerstoffatmosphäre. Die Abkühlungskurven der Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse sind wiederum gestrichelt gezeichnet.

Das so erhaltene Pulver wurde anschließend mit einem Druck von  $p = 1.5 \text{ GPa}$  zu Stäbchen, mit einer Querschnittsfläche von  $A = 26 \text{ mm}^2$ , gepresst und in Argon bei einer Endtemperatur von  $T = 1150^\circ\text{C}$  und einer Haltezeit von  $t = 10 \text{ h}$  gesintert.

Die Stabilität dieser polykristallinen Probe in einer 20 prozentigen Sauerstoffatmosphäre ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Hierbei wird  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  ab einer Temperatur von  $T = 425^\circ\text{C}$  hauptsächlich in  $\text{SrMoO}_4$  und  $\text{SrFeO}_3$  zersetzt.



Die Masse der Probe nimmt dabei zu und sättigt bei einer Temperatur von  $T = 700^\circ\text{C}$ . Die Steigerung der Probenmasse beträgt  $\Delta m = 3\%$ . Mit einer Thermogravimetriemessung könnte durch solch ein Experiment die exakte Sauerstoffkonzentration in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6\pm\delta}$  bestimmt werden. Die Auflösung des verwendeten Thermoanalysegerätes verhinderte hierbei allerdings befriedigende Ergebnisse.

Die beschriebenen Resultate der Stabilität von  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  stimmen sehr gut mit den Ergebnissen in [102] überein. Hierbei wurde die Stabilität der  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  Phase in Sauerstoffatmosphäre und Stickstoffatmosphäre untersucht. Dies bedeutet, dass die  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  Verbindung in einer Atmosphäre mit hohem Sauerstoffpartialdruck bis zu einer Temperatur von ungefähr  $400^\circ\text{C}$  stabil ist. Wird der Sauerstoffpartialdruck stark verringert ( $p_{\text{O}_2} = 10^{-12} - 10^{-9}$  Torr) ist die Doppelperowskitphase bis zu einer Temperatur von  $1200^\circ\text{C}$  stabil [69]. In [73] wird allerdings beschrieben, dass  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  sogar bei Raumtemperatur zerfällt. Dies hätte natürlich große Auswirkungen für die technische Verwendung dieser Materialsysteme. Die in [73] beschriebene Zersetzung wurde aber während dieser Diplomarbeit nicht beobachtet.

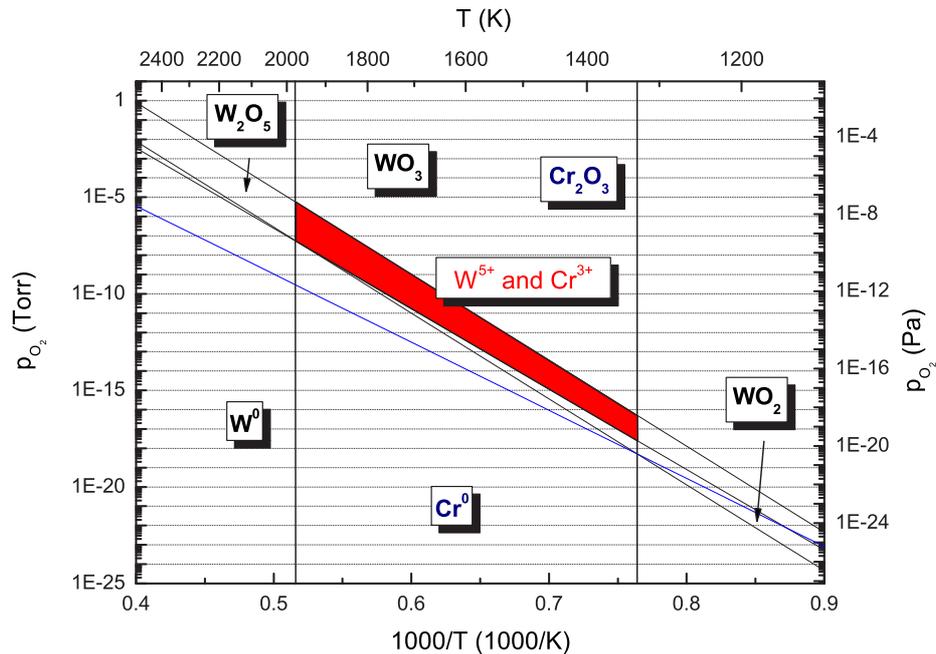
Bei genauerer Analyse der Proben wird deutlich, dass eine kleine Konzentration von  $\text{SrMoO}_3$  vorhanden ist. Durch Verwendung von Argon als Gasatmosphäre während des Kalzinierungsprozesses konnte diese Fremdphase verhindert werden. Mit diesem optimierten Herstellungsverfahren lassen sich Proben in hoher Qualität und ohne nachweisbaren Fremdphasen herstellen.

#### 4.1.2 Herstellung von $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$

Die grundlegende Herstellungsmethode von  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  und  $\text{A}_2\text{CrWO}_6$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$  und  $\text{Ba}$ ) ist identisch mit der von  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ . Nach dem Kalzinierungsprozess müssen aber die 6-wertigen Wolframoxidverbindungen  $\text{SrWO}_4$  bzw.  $\text{Sr}_2\text{WO}_5$  reduziert werden.

In Abbildung 4.3 sind die Sauerstoffpartialdrücke der verschiedenen Wolfram- und Chromvalenzen dargestellt. Die Zielregion der 5-wertigen Wolfram- und der 3-wertigen Chromvalenz ist hierbei rot gekennzeichnet. Durch die Verwendung der Stickstoff-Atmosphäre mit 5% Wasserstoffanteil während des Sinterprozesses wird eine Reduktion des Sauerstoffpartialdruckes erreicht.

In der Probe werden nun durch schrittweises Erhöhen der Endtemperatur des in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Temperatur-Zeit-Programms die 6-wertigen Wolframoxid-fremdphasenverbindungen reduziert. Die einzelnen Sinterschritte der durch dieses Verfahren hergestellten  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  Proben, sind in Tabelle 4.2 dargestellt. Zwischen den einzelnen Schritten wurde die Probe gemörsert, um eine möglichst homogene Verteilung zu erhalten, und die jeweiligen Konzentrationen der Phasen mittels Rönt-



**Abbildung 4.3:** Sauerstoffpartialdrücke verschiedener Wolfram- und Chromvalenzen [31]

gendiffraktometrie ermittelt.

Abschließend wurde das Pulver wiederum mit einem Druck von  $p = 1.5 \text{ GPa}$  zu Stäbchen gepresst und bei einer Endtemperatur von  $T = 1300^\circ\text{C}$  und einer Haltezeit von  $t = 10 \text{ h}$  gesintert.

Abbildung 4.4 zeigt die Röntgendiffraktometrie-Messungen nach den einzelnen Sinterschritten. Die Intensität wurde hierbei auf den (220)-Reflex der  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  Verbindung normiert, so dass die relativen Intensitätsänderungen der einzelnen Fremdphasen  $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{WO}_5$  bzw.  $\text{W}$  dargestellt sind. Die hieraus erhaltene qualitative Abschätzung der Konzentrationen der einzelnen Phasen zeigt Abbildung 4.5. Eine quantitative Phasenanalyse der Konzentrationen sollte mit Rietveld-Refinement durchgeführt werden (siehe [37]). Da aber hier nur der qualitative Verlauf der Konzentrationen in den einzelnen Phasen von Bedeutung ist, wurden für die weitere Diskussion die Ergebnisse in Abbildung 4.5 verwendet.

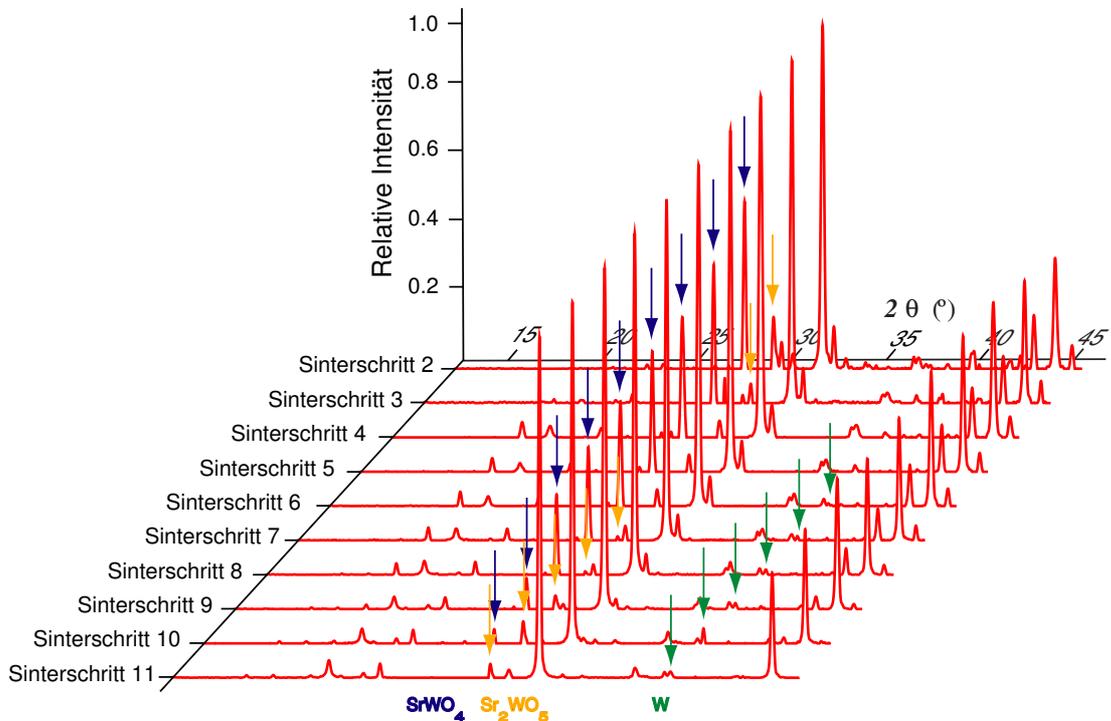
Prozessschritt	Bemerkung	Endtemperatur	Haltezeit	Atmosphäre
1	Kalzinierung	1000°C	10h	$\frac{\text{H}_2}{\text{N}_2} : \frac{5}{95}$
2	Sintern	1100°C	10h	$\frac{\text{H}_2}{\text{N}_2} : \frac{5}{95}$
3	Sintern	1200°C	10h	$\frac{\text{H}_2}{\text{N}_2} : \frac{5}{95}$
4	Sintern	1250°C	10h	$\frac{\text{H}_2}{\text{N}_2} : \frac{5}{95}$
5	Sintern	1300°C	10h	$\frac{\text{H}_2}{\text{N}_2} : \frac{5}{95}$
6	Sintern	1300°C	10h	$\frac{\text{H}_2}{\text{N}_2} : \frac{5}{95}$
7	Sintern	1350°C	10h	$\frac{\text{H}_2}{\text{N}_2} : \frac{5}{95}$
8	Sintern	1350°C	10h	$\frac{\text{H}_2}{\text{N}_2} : \frac{5}{95}$
9	Sintern	1380°C	10h	$\frac{\text{H}_2}{\text{N}_2} : \frac{5}{95}$
10	Sintern	1380°C	15h	$\frac{\text{H}_2}{\text{N}_2} : \frac{5}{95}$
11	Sintern	1380°C	10h	$\frac{\text{H}_2}{\text{N}_2} : \frac{5}{95}$

**Tabelle 4.2:** Herstellungsschritte der Probe  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$

Aus Abbildung 4.5 wird die Reduktion der Wolframoxidfremdphasen  $\text{SrWO}_4$  bzw.  $\text{Sr}_2\text{WO}_5$  deutlich. Ab einer Endtemperatur von ca.  $T = 1350^\circ\text{C}$  wird ein Minimum der Konzentration der Wolframoxidfremdphasen durchlaufen. Die Verringerung der  $\text{SrWO}_4$ -Fremdphase im letzten Sinterschritt ist durch das abschließende Pressen zurückzuführen. Bei weiterer Reduktion erfolgt nur noch eine Umwandlung der Wolframoxidfremdphasen untereinander.



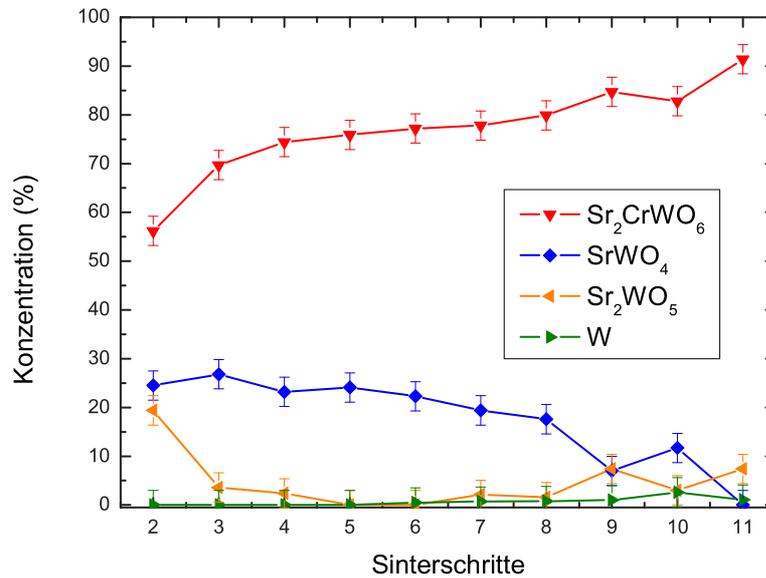
Es kommt dabei aber nicht zu einer weiteren Bildung von  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ . Des Weiteren bildet sich ab ca.  $T = 1300^\circ\text{C}$  eine Wolframausscheidung. Eine genauere Analyse mittels Röntgendiffraktometrie und energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX) [98] ergibt, dass diese Ausscheidung aus Wolfram und einem geringen Anteil Chrom besteht. Dieser Chromanteil verringert nun in der Wolfram-Chrom-Legierung den sehr hohen Schmelzpunkt von Wolfram ( $T_S = 3410^\circ\text{C}$ ), so dass sich diese Ausscheidung schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen von  $T = 1300^\circ\text{C}$  bilden kann. In Abbildung 4.6 ist eine Elektronenmikroskopaufnahme (SEM) der Probe  $\text{Sr}_{1.50}\text{La}_{0.50}\text{CrWO}_6$  dargestellt. Deutlich ist die Wolfram-Chrom-Ausscheidung in der



**Abbildung 4.4:** Röntgendiffraktometrie-Messung nach den einzelnen Sinterschritten. Die Kennzeichnung der Fremdphasenreflexe wurde hierbei nur an den intensivitätsstärksten Reflexen durchgeführt.

Mitte des Bildes zu erkennen. Des Weiteren ist ein breites Spektrum an Korngrößen von ungefähr  $0,5\ \mu\text{m}$  bis  $2\ \mu\text{m}$  sichtbar.

Da in der  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  Probe nur Wolframfremdphasen und keine zusätzlichen Chromoxidfremdphasen detektiert wurden, muss es eine unterschiedliche Chrom- und Wolframkonzentration in der  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  Verbindung geben. In [81] wird dies durch  $\text{Sr}_2\text{Cr}_{1+x}\text{W}_{1-x}\text{O}_{6\pm\delta}$  beschrieben. Bei genauerer Betrachtung der Thermogravimetrie des letzten Prozessschrittes wird aber deutlich, dass es zu keiner Sättigung in der Massenänderung kommt. Dies bedeutet, dass sich nicht nur Sauerstoff in der reduzierenden

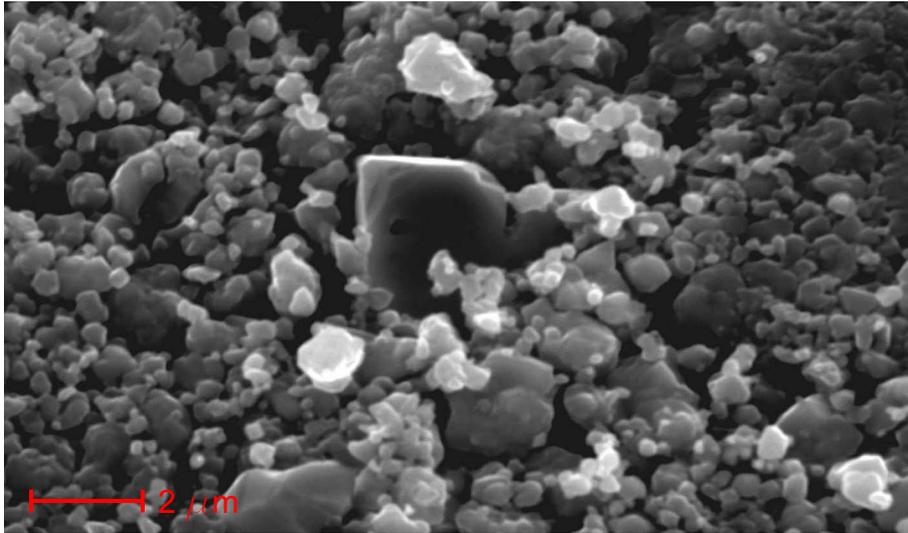


**Abbildung 4.5:** Konzentrationen der verschiedenen Phasen während des Herstellungsprozesses

Atmosphäre verflüchtigt, sondern wegen des hohen Dampfdruckes ( $p_{\text{Cr}} = 990 \text{ Pa}$  bei  $T = 2130 \text{ K}$ ) auch Chrom.

Experimente mittels Chromüberstöchiometrie führten zu einer Erhöhung der Ordnung in  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ . Dies ist ebenfalls ein Hinweis auf fehlendes Chrom in den hergestellten  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  Proben. Bei weiteren Experimenten mit verschiedenen Chromoxiden als Ausgangsmaterialien konnte eine Verringerung der Wolframoxidfremdphasen bei der Verwendung von  $\text{CrO}_3$  erreicht werden.  $\text{CrO}_3$  kann mit der Wasserstoff-Stickstoffatmosphäre Chromsäure bilden und damit die Wolframoxidfremdphasen beseitigen. Shikano beschreibt in [96] ein ähnliches Verfahren zur Entfernung von Wolfram- bzw. Molybdänfremdphasen.

Ein weiteres Problem stellten die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel dar. Bei der Herstellung von  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  ist deutlich eine Reaktion der  $\text{Cr}_2\text{O}_3^{2-}$ -Ionen mit den Tiegeln sichtbar. Während es bei der  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  Herstellung zu keiner Benetzung des Tiegels kommt, sind bei den Tie-

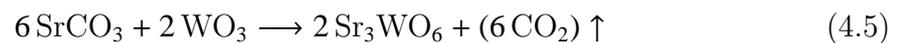


**Abbildung 4.6:** SEM Aufnahme der  $\text{Sr}_{1.50}\text{La}_{0.50}\text{CrWO}_6$  Probe [98]

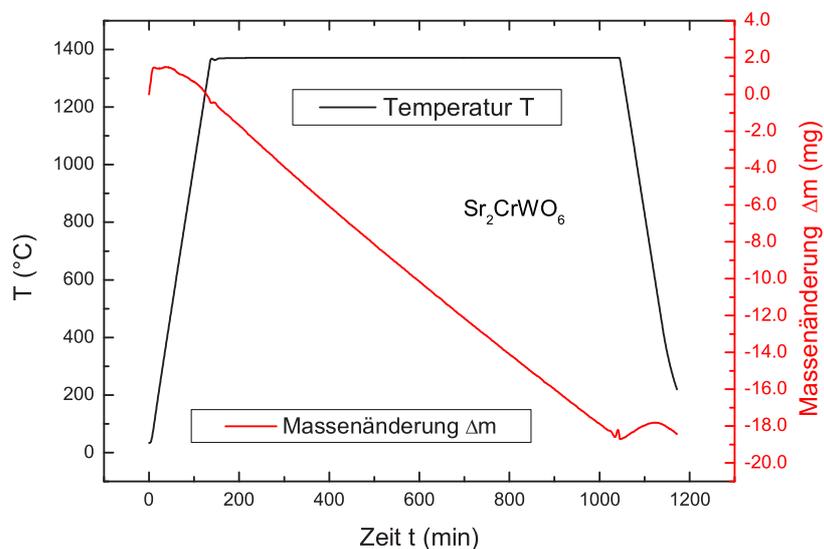
geln, welche für die  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  Herstellung verwendet wurden, Ablagerungen an den Tiegelwänden erkennbar. Hierbei kann eine Diffusion von Al-Ionen in die  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  Verbindung stattfinden.

Die dargestellten Probleme des obigen Herstellungsverfahrens können durch einen alternativen Herstellungsprozess verringert werden. In verschiedenen Veröffentlichungen [49, 84, 85] wird die Herstellung von Verbindungen mit flüchtigen Elementen mittels evakuierten Quarzampullen beschrieben. Hierbei handelt es sich um ein geschlossenes System, so dass es zu keiner Änderung der Stöchiometrie während der Reaktion kommt.

Zur Herstellung von  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  wurde während der Diplomarbeit ein ähnliches Vorgehen gewählt, wie es in [99] beschrieben ist. Zuerst wird hierbei der Kalzinierungsprozess ausgenutzt, um die Verbindung  $\text{Sr}_3\text{WO}_6$  herzustellen.



Dadurch wird die Verwendung des stark hydrophilen SrO vermieden. Die Vorgehensweise zur Herstellung von  $\text{Sr}_3\text{WO}_6$  ist in [18] beschrieben. Die weitere Herstellung von  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  findet nun in einer evakuierten Quarzampulle statt. Hierbei wird folgende Reaktion ausgenutzt.



**Abbildung 4.7:** Thermogravimetrie-Messung von  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  des letzten Prozessschrittes



Elementares Wolfram stellt bei dieser Reaktion das reduzierende Element dar. Die Materialien wurden stöchiometrisch eingewogen, gemischt und zu kleinen Tabletten gepresst. Diese wurden in den evakuierten Quarzampullen bei einer Endtemperatur von  $T = 1000^\circ\text{C}$  und einer Haltezeit von insgesamt  $t = 110\text{h}$  gesintert.

Aus zeitlichen Gründen konnte dieser alternative Herstellungsprozess nicht optimiert werden, so dass nur eine Probe mit geringer Qualität für die weiteren Untersuchungen zur Verfügung stand.

## 4.2 Zusammenfassung der Probenpräparation

Die mittels des Standardverfahrens hergestellten Probenserien  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  (S) bzw.  $\text{A}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  (S) ( $A = \text{Ca}$  und  $\text{Sr}$ ) und  $\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$  (S) wurden für Röntgendiffraktometrie-, Magnetisierungs- und Magnetotransport-Messungen verwendet. Die Notation (S) kennzeichnet diese Proben bei der weiteren Diskussion der experimentellen Ergebnisse. Des Weiteren wurden Probenserien  $\text{A}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  (N) ( $A = \text{Ca}$  und  $\text{Sr}$ ) für Neutronenstreuexperimente und magnetische Röntgendiffraktometrie (XMCD) ebenfalls nach dem Standardverfahren hergestellt. Hierbei wurde das Herstellungsverfahren nur geringfügig hinsichtlich der Endtemperatur und Haltezeit der jeweiligen Sinterschritte verändert. Aus der beschriebenen alternativen Herstellungsmethode resultierte eine  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  (A) Probe, welche für Röntgendiffraktometrie- und Magnetisierungsmessungen Verwendung fand.

# Kapitel 5

## Experimentelle Ergebnisse

Der experimentelle Teil dieser Diplomarbeit gliedert sich in zwei Hauptabschnitte. Der erste Teil widmet sich den Effekten der  $A$ -Kationen Substitution in  $A_2\text{CrWO}_6$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$  und  $\text{Ba}$ ). Hierbei werden hauptsächlich strukturelle Auswirkungen auf die magnetischen und elektrischen Eigenschaften betrachtet.

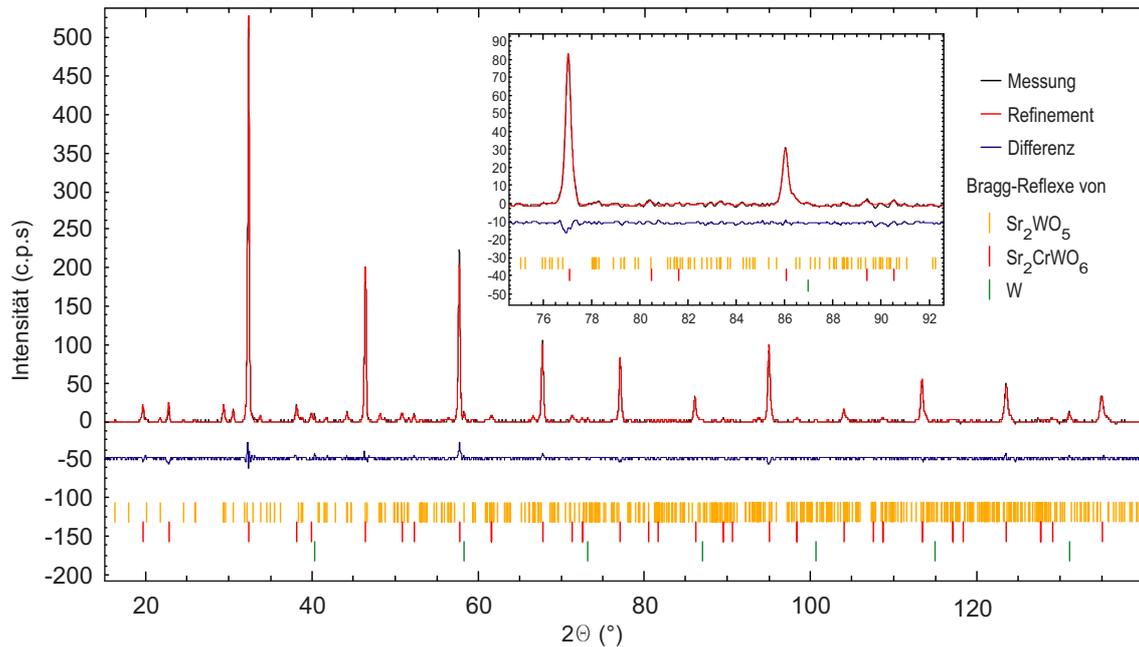
Um das physikalische Verständnis der starken ferromagnetischen Wechselwirkung zu verbessern, werden im zweiten Teil die magnetischen und elektrischen Folgen einer Elektronendotierung in den  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  und  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  Doppelperowskitsystemen untersucht.

### 5.1 $A$ -Kationen Substitution in $A_2\text{CrWO}_6$ ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )

Durch die isovalente Substitution des Erdalkalimetalls Strontium durch Calcium bzw. Barium ergeben sich grundlegende Veränderungen des magnetischen und elektrischen Verhaltens von  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ . Diese werden in diesem Kapitel ausgehend von der Charakterisierung der Proben diskutiert.

#### 5.1.1 Charakterisierung

Die Charakterisierung der hergestellten Proben erfolgte mittels Röntgen- bzw. Neutronen-Pulverdiffraktometrie-Messungen. Zuerst wurde dabei eine Phasenanalyse und dann eine Kristallstrukturbestimmung mittels Rietveld-Refinement durchgeführt. Anschließend wurden die exakten kristallographischen Parameter bestimmt.



**Abbildung 5.1:** Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Messung der  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  (S) Probe

### Phasenanalyse der $A_2\text{CrWO}_6$ ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ und $\text{Ba}$ ) Proben

Abbildung 5.1 zeigt eine Röntgenkurve der  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  (S) Probe und die mittels der Bruker-AXS Software Topas 2.0 durchgeführte Simulation. Hierbei wird deutlich, dass die  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  Probe neben der  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  Hauptphase verschiedene Fremdphasen, welche schon in Kapitel 4.1.2 beschrieben wurden, enthält. Kleine Konzentrationen solcher Fremdphasen sind aufgrund der nicht optimalen Standardherstellungsmethode in allen  $A_2\text{CrWO}_6$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$  und  $\text{Ba}$ ) Proben vorhanden. Die Anteile der einzelnen Phasen wurde mittels der Bruker Software EVA qualitativ abgeschätzt. In Tabelle 5.1 sind die einzelnen Phasen und ihre Konzentrationen der in diesem Kapitel betrachteten  $A_2\text{CrWO}_6$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$  und  $\text{Ba}$ ) Proben dargestellt. Bei der  $\text{Ca}_2\text{CrWO}_6$  (N) Probe wurde mittels Rietveld-Refinement zusätzlich eine quantitative Phasenanalyse durchgeführt. Das Ergebnis ist in Tabelle 5.1 in Klammern aufgeführt. Hierbei wird deutlich, dass es eine gute Übereinstimmung zwischen den qualitativ abgeschätzten und den simulierten Konzentrationen der einzelnen Phasen gibt. Dies bestätigt die Verwendung der qualitativen Phasenanalyse mittels der Bruker Software EVA.

Probe	Phasen	Konzentration ( $\pm 2\%$ )
$\text{Ca}_2\text{CrWO}_6$ (S)	$\text{Ca}_2\text{CrWO}_6$	90,0%
	$\text{Ca}_3\text{WO}_6$	6,8%
	W	3,2%
$\text{Ca}_2\text{CrWO}_6$ (N)	$\text{Ca}_2\text{CrWO}_6$	90,7% (90,0%)
	$\text{Ca}_3\text{WO}_6$	6,3% (6,8%)
	W	3,0% (3,2%)
$\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ (S)	$\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$	91,0%
	$\text{Sr}_2\text{WO}_5$	7,7%
	W	1,3%
$\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ (N)	$\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$	90,0%
	$\text{Sr}_3\text{WO}_6$	8,0%
	W	2,0%
$\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$ (S)	$\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$	98,2%
	W	1,8%

**Tabelle 5.1:** Phasenanalyse der  $\text{A}_2\text{CrWO}_6$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$  und  $\text{Ba}$ ) Proben

Die Phasenreinheit der einzelnen  $\text{A}_2\text{CrWO}_6$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$  und  $\text{Ba}$ ) Proben ist somit nicht optimal. Dies sollte bei der Interpretation der physikalischen Messergebnisse beachtet werden.

### Kristallstrukturbestimmung von $\text{A}_2\text{CrWO}_6$ ( $\text{A} = \text{Ca}$ und $\text{Sr}$ )

Die Kristallstrukturbestimmung wurde zuerst an Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Daten durchgeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 dargestellt. Aus Abbildung 5.1 bzw. Abbildung A.1 geht deutlich die gute Übereinstimmung zwischen den mittels TOPAS errechneten Simulationen und den Messergebnissen der Röntgenbeugungsmessung der  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  (S) bzw. der  $\text{Ca}_2\text{CrWO}_6$  (S) Probe hervor. Dies bedeutet, dass die jeweilige vorausgesetzte Symmetrie sehr gut mit der wirklichen Symmetrie übereinstimmt. Des Weiteren gleichen die Gitterparameter im angegebenen Fehlerintervall denen in [81].

Verbindung	Kristallstruktur	Parameter ( $\pm 0,01 \text{ \AA}$ bzw. $^\circ$ )	Unordnung ( $\pm 1\%$ )
$\text{Ca}_2\text{CrWO}_6$	$P2_1/n$ (monoklin)	$a = 5,44 \text{ \AA}$ , $b = 5,38 \text{ \AA}$ $c = 7,65 \text{ \AA}$ ; $\beta = 89,94^\circ$	Probe (S): 9,5% Probe (N): 9,8%
$\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$	$Fm\bar{3}m$ (kubisch)	$a = 8,82 \text{ \AA}$	Probe (S): 24,1% Probe (N): 24,4%

**Tabelle 5.2:** Kristallstrukturbestimmung mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie der  $A_2\text{CrWO}_6$  ( $A = \text{Ca}$  und  $\text{Sr}$ ) Proben

Bei der Betrachtung der Unordnung der Cr- bzw. W-Ionen in Tabelle 5.2 wird deutlich, dass die  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  Proben eine sehr große Unordnung besitzen. Dies ist erklärbar mit der Ähnlichkeit der Ionenradien von  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\langle r_{\text{Cr}^{3+}} \rangle = 0,615 \text{ \AA}$  [95]) und  $\text{W}^{5+}$  ( $\langle r_{\text{W}^{5+}} \rangle = 0,620 \text{ \AA}$  [95]). Die  $\text{Ca}_2\text{CrWO}_6$  Proben besitzen hingegen eine sehr große Ordnung. Dies kann mit einer Umverteilung der Ladung in Cr und W zusammenhängen. In [87] wird bei Erhöhung des Calcium-Gehaltes in  $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{FeMoO}_6$  ein Wachsen des  $\text{MoO}_6$ -Oktaeders und ein Schrumpfen des  $\text{FeO}_6$ -Oktaeders beobachtet. Dies wird als Ladungsumverteilung interpretiert. Durch diese Umverteilung ändern sich auch die jeweiligen Ionenradien und somit könnte die hohe Ordnung in  $\text{Ca}_2\text{CrWO}_6$  durch diese Ladungsumverteilung erklärt werden.

Aus den Röntgenbeugungsmessungen lassen sich allerdings keine feinen, strukturellen Abweichungen erkennen. Deswegen muss eine genauere Analyse der Struktur mittels Neutron-Diffraktometrie-Messungen durchgeführt werden.

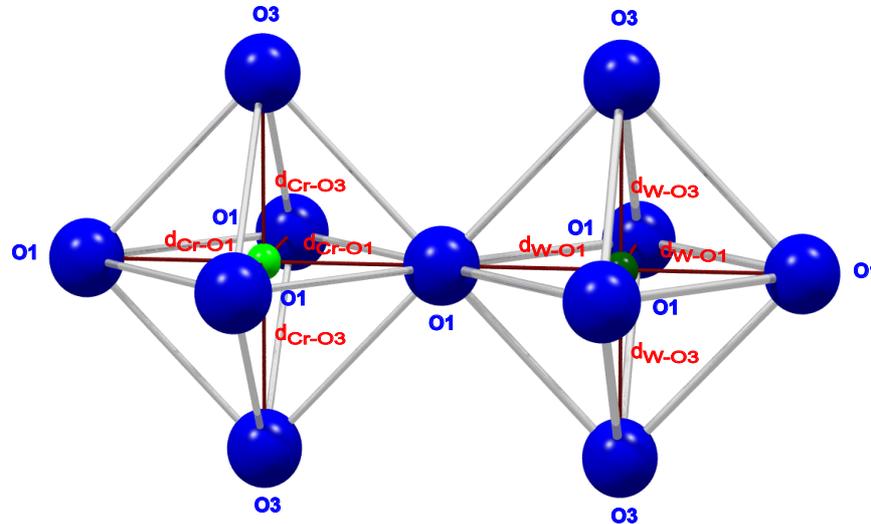
In den Abbildungen A.2 sind die Refinements der  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  (N) Probe bei verschiedenen Temperaturen unter der Voraussetzung einer tetragonalen  $I/4m$ -Symmetrie dargestellt. Hierbei wurde die nukleare und magnetische Phase von  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  und nur die W-Fremdphase berücksichtigt. Die Ergebnisse dieser Refinements ist in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Hierbei ist die Unsicherheit der letzten Stellen in Klammern angegeben. Die Güte des Refinement wird durch den magnetischen und nuklearen R-Faktor ausgedrückt (siehe Anhang A.1). Die Bezeichnungen der Sauerstoffionen sowie der Ionenabstände beziehen sich auf Abbildung 5.2. Um

T (K)	10	110	210	300	445
Raumgruppe	$I4/m$	$I4/m$	$I4/m$	$I4/m$	$I4/m$
$a$ (Å)	5,526(1)	5,526(1)	5,528(1)	5,531(2)	5,530(1)
$a_{\text{cubic}}$ (Å)	7,816(1)	7,815(1)	7,820(2)	7,822(3)	7,821(3)
$c$ (Å)	7,814(1)	7,816(1)	7,820(4)	7,822(4)	7,821(3)
$\langle d_{\text{Cr-O1}} \rangle$ (Å)	1,962(2)	2,005(10)	1,997(39)	1,961(73)	1,965(37)
$\langle d_{\text{Cr-O3}} \rangle$ (Å)	1,931(6)	1,929(28)	1,934(38)	1,963(17)	1,927(70)
$\langle d_{\text{W-O1}} \rangle$ (Å)	1,946(2)	1,904(79)	1,912(39)	1,945(16)	1,946(39)
$\langle d_{\text{W-O3}} \rangle$ (Å)	1,976(6)	1,979(28)	1,976(33)	1,948(17)	1,983(70)
$V_{\text{CrO}_6}$ (Å <sup>3</sup> )	9,915(4)	10,336(568)	10,283(608)	10,065(466)	10,117(464)
$V_{\text{WO}_6}$ (Å <sup>3</sup> )	9,975(8)	9,560(383)	9,637(327)	9,878(415)	10,014(357)
$\langle \Theta_{\text{Cr-O1-W}} \rangle$ (°)	179,74(3)	179,97(12)	179,19(16)	178,17(16)	177,75(16)
$\langle \Theta_{\text{Cr-O3-W}} \rangle$ (°)	180,00(8)	180,00(43)	180,00(14)	180,00(14)	180,00 (29)
$R_{\text{nuk.}}$ (%)	5,65	8,52	8,14	5,72	7,29
$R_{\text{mag.}}$ (%)	4,07	7,48	8,31	5,26	8,69

**Tabelle 5.3:** Rietveld-Refinement der Neutronen-Pulverdiffraktometrie-Messungen an  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$

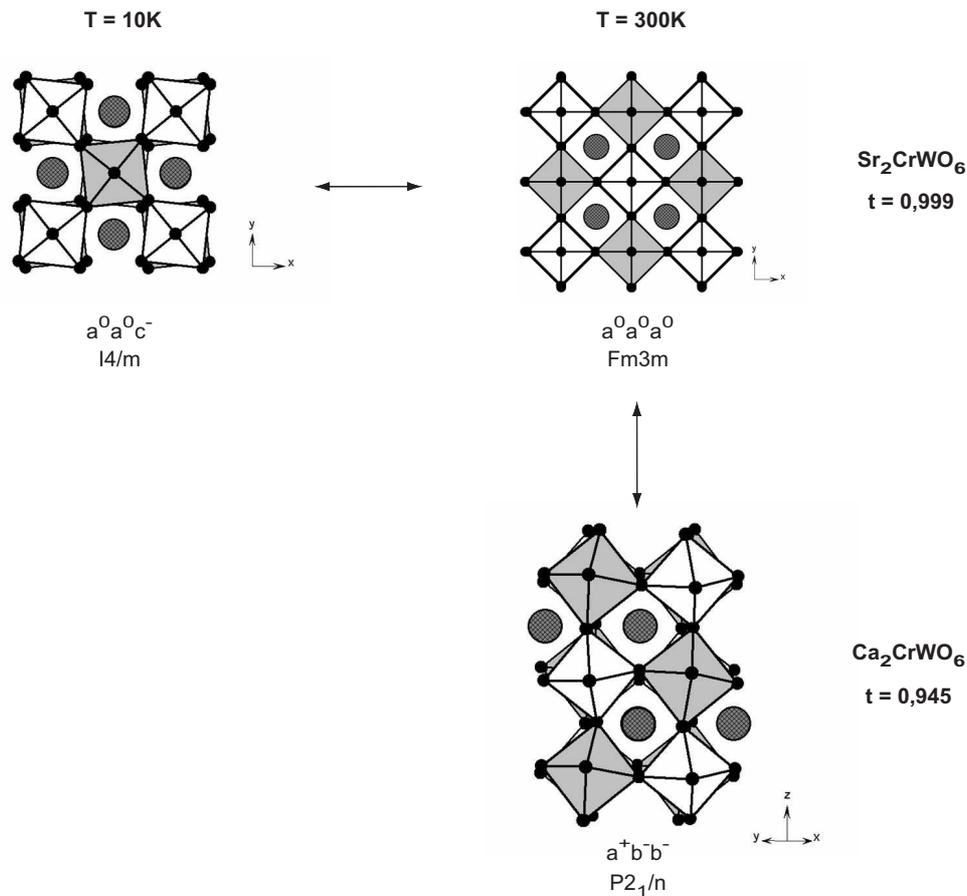
einen möglichen strukturellen Übergang von der tetragonalen  $I4/m$ - in die kubische  $Fm\bar{3}m$ -Symmetrie zu identifizieren, wurde die Gitterkonstante  $a$  für eine kubische Symmetrie berechnet  $a_{\text{cubic}} = \sqrt{2} \cdot a$ . Die Ergebnisse sind auf die angegebene Anzahl von Dezimalstellen gerundet.

Aus Tabelle 5.3 wird ersichtlich, dass bei  $T = 10$  K eine Abweichung der Gitterkonstanten  $a_{\text{cubic}}$  und  $c$  existiert. Dies bedeutet, dass bei tiefen Temperaturen die Kristallstruktur eine geringfügige strukturelle Verzerrung besitzt. Es findet dadurch eine Verdrehung der Sauerstoffoktaeder in z-Richtung statt ( $a^0a^0c^-$ -Tilt-System). Neuere Neutronenstreuexperimente (vgl. [50]) zeigen, dass Doppelperowskitverbindungen trotz eines Toleranzfaktors nahe 1 in der tetragonalen  $I4/m$ -Symmetrie kristallisieren. Dies bestätigt obige Betrachtung.



**Abbildung 5.2:** Bezeichnung der Sauerstoffionen und der Ionenabstände der Oktaeder  $CrO_6$  und  $WO_6$  aus Tabelle 5.3

Durch thermische Effekte findet bei einer bestimmten Temperatur  $T_S$  ein Phasenübergang von der tetragonalen in die kubische Symmetrie statt. Dieser strukturelle Übergang ist in  $Sr_2FeMoO_6$  identisch mit der Curie-Temperatur  $T_S = T_C$  [66]. Aus Tabelle 5.3 wird ersichtlich, dass dieser strukturelle Übergang bei  $Sr_2CrWO_6$  schon bei  $T = 110\text{ K}$  oder möglicherweise darunter stattfindet. Somit kann die Kristallstruktur von  $Sr_2CrWO_6$  bei Raumtemperatur als kubisch angenommen werden. Die Ähnlichkeit der Ionenradien beider Übergangsmetallionen in  $Sr_2CrWO_6$  kann wiederum diese geringe strukturelle Verzerrung und die sehr niedrige Übergangstemperatur erklären. Der Übergang kann ebenfalls bei der Betrachtung des Volumens der Sauerstoffoktaeder  $V_{CrO_6}$  bzw.  $V_{WO_6}$  für  $T = 10\text{ K}$  und  $T = 110\text{ K}$  nachvollzogen werden. Auch wird die gegenläufige Veränderung bei Erhöhung der Temperatur ( $T > 110\text{ K}$ ) dieser Volumina deutlich. Während sich das Volumen von  $CrO_6$  verringert, expandiert es bei  $WO_6$ . Dies könnte wiederum ein Effekt einer thermischen Ladungsverteilung sein.



**Abbildung 5.3:** Strukturelle Übergänge in  $A_2\text{CrWO}_6$  ( $A = \text{Ca}$  und  $\text{Sr}$ )

Aus zeitlichen Gründen konnte die Güte der Refinements für  $T > 10 \text{ K}$  und damit die Unsicherheiten nicht verringert werden, so dass eine exaktere Untersuchung der strukturellen Effekte mit geringeren Fehlern folgen muss.

In Abbildung 5.3 ist eine Übersicht über die strukturellen Veränderungen in  $A_2\text{CrWO}_6$  ( $A = \text{Ca}$  und  $\text{Sr}$ ) dargestellt. Die verschiedenen Ionenradien der Erdalkalitionen  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\langle r_{\text{Ca}^{2+}} \rangle = 1,34 \text{ \AA}$  [95]) und  $\text{Sr}^{2+}$  ( $\langle r_{\text{Sr}^{2+}} \rangle = 1,44 \text{ \AA}$  [95]) bewirken eine Änderung der Kristallsymmetrie. Wie in Kapitel 2.9.1 beschrieben, führt ein zu kleines  $A$ -Kation zu einer Verdrehung des Sauerstoffoktaeders und damit zu einer Erniedrigung der Symmetrie. In Glazers Notation kommt es bei der  $A$ -Kationensubstitution mit  $\text{Ca}$  in  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  zu einem Übergang von der idealen  $a^0 a^0 a^0$ - zu einer gestörten  $a^+ b^- b^-$ -Struktur. Dies kann in erster Näherung auch durch den Toleranzfaktor  $t$ , wel-

cher sich von  $t = 0,999$  im Falle von  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  zu  $t = 0,945$  ( $\text{Ca}_2\text{CrWO}_6$ ) ändert, beschrieben werden.

Die Änderung der Kristallsymmetrie hat, wie nachfolgend gezeigt wird, sehr großen Einfluss auf die magnetischen und elektrischen Eigenschaften.

### Kristallstruktur von $\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$

Betrachten wir die Verbindung  $\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$ , so müsste das zu große Barium-Ion ( $\langle r_{\text{Ba}^{2+}} \rangle = 1,44\text{Å}$  [95]) ebenfalls zu einer gestörten kubischen Struktur führen (vgl. [86, 108]). Aus Röntgenbeugungsmessungen (siehe Tabelle 5.4) wird aber deutlich, dass  $\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$  in der hexagonalen  $P\bar{6}2c$ -Symmetrie kristallisiert. Diese Kristallstruktur ist äquivalent zu der Struktur, welche die 2:1 geordnete Doppelperowskitverbindung  $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{WO}_9$  besitzt. In Abbildung 5.4 ist die Einheitszelle dieser Verbindung dargestellt. Deutlich sind die Chrom-Paare und die verkippten Sauerstoffoktaeder mit den gemeinsamen Flächen zu erkennen.

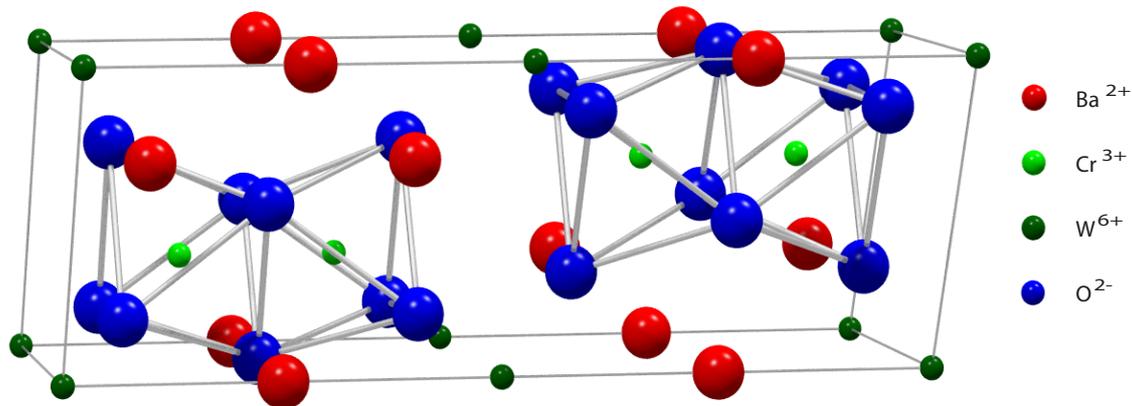
Verbindung	Kristallstruktur	Parameter ( $\pm 0,01\text{Å}$ )	Unordnung ( $\pm 1\%$ )
$\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$	$P\bar{6}2c$ (hexagonal)	$a = 5,70\text{Å}, c = 13,99\text{Å}$	W-Plätze: 2% Cr-Plätze: 1%

**Tabelle 5.4:** Kristallstrukturbestimmung mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie der  $\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$  (S) Probe

Da der Übergang zwischen  $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{WO}_9$  und  $\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$  zu keiner Strukturänderung führt, kann  $\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$  als  $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{WO}_9$  mit verändertem Cr/W-Verhältnis beschrieben werden:



In Abbildung 5.4 wird somit ein Chrom-Ion durch ein Wolfram-Ion ersetzt und damit ein Chrom-Paar in der Einheitszelle zerstört. Dies hat natürlich ebenfalls großen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften dieses Doppelperowskits (siehe Kapitel 5.1.2).



**Abbildung 5.4:** Schematische Darstellung der Einheitszelle von  $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{WO}_9$

Aus Tabelle 5.4 wird deutlich, dass die Unordnung der  $\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$  (S) Probe sehr gering ist. Ebenso ist die Fremdphasenkonzentration in dieser Probe sehr niedrig (siehe Tabelle 5.1), so dass die folgenden experimentellen Ergebnisse der  $\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$  (S) Probe nicht durch extrinsische Eigenschaften beeinflusst werden.

### 5.1.2 Magnetische Eigenschaften

Im Folgenden werden die magnetischen Eigenschaften der einzelnen  $A_2\text{CrWO}_6$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$  und  $\text{Ba}$ ) Proben diskutiert.  $\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$  stellt hierbei einen Sonderfall dar und wird gesondert behandelt.

#### Magnetische Eigenschaften von $A_2\text{CrWO}_6$ ( $A = \text{Ca}$ und $\text{Sr}$ )

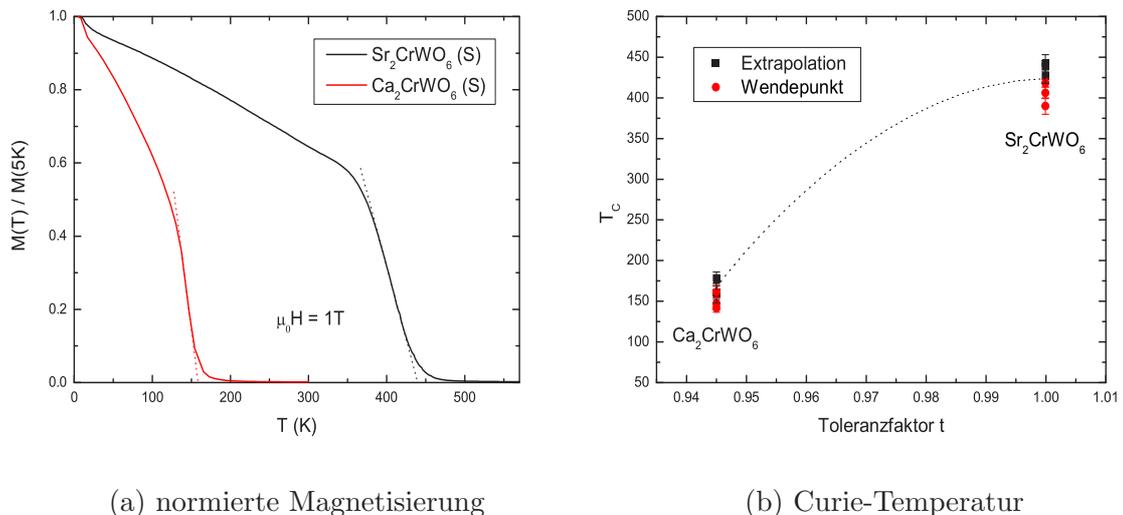
In Abbildung 5.5 (a) ist die normierte Magnetisierung als Funktion der Temperatur für die  $A_2\text{CrWO}_6$  ( $A = \text{Ca}$  und  $\text{Sr}$ ) (S) Proben dargestellt.

Die Magnetisierungsmessungen wurden in einem äußeren Magnetfeld von  $\mu_0 H = 1 \text{ T}$  durchgeführt. Dies bedeutet, dass sich die Magnetisierung bei der Curie-Temperatur  $T_C$  proportional zur dritten Wurzel aus dem Magnetfeld verhält und die Diskontinuität bzw. Unstetigkeit bei  $T_C$  aufgehoben wird (siehe [2]). Deshalb erfolgte die Bestimmung der Curie-Temperatur der SQUID-Magnetisierungsmessungen einerseits durch lineare Extrapolation des stärksten Abfalls (in Abbildung 5.5 (a) durch eine gestrichelte

Linie angedeutet) und andererseits durch Bestimmung des Wendepunktes. Mit dieser Methode erhält man einen Bereich  $\Delta T$ , in dem sich die wirkliche Curie-Temperatur für  $\mu_0 H = 0 \text{ T}$  befinden sollte. Eine weitere Möglichkeit der  $T_C$  Bestimmung sind sogenannte ‘‘Arrott-Plots‘‘ (siehe [7]). Hierbei müssen aber viele Hysterese-Kurven in einem geringen Temperaturintervall um die Curie-Temperatur aufgenommen werden. Dies bedeutet einen erheblichen Mess- und Zeitaufwand.

Die Temperatur des Phasenüberganges kann natürlich auch über die Messung der spezifischen Wärmekapazität  $C_p$  bestimmt werden. Die in Anhang B dargestellten Probleme, lassen allerdings bei den  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  Proben keine Messung von  $C_p$  zu.

In Abbildung 5.5 (b) sind die erhaltenen Resultate dargestellt. Dabei wurden die Ergebnisse aller nach dem Standardverfahren hergestellten  $A_2\text{CrWO}_6$  ( $A = \text{Ca}$  und  $\text{Sr}$ ) Proben berücksichtigt. Die systematischen und statistischen Unsicherheiten wurden mittels Fehlerfortpflanzung berechnet.

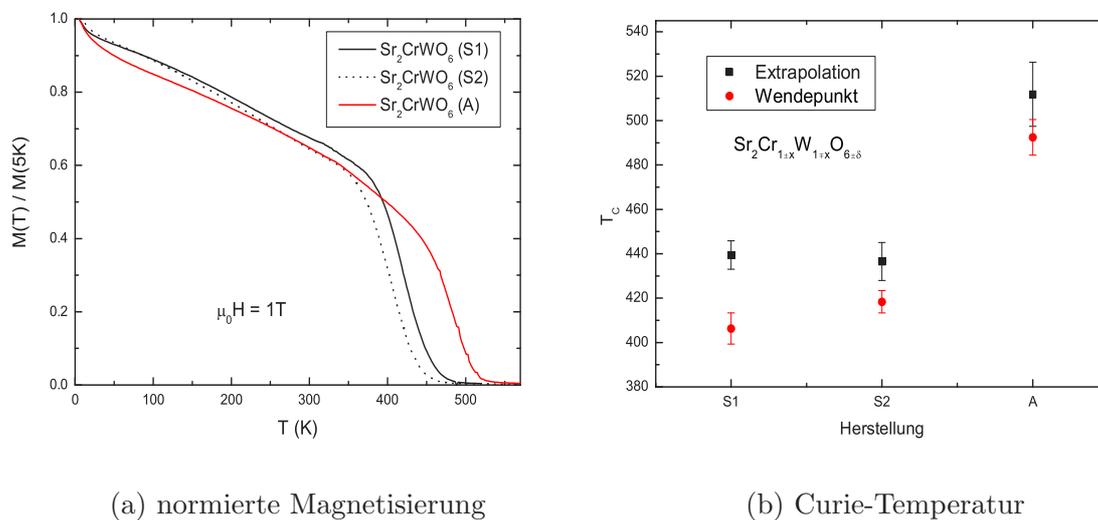


**Abbildung 5.5:** (a) Magnetisierung als Funktion der Temperatur; (b) Curie-Temperatur der  $A_2\text{CrWO}_6$  ( $A = \text{Ca}$  und  $\text{Sr}$ ) Proben

Deutlich ist die um ca. 250 K geringere Curie-Temperatur der  $\text{Ca}_2\text{CrWO}_6$  gegenüber den  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  Proben zu erkennen. Die Ursache hierfür liegt in der in Kapitel 5.1.1 beschriebenen Änderung der Kristallstruktur und damit auch des Toleranzfaktors  $t$  durch die isovalente Substitution von  $\text{Sr}$  mit  $\text{Ca}$ . Die Verdrehung des Sauerstoffok-

taeders bewirkt eine Abweichung des O-M-O Bindungswinkels von  $180^\circ$  und damit eine Verminderung des Überlapps der Sauerstoff  $2p$ -Orbitale mit den Chrom  $3d$ - bzw. Wolfram  $5d$ -Orbitalen. Dies führt zu einer Reduktion der Hüpfamplitude  $t$  und einem Absinken des Energiegewinns, welcher den ferromagnetischen Grundzustand stabilisiert. Die beobachteten Verringerung der Curie-Temperatur resultiert somit hauptsächlich aus strukturelle Effekten (vgl. [86]).

Bei tiefen Temperaturen machen sich außerdem die paramagnetischen Fremdphasen bemerkbar. Auf die Bestimmung der Curie-Temperatur haben sie aber nur einen sehr geringen Einfluss.



**Abbildung 5.6:** Einfluss unterschiedlicher Chrom- bzw. Wolframkonzentrationen auf das magnetische Verhalten

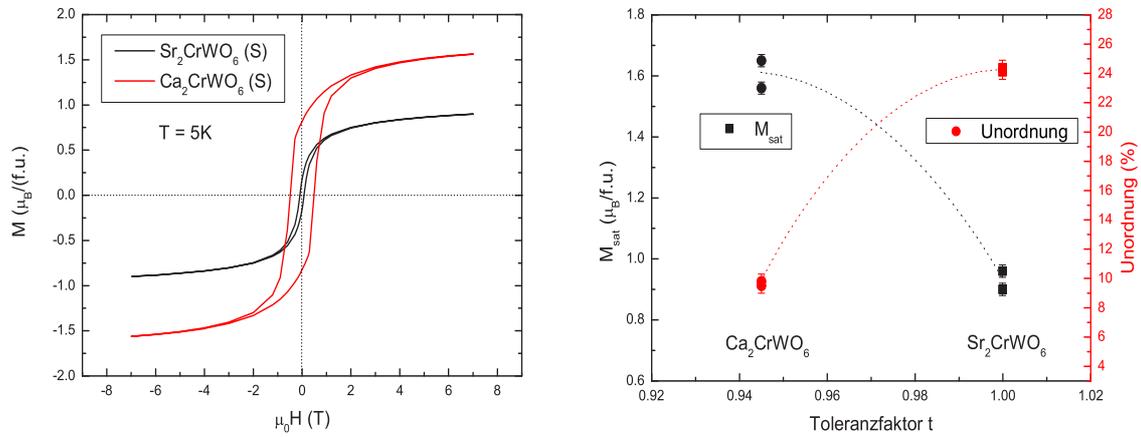
Unterschiedliche Herstellungsprozesse bewirken hingegen eine Änderung der Stärke des magnetischen Verhaltens. So werden in einigen Veröffentlichungen die unterschiedlichen Curie-Temperaturen von  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  auf die Verwendung verschiedener Gasatmosphären während der Herstellung und demzufolge auf die unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen in der Probe erklärt (siehe [70] bzw. [86]). In  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  hat ebenfalls der Herstellungsprozess einen großen Einfluss auf die Curie-Temperatur. Hierbei sind aber nicht die verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen dominant, sondern vielmehr das unterschiedliche Chrom-Wolfram-Verhältnis in der  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  Verbindung.

In Abbildung 5.6 (a) ist die normierte Magnetisierung als Funktion der Temperatur dreier  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  Proben, von denen zwei mit dem Standardverfahren (S1) (S2) und eine mit dem in Kapitel 4.1.2 beschriebenen alternativen Verfahren (A) hergestellt wurden, dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass sich die Übergangstemperaturen der Proben um bis zu 80 K unterscheiden (siehe Abbildung 5.6 (b)). Proben, welche mit dem Standardverfahren hergestellt wurden, sind zum einen mit Wolframfremdphasen verunreinigt und zum anderen verflüchtigt sich Chrom. Im alternativen Herstellungsverfahren kann es hingegen zu keiner stöchiometrischen Änderung kommen, allerdings besitzt diese Probe ebenfalls Wolframoxidfremdphasen. Die Untersuchung der Gitterkonstanten dieser Fremdphasen zeigen innerhalb der Fehlergrenzen keine Abweichungen von den Literaturwerten, so dass in diesen Wolframfremdphasen nur ein minimaler Chromanteil vorhanden ist. Der in Abbildung 5.6 (b) dargestellte Anstieg der Curie-Temperatur kann somit durch eine größere Chromkonzentration in der  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  Phase bedingt sein:  $\text{Sr}_2\text{Cr}_{1+x}\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ .

Abbildung 5.6 macht deutlich, dass einerseits das Chrom-Wolfram-Verhältnis in der  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  Phase entscheidend für die Stärke des magnetischen Verhaltens ist und andererseits, dass nur Proben, welche mit dem selben Herstellungsprozess hergestellt wurden, vergleichbar sind.

Abbildung 5.7 (a) zeigt das Verhalten der Magnetisierung als Funktion des äußeren Feldes. Offensichtlich geht  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  durch die Substitution mit Ca von einem weichmagnetischen zu einem hartmagnetischen Material über. Dies kann qualitativ durch die Erhöhung des Koerzitivfeldes  $\mu_0 H_C$  von 86 mT zu 472 mT beschrieben werden. Die Fläche der Hysteresekurve hat die Einheit einer Energiedichte. Sie stellt die Energie dar, welche in einem Zyklus von einem äußeren Feld im Material deponiert wurde. In  $\text{Ca}_2\text{CrWO}_6$  muss, wegen der verzerrten Kristallstruktur somit mehr Energie aufgebracht werden, um eine Wandverschiebung der Domänen zu erreichen.

Des Weiteren wird die Sättigungsmagnetisierung deutlich erhöht. Hierbei spielt die Unordnung in den einzelnen Proben neben den strukturellen Effekte eine entscheidende Rolle [71].



(a) Hysteresekurve

(b) Sättigungsmagnetisierung

**Abbildung 5.7:** (a) Magnetisierung als Funktion des äußeren Feldes; (b) Sättigungsmagnetisierung und Unordnung der  $A_2\text{CrWO}_6$  ( $A = \text{Ca}$  und  $\text{Sr}$ ) Proben

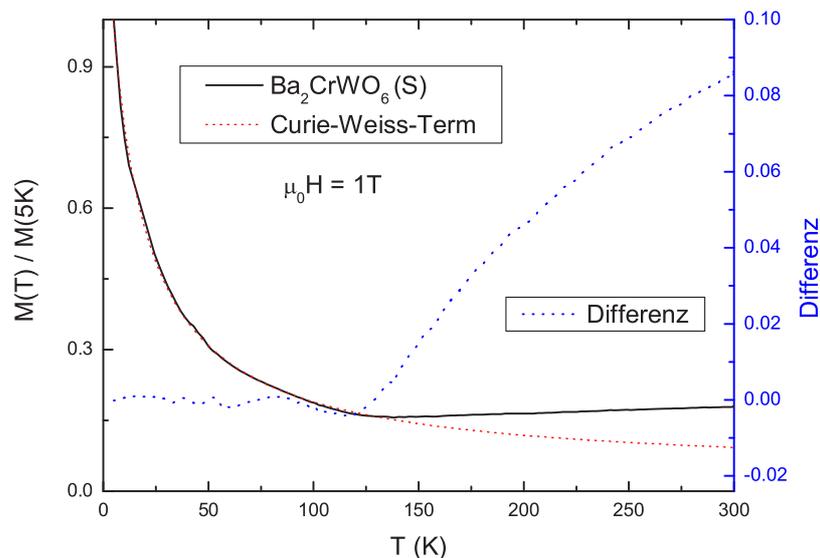
In Abbildung 5.7 (b) ist die Sättigungsmagnetisierung  $M_{\text{sat}}$  und die Unordnung als Funktion des Toleranzfaktors  $t$  aufgetragen. Man erkennt, dass die Sättigungsmagnetisierung von  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  ( $M_{\text{sat}} \sim 0,9 \mu_B/\text{f.u.}$ ) sehr viel kleiner ist, als die in Kapitel 2.5.5 beschriebene theoretische Sättigungsmagnetisierung ( $M_{\text{sat,theo}} = 2 \mu_B/\text{f.u.}$ ). Die empirische Formel (2.22) in Kapitel 2.9.2 berücksichtigt die Reduktion der Sättigungsmagnetisierung durch Unordnungseffekte. Die Berechnung liefert für die  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  (S) bzw.  $\text{Ca}_2\text{CrWO}_6$  (S) Probe eine Sättigungsmagnetisierung von  $1,04 \mu_B/\text{f.u.}$  und  $1,81 \mu_B/\text{f.u.}$  In  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  ist die Abweichung des gemessenen Wertes sehr gering, so dass die Reduktion in  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  hauptsächlich durch die große Unordnung erklärt werden kann. In  $\text{Ca}_2\text{CrWO}_6$  hingegen müssen zusätzlich zur Unordnung die strukturellen Effekte berücksichtigt werden.

Des Weiteren sollten bei der Bestimmung der gemessenen Sättigungsmagnetisierung die vorhandenen Fremdphasen beachtet werden. In die Berechnung der Magnetisierung geht die gesamte Probenmasse ein. Da die gemessenen Proben nicht ferromagnetische Fremdphasen besitzen, sind die effektiven absoluten Werte der Sättigungsmagnetisierung der  $A_2\text{CrWO}_6$  ( $A = \text{Sr}$  und  $\text{Ca}$ ) Verbindungen größer als oben angegeben.

Die relative Änderung der Sättigungsmagnetisierung wird aber durch die Fremdphasen nicht beeinflusst, da sie ungefähr gleiche Konzentrationen in den einzelnen Proben besitzen.

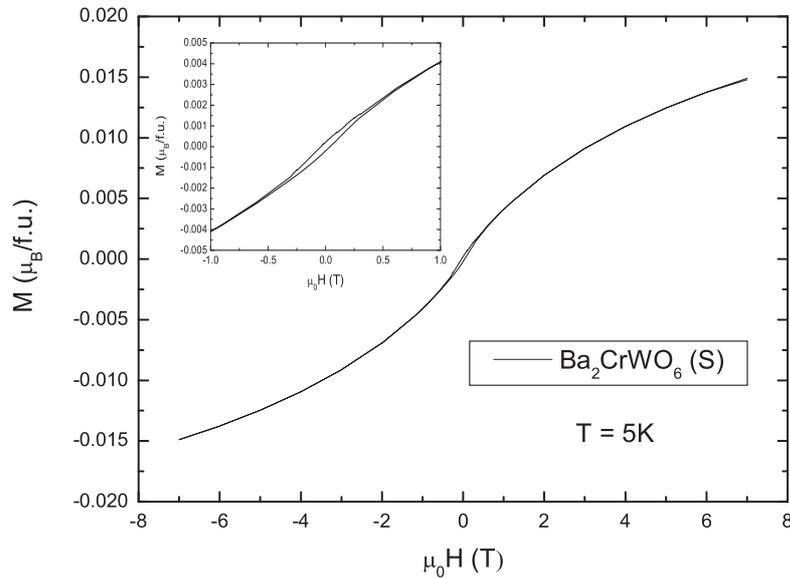
### Magnetische Eigenschaften von $\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$

In Abbildung 5.8 ist die normierte Magnetisierung als Funktion der Temperatur von  $\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$  dargestellt. Aus Kapitel 5.1.1 wurde ersichtlich, dass  $\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$  nichts anderes als  $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{WO}_9$  mit unterschiedlichem Cr/W-Verhältnis ist. Deshalb sollte das magnetische Verhalten von  $\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$  ausgehend von  $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{WO}_9$  beschrieben werden.



**Abbildung 5.8:** Normierte Magnetisierung der  $\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$  (S) Probe als Funktion der Temperatur

In [96] wird der Magnetismus von  $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{WO}_9$ , welcher hauptsächlich durch die Chrom-Paare (siehe Abbildung 5.4) hervorgerufen wird, durch das sogenannte Dimer-Modell (vgl. [51]) erklärt. Mittels eines Curie-Weiss-Terms werden hierbei auch die Effekte der Unordnung auf den Cr/W-Plätzen berücksichtigt. Die magnetische Sus-



**Abbildung 5.9:** Magnetisierung der  $\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$  (S) Probe als Funktion des äußeren Feldes

zeptibilität beträgt somit [96]:

$$\chi = \chi_{\text{Dimer-Modell}} + \chi_{\text{Curie-Weiss}} + \chi_0 \quad (5.1)$$

$\chi_0$  ist dabei eine temperaturunabhängige Suszeptibilität. In Abbildung 5.8 wurde deshalb an die Messkurve ein Curie-Weiss-Term angefügt. Die Differenz zwischen der Messkurve und diesem Curie-Weiss-Term repräsentiert hierbei das Dimer-Modell.

Durch die Substitution eines Cr-Ions durch ein W-Ion in der Einheitszelle von  $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{WO}_9$  beim Übergang zu  $\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$ , dominiert das Verhalten des einzelnen Cr-Ions bei tiefen Temperaturen. Bei höheren Temperaturen hingegen gewinnt das Dimer-Modell der Chrom-Paare immer mehr an Bedeutung.

Die Magnetisierung von  $\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$  in Abhängigkeit vom äußeren Feld zeigt Abbildung 5.9. Deutlich ist das paramagnetische Verhalten des isolierten Cr-Ions zu erkennen. Die Vergrößerung zeigt jedoch eine Hysterese, welche auf ein zusätzliches ferromagnetisches Verhalten schließen lässt.

Dieses könnte durch einen  $90^\circ$  Superaustausch zwischen den Chrom-Ionen verursacht werden, ist aber noch nicht vollständig geklärt.

Die Substitution von Strontium mit Barium führt somit zu einem komplexen magnetischen Verhalten und sollte entgegen der Darstellung in [81] nicht nur als ferromagnetisch bezeichnet werden. Der Grund für dieses Verhalten ist der nicht stattfindende strukturelle Übergang von der hexagonalen Struktur des 2:1 geordneten Doppelperowskits  $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{WO}_9$  zu der kubischen des 1:1 geordneten Doppelperowskits  $\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$ .

	2:1 Ordnung $A_3M_2M'O_9$	1:1 Ordnung $A_2MM'O_6$
struktureller Übergang	$P\bar{6}2c$ (hexagonal)	$Fm\bar{3}m$ (kubisch)
magnetischer Übergang	komplexes Verhalten	ferromagnetisches Verhalten

**Tabelle 5.5:** Korrelation zwischen strukturellem und magnetischem Übergang

In Tabelle 5.5 ist diese Korrelation zwischen strukturellem und magnetischem Übergang wie sie zum Beispiel in  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{ReO}_9$  [33, 99] bzw.  $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{ReO}_9$ [49] erfolgen dargestellt. In  $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{WO}_9$  findet dieser Übergang nicht statt und somit kann auch kein reines ferromagnetisches Verhalten mit hoher Curie-Temperatur und hoher Sättigungsmagnetisierung erhalten werden. Diese strukturelle Änderung könnte durch kristallines Filmwachstum auf geeignete Substrate erzwungen und somit die in Tabelle 5.5 dargestellten Korrelation überprüft werden.

### 5.1.3 Magnetotransport

Die Transporteigenschaften von ferromagnetischen Doppelperowskiten werden immer noch kontrovers diskutiert. Die in Kapitel 2.6 dargestellten Bandstrukturrechnungen zeigen, dass sich die Verbindungen  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  und  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  wie ein Halbmetall verhalten sollten. Um diese Vorhersage experimentell zu verifizieren, wurden Transportmessungen an den  $\text{A}_2\text{CrWO}_6$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$  und  $\text{Ba}$ ) Proben durchgeführt.

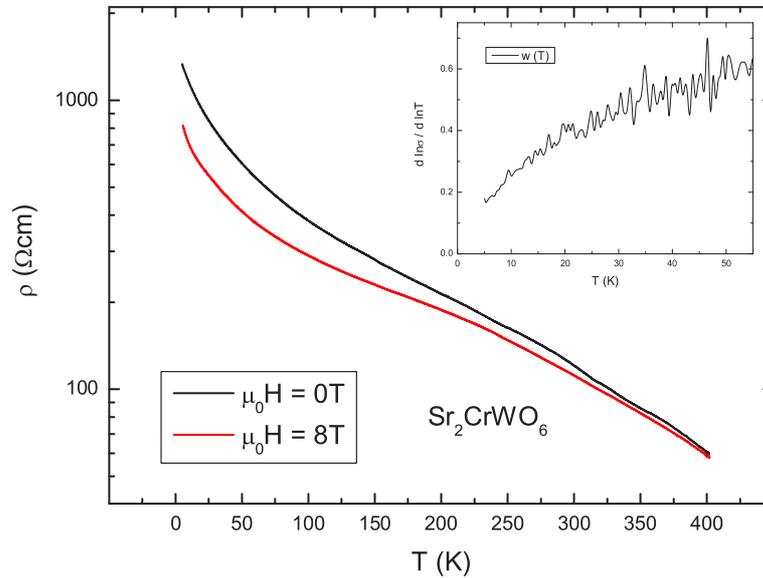
#### Transporteigenschaften von $\text{A}_2\text{CrWO}_6$ ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ und $\text{Ba}$ )

Abbildung 5.10 zeigt das Temperaturverhalten des spezifischen Widerstandes der  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  (S) Probe. Deutlich ist eine halbleitende Temperaturabhängigkeit erkennbar. Der spezifische Widerstand nimmt mit steigender Temperatur ab. Hierbei muss aber beachtet werden, dass Abbildung 5.10 die Messung einer nicht phasenreinen, polykristallinen Probe zeigt. Das bedeutet, dass die elektrischen Eigenschaften nicht nur durch die intrinsischen Transporteigenschaften der  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  Verbindung, sondern durch Korngrenzen und die an diese angelagerten, isolierenden Fremdphasen bestimmt sind. Dies kann zu einem halbleitenden Temperaturverhalten führen, obwohl  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  halbmetallische Eigenschaften besitzt.

Somit muss zuerst entschieden werden, ob die Messdaten mit einem isolierenden oder metallischen Verhalten korrespondieren. Eine Unterscheidungsmöglichkeit ist dabei der  $T \rightarrow 0$  Grenzfall. Da  $T = 0\text{ K}$  nicht erreicht werden kann, muss eine Extrapolation angewendet werden. Für Isolatoren betrachtet man dabei gewöhnlich eine exponentielle Abhängigkeit der Leitfähigkeit  $\sigma$  von der Temperatur  $T$ , ähnlich dem sogenannten “variable range hopping“ (VRH)-Mechanismus von Mott [68]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/n} \right] \quad (5.2)$$

wobei  $T_0$  die charakteristische Mott-Temperatur darstellt. Sie hängt hauptsächlich von der Zustandsdichte  $N(E_F)$  an der Fermi-Energie und einer Lokalisierungslänge  $\xi$  ab. Eine niedrige Mott-Temperatur impliziert eine schwache Lokalisierung der Leitungselektronen. Der Exponent  $n$  ist für einen dreidimensionalen Hüpfprozess  $n = 4$ . Berücksichtigung einer langreichweitigen Coulombwechselwirkung ergibt nach Efros und Shklovskii (ES) [19] eine kleinere Leitfähigkeit mit einem Exponenten  $n = 2$ .



**Abbildung 5.10:** Spezifischer Widerstand der  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  (S) Probe in Abhängigkeit von der Temperatur; das Inset zeigt die Ableitung der elektrischen Leitfähigkeit  $w = \frac{d \ln \sigma(T)}{d \ln T}$

Eine Mott-Leitfähigkeit wird hierbei immer nahe eines Metall-Isolator-Übergangs beobachtet, wenn die Elektronenabschirmung größer wird und die Coulomb-Energielücke zusammenbricht, was zu einer metallischen Phase führt. Exponenten mit  $n = 2$  werden gewöhnlich in Systemen mit starker Elektronenwechselwirkung gefunden [90]. Für metallische Proben wird hingegen folgende Extrapolation verwendet:

$$\sigma = a + bT^p \quad (5.3)$$

Wobei der Exponent meistens die Werte  $p = 1/2$  oder  $p = 1/3$  annimmt [63].

Bei der Unterscheidung zwischen einem isolierenden und metallischen Verhalten wird nun die Ableitung der elektrischen Leitfähigkeit  $w = \frac{d \ln \sigma(T)}{d \ln T}$  benutzt.

$$w_I = n \left( \frac{T_0}{T} \right)^n \quad (5.4)$$

$$w_M = \frac{p b T^p}{a + b T^p} \quad (5.5)$$

Die Gleichungen (5.4) bzw. (5.5) folgen aus (5.2) und (5.3).

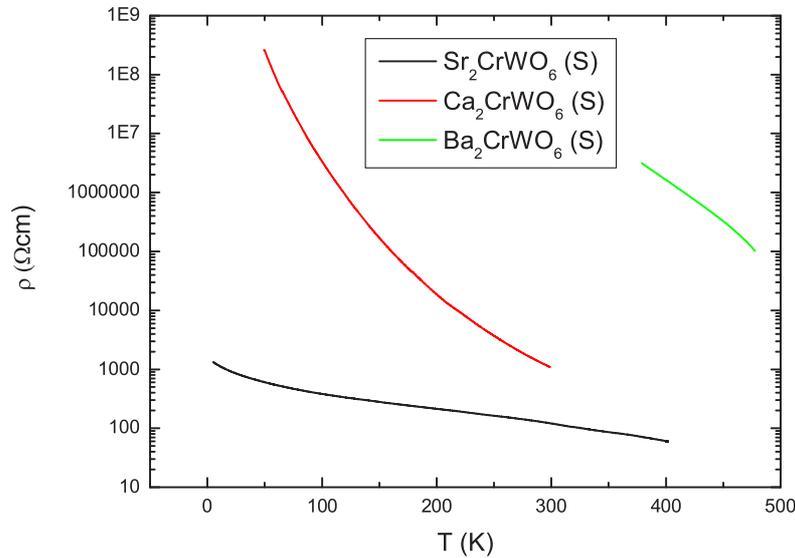
Die Extrapolation  $T \rightarrow 0$  liefert nun für ein isolierendes Verhalten  $w_I \rightarrow \infty$  und für ein metallisches  $w_M \rightarrow 0$  [63]. Somit ist eine eindeutige Unterscheidung zwischen Isolator und Metall möglich.

Im Inset der Abbildung 5.10 ist  $w(T)$  als Funktion der Temperatur aufgetragen. Hierbei geht  $w(T)$  gegen Null. Dies stärkt den Verdacht, dass  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  metallisches Verhalten besitzt und die halbleitenden Eigenschaften durch die Korngrenzen und die isolierenden Fremdphasen begründet sind (vgl. [116]). Exakte Resultate über die intrinsischen Transporteigenschaften können aber nur einkristalline Filme liefern.

Abbildung 5.11 zeigt den spezifischen Widerstand der  $\text{A}_2\text{CrWO}_6$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$  und  $\text{Ba}$ ) (S) Proben als Funktion der Temperatur. Alle Proben zeigen ein halbleitende Temperaturcharakteristik.

Der Vergleich zwischen  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  und  $\text{Ca}_2\text{CrWO}_6$  zeigt, dass  $\text{Ca}_2\text{CrWO}_6$  den maximalen und  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  den minimalen Widerstand besitzt. Unter Berücksichtigung ungefähr gleicher Fremdphasenkonzentrationen kann dies auf die gestörte Doppelperowskitstruktur von  $\text{Ca}_2\text{CrWO}_6$  zurückgeführt werden. Hierbei führt die Abweichung des Bindungswinkels von Cr-O-W zu einer Reduktion des Orbitalüberlapps und dadurch der Hüpfamplitude  $t$  und der Bandbreite  $W$  des Leitungsbandes. Dies resultiert in einem erhöhten elektrischen Widerstand.

$\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$  zeigt ein starkes isolierendes Verhalten bei tiefen Temperaturen. In Abbildung 5.11 ist deshalb nur der spezifische Widerstand für  $T > 400 \text{ K}$  dargestellt. Diese Transporteigenschaft ist wiederum auf die hexagonale Kristallstruktur zurückzuführen. Da in  $\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$  nur eine leitende Wolframfremdphase vorhanden ist, kann dieses Verhalten nicht durch isolierende Fremdphasen begründet werden und ist somit eine Überlagerung aus intrinsischen Transporteigenschaften und Eigenschaften der Korngrenze.



**Abbildung 5.11:** Spezifischer Widerstand der  $A_2\text{CrWO}_6$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$  und  $\text{Ba}$ ) (S) Proben in Abhängigkeit der Temperatur

### Magnetotransporteigenschaften von $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$

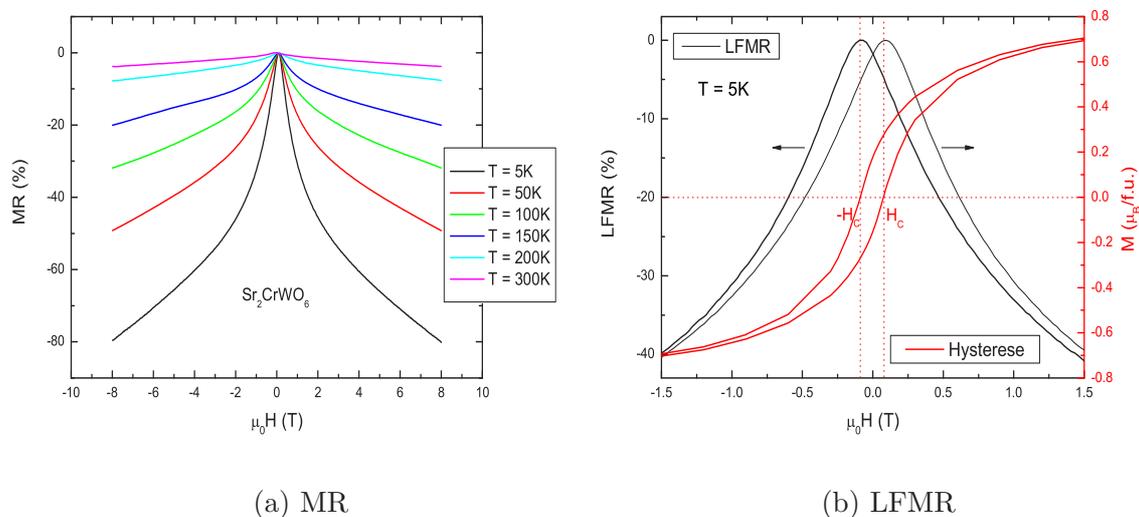
Im Folgenden werden die Transporteigenschaften der  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  (S) Probe in Abhängigkeit eines äußeren Feldes und der Temperatur untersucht.

Der magnetoresistive Effekt  $MR$  macht hierbei die Änderung des Widerstandes durch ein äußeres Feld deutlich.

$$MR = \frac{R(H) - R(H_{peak})}{R(H)} \quad (5.6)$$

$R(H_{peak})$  bezeichnet den maximalen Widerstand im  $R(H)$  Diagramm. Der magnetoresistive Effekt der  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  (S) Probe ist für verschiedene Temperaturen in Abbildung 5.12 (a) dargestellt.

In  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  beträgt der magnetoresistive Effekt bei einer Temperatur von  $T = 5$  K im Bereich kleiner Felder  $\mu_0 H = 1,5$  T (‘‘low field magnetoresistance‘‘ ( $LFMR$ )) ungefähr 40% und bei  $\mu_0 H = 8$  T 80%. Dieser LFMR kann mit spinpolarisiertem Tunneln



**Abbildung 5.12:** (a) Magneto-resistiver Effekt und (b) “low field magnetoresistance“ (LFMR) der  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  (S) Probe

durch isolierende Korngrenzen beschrieben werden. Der Mechanismus basiert auf der Tatsache, dass der Widerstand der Korngrenze durch ein magnetisches Feld verändert werden kann. Ist das äußere Feld gleich dem Koerzitivfeld  $H_C$ , ist die Magnetisierung benachbarter Körner zufällig orientiert. Hieraus resultiert ein höherer elektrischer Widerstand, als wenn die Magnetisierung bei der Sättigungsmagnetisierung parallel ausgerichtet ist. Durch dieses Verhalten wird somit ein negativer magneto-resistiver Effekt verursacht.

In Abbildung 5.12 (b) ist der LFMR und die Hysteresekurve von  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  bei  $T = 5$  K dargestellt. Deutlich ist erkennbar, dass das Feld, in dem der maximale Widerstand  $R(H_{peak})$  erreicht wird, mit dem Koerzitivfeld  $H_C$  identisch ist. In [108] wird beschrieben, dass auf Grund von einer Anhäufung von Defekten an der Korngrenze und von einer Symmetriereduktion an der Korngrenzenoberfläche, welche Änderungen im elektrischen Verhalten oder eine magnetische Anisotropie verursachen könnte, ein Unterschied von  $H_C$  und  $H_{peak}$  beobachtet wurde. Dies kann hier nicht bestätigt werden.

Bestimmender Faktor des spinpolarisierten Tunnelns ist die Spinpolarisation  $P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}}$  des ferromagnetischen Materials. Hierbei sind  $N_{\uparrow}$  und  $N_{\downarrow}$  die Zustands-

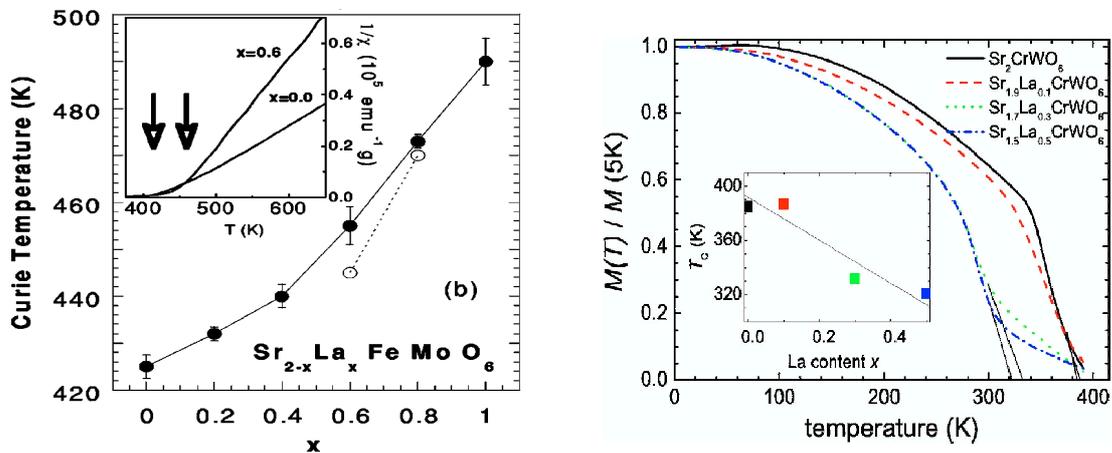
dichten der Spin-Up bzw. Spin-Down Elektronen an der Fermikante. Theoretische Bandstrukturrechnungen (siehe Kapitel 2.6) zeigen, dass  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  näherungsweise als Halbmetall betrachtet werden kann. Somit haben die Fermigeschwindigkeiten keinen Einfluss auf die Abschätzung der Spinpolarisation und wurden bei der Definition dieser vernachlässigt. Das Jullière-Modell [46] setzt nun den magnetoresistiven Effekt in Relation zu der Spinpolarisation des Materials. Hierbei wird angenommen, dass der Spin beim Tunnelprozess erhalten bleibt, und dass die Tunnelleitfähigkeit proportional zur Zustandsdichte ist. Die Reduktion des magnetoresistiven Effektes bei steigender Temperatur in Abbildung 5.12 kann somit mit der Abnahme der Spinpolarisation begründet werden (vgl. [82]).

Nicht nur intrinsische sondern auch extrinsische Faktoren spielen bei der Größe des magnetoresistiven Effektes eine Rolle. So hat die Korngröße [103], die Unordnung [22] und damit auch die Sättigungsmagnetisierung [28] großen Einfluss auf den magnetoresistiven Effekt. In [17] und in [71] wird sogar angenommen, dass Proben mit einer vollständigen Ordnung bzw. sehr guten kristallinen Eigenschaften einen sehr kleinen magnetoresistiven Effekt zeigen. Damit würden die extrinsischen Effekte dominieren und die betrachteten ferromagnetischen Doppelperowskite wären damit keine geeigneten Kandidaten für Materialien mit 100% Spinpolarisation.

Des Weiteren wird in [116] der Einfluss von isolierenden Fremdphasen auf den magnetoresistiven Effekt beschrieben. Die Anwesenheit von isolierenden Fremdphasen an der Korngrenze vergrößern die Tunnelbarriere und damit auch den magnetoresistiven Effekt. Die beschriebenen extrinsischen Effekte sind stark abhängig von den Herstellungsbedingungen. Dies macht einen Vergleich mit Literaturwerten sehr schwierig.

## 5.2 Elektronendotierung

Die experimentellen Ergebnisse der Elektronendotierung in den ferromagnetischen Doppelperowskitssystemen  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  und  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  wurden zu Beginn dieser Diplomarbeit ebenso kontrovers diskutiert wie die in Kapitel 2.7 dargestellten theoretischen Vorhersagen. Navarro et al. [70] untersuchten das magnetische Verhalten von  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  und fanden hierbei einen eindeutigen Anstieg der Curie-Temperatur bei zunehmender Dotierung. Im Gegensatz hierzu wurde in  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  eine Reduktion der Curie-Temperatur beobachtet [81]. Beide Resultate sind in Abbildung 5.13 dargestellt.



**Abbildung 5.13:** Elektronendotierung in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  [70] bzw. in  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  [81]

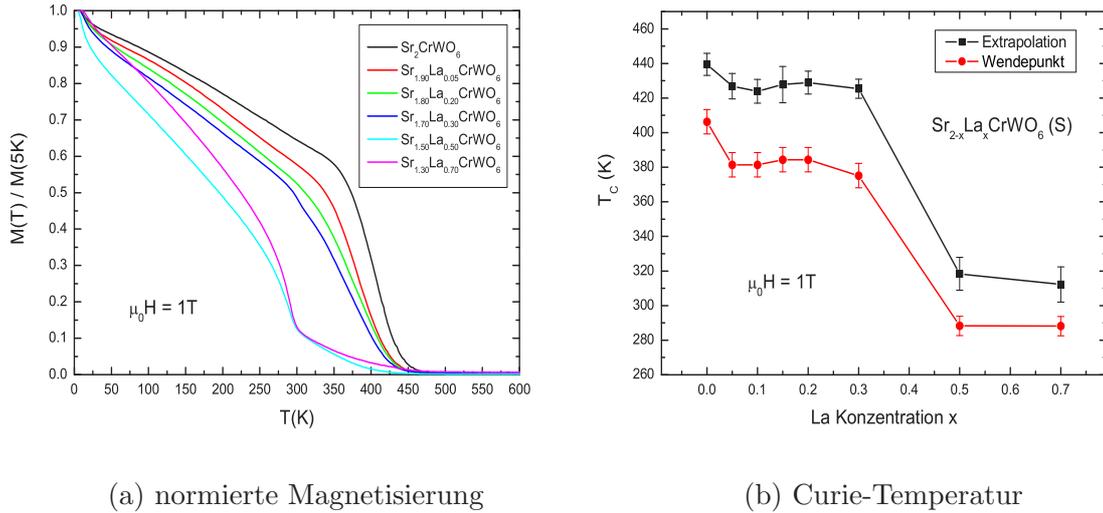
Die Hauptaufgabe der Diplomarbeit bestand nun darin, diese Diskrepanz zu untersuchen.

### 5.2.1 Magnetische Eigenschaften

Zur Überprüfung des in [70] und [81] beschriebenen magnetischen Verhaltens wurden zuerst die magnetischen Eigenschaften der  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  und  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  Proben untersucht. Die Messungen des SQUID-Magnetometers und die Neutronenstreuexperimente ergaben, die im Folgenden diskutierten Ergebnisse.

Magnetische Eigenschaften der  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$ -Probenserien

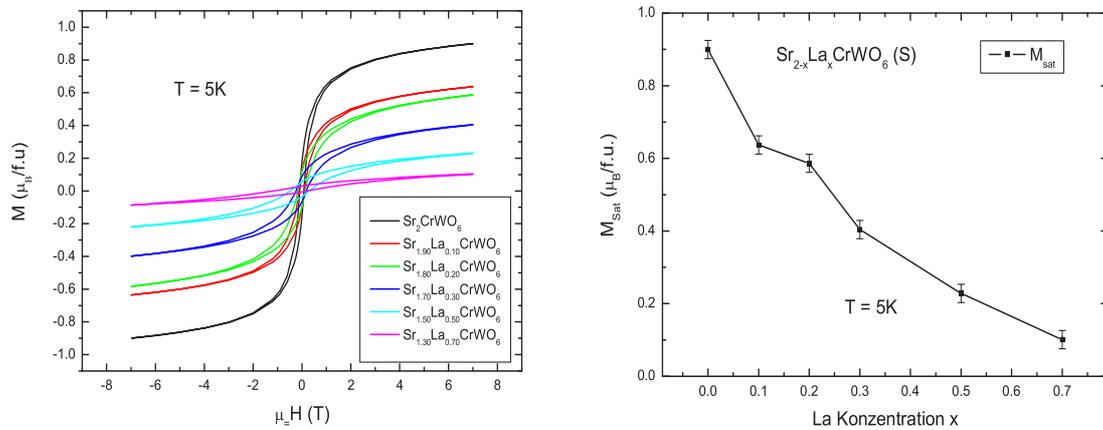
In Abbildung 5.14 (a) ist die normierte Magnetisierung als Funktion der Temperatur für  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$  und  $0.7$ ) dargestellt.



**Abbildung 5.14:** (a) Magnetisierung als Funktion der Temperatur; (b) Curie-Temperatur der  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  (S) Probenserie

Die exakte Bestimmung der Curie-Temperatur wurde wieder wie in Kapitel 5.1.2 beschrieben mittels linearer Extrapolation und Wendepunktbestimmung durchgeführt. Die Resultate sind in Abbildung 5.14 (b) gezeigt. Bis zu einer Lanthan-Konzentration von  $x = 0.3$  kann eine gleichbleibende Übergangstemperatur beobachtet werden. Ab  $x = 0.5$  wird ein starker Abfall von ungefähr  $T = 100$  K sichtbar. Somit kann das in [81] beschriebene Absinken der Curie-Temperatur mit zunehmender Konzentration der Elektronendotierung bestätigt werden.

Die Magnetisierung als Funktion des äußeren Feldes bei einer Temperatur von  $T = 5$  K zeigt Abbildung 5.15 (a). Hierbei wird deutlich, dass sich die Sättigungsmagnetisierung  $M_{sat}$  mit steigendem Lanthan-Gehalt stetig verringert. Des Weiteren ist zu erkennen, dass das Koerzitivfeld bei steigender Lanthan-Konzentration größer wird. Diese Aspekte können auf eine steigende Unordnung zurückgeführt werden (siehe Kapitel 2.9.2).

(a) Magnetisierung in  $\mu_B/f.u.$ 

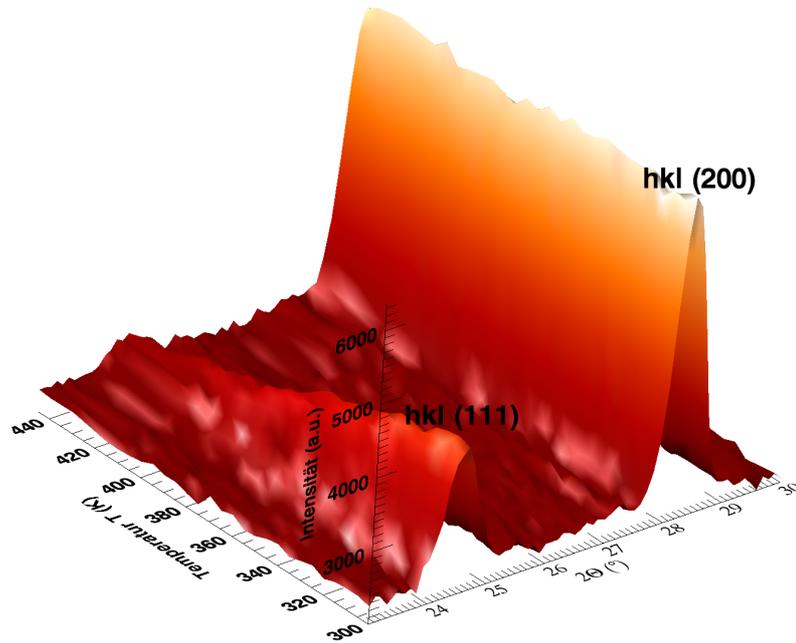
(b) Sättigungsmagnetisierung

**Abbildung 5.15:** (a) Magnetisierung als Funktion des äußeren Magnetfeldes; (b) Sättigungsmagnetisierung der  $Sr_{2-x}La_xCrWO_6$  (S) Probenserie

Bei hohen äußeren Feldern erkennt man in Abbildung 5.15, dass die Magnetisierung der jeweiligen Probe nicht vollständig sättigt. Dies zeigt den Einfluss paramagnetischer Fremdphasen.

Bei der Bestimmung der magnetischen Eigenschaften mittels eines SQUID-Magnetometers werden bei einer nicht phasenreinen Probe die möglichen magnetischen Signale verschiedener Phasen überlagert, was zu Abweichungen führen kann. Des Weiteren sind antiferromagnetische Phasen bei Vorhandensein einer starken ferromagnetischen schwer zu identifizieren. Mittels Neutronenstreuung hingegen, können selektiv die magnetischen Eigenschaften der zu untersuchenden Verbindung bestimmt werden, indem nur die magnetischen Reflexe dieser Verbindung betrachtet werden.

Magnetische Ordnung, das heißt eine symmetrische Anordnung der Spins ungepaarter Elektronen über die räumliche Ausdehnung eines Kristallits, führt bei Neutronen-Diffraktometrie im Vergleich zu Röntgen-Diffraktometrie zu zusätzlichen Reflexen. Aus der Theorie der elastischen Neutronenstreuung (vgl. zum Beispiel [9, 104]) geht hervor, dass sich für einen Ferromagneten diese magnetischen Bragg-Reflexe an derselben Position wie die nuklearen befinden. Allerdings ist die magnetische Streuung, welche proportional zur Streufunktion im Quadrat ist, stark temperaturabhängig. Die



**Abbildung 5.16:** Intensität des magnetischen und nuklearen (111)-Reflexes von  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  in Abhängigkeit von der Temperatur

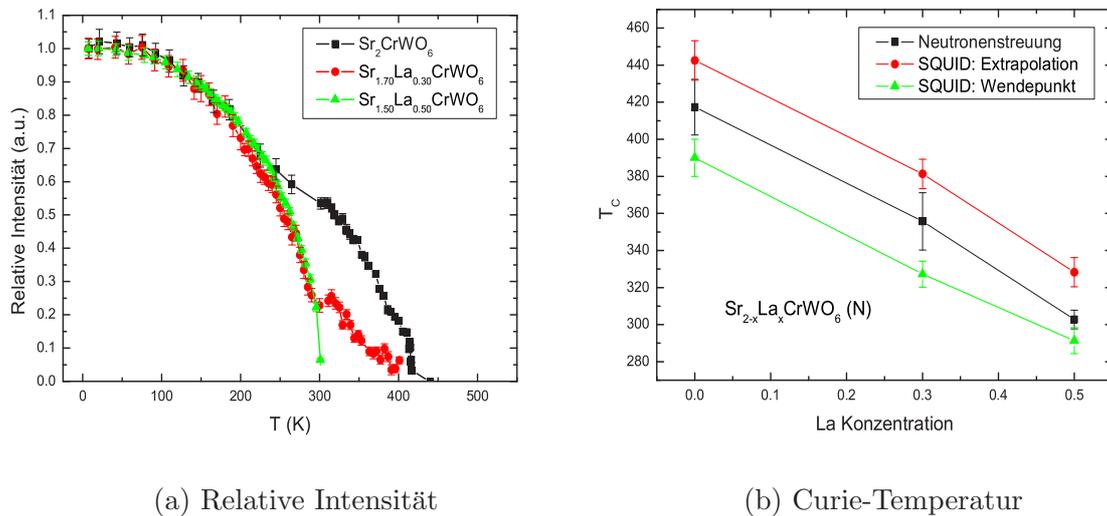
Streuung geht bei der Curie-Temperatur gegen Null, so dass eine Bestimmung der Curie-Temperatur durch Neutronenstreuung möglich ist.

Die Temperaturabhängigkeit der nuklearen Streuung wird durch den Debye-Waller-Faktor berücksichtigt. Der Beitrag dieses Faktors ist aber für niedrige Temperaturen gering (siehe [104]).

In Abbildung 5.16 ist die Abnahme der Intensität des magnetischen (111)-Reflexes im Vergleich zu der nahezu konstanten Intensität des (200)-Reflexes von  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  zu erkennen. Weiterhin kann eine gleichbleibende Intensität oberhalb der Curie-Temperatur ( $T_C \approx 420\text{K}$ ) beobachtet werden, verursacht durch die nukleare Streuung.

Bei der Auswertung der Daten wurde eine Gaussfunktion an den (111)-Reflex angefitet und die integrierte Intensität dieses Peaks bei einer bestimmten Temperatur berechnet. Da die Magnetisierung quadratisch in den differentiellen Wirkungsquer-

schnitt eingeht, zeigt Abbildung 5.17 (a) die Wurzel der berechneten integrierten Intensität als Funktion der Temperatur. Hierbei wurde die Intensität des nuklearen Reflexes bereits abgezogen. Wie oben erwähnt müsste die Temperaturabhängigkeit dieses Reflexes mittels des Debye-Waller-Faktors berücksichtigt werden. Da bei einem Ferromagneten eine Überlagerung von nuklearer und magnetischer Streuung bei allen Reflexen stattfindet, stellt sich die Bestimmung des Debye-Waller-Faktors als etwas schwieriger dar. In erster Näherung müsste man ein harmonisches Modell für die Auslenkung  $u$  der Atome verwenden. Da der Debye-Waller-Faktor aber nur einen kleinen Beitrag zu der berechneten Intensität liefert, wurde er bei der Berechnung vernachlässigt und im angegebenen Fehlerintervall berücksichtigt.



**Abbildung 5.17:** Bestimmung der Curie-Temperatur mittels Neutronenstreuung der  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  ( $x = 0.0, 0.3$  und  $0.5$ ) (N) Probenserie

Abbildung 5.17 zeigt die relative Intensität der  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  ( $x = 0.0, 0.3$  und  $0.5$ ) (N) Probenserie. Die Messungen wurden bis zu einer Temperatur von 300 K in einem Kryostaten und über 300 K in einem Ofen durchgeführt. In Abbildung 5.17 ist zu erkennen, dass bei  $T = 300$  K eine Diskontinuität der berechneten Intensität bei den Proben  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  ( $x = 0.0$  und  $0.3$ ) vorhanden ist. Dies lässt den Schluss zu, dass die Probestemperaturmessung ab  $T = 300$  K nicht exakt durchgeführt wurde. Durch einen großen systematischen Fehler wurde auch dieser Aspekt bei der Berech-

nung des Fehlers berücksichtigt.

Des Weiteren fällt auf, dass der Intensitätsverlauf der Proben mit  $x = 0.0$  und  $0.3$  aus einer Überlagerung zweier magnetischer Phasen besteht. Außergewöhnlich ist hierbei, dass die erste Phase, welche bei tiefen Temperaturen ( $T < 300$  K) dominant ist, weder temperatur- noch dotierungsabhängig ist. Ebenfalls lässt sie sich durch SQUID-Messungen nicht beobachten. Es könnte sich somit, um eine antiferromagnetische Phase, welche von einer ferromagnetischen überlagert wird, handeln.

Durch Abbildung 5.17 wird deutlich, dass diese erste magnetische Phase eine Übergangstemperatur von ungefähr  $T \approx 300$  K besitzt.  $\text{LaCrO}_3$  hat eine Néel-Temperatur von  $T_N = 290$  K [1] und könnte somit dieses magnetische Verhalten erklären. Wie schon erwähnt wurde aber bei der Auswertung dieser Daten, der (111)-Reflex der  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$ -Phase benutzt. In diesem Winkelbereich besitzt allerdings nur die  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$ -Verbindung einen Reflex, somit kann eine Fremdphase, welche unter Umständen eine antiferromagnetische Ordnung besitzt, nicht dieses beobachtete Verhalten begründen. Weiterhin wird die Überlagerung ebenfalls bei der undotierten Probe beobachtet. Dies deutet daraufhin, dass Unordnungseffekte, welche antiferromagnetisch koppeln möglicherweise verantwortlich für dieses Verhalten sind. Somit würde die Wechselwirkung der Chrom-Paare Cr-O-Cr dem magnetischen Verhalten von  $\text{LaCrO}_3$  ähneln und nicht dem paramagnetischen von  $\text{SrCrO}_3$  [14] und somit die Elektronenkonfiguration  $\text{Cr}^{3+}$  favorisiert. Da aber die Chrom-Paare in eine  $\text{SrCrO}_3$ -Umgebung eingegliedert sind, muss das delokalisierte Wolfram- $d^1$ -Elektron für die Ladungsneutralität sorgen (vgl. [92]).

Somit sind die in Abbildung 5.17 gezeigte Ergebnisse eine Bestätigung der via Superaustausch antiferromagnetisch gekoppelten Chrom-Paare (siehe Kapitel 2.9.2).

Wie in Kapitel 2.5.1 beschrieben, kann die Magnetisierung nahe der Curie-Temperatur mittels der Funktion (2.10) beschrieben werden. Zur Bestimmung der Curie-Temperatur wurde nun diese Funktion an die berechneten Intensitäten angefitet. Da sich die Bestimmung der Curie-Temperatur bei den Proben  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  ( $x = 0.0$  und  $0.3$ ) als schwierig herausstellte, wurde der kritische Parameter  $\beta$ , welcher bei der Probe  $\text{Sr}_{1.5}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  erhalten wurde, als konstant angenommen.

Die Resultate sind in Abbildung 5.17 (b) dargestellt. Durch die großen Unsicher-

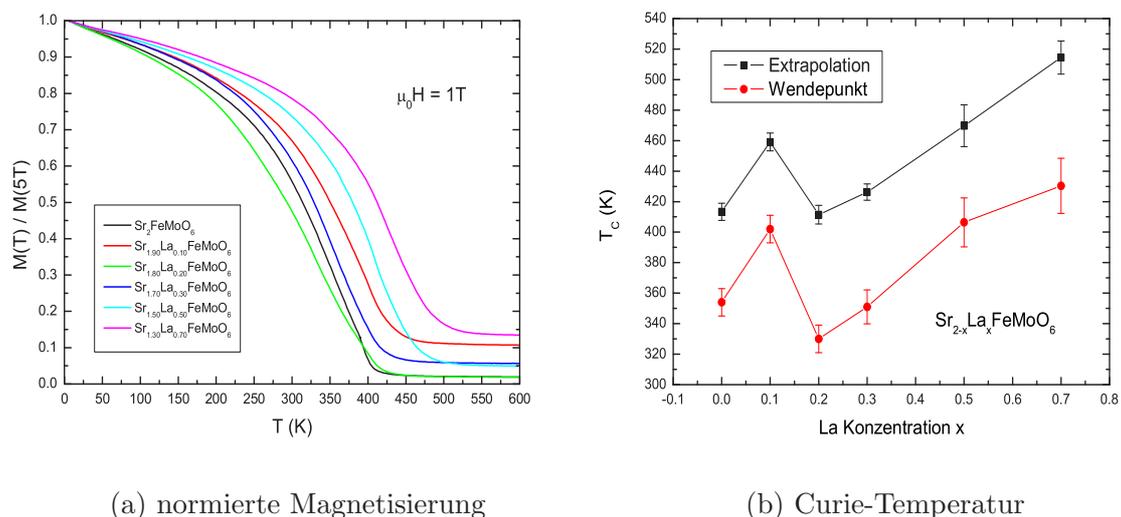
heiten sind die absoluten Werte wenig aussagekräftig. Die gute Übereinstimmung mit den SQUID-Daten und die Verringerung der Curie-Temperatur mit zunehmender Lanthan-Konzentration in der Probe sind aber deutlich zu erkennen.

Der erhaltene kritische Parameter  $\beta = (0,388 \pm 0.008)$  stimmt sehr gut mit dem an ein-kristallinen  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ -Proben gemessenen [114] und mittels Monte-Carlo-Simulation (siehe Kapitel 2.9.2) berechneten überein. In [57] wird allerdings ein Parameter von  $\beta = (0,50 \pm 0,03)$  angegeben. Alle Parameter sind jedoch größer als der für das 3-dimensionale Heisenberg-Modell ( $\beta_H = 0.365$  [41]). Dies wäre ein Hinweis für eine 3-dimensionale Anordnung der Spins.

### Magnetische Eigenschaften der $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ Probenserie

Abbildung 5.18 zeigt die normierte Magnetisierung der  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  Probenserie als Funktion der Temperatur.

Mit Ausnahme der Probe mit einer Lanthan-Konzentration von  $x = 0.1$  ist deutlich ein Anstieg der Curie-Temperatur ab  $x = 0.3$  zu beobachten. Dies bestätigt das Verhalten, welches unter anderem in [24, 70, 72] beschrieben wird. Das Verhalten der  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  ( $x = 0.1$ ) Probe kann durch Unordnungseffekte bzw. strukturelle Einflüsse beschrieben werden, und wird in Kapitel 5.2.2 diskutiert.

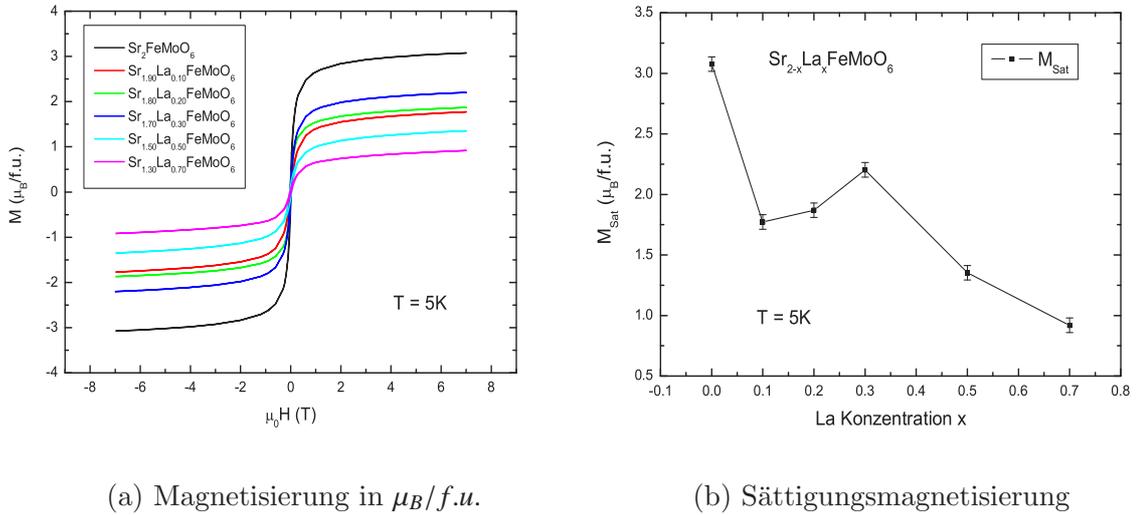


(a) normierte Magnetisierung

(b) Curie-Temperatur

**Abbildung 5.18:** (a) Magnetisierung als Funktion der Temperatur; (b) Curie-Temperatur der  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  Probenserie

Des Weiteren ist eine endliche Magnetisierung oberhalb der Curie-Temperatur beobachtbar. Diese kann durch eine Eisenverunreinigungen in der Probe verursacht sein.



**Abbildung 5.19:** Magnetisierung als Funktion des äußeren Magnetfeldes; (b) Sättigungsmagnetisierung der  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  Probenserie

Das magnetische Verhalten der  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  Probenserie in Abhängigkeit eines äußeren Feldes ist in Abbildung 5.19 gezeigt. Hierbei existiert kein monotonen Absinken der Sättigungsmagnetisierung wie im Falle von  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$ . Eine genauere Analyse dieser Daten wird in Kapitel 5.2.2 durchgeführt.

### Zusammenfassung

Durch die gezeigten Ergebnisse kann die am Anfang dieses Kapitels beschriebene Kontroverse nicht gelöst werden. Es besteht immer noch eine Diskrepanz zwischen dem magnetischen Verhalten in  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  und  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ . Dieses Verhalten beider Verbindungen kann somit auch nicht in Einklang mit einem einheitlichen Modell, welches beide Situationen befriedigend beschreiben kann, gebracht werden. Die Reduktion der Curie-Temperatur in  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  mit steigender Lanthan-Konzentration würde somit wie in [81] beschrieben das SFKT-Modell favorisieren (siehe Kapitel 2.7), während das magnetische Verhalten von  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  eher

einem reinen Doppelaustausch-Modell entspricht [70].

Bevor aber eine Interpretation dieser Messdaten erfolgt, muss eine exakte Charakterisierung der Proben vorausgehen.

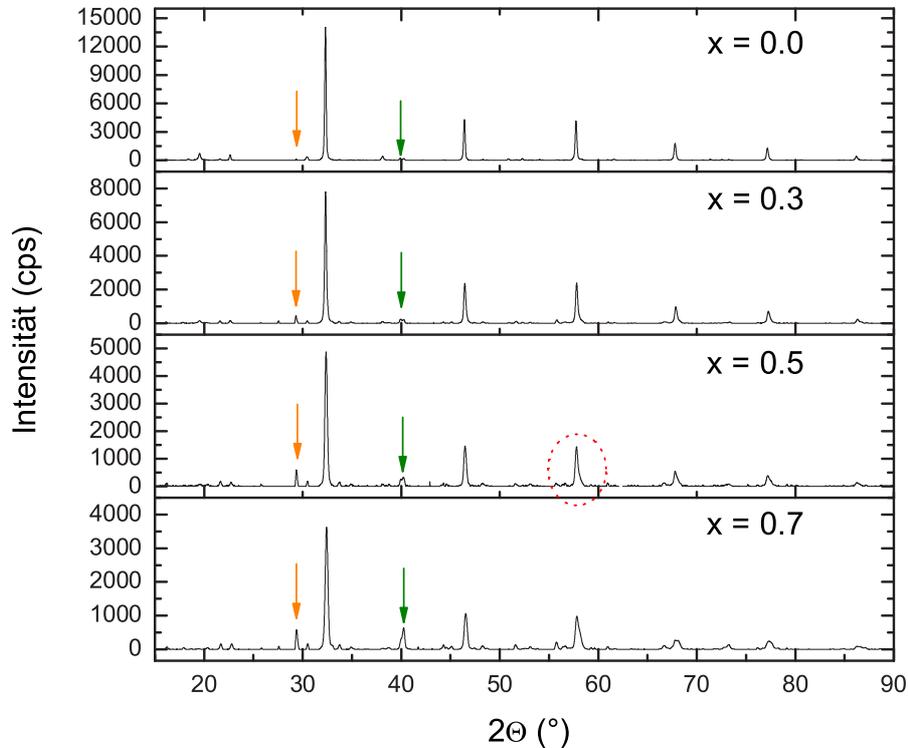
### 5.2.2 Charakterisierung

Die Charakterisierung der hergestellten Proben stellt eine unverzichtbare Voraussetzung für die Interpretation der gemessenen Daten dar. Deshalb werden im Folgenden die Ergebnisse der Röntgen-Pulverdiffraktometrie-, Energie dispersive Röntgenanalyse- (EDX) und Neutronen-Pulverdiffraktometrie-Messungen diskutiert.

#### Charakterisierung der $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$ Probenserie

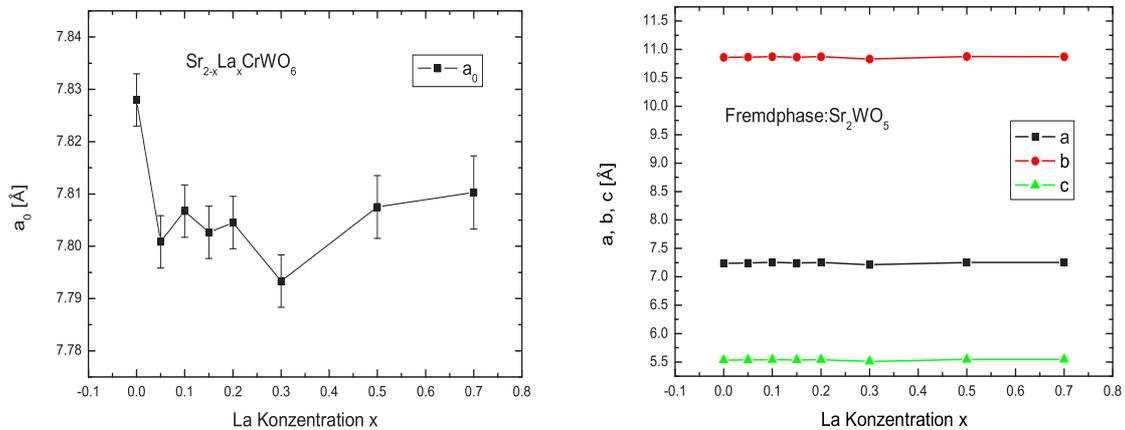
Abbildung 5.20 zeigt die Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Messungen der  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  ( $x = 0.0, 0.3, 0.5$  und  $0.7$ ) (S) Proben. Die Messdaten zeigen deutlich, dass keine phasenreinen Proben vorliegen. Die intensivitätsstärksten Reflexe der beteiligten Fremdphasen  $\text{Sr}_2\text{WO}_5$  und W sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Auffällig ist die ansteigende Konzentration dieser Fremdphasen mit größerem Lanthan-Gehalt. Da die Proben nahezu unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden, kann von einer gleichbleibenden Chrom-Konzentration in den einzelnen Proben ausgegangen werden. Somit muss untersucht werden, in welcher Phase sich der fehlende Chrom-Anteil befindet. Hierzu wurden zuerst die Gitterparameter der einzelnen Phasen mittels der analytischen Methode nach Cohen berechnet und zur Minimierung der systematischen Fehler die Nelson-Riled-Funktion angewendet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.21 dargestellt.

Hierbei wird deutlich, dass die Fremdphase  $\text{Sr}_2\text{WO}_5$  keine Veränderung der Gitterparameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  aufweist und nur eine geringe Abweichung von den Literaturwerten zeigt. Dies bedeutet, dass in den Proben die Fremdphase  $\text{Sr}_2\text{WO}_5$  ohne Lanthan- bzw. Chromdotierung vorliegt. Die nicht dargestellten Gitterparameter der Wolfram Fremdphase weisen ebenfalls keine signifikanten Veränderungen auf, so dass die mittels Rietveld-Refinement erhaltene Chromkonzentration von 4,8% in der Wolfram-Chromlegierung der undotierten Probe ebenfalls für die dotierten Proben angenommen werden kann. In der Hauptphase  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  hingegen verändert sich die Gitterkonstante  $a_0$  im ersten Dotierungsschritt um  $\Delta a_0 = 0,03 \text{ \AA}$  und bleibt dann bis zu  $x = 0.3$  nahezu unverändert.



**Abbildung 5.20:** Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Messungen der  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  ( $x = 0.0, 0.3, 0.5$  und  $0.7$ ) (S) Proben; der orange und grüne Pfeil kennzeichnet die  $\text{Sr}_2\text{WO}_5$ - bzw. W-Fremdphase

Untersuchungen an elektrondotierten  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  Proben zeigen aber eine Vergrößerung der Gitterkonstanten mit steigender Lanthankonzentration [66, 70]. Da das Lanthan-Ion kleiner als das Strontium-Ion ist (siehe [95]), ist die Vergrößerung der Gitterkonstanten ein Elektronendotierungseffekt der Übergangsmetallionen [24, 70]. Dies kann in Abbildung 5.21 nicht bestätigt werden. Des Weiteren wird in [70] von einem Phasenübergang bei einer Dotierung von  $x = 0.3$  zu einer niedrigeren Kristallsymmetrie berichtet. Abbildung 5.21 zeigt ebenfalls eine Verkleinerung der Gitterkonstanten bei  $x = 0.3$ . Dies könnte aber auch durch unterschiedliche Chromkonzentrationen in der  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$ -Phase begründet sein.

(a)  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$ -Phase(b)  $\text{Sr}_2\text{WO}_5$ -Fremdphase

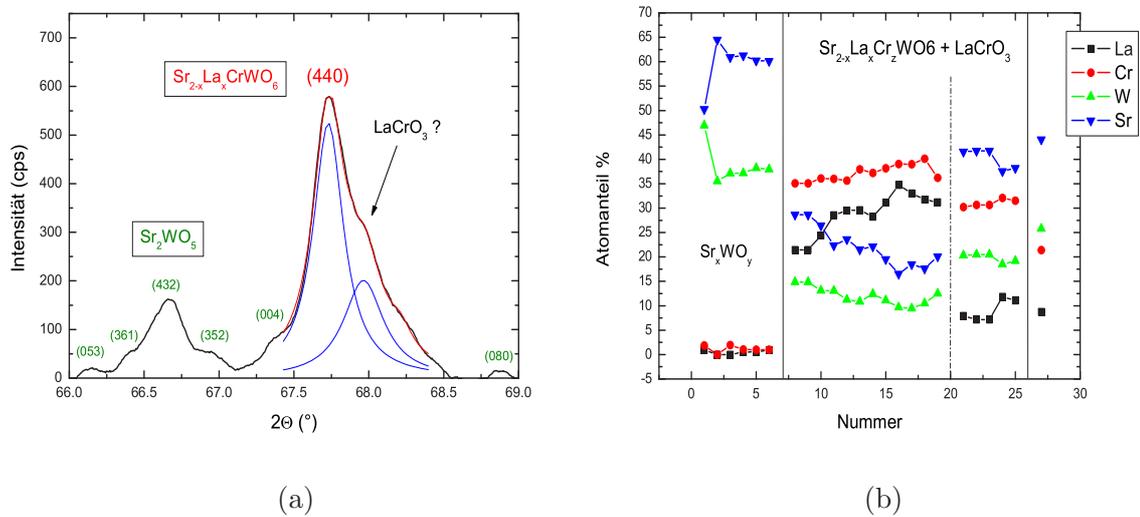
**Abbildung 5.21:** Gitterkonstanten der  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  Phase (kubische Symmetrie) und der  $\text{Sr}_2\text{WO}_5$  Fremdphase (orthorombische Symmetrie)

Bei genauerer Betrachtung des (440)-Reflexes der  $\text{Sr}_{1.50}\text{La}_{0.50}\text{CrWO}_6$  Probe, in Abbildung 5.20 ist dieser durch einen roten Kreis markiert, fällt auf, dass er aus einer Überlagerung aus mehreren Intensitäten besteht. Abbildung 5.22 (a) zeigt eine Vergrößerung dieses Reflexes.

Diese Überlagerung kann durch zwei verschiedene Gründe verursacht werden. Die Dotierung in  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  durch Lanthan kann, wie erwähnt, einerseits einen Phasenübergang zu einer niedrigeren Kristallsymmetrie verursachen, andererseits ist die Bildung einer dritten Fremdphase  $\text{LaCrO}_3$  möglich. Diese beiden Möglichkeiten sind leider mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie nicht eindeutig zu unterscheiden.

Ein Hinweis bietet die Bestimmung der effektiven Lanthan-Konzentration und des effektiven Chrom-Wolfram Verhältnisses in der  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$ -Phase.

Diesbezüglich wurde eine energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX) an 25 Körnern der  $\text{Sr}_{1.50}\text{La}_{0.50}\text{CrWO}_6$  Probe durchgeführt (siehe Abbildung 5.22). Die ersten sechs Körner können als  $\text{SrWO}_5$ -Fremdphase identifiziert werden. Bei den weiteren Körnern ist ein sehr hoher Anteil an Chrom und Lanthan auffällig. Mit der Annahme einer reinen  $\text{LaCrO}_3$ -Fremdphase können diese durch eine Komposition von  $\text{LaCrO}_3$



**Abbildung 5.22:** (a) Ausschnitt der Röntgen-Diffraktometrie-Messung und (b) energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) der  $Sr_{1.5}La_{0.5}CrWO_6$  (S) Probe

und  $Sr_{2-x}La_xCr_zWO_6$  beschrieben werden. Nur ein Korn lässt sich allein durch die  $Sr_{2-x}La_xCr_zWO_6$ -Verbindung charakterisieren.

Bei allen so berechneten  $Sr_{2-x}La_xCr_zWO_6$ -Verbindungen ist die sehr niedrige Dotierung ( $x \ll 0.5$ ) und ein Mismatch zwischen Wolfram und Chrom ( $z < 1$ ) zu beobachten.

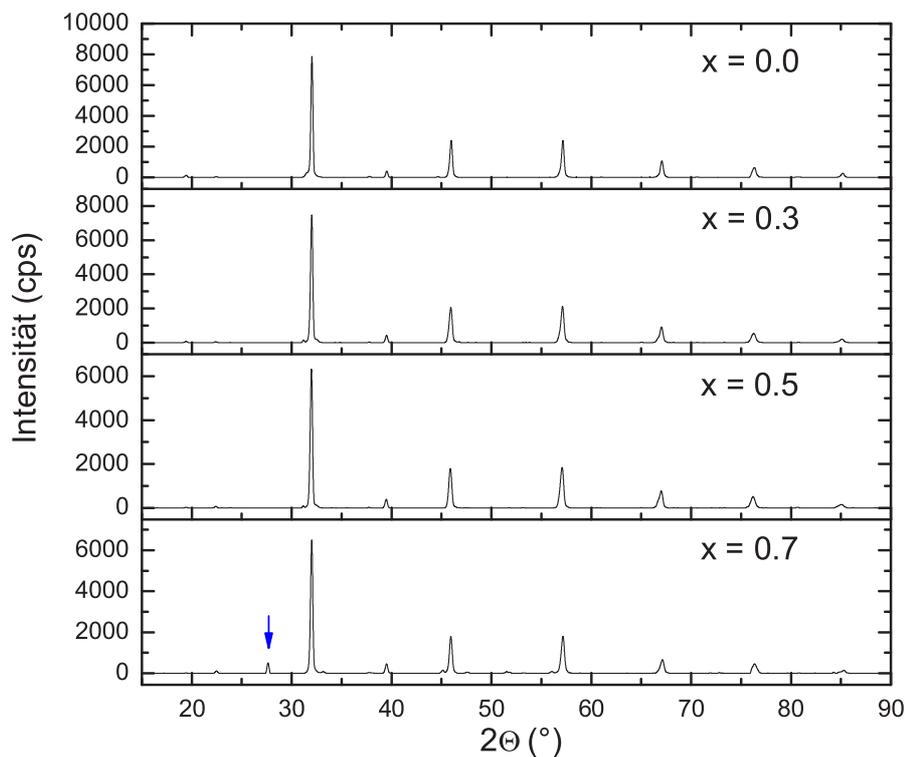
Durch Berücksichtigung der zusätzlichen  $LaCrO_3$ -Fremdphase kann somit das durch die Wolfram- bzw. Wolframoxidfremdphasen bedingte fehlen von Chrom erklärt werden. Auch kann damit die nahezu unveränderte Gitterkonstante der  $Sr_{2-x}La_xCrWO_6$ -Phase begründet werden. Das als Dopand verwendete Lanthan bildet somit eine eigene Fremdphase und dotiert damit nicht die  $Sr_2CrWO_6$ -Phase.

In Kapitel 5.1.2 wurde deutlich, dass das Chrom-Wolfram-Verhältnis einen starken Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften hat. Deswegen kann das Chrom-Defizit in den magnetischen  $Sr_{2-x}La_xCr_zWO_6$ -Verbindungen verantwortlich sein für das Absinken der Curie-Temperatur der  $Sr_{2-x}La_xCrWO_6$ -Proben. Das beobachtete magnetische Verhalten kann deshalb auch andere Ursachen als durch Dotierungseffekte bedingt sein.

Leider gelang kein direkter Nachweis von  $\text{LaCrO}_3$  zum Beispiel durch Neutronen-Pulverdiffraktometrie, so dass für die Annahme von  $\text{LaCrO}_3$  noch keine letzte Gewissheit vorliegt.

### Charakterisierung der $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ Probenserie

In Abbildung 5.23 sind die Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Messungen der  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  ( $x = 0.0, 0.3, 0.5$  und  $0.7$ ) Proben gezeigt.



**Abbildung 5.23:** Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Messungen der  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  ( $x = 0.0, 0.3, 0.5$  und  $0.7$ ) Proben; der blaue Pfeil kennzeichnet die  $\text{SrMoO}_4$ -Fremdphase

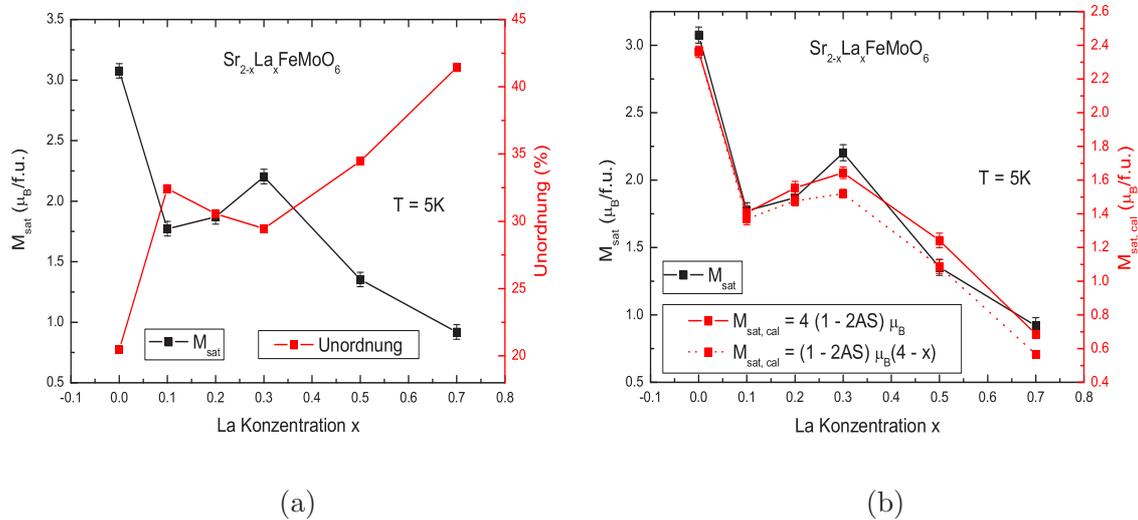
Hierbei wird deutlich, dass außer einer kleinen Konzentration von  $\text{SrMoO}_4$  bei einer Lanthan-Konzentration von  $x = 0.7$ , in Abbildung 5.23 durch einen blauen Pfeil gekennzeichnet, die Proben nahezu phasenrein hergestellt wurden, da alle der gezeigten Reflexe der tetragonalen  $I4/m$  Kristallsymmetrie von  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  zugeordnet werden können. Die Analyse der Röntgendaten ergab die in Tabelle 5.6 dargestellten Ergebnisse. Die Zahlen in Klammern geben die Unsicherheiten der letzten Ziffern an.

x	0.0	0.1	0.2	0.3	0.5	0.7
a (Å)	5,575(2)	5,577(2)	5,582(2)	5,566(5)	5,573(5)	5,582(9)
c (Å)	7,874(2)	7,879(2)	7,879(2)	7,877(5)	7,885(5)	7,884(9)
Unordnung (%)	20,5(7)	32,4(9)	30,6(9)	29,5(7)	34,5(8)	41,4(2)

**Tabelle 5.6:** Gitterkonstanten und Unordnung der  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  Probenserie

Die Gitterkonstanten zeigen ein ähnliches Verhalten wie in [70] beschrieben. Die Abweichung der absoluten Werte kann durch Unordnungseffekte erklärt werden [92]. Ein Phasenübergang von der tetragonalen  $I4/m$ - zu der monoklinischen  $P2_1/n$ -Symmetrie [70] wurde allerdings nicht direkt beobachtet, so dass die Gitterkonstanten für eine gleichbleibende tetragonale  $I4/m$ -Symmetrie berechnet wurden. In Tabelle 5.6 ist bei einer Dotierung von  $x = 0.3$  ein Absinken der Gitterkonstanten zu beobachten. Dies könnte ein Hinweis auf den in [70] beschriebenen Phasenübergang sein. In [24] wird allerdings beschrieben, dass strukturelle Effekte, welche durch die Substitution von Strontium mit Lanthan hervorgerufen werden, die Curie-Temperatur kaum verändern. Somit spielen die strukturellen Effekte hier eine untergeordnete Rolle.

Während in den  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  Proben eine Untersuchung der Unordnung durch die Überlagerung der  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  Phase mit der möglichen  $\text{LaCrO}_3$ -Fremdphase nicht durchführbar war, können in den  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  Proben diese Effekte untersucht werden. Bei Betrachtung der Unordnung in Tabelle 5.6 wird deutlich, dass die hergestellten Proben eine sehr starke Unordnung besitzen und diese mit steigender Lanthan-Konzentration zunimmt. Dies bedeutet, dass die Substitution von Strontium mit Lanthan die Unordnung auf den Eisen- und Molybdän-Plätzen stark erhöht und es entsteht eine nahezu statistische Verteilung der Eisen- und Molybdän-Ionen in der Probe bei hoher Dotierung.



**Abbildung 5.24:** (a) Einfluss der Unordnung auf die Sättigungsmagnetisierung; (b) Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen Sättigungsmagnetisierungen der  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  Probenserie

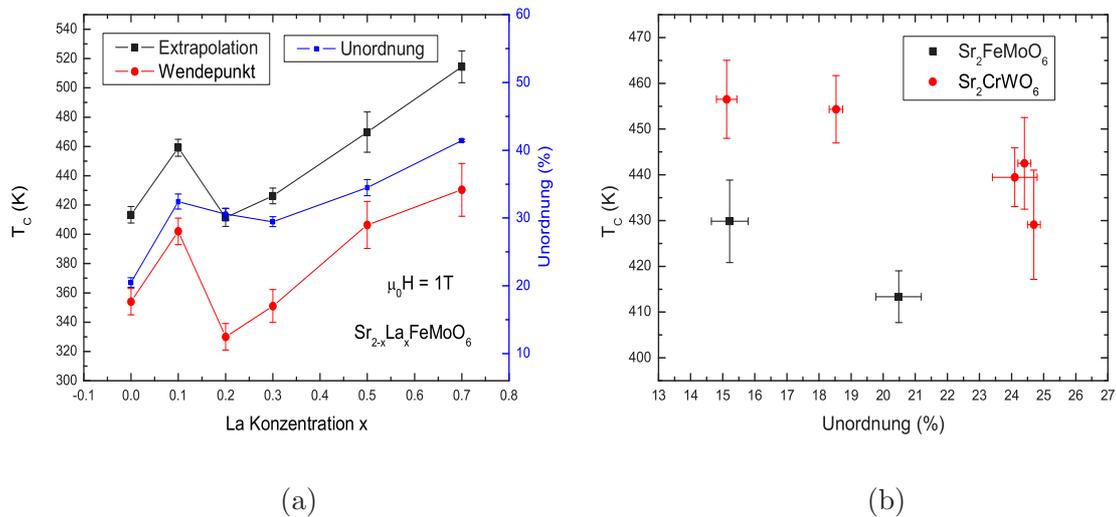
In Abbildung 5.24 (a) ist die Sättigungsmagnetisierung und die Unordnung als Funktion der Dotierung  $x$  dargestellt. Hierbei wird der enge Zusammenhang zwischen Sättigungsmagnetisierung und Unordnung deutlich. Bei steigender Unordnung sinkt die Sättigungsmagnetisierung und umgekehrt. Dies zeigt, dass Unordnungseffekte einen sehr großen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften haben. Die nach Gleichung 2.22 und 2.23 berechneten Sättigungsmagnetisierungen  $M_{\text{sat,cal}}$  sind in Abbildung 5.24 (b) gezeigt. Diese zeigen eine gute Übereinstimmung im qualitativen Verlauf mit der gemessenen Sättigungsmagnetisierung  $M_{\text{sat}}$ , aber entgegen der Darstellung in [70] und Kapitel 5.1.2 weichen die berechneten Werte von den gemessenen ab. Aus den gemessenen Werten lässt sich folgende Gleichung extrapolieren:

$$M_{\text{sat,cal}} = 5.13 (1 - 2AS) \mu_B \quad (5.7)$$

Somit wird deutlich, dass die Reduktion durch eine antiferromagnetische Wechselwirkung via Superaustausch der Eisenpaare Fe-O-Fe beschrieben werden kann. Uneinigkeit besteht nur bei dem vorangestellten Faktor, welcher im Experiment für die Größe der absoluten Werte und in der Theorie für die Differenz der magnetischen

Momente  $m_{\text{Fe}} - m_{\text{Mo}}$  (siehe Kapitel 2.9.2) verantwortlich ist [67, 70]. Dies verdeutlicht, dass möglicherweise noch weitere Effekte existieren und das in Kapitel 2.9.2 beschriebene einfache Modell nicht ausreicht, um das magnetische Verhalten ausreichend zu beschreiben.

Bei Betrachtung der Curie-Temperatur ist es umso erstaunlicher, dass Proben mit nahezu statistisch verteilten Eisen- und Molybdän-Ionen immer noch ein ferromagnetisches Verhalten zeigen und darüber hinaus die größten Übergangstemperaturen besitzen. Somit könnten Unordnungseffekte auch einen entscheidenden Einfluss auf die Curie-Temperatur ausüben.



**Abbildung 5.25:** (a) Einfluss der Unordnung auf die Curie-Temperatur der  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  Probenserie und (b) der hergestellten  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  bzw.  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  Proben

Abbildung 5.25 (a) zeigt den Zusammenhang zwischen der Curie-Temperatur und der Unordnung. Bei größerer Lanthan-Konzentration in  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  dominieren die elektrischen Effekte durch die Elektronendotierung (vgl. [70]), aber bei geringer Dotierung könnte die Unordnung eine größere Rolle spielen und für den starken Anstieg bei  $x = 0.1$  verantwortlich sein. Dies würde bedeuten, dass eine steigende Unordnung die ferromagnetische Kopplung verstärkt, was im Einklang zu der in Kapitel

2.8 diskutierten Stabilität der ferromagnetischen Ordnung stehen würde. In [67] wird allerdings von einer Reduktion der Curie-Temperatur in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  Einkristallen berichtet.

In Abbildung 5.25 (b) ist die Curie-Temperatur als Funktion der Unordnung der mittels des Standardverfahrens hergestellten  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  und  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  Proben dargestellt. Hierbei müssen aber mögliche Abweichungen der Chrom-Konzentrationen hervorgerufen durch geringe Änderungen des Herstellungsprozesses in den  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  Verbindungen beachtet werden. Der Anstieg der Curie-Temperatur mit abnehmender Unordnung in den  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  Proben könnte aber eine Bestätigung der Monte-Carlo-Simulation (siehe Kapitel 2.9.2) darstellen.

Das magnetische Verhalten der  $\text{Sr}_{1.90}\text{La}_{0.50}\text{FeMoO}_6$  Probe ist somit nicht durch Unordnungseffekte begründbar. Allerdings muss die Abhängigkeit der Curie-Temperatur experimentell noch exakter untersucht, insbesondere natürlich die Statistik durch eine größere Anzahl an Proben erhöht werden.

### Zusammenfassung der Charakterisierung

Bei der Charakterisierung der  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  Proben wurde deutlich, dass vermutlich durch die Bildung von  $\text{LaCrO}_3$  eine ausreichende Dotierung der  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  Verbindung verhindert wird. Die beobachteten magnetischen Eigenschaften sind somit nicht durch eine Elektronendotierung bedingt. Des Weiteren zeigen EDX Messungen, dass das Chrom-Wolfram-Verhältnis in diesen Proben unterschiedlich ist. Wie in Kapitel 5.1.2 beschrieben, hat aber dieses Verhältnis einen großen Einfluss auf die Stärke der magnetischen Wechselwirkung und damit auf die Curie-Temperatur. Das Absinken der Curie-Temperatur kann somit auf ein unterschiedliches Chrom-Wolfram-Verhältnis zurückgeführt werden.

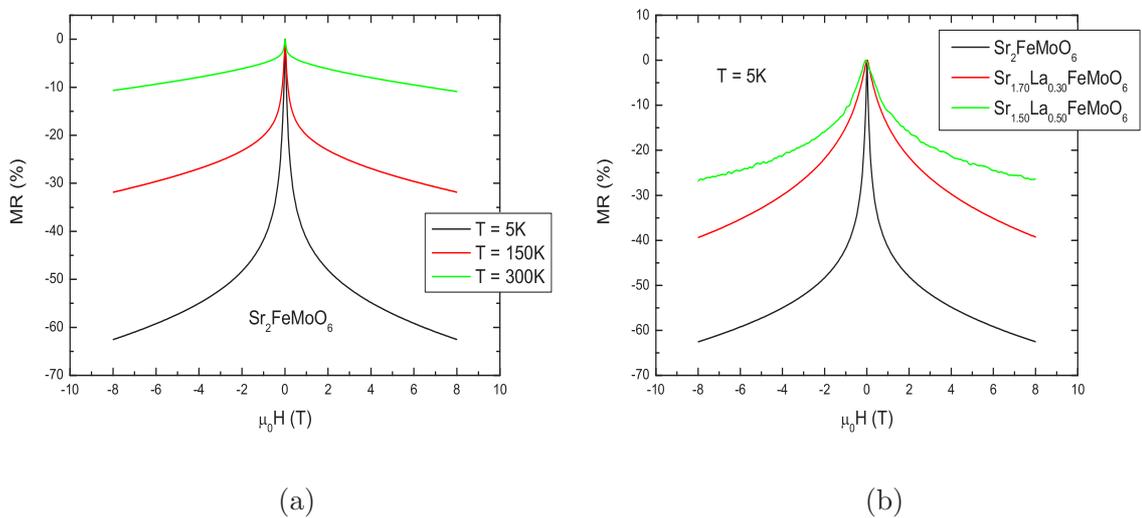
Das  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  Materialsystem hingegen kann nahezu phasenrein hergestellt werden. Somit ist das magnetische Verhalten hierbei unter anderem durch Elektronendotierungseffekte begründet.

Des Weiteren wurde gezeigt, dass Unordnungseffekte ebenfalls einen bestimmten Einfluss insbesondere auf die Sättigungsmagnetisierung haben. Durch die darge-

stellten Ergebnisse der Neutronenstreuung und durch die gute Übereinstimmung der empirische Formel (2.23) kann gezeigt werden, dass die Unordnung zu einem antiferromagnetischen Verhalten der Chrom-Chrom- bzw. Eisen-Eisen-Paare (siehe Kapitel 2.9.2) zurückgeführt werden kann. Andererseits ist der Einfluss der Unordnung auf die Curie-Temperatur noch nicht hinreichend untersucht. Abbildung 5.25 (b) deutet daraufhin, dass die Curie-Temperatur mit geringerer Unordnung ansteigt. Dies würde die Monte-Carlo-Simulation in Kapitel 2.9.2 bestätigen. Allerdings muss eine exaktere Untersuchung dieses Aspektes noch folgen.

### 5.2.3 Magnetotransport in $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Elektronendotierung auf die Magnetotransporteigenschaften untersucht. In  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  ist wie erwähnt keine ausreichende Dotierung möglich, so dass Transportmessungen an diesen Proben hauptsächlich Effekte der isolierenden Fremdphasen, welche sich an den Korngrenzen anlagern, zeigen. Deshalb werden in diesem Kapitel nur die Transporteigenschaften der elektronendotierten  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  Proben diskutiert.

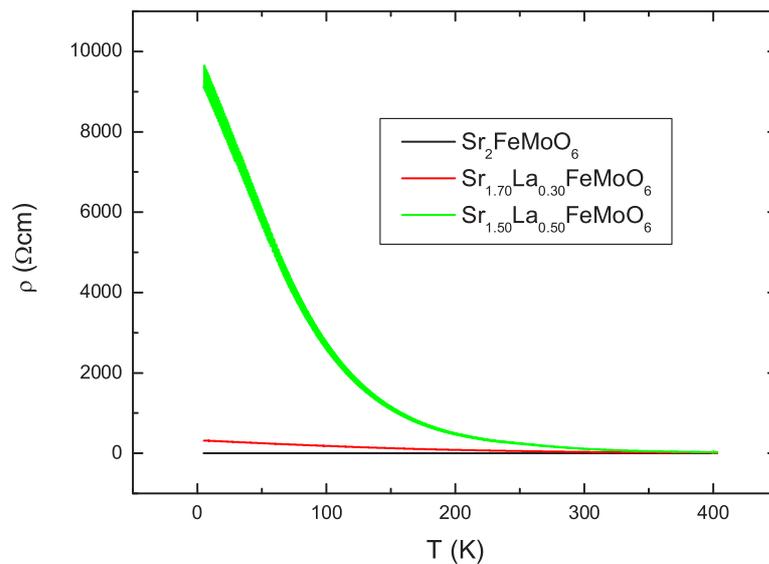


**Abbildung 5.26:** Magnetoresistiver Effekt von  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  bei verschiedenen Temperaturen (a) und unterschiedlicher Dotierung (b)

In Abbildung 5.26 (a) ist der magnetoresistive Effekt von  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  dargestellt.

Deutlich ist der in Kapitel 5.1.3 beschriebene LFMR zu erkennen. Er beträgt bei  $\mu_0 H = 1,5 \text{ T}$  ungefähr 45% und ist somit größer als in vielen Veröffentlichungen beschrieben (vgl. zum Beispiel [54, 67, 93]). Dies kann wie schon erwähnt auf extrinsische Effekte zurückgeführt werden.

Die Reduktion des in Abbildung 5.26 (b) gezeigten magnetoresistiven Effektes mit steigender Lanthan-Dotierung kann in erster Näherung durch die geringere Sättigungsmagnetisierung und damit durch die größere Unordnung erklärt werden. In [28] wird ein linearer Zusammenhang zwischen LFMR und der Magnetisierung beobachtet. Dies kann aber bei den  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  Proben nicht bestätigt werden. Somit ist der einfache in [28] beschriebene Zusammenhang nicht ausreichend (vgl. [71]).



**Abbildung 5.27:** Spezifischer Widerstand der  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  ( $x = 0.0, 0.3$  und  $0.5$ ) Proben als Funktion der Temperatur

Die Widerstandscharakteristik von  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  ist ebenfalls noch nicht eindeutig geklärt. In verschiedenen Veröffentlichungen wurde z.B. halbleitendes und metallisches Verhalten von  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  beobachtet (vgl. [110, 115]).

Die in dieser Diplomarbeit hergestellten Proben zeigen ein ähnliches halbleitendes Verhalten wie in [74] beschrieben. In dieser Veröffentlichung wurde der Einfluss der Sauerstoffkonzentration in den Proben auf die magnetischen und elektrischen Eigenschaften untersucht. In [74] wird deutlich, dass eine größere Sauerstoffkonzentration  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6+\delta}$  in einer Erhöhung des Widerstandes und des magnetoresistiven Effektes resultiert, die magnetischen Eigenschaften aber nicht beeinflusst werden. Der Vergleich mit [74] zeigt, dass die  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  Probe möglicherweise ebenfalls eine erhöhte Sauerstoffkonzentration besitzt und damit das hohe Widerstandsverhalten bei niedrigen Temperaturen ( $\rho = 6.87 \Omega\text{cm}$  bei  $T = 50 \text{ K}$ ) erklärt werden kann. Somit wird deutlich, dass die Sauerstoffkonzentration, welche durch unterschiedliche Herstellungsbedingungen stark variiert, ebenfalls einen starken Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften ausübt.

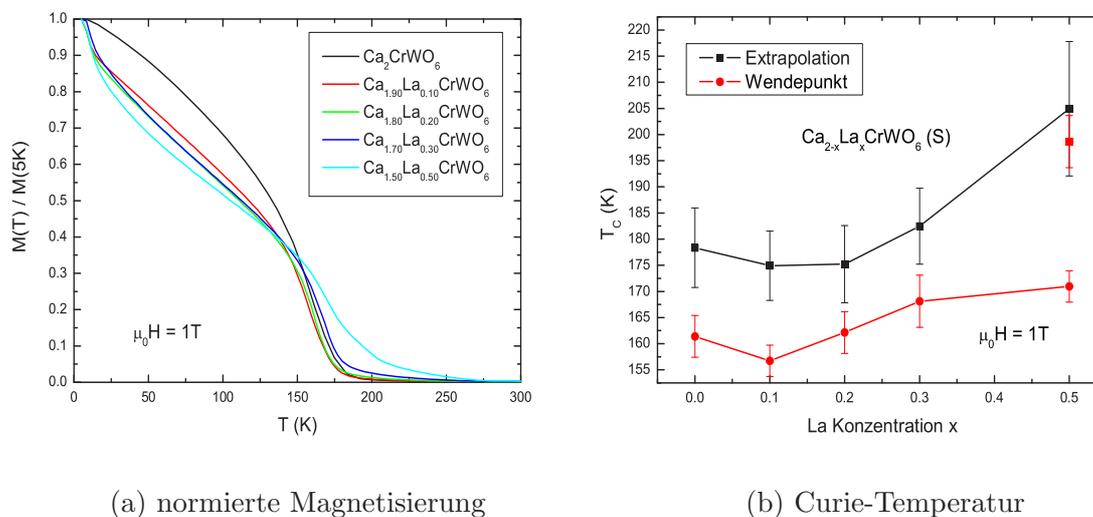
Das Vorhandensein einer geringen Fremdphasenkonzentration kann natürlich auch verantwortlich für das beschriebene Verhalten sein [74, 116].

Die in Abbildung 5.27 dargestellten elektrischen Eigenschaften der elektronendotierten  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  Proben zeigen keinesfalls einen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit, wie es nach [65] bzw. [86] zu erwarten wäre. In [65] wird ein enger Zusammenhang zwischen der Curie-Temperatur und dem elektrischen Widerstand beschrieben. Somit sind die in Abbildung 5.27 gezeigten Ergebnisse nicht auf den Einfluss der Elektronendotierung, sondern vielmehr auf Streuung an Defekten zurückzuführen.

#### 5.2.4 Elektronendotierung in $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$

Wie in Kapitel 5.2.2 dargestellt wurde, verhindert die bevorzugte Bildung von  $\text{LaCrO}_3$  eine ausreichende Dotierung in  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$ . Um das Entstehen von  $\text{LaCrO}_3$  zu unterbinden, wurden während dieser Diplomarbeit mehrere Aspekte untersucht, darunter Modifikationen des Herstellungsprozesses und der Austausch des Dopanden Lanthan mit Neodym (vgl. [56]). Erst die Substitution von Strontium mit Calcium führte zu einer ausreichenden Dotierung.

In Abbildung 5.28 (a) und (b) sind die magnetischen Eigenschaften der  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$  und  $0.5$ ) (S) Proben dargestellt. Bei der Bestimmung des Wendepunktes der  $\text{Ca}_{1.50}\text{La}_{0.50}\text{CrWO}_6$  (S) Probe wird deutlich, dass diese aus einer Überlagerung verschiedener magnetischer Phasen besteht. Daher wur-



(a) normierte Magnetisierung

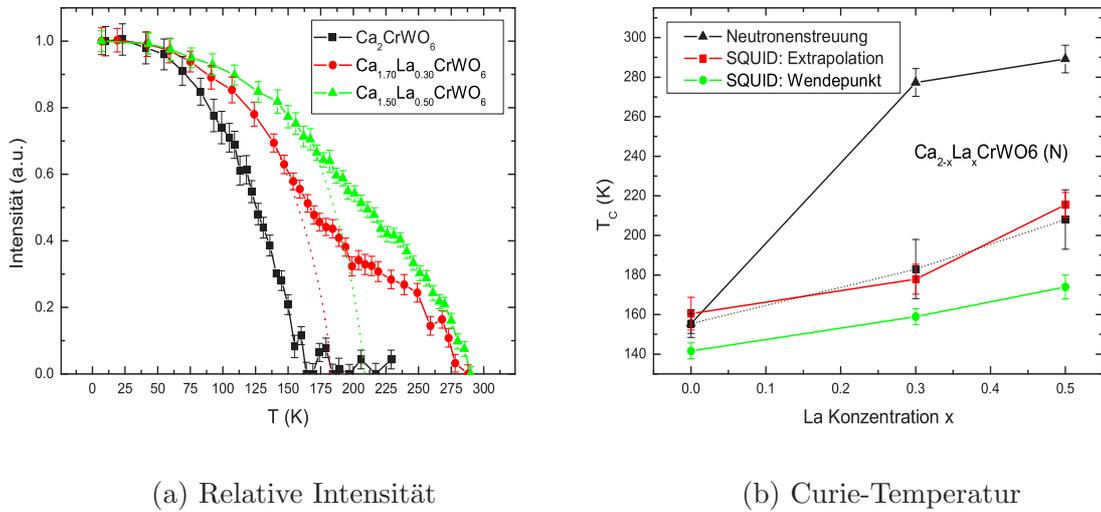
(b) Curie-Temperatur

**Abbildung 5.28:** (a) Magnetisierung als Funktion der Temperatur; (b) Curie-Temperatur der  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  Probenserie

den zwei Übergangstemperaturen bestimmt. Dies kann mit einer nicht homogenen Dotierung der  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  Phase erklärt werden. Dadurch werden die magnetischen Eigenschaften von gering und stark dotierten Körnern gemessen.

Trotz dieser Inhomogenität ist aus Abbildung 5.28 (b) zu erkennen, dass die Curie-Temperatur ab  $x = 0.3$  um ungefähr 30K ansteigt. Dies bestätigt das magnetische Verhalten von  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ .

Durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Messungen der betrachteten  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  (S) Proben wird deutlich, dass in diesen Proben ebenfalls die Fremdphase  $\text{LaCr}_x\text{O}_3$  vorhanden ist. Der geringe Anstieg der Curie-Temperatur kann somit auf eine nicht vollständige Dotierung der  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  Phase zurückgeführt werden. Die Bestimmung der effektiven Dotierung mittels Rietveld-Refinement stellte sich aber als sehr schwierig heraus, da die Proben wie schon erwähnt nicht phasenrein sind. Des Weiteren ergab eine Analyse der Gitterkonstanten keine befriedigenden Ergebnisse, so dass die Veränderung durch die Elektronendotierung und damit ebenfalls die Bestimmung der effektiven Dotierung nicht dargestellt werden können.



**Abbildung 5.29:** Bestimmung der Curie-Temperatur mittels Neutronenstreuung der  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  ( $x = 0.0, 0.3$  und  $0.5$ ) (N) Probenserie

Abbildung 5.29 (a) zeigt die Intensität des magnetischen Reflexes der  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  ( $x = 0.0, 0.3$  und  $0.5$ ) (N) Proben. Hierbei ist wiederum zu erkennen, dass die ferromagnetische Phase durch eine antiferromagnetische, welche durch Unordnungseffekte bedingt ist, überlagert wird. Somit konnte die Curie-Temperatur nicht ohne eine große Unsicherheit bestimmt werden. In Abbildung 5.29 (b) sind die Ergebnisse dargestellt. Die gute Übereinstimmung mit den mittels des SQUID-Magnetometers erhaltenen Ergebnissen der undotierten Probe ist deutlich zu erkennen. Für  $x = 0.3$  und  $x = 0.5$  wurde in dieser Abbildung ebenfalls die Néel-Temperatur der antiferromagnetischen Phase eingezeichnet.

Durch die Schwierigkeiten der  $T_C$ -Bestimmung, kann die beobachtete  $T_C$ -Erhöhung der SQUID-Messungen nicht eindeutig bestätigt werden. Wird allerdings der Temperaturbereich unterhalb von 150 K, in welchem die ferromagnetische Phase dominiert, betrachtet, kann eine Erhöhung der Curie-Temperatur mit steigender Lanthan-Dotierung gesehen werden.

Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  Probenserie macht deutlich, dass ebenso wie in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  eine Dotierung von  $\text{Ca}_2\text{CrWO}_6$  zu einer Erhöhung der Curie-Temperatur führt. Somit kann von einem einheitlichen magnetischen Verhalten der beiden Materialsysteme bei einer Elektronendotierung

gesprochen werden. Somit ist die Kontroverse, welche am Anfang dieses Kapitels dargestellt wurde gelöst.

# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden die physikalischen Eigenschaften der sehr aktuellen und interessanten ferromagnetischen Doppelperowskite untersucht. Das Augenmerk richtete sich hierbei auf den Einfluss struktureller und Elektronendotierungseffekte in den Materialsystemen  $A_2CrWO_6$  ( $A = Ca, Sr, Ba$ ) und  $Sr_2FeMoO_6$ .

Hierzu wurden mehrere Probenserien mittels einer Festkörperreaktion hergestellt. Der hierbei verwendete Herstellungsprozess wurde detailliert untersucht, die Probleme dargestellt und ein alternativer Prozess beschrieben.

Das Materialsystem  $Sr_2FeMoO_6$  konnte phasenrein hergestellt werden, bei  $A_2CrWO_6$  ( $A = Ca, Sr, Ba$ ) hingegen waren noch geringe Fremdphasen vorhanden.

Die Untersuchung der strukturellen Effekte wurde in dieser Diplomarbeit mittels Neutronen- und Röntgen-Pulverdiffraktometrie durchgeführt. Bei  $Sr_2CrWO_6$  ergab diese Untersuchung eine tetragonale Verzerrung bei tiefen Temperaturen und einen strukturellen Übergang zu einer idealen kubischen Symmetrie bei Erhöhung der Temperatur.

Die strukturellen Effekte hervorgerufen durch die  $A$ -Kationensubstitution in  $A_2CrWO_6$  ( $A = Ca$  und  $Sr$ ) führten zu einer Symmetrierniedrigung bei der Ersetzung von Strontium mit Calcium. Hierbei wurde ein Verdrehen der Sauerstoffoktaeder in  $Ca_2CrWO_6$  nachgewiesen. Diese Verdrehung bedingt einen Übergang von der idealen kubischen Symmetrie von  $Sr_2CrWO_6$  zu einer verzerrten monoklinischen bei  $Ca_2CrWO_6$ . Hieraus resultieren nicht nur kristallographische, sondern auch starke magnetische und elektrische Veränderungen. Eine strukturelle Verzerrung führt zu einer Änderung des Bindungswinkels zwischen Chrom, Sauerstoff und Wolfram  $Cr-O-W$  und damit zu einer

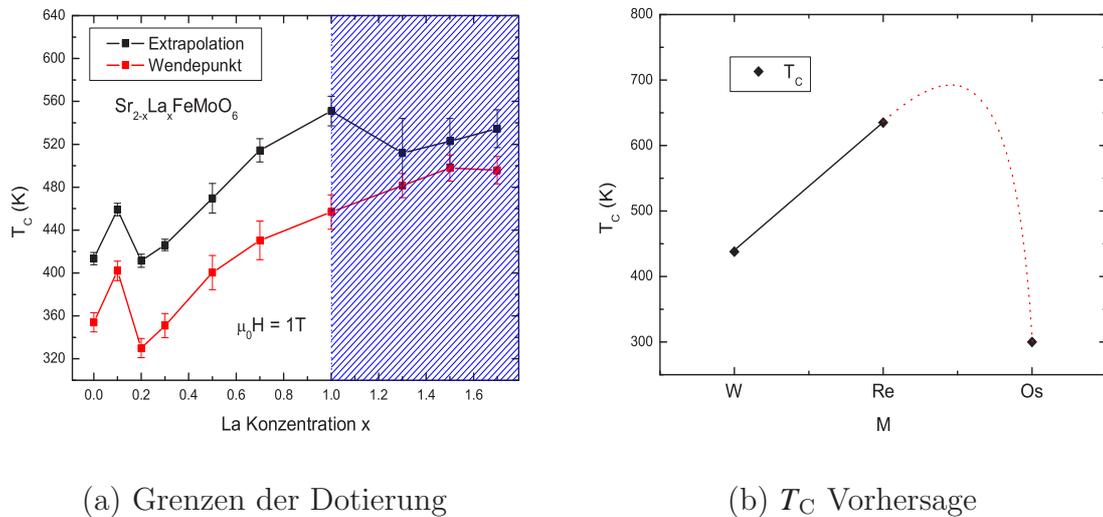
Verringerung des Orbital-Überlapps, wodurch die Hüpfamplitude  $t$  der magnetischen Wechselwirkung und die Bandbreite  $W$  des Leitungsbandes abnimmt. Dadurch wird die Curie-Temperatur  $T_C$  um  $\Delta_{T_C} = 250 \text{ K}$  reduziert und der elektrische spezifische Widerstand bei tiefen Temperaturen um  $\Delta_{\rho_{50\text{K}}} = 2,5 \cdot 10^8 \Omega\text{cm}$  stark erhöht.

Die Substitution von Strontium mit Barium in  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  führt dagegen nicht zu einer kubischen Kristallstruktur und stellt damit einen Sonderfall dar. Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Messungen zeigen, dass  $\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$  in einer hexagonalen Symmetrie vorliegt. Dies bedeutet, dass keine strukturelle Veränderung zwischen dem 2:1 geordneten Doppelperowskit  $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{WO}_9$  und dem 1:1 geordneten  $\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$  besteht. Somit kann  $\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$  als  $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{WO}_9$  mit unterschiedlichem Chrom-Wolfram-Verhältnis beschrieben werden. Da kein struktureller Übergang zwischen den beschriebenen Doppelperowskiten stattfindet, bleibt das magnetische Verhalten von  $\text{Ba}_2\text{CrWO}_6$  komplex und sollte noch exakter untersucht werden.

Der zweite Aspekt, welcher in dieser Diplomarbeit untersucht wurde, sind die Einflüsse der Elektronendotierung auf das magnetische und elektrische Verhalten ferromagnetischer Doppelperowskite. Es wurde hierbei gezeigt, dass die Reduktion der Curie-Temperatur in  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$  mit steigender Lanthan-Konzentration entgegen der Darstellung in [81] nicht auf Dotierungseffekte zurückzuführen ist. In  $\text{Ca}_2\text{CrWO}_6$  wurde hingegen eine ausreichende Elektronendotierung erreicht. Die Messung der magnetischen Eigenschaften ergab eine Erhöhung der Curie-Temperatur.

Ebenso wurde der in [70] berichtete Anstieg der Curie-Temperatur in  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  bestätigt. Dies lässt den Schluss zu, dass ein einheitliches magnetisches Verhalten bei einer Elektronendotierung in beiden Materialsystemen vorliegt. Damit wurde die Diskrepanz hinsichtlich des Verhaltens bei Elektronendotierung, welche zu Beginn der Diplomarbeit zwischen  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  und  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  bestand, gelöst.

In  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  wurde zusätzlich untersucht, bei welcher Dotierung  $x$  die maximale Curie-Temperatur vorliegt. In Abbildung 6.1 (a) sind die experimentellen Ergebnisse dargestellt. Die Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Analyse der Proben zeigt allerdings, dass ab einer Lanthan-Konzentration von  $x > 1$  keine Dotierung der  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  Verbindung mehr möglich ist. Hierdurch wird deutlich, dass im Materialsystem  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  eine maximale Erhöhung der Curie-Temperatur durch Elektronendotierung von  $\Delta_{T_C} = 120 \text{ K}$  erreicht werden kann.



**Abbildung 6.1:** (a) Grenzen der Elektronendotierung in  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ ; (b) mögliche  $T_C$  Erhöhung in  $\text{Sr}_2\text{CrMO}_6$

Die Untersuchung der maximalen Curie-Temperatur muss somit durch andere Methoden erfolgen. In Abbildung 6.1 (b) ist eine Möglichkeit, welche in der Zukunft untersucht werden könnte dargestellt. Durch Ersetzen von Wolfram mit Rhenium in  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  wurde eine Erhöhung der Curie-Temperatur von  $\Delta T_C = 215\text{ K}$  [49] beobachtet. Da Rhenium ein  $d$ -Elektron mehr besitzt als Wolfram, ist diese Erhöhung ebenfalls hauptsächlich auf den Effekt einer Elektronendotierung zurückzuführen. Die Substitution von Wolfram mit Osmium, welches wiederum ein  $d$ -Elektronen mehr als Rhenium besitzt, führt hingegen zu keinem ferromagnetischem Verhalten bei Raumtemperatur [99]. Somit könnte sich die maximale Curie-Temperatur von  $\text{Sr}_2\text{CrMO}_6$ , wie in Abbildung 6.1 (b) schematisch dargestellt, zwischen Rhenium und Osmium befinden.

Durch eine partielle Substitution von Wolfram mit Osmium  $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{W}_{1-x}\text{Os}_x)\text{O}_6$  könnte ein weiter Bereich der Elektronendotierung untersucht und dadurch Rückschlüsse auf die magnetische Wechselwirkung in diesem Materialsystem gemacht werden.

In dieser Diplomarbeit wurde ebenfalls gezeigt, dass die Effekte der Unordnung, welche verantwortlich für die Reduktion der Sättigungsmagnetisierung sind, durch eine antiferromagnetische Wechselwirkung der Chrom- bzw. Eisen-Paare beschrieben wer-

den können. Der Einfluss auf die Stärke der magnetischen Wechselwirkung und damit auf die Curie-Temperatur ist allerdings noch nicht hinreichend verstanden. Dies stellt aber ein wesentlich Bestandteil im Verständnis der magnetischen Wechselwirkung dar und muss in Zukunft exakter untersucht werden.

Des Weiteren müssen die Transporteigenschaften mittels einkristalliner Filme genauer betrachtet werden. Hierbei ist vor allem das Temperaturverhalten des elektrischen Widerstandes sowie die Messung der Spinpolarisation von großer Bedeutung.

# Anhang A

## Pulverdiffraktometrie-Messungen

### A.1 Rietveld-Methode

Bei der Kristallstrukturverfeinerung mittels der Rietveld-Methode [88] steht man mehreren Problemen gegenüber. Als erstes benötigt man ein sehr gutes Pulverdiffraktogramm mit möglichst wenig Verunreinigungen und geringem Untergrund. Das Hauptproblem eines solchen Refinements ist aber bei einer nicht phasenreinen Probe die Verfügbarkeit eines Strukturmodells für alle vorhandenen Phasen. Dieses liefert die Zellmetrik und die Atompositionen (Wyckoff-Symbole). Aufgrund dieser Informationen kann nun ein Beugungsdiffraktogramm berechnet werden, wobei die Variablen dieser Berechnung durch Iteration nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verändert werden, um das gemessene Diffraktogramm möglichst gut zu simulieren. Die genaue Vorgehensweise ist in [89] beschrieben.

Ein Maß für die Qualität bzw. Güte einer Rietveld-Verfeinerung sind die sogenannten Residual-Werte R:

Gewichteter Profil Faktor:

$$R_{wp} = 100 \cdot \frac{\sum_i w_i (y_{i0} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{i0}^2}$$

Erwarteter gewichteter Profil Faktor:

$$R_{exp} = 100 \cdot \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_{i0}^2}}$$

Indikator für die Güte:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

Bragg Faktor:

$$R_B = 100 \cdot \frac{\sum_k |I_{k0} - I_{kc}|}{\sum_k |I_{k0}|}$$

Mit

$y_{i0}$  : beobachtete Intensität des Diffraktogramms an der Stelle  $i$

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

$w_i = 1/y_{i0}$  : Gewichtungsfaktor

$N$  : Anzahl der Messdatenpunkte

$P$  : Anzahl der Verfeinerten Parameter

$C$  : Anzahl der Abhängigkeitsgleichungen

$I_{k0}$  : beobachtete integrierte Intensität des Reflexes  $k$

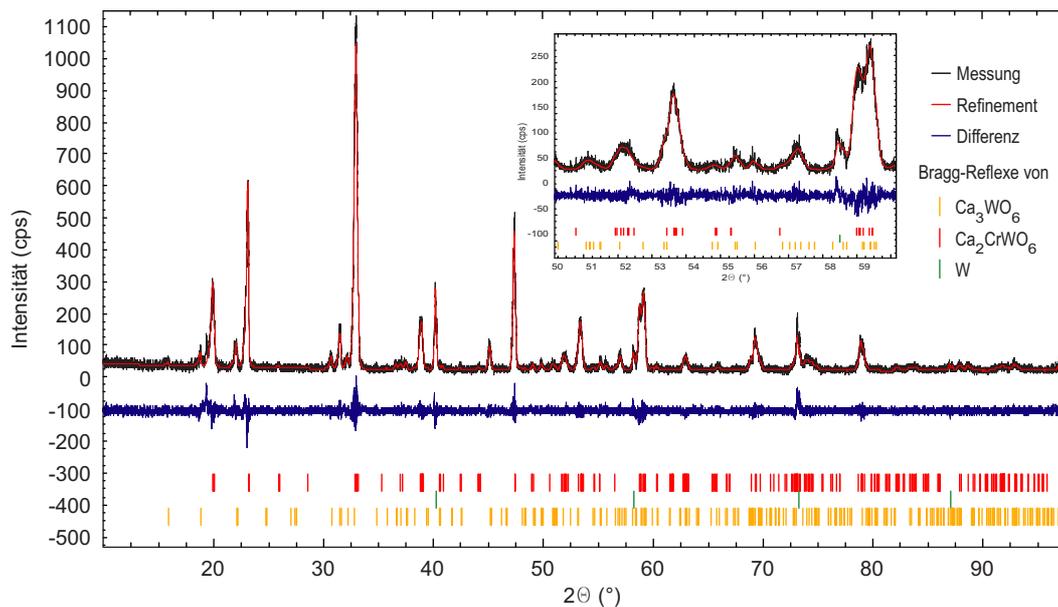
$I_{kc}$  : berechnete integrierte Intensität des Reflexes  $k$

Umso besser die Simulation gelang, desto geringer sind die Abweichungen von dem gemessenen Diffraktogramms und desto kleiner sind dann natürlich die R-Werte, welche das Refinement charakterisieren.

Im Folgenden werden einige mittels der Rietveld-Methode berechneten Simulationen gezeigt.

## A.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Messung

In Abbildung A.1 ist die Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Messung der  $\text{Ca}_2\text{CrWO}_6$  (S) Probe dargestellt. Wie in Abbildung 5.1 wurde auch hier die Rietveld-Verfeinerung mittel der Bruker-AXS Software Topas 2.0 durchgeführt. Hierbei wurde die monoklinische  $P2_1/n$  Kristallsymmetrie für die  $\text{Ca}_2\text{CrWO}_6$  Phase verwendet. Des Weiteren wurden die Fremdphasen  $\text{Ca}_3\text{WO}_6$  und W in das Refinement miteinbezogen.



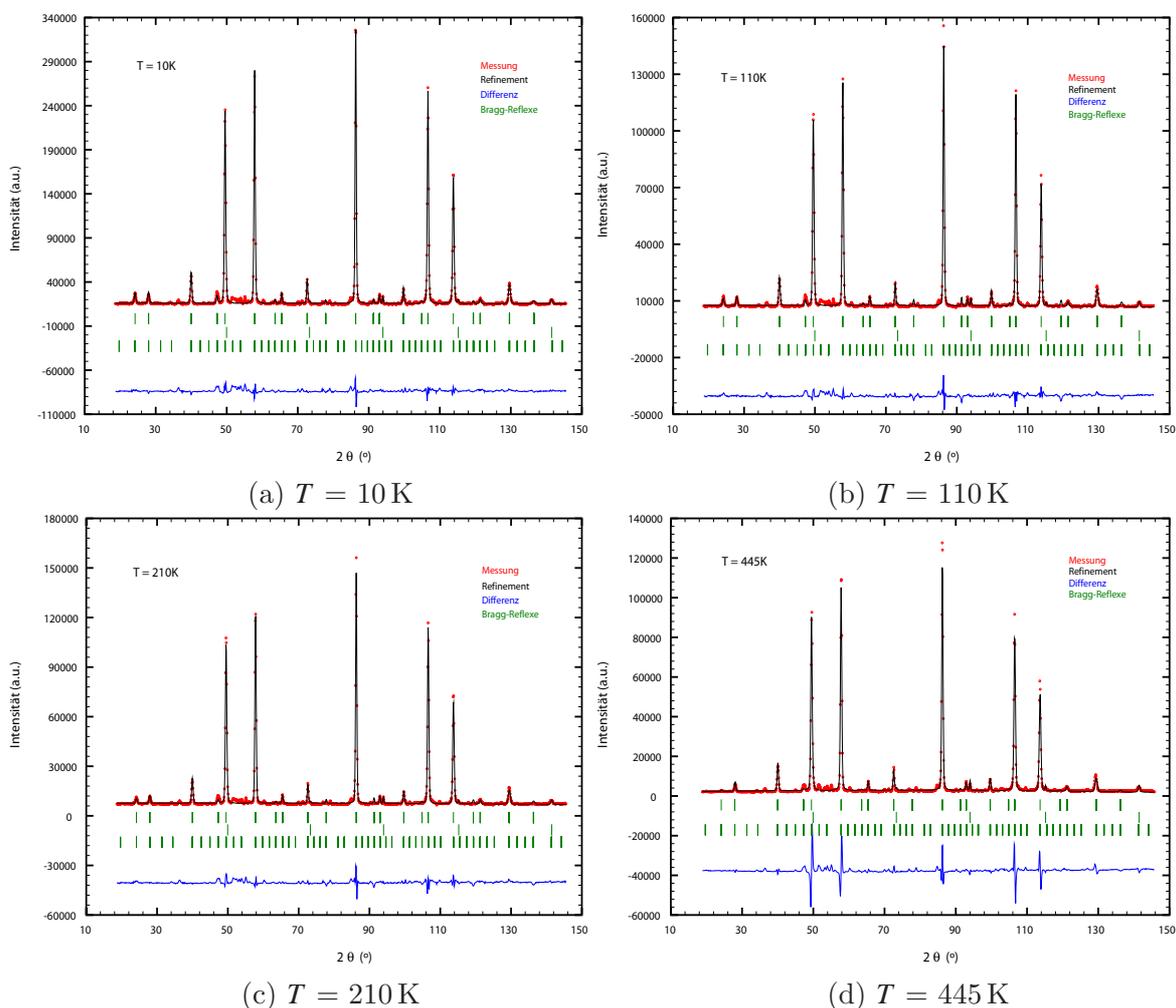
**Abbildung A.1:** Rietveld-Refinement der Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Messung an der  $\text{Ca}_2\text{CrWO}_6$  (S) Probe. Der Bragg-R-Faktor beträgt bei diesem Refinement 4,75% für die  $\text{Ca}_2\text{CrWO}_6$  Phase.

### A.3 Neutron-Pulverdiffraktometrie-Messungen

Die folgenden Refinements wurden mittels der Software FULLPROF [25] durchgeführt. Hierbei fanden die nukleare und magnetische  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  Phase und die Fremdphase W Berücksichtigung.

Im Winkelintervall  $50^\circ$ - $60^\circ$  sind allerdings deutliche Abweichungen zuerkennen, welche durch die  $\text{Sr}_3\text{WO}_6$  Fremdphase verursacht werden.

Die Residual-Werte sind in Tabelle 5.3 angegeben.



**Abbildung A.2:** Neutronen-Pulverdiffraktometrie-Messung der  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  (N) Probe

# Anhang B

## Spezifische Wärmekapazität

### B.1 Curie-Temperaturbestimmung mittels spezifischer Wärmekapazität

In Kapitel 3.1.2 wurde die Differenzthermoanalyse (DTA) und die Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DSC) vorgestellt. Mittels der DSC Messmethode kann die spezifische Wärmekapazität unter bestimmten Voraussetzungen gemessen und somit Phasenübergänge identifiziert werden.

Ehrenfest teilte die Phasenübergänge nach der Unstetigkeit der Ableitung des chemischen Potentials ein:

Wenn die erste, zweite oder dritte Ableitung des chemischen Potentials an der Übergangstemperatur einen Sprung hat, handelt es sich um einen Phasenübergang 1., 2. oder 3. Ordnung. Somit divergiert die Wärmekapazität im Falle eines Phasenübergangs erster Ordnung und besitzt bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung eine Unstetigkeit an der Sprungtemperatur.

Bei der Wärmekapazitätsmessung mittels der DSC-Methode ist folgende Gleichung Ausgangspunkt bei der Auswertung der Messdaten (siehe [35]).

$$\Delta T = -R \phi_r - R(C_P - C_R) \beta - C_P R \frac{d\Delta T}{dt}$$

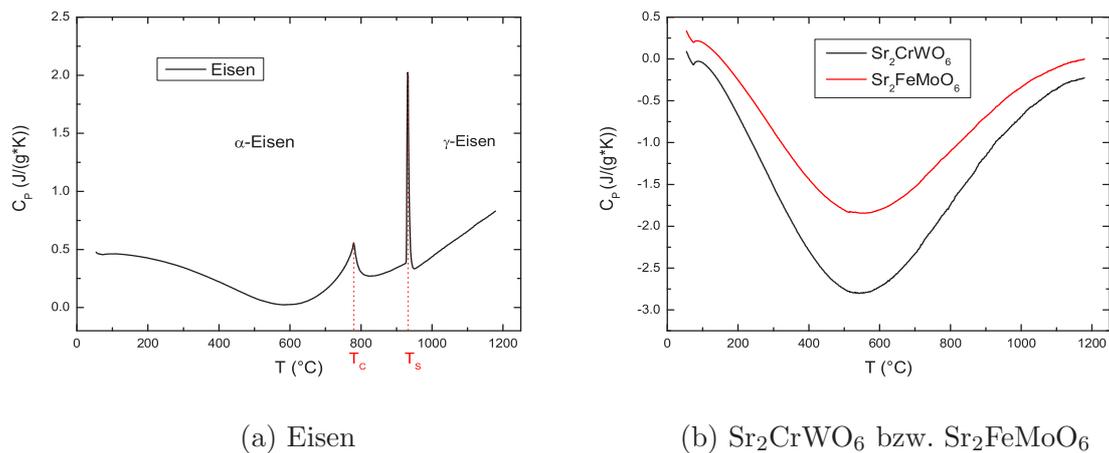
$R$  bezeichnet hierbei den thermischen Widerstand,  $\phi_r$  den Reaktionswärmestrom,  $\beta$  die Heizrate und  $C_P$  bzw.  $C_R$  die Wärmekapazität der Probe bzw. Referenz. Der erste Term berücksichtigt mögliche Reaktionen, der zweite ist der Offset der Basislinie und der dritte gibt die zeitliche Verschmierung des Messsignal  $\Delta T$  und des Wärmestromes

$\phi_r$  wieder.

Findet keine Reaktion statt ( $\phi_r = 0$ ), so kann aus dem Versatz der Basislinie die Wärmekapazität bestimmt werden (stationärer Zustand).

$$\Delta T = -R (C_P - C_R) \beta$$

Die Bestimmung der Wärmekapazität wurde mit drei Messungen realisiert, wobei die Referenzprobe ein leerer Tiegel darstellte. Die erste Messung ist die Ermittlung der Basislinie. Sie wird ohne Probe nur mit den verwendeten Tiegel durchgeföhrt. Als zweites wird unter Verwendung des identischen Temperatur-Zeit-Programms die Probe gemessen. Um die absoluten Werte der Wärmekapazität zu bestimmen, wird als drittes eine Vergleichsmessung mittels  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durchgeföhrt.



**Abbildung B.1:** Spezifische Wärmekapazität von Eisen und  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  bzw.  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

In Abbildung B.1 ist die spezifische Wärmekapazitätsmessung für Eisen und  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  bzw.  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  dargestellt. Bei der Eisenprobe ist deutlich ein Phasenübergang 1. Ordnung bei ca.  $T_S = 930^\circ\text{C}$  zu erkennen. Hier wandelt sich das Eisen von der kubisch raumzentrierten  $\alpha$ -Phase in die flächenzentrierten  $\gamma$ -Phase um. Des Weiteren ist der Übergang von der ferromagnetischen in die paramagnetische Ordnung (Phasenübergang 2. Ordnung) bei  $T_C = 779^\circ\text{C}$  deutlich erkennbar.

Bei  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  bzw.  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  hingegen wird die spezifische Wärmekapazität bei  $T = 60^\circ\text{C}$  negativ. Obwohl die Messungen in einer Argon-Atmosphäre durchgeföhrt

wurden, findet bei  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  bzw.  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  somit höchstwahrscheinlich eine Reaktion statt, womit das unphysikalische Verhalten in Abbildung B.1 erklärt werden kann. Die Curie-Temperatur-Bestimmung mittels  $C_P$ -Messung konnte somit bei den oxidischen Verbindungen  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  und  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  nicht durchgeführt werden.

# Literaturverzeichnis

- [1] R. Aleorard, R. Pauthenet, J.P. Rebouillat und C. Veyret, *J. Appl. Phys.* **39**, 379 (1968).
- [2] L. Alff, Skript zur Vorlesung Magnetismus, TU München (2003).
- [3] A. A. Aligia, P. Petrone, J. O. Sofo und B. Alascio, *Phys. Rev. B* **64**, 092414 (2001).
- [4] J.L. Alonso, L.A. Ferná, F. Guinea, F. Lesmes und V. Martín-Mayor, *Phys. Rev. B* **67**, 214423 (2003).
- [5] M. T. Anderson, *Prog. Solid. St. Chem* **22**, 197-233 (1993).
- [6] P. W. Anderson und H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675-681 (1955).
- [7] A. Arrott und J.E. Noakes, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 786 (1967).
- [8] A. K. Azad, S.-G. Eriksson, A. Mellergård, S. A. Ivanov, J. Eriksen und H. Rundlöff, *Mat. Res. Bull.* **37**, 37 (2002).
- [9] E. Balcar und S.W. Lovesey, *Theory of Magnetic Neutron and Photon Scattering*, Clarendon Press Oxford (1989).
- [10] L.I. Balcells, J. Navarro, M. Bibes, A. Roig, B. Martínez und J. Fontcuberta, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 781 (2001).
- [11] P.W. Barnes, Dissertation , The Ohio State University (2003).
- [12] R.W. Barnes, *Exploring Structural Distortions and Phase Transitions in Ordered Perovskites and Defect Pyrochlores Using Neutron and Synchrotron Powder Diffraction Techniques*, The Ohio State University (2003).
- [13] A.E. Bocquet, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame und A. Fujimori, *Phys. Rev. B* **46**, 3771 (1992).

- [14] B. L. Chamberland, *Solid State Comm.* **5**, 663-666 (1967).
- [15] A. Chattopadhyay und A.J. Millis, *Phys. Rev. B* **64**, 024424 (2001).
- [16] B.D. Cullity, *Elements of X-RAY DIFFRACTION*, second edition, Philippines (1978).
- [17] A. Dinia, J. Vénuat, S. Colis und G. Pourroy, *Catalysis Today* **89**, 297-302 (2004).
- [18] M. Drache, J. Ravex und P. Hagenmuller, *Solid State Comm.* **37** 139-143 (1981).
- [19] A. L. Efros und B. I. Shklovskii, *J. Phys. C* **8**, L49 (1975).
- [20] Z. Fang, K. Terakura und J. Kanamori, *Phys. Rev. B* **63**, R180407 (2001).
- [21] P. Fazekas, *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism*, Vol. 5, World Scientific Publishing (1999).
- [22] X.M. Feng, G.H. Rao, G.Y. Liu, H.F. Yang, W.F. Liu, Z.W. Ouyang und J.K. Liang, *Physica B* **244**, 21-26 (2004).
- [23] C. Frontera und J. Fontcuberta, *Phys. Rev. B* **69**, 014406 (2004).
- [24] C. Frontera, D. Rubí, J. Navarro, J. L. García-Muñoz und L. Fontcuberta, *Phys. Rev. B* **68**, 012412 (2003).
- [25] FULLPROF-SOFTWARE, <http://www-llb.cea.fr>
- [26] F. S. Galasso, F. C. Douglas and R. J. Kasper, *J. Chem. Phys.* **44**, 1672-1674 (1965).
- [27] F. S. Galasso, *Structure, properties and preparation of Perovskite-type compounds*, Pergamon Press (1969).
- [28] M. García-Hernández, J.L. Martínez, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casias und J.A. Alonso, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2443 (2001).
- [29] B. García-Landa, C. Ritter, M. R. Ibarra, J. Blasco, P. A. Algarabel, R. Mahendiran and J. García, *Solid State Comm.* **110**, 435 (1999).
- [30] A. M. Glazer, *Acta Cryst. B* **28**, 3384-3392 (1972).
- [31] Gmelins Institut, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Weinheim (1962).
- [32] J. B. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII und VIII*, (1927-28).

- [33] J. Gopalakrishnan, A. Chattopadhyay, S.B. Ogale, T. Venkatesan und R.L. Greene, Phys. Rev. B **62**, 9538 (2000).
- [34] A. Marx und R. Gross, *Vorlesungsskript: Spinelektronik*, TU München (2004).
- [35] W.F. Hemminger und H.K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer-Verlag (1989).
- [36] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [37] R. Hill, C.J. Howard, J. Appl. Cryst **20**, 467-474 (1987).
- [38] C. Howard, B. Kennedy und P. M. Woodward, Acta Cryst. B **59**, 463-471 (2003).
- [39] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A **276**, 238 (1963).
- [40] H.Y. Hwang, S.-W. Cheong, P.G. Radaelli, M. Marezio und B. Batlogg, Phys. Rev. Lett., **75** 914-917, (1995).
- [41] J.C. Le Guillon und J. Zinn-Justin, Phys. Rev. B **21**, 3976 (1980).
- [42] Institut Laue-Langevin, *The ILL Yellow Book*, Grenoble (2001).
- [43] Institut Laue-Langevin, <http://www.ill.fr>
- [44] G. Jackeli, Phys. Rev. B **68**, 092401 (2003).
- [45] H.-T. Jeng und G. Y. Guo, Phys. Rev. B **67**, 094438 (2003).
- [46] M. Jullière, Phys. Lett. A **54**, 225 (1975).
- [47] J. Kanamori und K. Terakura, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 1433-1434 (2001).
- [48] J.-S. Kang, J. H. Kim, A. Sekiyama, S. Kasai, S. Suga, S. W. Han, K. H. Kim, T. Muro, Y. Saitoh, C. Hwang, C. G. Olson, B. J. Park, B. W. Lee, J. H. Shim, J. H. Park und B. I. Min, Phys. Rev. B **66**, 113105 (2002).
- [49] H. Kato, T. Okuda, Y. Okimoto und Y. Tomioka, Appl. Phys. Lett. **81** 328-330 (2002).
- [50] H. Kato, T. Okuda, Y. Okimoto, Y. Tomioka, K. Oikawa, T. Kamiyama und Y. Tokura, Phys. Rev. B **69**, 184412 (2004).
- [51] K. Kambe, J. Phys. Soc. Jpn. **5**, 48 (1950).

- [52] H. Kawanaka, I. Hase, S. Toyama und Y. Nishihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 2890 (1999).
- [53] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 12. Aufl., Oldenbourg, München (1999).
- [54] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, H. Terakura und Y. Tokura, *Nature* **395**, 677-680 (1998).
- [55] K.-I. Kobayashi, T. Okuda, Y. Tomioka, T. Kimura und Y. Tokura, *J. Magn. Magn. Mat.* **218**, 17 (2000).
- [56] J. Lindén, T. Shimada, T. Motohashi, H. Yamauchi und M. Karppinen, *Solid State Comm.* **129**, 129-133 (2004).
- [57] S.E. Lofland, T. Scabarozzi, Y. Moritomo und Sh. Xu, *J. Magn. Magn. Mat.* **260**, 181-183 (2003).
- [58] M.W. Lufaso und P.M. Woodward, *Acta Cryst. B* **60**, 10-20 (2004).
- [59] M. J. Martínez-Lope, J. A. Alonso, M. T. Casais und M. T. Fernández-Díaz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2463-2469 (2002).
- [60] M. J. Martínez-Lope, J. A. Alonso und M. T. Casais, *Eur. J. Inorg. Chem* **2003**, 2839-2844 (2003).
- [61] M. McElfresh, *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements Featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement System*, Purdue University (1994).
- [62] A. Möbius, *Phys. Rev. B* **40**, 4194 (1989).
- [63] A. Möbius und C.J. Adkins, cond-mat/0111017 (2001).
- [64] Y. Moritomo, Sh. Xu, A. Machida, T. Akimoto, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata und Ohoyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1723-1726 (2000).
- [65] Y. Moritomo, Sh. Xu, A. Machida, T. Akimoto, E. Nishibori, M. Takata und M. Sakata, *Phys. Rev. B* **61**, R7827 (2000).
- [66] Y. Moritomo, Sh. Xu, A. Machida, N. Hamada, K. Ohoyama, E. Nishibori, M. Takata und M. Sakata, *Phys. Rev. B* **62**, 14224 (2000).

- [67] Y. Moritomo, N. Shimamoto, Sh. Xu, A. Machida, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata und A. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L672-L674 (2001).
- [68] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Oxford University Press (1979).
- [69] T. Nakamura, K. Kuniyama und Y. Hirose, *Mater. Res. Bull.* **16**, 321 (1981).
- [70] J. Navarro, C. Frontera, L. Balcells, B. Martínez und J. Fontcuberta, *Phys. Rev. B* **64**, 092411 (2001).
- [71] J. Navarro, L.I. Balcells, F. Sandiumenge, M. Bibes, A. Roig, B. Martínez und J. Fontcuberta, *J. Cond. Mat.* **13**, 8481-8488 (2001).
- [72] J. Navarro, J. Nogués, J.S. Muñoz und J. Fontcuberta, *Phys. Rev. B* **67**, 174416 (2003).
- [73] J. Navarro, C. Frontera, D. Rubi, N. Mestres und J. Fontcuberta, *Mat. Res. Bull.* **38**, 1477-1486 (2003).
- [74] D. Niebieskikwiat, A. Caneiro, R.D. Sánchez und J. Fontcuberta, *Phys. Rev. B* **64**, 180406(R) (2001).
- [75] A. S. Ogale, S. B. Ogale, R. Ramesh und T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett* **75**, 537-539 (1999).
- [76] K. Oikawa, T. Kamiyama, H. Kato und Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn* **72**, 1411-1417 (2003).
- [77] F. K. Patterson, C. W. Moeller und R. Ward, *Inorganic Chemistry* **2**, 196-198 (1962).
- [78] P. Petrone und A. A. Aligia, *Phys. Rev. B* **66**, 104418 (2002).
- [79] R. Pynn, *Neutron Scattering—A Primer*, Los Alamos Science (1989).
- [80] J.B. Philipp, D. Reisinger, M. Schonecke, A. Marx, A. Erb, L. Alff und R. Gross, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3654 (2001).
- [81] J.B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb und R. Gross, *Phys. Rev. B* **68**, 144431 (2003).
- [82] J.B. Philipp, Dissertation, TU München (2003).

- [83] J. B. Philipp, P. Majewski, D. Reisinger, S. Geprägs, M. Opel, A. Erb, L. Alff und R. Gross, *Acta Phys. Pol. A* **105**, 7 (2004).
- [84] A. Poddar und S. Das, *Physica B* **344** 325-333 (2004).
- [85] G. Popov und M. Greenblatt, *Phys. Rev. B* **67**, 024406 (2003).
- [86] C. Ritter, M. R. Ibarra, L. Morellon, J. Blasco, J. García und J. M. De Teresa, *J. Phys. Cond. Mat.* **12**, 8295-8308 (2000).
- [87] C. Ritter, D. Rubí, J. Navarro, C. Frontera, J. L. García-Muñoz und J. Fontcuberta, *J. Magn. Magn. Mat.* **272-276**, 852 (2004).
- [88] H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2**, 65-71 (1969).
- [89] J. Rodríguez-Carvajal, *Introduction to the Program FullProf 2000*, Laboratoire Léon Brillouin (2001).
- [90] M.P. Sarachik und P. Dai, *cond-mat/0109222* (2001).
- [91] T. Saha-Dasgupta und D. D. Sarma, *Phys. Rev. B* **64**, 064408 (2001).
- [92] D. Sánchez, J.A. Alonso, M. García-Hernández, M.J. Martínez-Lope und J.L. Martínez, *Phys. Rev. B* **65**, 104426 (2002).
- [93] D. D. Sarma, *Solid State and Materials Science* **5**, 261-268 (2001).
- [94] D. D. Sarma, P. Mahadevan, T. Saha-Dasgupta, S. Ray und Ashwani Kumar, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2549-2552 (2000).
- [95] R.D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [96] M. Shikano, O. Ishiyama, Y. Inaguma, T. Nakamura und M. Itho, *J. Solid State Chem.* **120**, 238-243 (1995).
- [97] S.R. Shinde, S.B. Ogale, R.L. Greene und T. Venkatesan, *J. Appl. Phys.* **93**, 1605 (2003).
- [98] J. Simon, *Anorg. Chem. Uni Bonn* (2004).
- [99] A. Sleight, J. Longo und R. Ward, *Inorganic Chemistry* **1**, 245-250 (1992).
- [100] I. V. Solovyev, *Phys. Rev. B* **65**, 144446 (2002).
- [101] I. V. Solovyev, *cond-mat/0305668* (2003).

- [102] L.H. Son, N.X. Phuc, P.V. Phuc, N.M. Hong und L.V. Hong, *J. of Raman Spec.* **32**, 817-820 (2001).
- [103] W.H. Song, J.M. Dai, S.L. Ye, K.Y. Wang und J.J. Du, *J. Appl. Phys.* **89**, 7678 (2001).
- [104] G.L. Squires, *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*, Cambridge University Press (1978).
- [105] W. Steurer, M. Estermann, *Kristallographie II*, ETH Zürich (2000).
- [106] Z. Szotek, W.M. Temmerman, A. Svane, L. Petit und H. Winter, *Phys. Rev. B* **68**, 104411 (2003).
- [107] A. Taraphder und F. Guinea, *cond-mat/0406605* (2004).
- [108] J.M. De Teresa, D. Serrate, J. Blasco, M.R. Ibarra und L. Morellon, *Phys. Rev. B* **69**, 144401 (2004).
- [109] Y. Tokura und N.Nagaosa, *Science* **288**, 462-468 (2000).
- [110] Y. Tomioka, T. Okuda, Y. Okimoto, R. Kumai und K.I. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **61**, 422 (2000).
- [111] M. Tovar, M. T. Causa und A. Butera, *Phys. Rev. B* **66**, 024409 (2002).
- [112] Vaitheeswaran, MPI Stuttgart, private comment
- [113] P. M. Woodward, *Acta Cryst. B* **53**, 32-43 (1997).
- [114] H. Yanagihara, W. Cheong und M.B. Salamon, *Phys. Rev. B* **65**, 092411 (2002).
- [115] C.L. Yuan, S.G. Wang, W.H. Song, T. Yu, J.M. Dai, S.L. Ye und Y.P. Sun, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3853 (1999).
- [116] C.L. Yuan, Y. Zhu, P.P. Ong, C.K. Ong, T. Yu und Z.X. Shen, *Physica B* **334**, 408 (2003).
- [117] C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1950).
- [118] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).

# Danksagung

Diese Arbeit wäre nicht entstanden ohne die große Hilfe von vielen Leuten am Walther-Meissner-Institut und der Unterstützung durch viele Freunde und Bekannte. Bei ihnen allen möchte ich mich ganz herzlich bedanken.

Besonders möchte ich mich bedanken bei:

Herrn Prof. Dr. Gross, der mir die Möglichkeit gegeben hat, diese Arbeit am Walther-Meissner-Institut anzufertigen. Die Diskussionen mit ihm waren immer sehr lehr- und hilfreich.

Dr. Lambert Alff für die Betreuung meiner Arbeit und für die vielen Diskussionen und Gespräche über physikalische und nicht physikalische Dinge zu jeder Tag und Nachtzeit.

Dr. Andreas Erb für die große Hilfe im und außerhalb des Kristalllabors und für die guten Ratschläge und Gespräche im badischen Teil des oberen Ratsstüberl.

Petra Majewski für die Mitbetreuung meiner Arbeit und großartige Unterstützung in allen Bereichen.

Dr. Matthias Opel für die geduldige und sehr gute Einführung in die Bedienung des SQUID-Magnetometers, sowie für die Beantwortung aller Fragen.

Allen Diplomanden und Doktoranden für die schönen Diskussionen und Gespräche.

Allen technischen Angestellten des Walther-Meissner-Instituts, die mir bei Problemen jeglicher Art schnell und unkompliziert geholfen haben.

Meinen Freunden, ohne sie hätte ich das Studium nicht so gut bewältigen können.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern, meiner Freundin und meiner ganzen Familien. Sie haben mir das Studium erst ermöglicht und mich während des Studiums jederzeit und in jeder Hinsicht unterstützt.