

Spinzustandsänderung, magnetische Ordnung und Metall-Isolator-Übergang in Kobaltaten

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Markus Kriener

aus Köln am Rhein

Köln, im Mai 2005

Berichterstatter: Prof. Dr. A. Freimuth
Prof. Dr. M. Braden

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. L. Bohatý

Tag der mündlichen Prüfung: 04.07.2005

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Thermodynamische Grundlagen	3
2.1	Magnetismus	3
2.1.1	Definitionen	3
2.1.2	Diamagnetismus und Paramagnetismus	4
2.1.3	Magnetische Ordnung	8
2.2	Wärmekapazität	11
2.2.1	Definitionen	11
2.2.2	Beiträge zur Wärmekapazität	13
2.3	Thermische Ausdehnung und Magnetostriktion	20
2.3.1	Definitionen	20
2.3.2	Grüneisen-Parameter	21
2.3.3	Grüneisen-Skalierung	23
2.3.4	Thermische Ausdehnung eines 2-Niveausystems	24
2.4	Phasenübergänge	26
3	Übergangsmetalloxide	29
3.1	Struktur der Perowskitverbindungen	29
3.2	Hundsche Regeln	31
3.3	Austauschwechselwirkung	31
3.4	Hubbard-Modell und Mott-Isolatoren	33
3.5	Einfluß des Kristallfelds	35
3.6	Auslöschung des orbitalen Moments	40
3.7	Jahn-Teller-Aufspaltung und Kramers-Entartung	42
4	Experimentelles	45
4.1	Magnetisierung	45
4.1.1	Das Squid-Magnetometer	45
4.1.2	Der VSM-Einsatz für das PPMS	47
4.1.3	Die Faraday-Waage	48
4.1.4	Vergleich der drei Magnetometertypen	49
4.2	Thermische Ausdehnung	51
4.2.1	Tieftemperaturmessung	51
4.2.2	Hochtemperaturmessung	53
4.3	Spezifische Wärme	54
4.3.1	Meßmethoden	54
4.3.2	Meßapparatur I: Der HC-Einsatz für das PPMS	61

4.3.3	Meßapparatur II: Die Stabtechnik	63
4.4	Datenauswertung	79
4.4.1	Das Programmpaket	79
4.4.2	Allgemeine Bemerkungen	81
4.4.3	Vorbereitung der Auswertung	81
4.4.4	Erster Schritt der Auswertung	82
4.4.5	Zweiter Schritt	84
4.4.6	Dritter Schritt	85
4.4.7	Vierter Schritt	89
4.4.8	letzter Schritt	91
4.4.9	Zusatzschritt: Addendumbestimmung	91
5	Kobaltate	93
5.1	LaCoO ₃	93
5.1.1	Struktur	93
5.1.2	Widerstand und Suszeptibilität	94
5.1.3	Modelle unter der Annahme $L_z = 0$	97
5.1.4	Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung	102
5.2	Ladungsträgerdotierung: La _{1-x} A _x CoO ₃	104
5.2.1	Struktur	105
5.2.2	Modelle zur Beschreibung von La _{1-x} A _x CoO ₃	106
5.3	Isovalente Dotierung: La _{1-x} R _x CoO ₃	109
5.3.1	Struktur, Widerstand und Magnetisierung	110
6	Meßergebnisse und Diskussion	111
6.1	LaCoO ₃ : Analyse in einem 2-Niveausystem	111
6.1.1	Suszeptibilität	111
6.1.2	Thermische Ausdehnung	113
6.1.3	Kombinierte Analyse von α und χ	114
6.2	La _{1-x} Eu _x CoO ₃	119
6.2.1	Struktur	119
6.2.2	Elektrischer Widerstand	120
6.2.3	Suszeptibilität	121
6.2.4	Thermische Ausdehnung	125
6.2.5	Kombinierte Analyse von α_{ano} und χ_{Co}	126
6.2.6	Spezifische Wärme	139
6.3	PrCoO ₃ und NdCoO ₃	144
6.3.1	Elektrischer Widerstand	144
6.3.2	Suszeptibilität	144
6.3.3	Thermische Ausdehnung	146
6.3.4	Diskussion	150
6.3.5	Spezifische Wärme	159
6.4	La _{1-x} A _x CoO ₃ , A = Ca, Sr, Ba	161
6.4.1	Struktur	161
6.4.2	Magnetisierung und Widerstand	163
6.4.3	Vergleichende Analyse der drei Mischreihen	169
6.4.4	Thermische Ausdehnung und spezifische Wärme für A = Ca	176
6.4.5	Thermische Ausdehnung und spezifische Wärme für A = Sr, Ba	181

6.4.6	Feldabhängigkeit der spezifischen Wärme	183
6.4.7	Spinzustand	185
7	Zusammenfassung	189
	Literaturverzeichnis	193
A	Einheitensysteme	207
B	Strukturelle Daten	209
C	Ergebnisse der Modellrechnungen	211
D	Weitere Meßergebnisse	215
D.1	Ruthenate	215
D.2	Titanate	218
D.3	Kuprate	220
D.4	Manganate	221
D.5	Vanadate	222
	Kurzzusammenfassung	223
	Abstract	225
	Erklärung	227
	Teilpublikationen	229
	Danksagung	231

Kapitel 1

Einleitung

Übergangsmetalloxide zeigen auf Grund ihrer hochkorrelierten d-Elektronen komplexe Eigenschaften. Das Zusammenspiel elektrischer, magnetischer, orbitaler und struktureller Freiheitsgrade sorgt für eine reichhaltige Physik, die im Mittelpunkt aktueller Forschung steht. Als herausragendes Beispiel kann die noch unverstandene Hochtemperatursupraleitung in Kupraten genannt werden [1]. Momentan sorgt die Diskussion um das Auftreten einer orbitalen Flüssigkeitsphase oder orbitaler Ordnung in LaTiO_3 für Interesse [2–4]. Die Manganate zeigen einen kolossalen Magnetwiderstandseffekt, d. h. die Abnahme des elektrischen Widerstands um mehrere Größenordnungen, sobald ein externes Magnetfeld eingeschaltet wird [5]. Unter den Ruthenatsystemen machte Sr_2RuO_4 durch unkonventionelle Supraleitung auf sich aufmerksam [6,7]. Mit Ca-Dotierung verzerrt das System zunehmend und durchläuft gleich mehrere Übergänge struktureller, elektrischer und magnetischer Natur [8–10]. Die Mischreihe endet schließlich mit dem antiferromagnetischen Mott-Isolator Ca_2RuO_4 . Die in Na_xCoO_2 durch Interkalation von Wasser ausgelöste Supraleitung [11] rückte die Schichtkobaltate in den Fokus der aktuellen Forschung. Zusätzlich werden hohe thermoelektrische Nutzfaktoren in Kobaltatsystemen gefunden [12].

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Untersuchung eines weiteren Freiheitsgrades, dem Auftreten von Spinübergängen. In LaCoO_3 kann das Co^{3+} -Ion ohne Valenzveränderung gleich drei verschiedene Spinzustände realisieren. Dieses Phänomen wird bereits seit den 1950iger Jahren theoretisch wie experimentell untersucht. Die gerade in den letzten Jahren stetig steigende Zahl von Publikationen über verschiedene Kobaltatverbindungen ist Beweis dafür, daß von einem vollständigen Verständnis des Zusammenspiels der verschiedenen Freiheitsgrade bislang keine Rede sein kann.

LaCoO_3 kristallisiert in einer leicht rhomboedrisch verzerrten Kristallstruktur. Bei tiefen Temperaturen realisiert es einen unmagnetischen isolierenden Grundzustand. Mit steigender Temperatur kommt es zu einem Spinübergang. Welcher Spinzustand angeregt wird oder ob ggf. sogar eine Mischung dieser Zustände von der Natur bevorzugt wird, ist nach wie vor eine offene Frage und wird kontrovers diskutiert. Bei höheren Temperaturen durchläuft das System einen Metall-Isolator-Übergang, der sich in der Suszeptibilität durch einen Zusatzbeitrag bemerkbar macht.

Um einen weitergehenden Einblick in die physikalischen Eigenschaften dieses Systems zu erhalten, kann die Substanz mit verschiedenen anderen Elementen auf dem Lanthanplatz oder auch auf dem Kobaltplatz dotiert werden.

Isovalente Dotierung auf dem La-Platz sorgt auf Grund der unterschiedlichen Ionenradien der dreiwertigen Dopanden im Vergleich zum La^{3+} -Ion für chemischen Druck in der Einheitszelle. Dies hat direkte Konsequenzen für das Kristallfeld im Festkörper und da-

mit für die Co^{3+} -Ionen in LaCoO_3 . Deren Physik wird durch die 3d-Elektronen bestimmt, die stark vom Kristallfeld beeinflusst sind. Hieraus ergeben sich eine ganze Reihe interessanter Fragen, wie z. B. nach der Abhängigkeit des Spinübergangs der Co^{3+} -Ionen von der Kristallfeldaufspaltung oder des Einflusses der Modifikation des Kristallfelds auf die elektrische Leitfähigkeit. Weiter wird die Substitution des La^{3+} -Ions durch andere Ionen die Geometrie der CoO_6 -Oktaeder, dem charakteristischen Bauelement dieser Verbindung, verändern. Der Überlapp zwischen den Co-3d- mit den O-2p-Orbitalen ist entscheidend für die physikalischen und chemischen Eigenschaften der betrachteten Systeme. Es stellt sich die Frage, ob eine rein ionische Betrachtungsweise ausreicht oder ob die Kovalenzeffekte mitberücksichtigt werden müssen.

Heterovalente Dotierung auf dem La-Platz durch das Einbringen von zweiwertigen Ionen hat die Konsequenz, daß formal ein Teil der Co^{3+} -Ionen die Valenz ändert. Die erzeugten Co^{4+} -Ionen können zwar ebenfalls drei verschiedene Spinzustände realisieren, allerdings ist keiner davon mehr unmagnetisch. Man induziert Magnetismus in das System. Bei Dotierung mit Sr^{2+} -Ionen durchläuft das System beispielsweise eine magnetisch frustrierte Spinglasphase und ordnet oberhalb einer kritischen Dotierung ferromagnetisch. Gleichzeitig findet man metallische Leitfähigkeit. Ungeklärt ist, in welchen Spinzuständen die Co^{3+} - und Co^{4+} -Ionen vorliegen und ob thermisch getriebene Spinübergänge stattfinden.

In der Vergangenheit wurden in beiden Fällen, iso- und heterovalente Dotierung, häufig nur bestimmte Dotierungen untersucht. Als Mischreihe hat bislang die Dotierung mit Sr^{2+} -Ionen die größte Beachtung gefunden. Vergleichende Studien von verschiedenen Mischreihen mit unterschiedlichen Dopanden gibt es, bis auf wenige neuere Veröffentlichungen, fast gar nicht. Ausgehend von der undotierten Substanz werden daher in der vorliegenden Arbeit die physikalischen Eigenschaften von LaCoO_3 und seinen „Familien“ anhand von Magnetisierung, Wärmekapazität, thermischer Ausdehnung und Magnetostraktion eingehend untersucht und analysiert. Um ein möglichst vollständiges Bild zu finden, werden auch Ergebnisse anderer Arbeiten herangezogen, wie z. B. Erkenntnisse den elektrischen Widerstand oder die Struktur betreffend. Es wird sich zeigen, daß gerade die kombinierte Untersuchung verschiedener thermodynamischer und Transportmeßgrößen zum Verständnis von LaCoO_3 und der Auswirkungen von Dotierung beiträgt. Dabei wird ein besonderes Augenmerk auf den Spinübergang der Ausgangssubstanz und dessen Entwicklung unter dem Einfluß von iso- oder heterovalenter Dotierung gelegt.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit ist experimenteller Natur. Im Institut war zu Beginn dieser Arbeit ein Meßaufbau zur Messung der Wärmekapazität im Temperaturbereich $20 \text{ K} \leq T \leq 290 \text{ K}$ und in Magnetfeldern bis 17 T vorhanden, allerdings nicht einsatzbereit. Der bestehende Aufbau sollte im Rahmen dieser Arbeit wieder in Betrieb genommen und parallel ein neuer modifizierter Meßstab als Weiterentwicklung aufgebaut werden. Die Maßgabe war, daß der Neuaufbau genau wie sein Vorgänger, in allen im Institut zur Verfügung stehenden Kryostaten betrieben werden kann.

Im folgenden werden zuerst die thermodynamischen Grundlagen der Meßgrößen Magnetisierung, Wärmekapazität, thermische Ausdehnung und Magnetostraktion (Kapitel 2) sowie der physikalische Hintergrund der Übergangsmetalloxide (Kapitel 3) beleuchtet. Darüber hinaus werden einige in der Analyse der Meßdaten benötigte „Werkzeuge“ bereitgestellt. In Kapitel 4 werden die experimentellen Methoden zur Messung der genannten Größen sowie der neu aufgebaute Meßstab vorgestellt. Daran schließt sich ein Überblick über die Literaturergebnisse der Kobaltate in Kapitel 5 an. Kapitel 6 beinhaltet die Präsentation, Diskussion und Analyse der Meßdaten. Im Anhang sind einige weitere Meßergebnisse zu Ruthenaten, Titanaten und weiteren Substanzen zu finden.

Kapitel 2

Thermodynamische Grundlagen

2.1 Magnetismus

2.1.1 Definitionen

Das magnetische Moment \vec{m} eines Festkörpers ist ein Maß für die Antwort desselben auf ein extern angelegtes Magnetfeld. Die zugehörige intensive Größe ist die Volumenmagnetisierung $\vec{M} = 1/V \sum_i m_i$. Der Zusammenhang zwischen Magnetfeld \vec{H} und Magnetisierung wird durch die magnetische Suszeptibilität $\underline{\chi}$ vermittelt, die auf Grund des Vektorcharakters von \vec{M} und \vec{H} im allgemeinen ein Tensor zweiter Stufe ist:

$$\vec{M} = \underline{\underline{\chi}} \cdot \vec{H}. \quad (2.1)$$

Die durch das Feld \vec{H} in Materie induzierte makroskopische Flußdichte \vec{B} ergibt sich aus

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0 \cdot (\underline{\underline{1}} + \underline{\underline{\chi}})\vec{H} = \mu_0 \underline{\underline{\mu_r}} \vec{H} \quad \text{bzw.} \quad \vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}, \quad (2.2)$$

wobei erstere im SI und letztere im cgs-System gilt (vgl. Anhang A). Dabei bezeichnet $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{Vs/Am}$ die Permeabilitätskonstante des Vakuums und $\underline{\underline{\mu_r}} = \underline{\underline{1}} + \underline{\underline{\chi}}$ den relativen Permeabilitätstensor, der die Anwesenheit von Materie berücksichtigt.

In der statistischen Physik [13] leiten sich die in diesem und den folgenden Abschnitten behandelten Meßgrößen Suszeptibilität χ , Wärmekapazität C_V und thermischer Ausdehnungskoeffizient α als partielle Ableitungen von thermodynamischen Potentialen ab. Diese beschreiben durch ihre Abhängigkeit von bestimmten intensiven oder extensiven Variablen den thermodynamischen Zustand eines physikalischen Systems. Die innere Energie $E = E(S, V, N) = TS - pV + \mu N$ ist dabei durch die extensiven Größen Entropie S , Volumen V und Teilchenzahl N gegeben. Ihr totales Differential, gleichzeitig der erste Hauptsatz der Thermodynamik (Energiesatz für quasistatische Prozesse), lautet

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \quad (2.3)$$

mit den zu S , V und N konjugierten Größen Temperatur T , Druck p und chemisches Potential μ . Die freie Energie eines Systems ergibt sich durch $F = F(T, V, N) = E - TS$ bzw.

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN. \quad (2.4)$$

Zur Berücksichtigung magnetischer Beiträge¹ sind die innere und die freie Energie des Systems um die magnetische Energie zu modifizieren [13–15]:

$$E(S, V, N) \rightarrow E(S, V, N, m) = E + mB \quad \text{bzw.} \quad (2.5)$$

$$F(T, V, N) \rightarrow F(T, V, N, B) = E - TS - mB. \quad (2.6)$$

Die totalen Differentiale ergeben sich zu

$$dE = TdS + Bdm - pdV + \mu dN \quad \text{bzw.} \quad dF = -SdT - mdB - pdV + \mu dN. \quad (2.7)$$

Der Term mdB bezeichnet die für eine Feldveränderung aufzubringende Arbeit. Die Anfangssuszeptibilität $\chi(T, B)$ ist dann die zweite Ableitung der freien Energie nach B für $B \rightarrow 0$:

$$M = -\frac{1}{V} \cdot \frac{\partial F}{\partial B} \Big|_{T, V, N} \quad (2.8)$$

und

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} \Big|_{T, V, N, B \rightarrow 0} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial B^2} \Big|_{T, V, N, B \rightarrow 0}. \quad (2.9)$$

Aus historischen Gründen werden magnetische Größen häufig in Einheiten des cgs-Systems angegeben. Eine Umrechnungstabelle zwischen SI und cgs-System findet man in Anhang A; vgl. auch [16]. In dieser Arbeit wird die Suszeptibilität in emu/mol und die Magnetisierung in μ_B pro Formeleinheit (μ_B / FE) angegeben. Hierbei gilt für die Bezeichnung emu immer $\text{emu} \equiv \text{cm}^3$.

2.1.2 Diamagnetismus und Paramagnetismus

Diamagnetismus

Diamagnetische Substanzen verdrängen ein extern angelegtes Magnetfeld, welchem sie damit entgegenwirken und es so versuchen abzuschwächen. Ihre Suszeptibilität ist negativ. Beispiele sind Atome mit abgeschlossenen Elektronenschalen oder Supraleiter. Die diamagnetischen Beiträge von voll besetzten Elektronenschalen sind tabelliert [17]. In Metallen gibt es zusätzlich den von der Zustandsdichte an der Fermi-Kante $\text{DOS}(E_F)$ abhängigen Diamagnetismus der Leitungselektronen² $\chi_{\text{Dia}} = -1/3 \cdot \text{DOS}(E_F) \cdot \mu_B^2$, welcher jedoch in der Regel vom paramagnetischen Spinbeitrag der Leitungselektronen überkompensiert wird. Bei schwereren Elementen kann es jedoch vorkommen, daß die diamagnetischen Beiträge der abgeschlossenen Schalen so groß sind, daß diese die paramagnetischen Beiträge überwiegen. Beispiele sind die Metalle der ersten und zweiten Nebengruppe.

Paramagnetismus

Paramagnetische Substanzen verfügen über magnetische Momente, die ohne äußeres Feld in zufällige Richtungen weisen. Ein äußeres angelegtes Magnetfeld definiert eine Vorzugsrichtung, entlang welcher sich die vorhandenen Momente ausrichten. Dabei erzeugen sie ein magnetisches Gesamtmoment in diese Richtung. Die resultierende paramagnetische Suszeptibilität ist positiv. Beispiele sind Atome oder Ionen mit nur teilweise gefüllten Schalen.

¹Der Vektorcharakter von M und B verschwindet der Einfachheit halber unter der Annahme, daß M die Komponente von \vec{M} bezeichnet, die parallel zu \vec{B} ist.

²Im folgenden sind die magnetischen Größen häufig im cgs-System formuliert. Für die Formulierungen im SI-System vgl. [16].

Ein Atom mit einer Gesamtdrehimpulszahl $J = L + S$ bzw. $J = |L - S|$ dieser teilweise gefüllten Schalen hat bei Anwesenheit eines Magnetfelds $2J + 1$ äquidistante (Zeeman-) Energieniveaus. Für die Magnetisierung von N Atomen pro Volumeneinheit gilt:

$$M = Ng\mu_B J \cdot B_J \left(\frac{g\mu_B JB}{k_B T} \right). \quad (2.10)$$

Der g -Faktor ist für freie Atome bzw. Ionen durch die Landé-Gleichung

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.11)$$

gegeben. Die Brillouin-Funktion ist als

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (2.12)$$

definiert. Für den Grenzfall $x \ll 1$ ergibt sich das Curie-Gesetz

$$\chi_{para} = \frac{C}{T} := \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} \quad (2.13)$$

mit der Curie-Konstanten C . Der Term $p_{\text{eff}} := g \cdot \sqrt{J(J+1)}$ wird häufig als effektive Anzahl Bohrscher Magnetonen bezeichnet.

Magnetisierung eines N -Niveausystems

In einem N -Niveausystem existieren über dem Grundzustand mit der Energie $E_1 = 0$ weitere Energieniveaus im Abstand $E = E_n$, $n = 2 \dots N$, die thermisch angeregt werden können. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen durch thermische Aktivierung aus dem Grundzustandsniveau in das i -te Energieniveau übergeht, ist durch die Verteilungsfunktion

$$n_i = \frac{\tau_i \exp(-\beta E_i)}{\sum_{n=1}^N \tau_n \exp(-\beta E_n)} \quad (2.14)$$

mit $\beta = 1/k_B T$ gegeben. Im Nenner steht die Zustandssumme, im Zähler der Boltzmann-Faktor des betreffenden i -ten Energieniveaus. Die Parameter τ_n beschreiben dabei die Entartung des jeweiligen Energieniveaus E_n . Diese zusätzlich anregbaren Energiezustände können zur Magnetisierung, zur Wärmekapazität oder zur thermischen Ausdehnung beitragen. Der Erwartungswert der Energie ergibt sich aus

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \frac{\text{Spur}(\mathcal{H} \exp(-\beta \mathcal{H}))}{Z_k} = \frac{\text{Spur}(\mathcal{H} \exp(-\beta \mathcal{H}))}{\text{Spur}(\exp(-\beta \mathcal{H}))} = \frac{\sum_{n=1}^N E_n \cdot \tau_n \exp(-\beta E_n)}{\sum_{n=1}^N \tau_n \exp(-\beta E_n)} \quad (2.15)$$

mit dem Hamilton-Operator \mathcal{H} und der kanonischen Zustandssumme $Z := Z_k(T, V, N, B)$ [18, 19]. Die Zustandssumme besitzt die gleichen natürlichen Variablen wie die freie Energie (Gleichung 2.6). Es gilt:

$$F = -k_B T \cdot \ln(Z) = -\frac{1}{\beta} \cdot \ln(Z). \quad (2.16)$$

Damit läßt sich in erster Ordnung Störungstheorie für nicht zu starke Magnetfelder B ein Ausdruck für die paramagnetische Suszeptibilität des oben beschriebenen Mehrniveausystems berechnen. Es ist zu berücksichtigen, daß die Nullfeldenergieniveaus $E_n^{B=0}$ in einem

anliegenden Magnetfeld zusätzlich die Zeeman-Aufspaltung erfahren. Jedes solche Energieniveau $E_n^{B=0}$ spaltet im Magnetfeld in $2J_n + 1$ Niveaus mit den magnetischen Quantenzahlen $J_z = -J_n \dots J_n$ auf. Die Energieeigenwerte modifizieren sich gemäß

$$E_n^{B=0} \longrightarrow E_{n,i} = E_n^{B=0} + g_n \mu_B B \cdot J_{z,i}, \quad \text{mit} \quad J_{z,i} = -J_n \dots J_n. \quad (2.17)$$

Das magnetische Moment des i -ten Zeeman-Niveaus ergibt sich zu $M_{n,i} = -g_n \mu_B J_{z,i}$ mit dem zugehörigen g -Faktor g_n des n -ten J -Multipletts. Die Zustandssumme lautet:

$$Z = \sum_{n=1}^N \sum_{J_z=-J_n}^{J_n} \exp(-\beta E_{n,J_z}). \quad (2.18)$$

Einsetzen in Gleichung 2.16 und ableiten gemäß Gleichung 2.8 liefert

$$M = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial B} = -\frac{k_B T}{V} \cdot \frac{A}{Z} \quad (2.19)$$

mit

$$A := \frac{\partial Z}{\partial B} = \sum_{n=1}^N \sum_{J_z=-J_n}^{J_n} -M_{n,J_z} \beta \exp(-\beta E_{n,J_z}). \quad (2.20)$$

Das magnetische Moment M_{n,J_z} ist dabei mit einem Minuszeichen versehen, um die Umkehrung der Reihenfolge der Indizierung der Zeeman-Niveaus zu kompensieren. Die Suszeptibilität erhält man dann gemäß Gleichung 2.9:

$$\chi = \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_{B \rightarrow 0} = -\frac{k_B T}{V} \cdot \frac{1}{Z^2} \cdot \left(\frac{\partial A}{\partial B} Z - A \frac{\partial Z}{\partial B} \right) \Big|_{B \rightarrow 0}. \quad (2.21)$$

Die partiellen Ableitungen ergeben sich für $B \rightarrow 0$ zu

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial A}{\partial B} \right|_{B \rightarrow 0} &= \sum_{n=1}^N \sum_{J_z=-J_n}^{J_n} (M_{n,J_z})^2 \beta^2 \exp(-\beta E_{n,J_z}) \Big|_{B \rightarrow 0} \\ &= \beta^2 \mu_B^2 \sum_{n=1}^N g_n^2 \exp(-\beta E_n^{B=0}) \underbrace{\sum_{J_z=-J_n}^{J_n} J_z^2}_{=\frac{1}{3} J_n(J_n+1)(2J_n+1)} \\ &= \frac{\beta^2 \mu_B^2}{3} \sum_{n=1}^N J_n(J_n+1)(2J_n+1) g_n^2 \exp(-\beta E_n^{B=0}) \end{aligned} \quad (2.22)$$

und

$$A \frac{\partial Z}{\partial B} = 0 \quad (2.23)$$

wegen

$$A \Big|_{B \rightarrow 0} = -\beta \sum_{n=1}^N g_n \exp(-\beta E_n^{B=0}) \underbrace{\sum_{J_z=-J_n}^{J_n} J_z}_{=0}. \quad (2.24)$$

Die Auswertung der Zustandssumme liefert für $B \rightarrow 0$

$$Z \Big|_{B \rightarrow 0} = \sum_{n=1}^N \exp(-\beta E_n^{B=0}) \underbrace{\sum_{J_z=-J_n}^{J_n} 1}_{=2J_n+1} = \sum_{n=1}^N (2J_n+1) \exp(-\beta E_n^{B=0}). \quad (2.25)$$

Das Einsetzen der Ergebnisse 2.22, 2.23 und 2.25 in Gleichung 2.21 liefert für die Suszeptibilität eines N -Niveausystems in erster Ordnung Störungstheorie mit $\beta = 1/k_B T$ [20, 21]:

$$\chi = \frac{1}{V} \frac{\mu_B^2}{3k_B T} \cdot \frac{\sum_{n=1}^N g_n^2 J_n (J_n + 1) (2J_n + 1) \exp(-\beta E_n^{B=0})}{\sum_{n=1}^N (2J_n + 1) \exp(-\beta E_n^{B=0})}. \quad (2.26)$$

Für ein 2-Niveausystem, bestehend aus einem Singulett und einem Triplett, mit den Energien $E_1 = 0$ des Grundzustands und $E_2 = k_B \Delta$ des darüber liegenden thermisch aktivierbaren Zustands sowie den Drehimpulsquantenzahlen $J_1 = 0$ und $J_2 = J = 1$ ergibt sich auf 1 mol bezogen somit [21]:

$$\chi_{2\text{-Niv}} = \frac{\overbrace{N_A g^2 \mu_B^2 \cdot J(J+1)}^{\text{Curie-Gesetz}}}{3k_B T} \cdot \frac{\overbrace{(2J+1) \cdot \exp(-\Delta/T)}^{\text{Besetzungswahrscheinlichkeit}}}{1 + (2J+1) \cdot \exp(-\Delta/T)} \quad (2.27)$$

$$= \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{k_B T} \cdot \frac{2 \exp(-\Delta/T)}{1 + 3 \exp(-\Delta/T)}. \quad (2.28)$$

Das Curie-Gesetz 2.13 ist für das 2-Niveausystem also um die Besetzungswahrscheinlichkeit des thermisch aktivierten Zustands zu modifizieren. Der Summand 1 im Nenner rührt vom Grundzustandsniveau ($E_1 = 0$) her.

van Vleck-Paramagnetismus

Zuvor wurde die paramagnetische Suszeptibilität unter Einbeziehung thermisch aktivierbarer Energieniveaus in erster Ordnung Störungstheorie berechnet. Das Ergebnis war die Curie-Suszeptibilität eines Mehrniveausystems. Geht man bis zur zweiten Ordnung Störungstheorie, so erhält man neben der Curie-Suszeptibilität der verschiedenen Niveaus (J -Multipletts) weitere Beiträge, die als van Vleck-Paramagnetismus bezeichnet werden. Selbst bei Ionen, die im Grundzustand $J = 0$ haben, also diamagnetisch sein sollten, findet man im Experiment zusätzliche paramagnetische Beiträge zur Suszeptibilität. Ein Beispiel ist das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Eu^{3+} -Ion. Nach den Hund'schen Regeln (Abschnitt 3.2) hat dieses $4f^6$ -System im Grundzustand $S = 3$, $L = 3$ und $J = L - S = 0$, d. h. einen verschwindenden Gesamtdrehimpuls. Trotzdem findet man experimentell eine paramagnetische Suszeptibilität. Grund hierfür ist die Mischung von Zuständen unterschiedlicher J -Multipletts mit $\Delta J = \pm 1$. Der Hamilton-Operator wird für ein anliegendes Magnetfeld durch den $\mu_B(L + 2S)H$ -Term modifiziert und vertauscht dann nicht mehr mit dem Gesamtdrehimpuls $J = L + S$. Letztendlich liegt dies am Landé-Faktor des Elektrons $g = 2.0023$, der dafür sorgt, daß das magnetische Moment $\mu = \mu_B(L + 2S)$ und der Gesamtdrehimpuls nicht mehr parallel stehen und die Eigenzustände im Feld $H > 0$ nicht mehr mit denen ohne Feld $H = 0$ übereinstimmen. Für ein äußeres Feld lautet der Zusatzterm zur Energie im Nullfeld $E(H = 0)$ in zweiter Ordnung Störungstheorie [22, 23]:

$$\Delta E_n = \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle + \mu_B \vec{H} \langle n | \vec{L} + g\vec{S} | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \mu_B \vec{H} \cdot (\vec{L} + g\vec{S}) | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}}.$$

Berechnet man daraus die Suszeptibilität, so berücksichtigt der erste Term den diamagnetischen Beitrag. Der zweite Term verschwindet für $J = 0$ und liefert für $J \neq 0$ die Curie-Suszeptibilität. Der letzte Term ergibt die van Vleck-Beiträge, die um so größer werden, je kleiner die Energielücke zum ersten angeregten Zustand ist. Im Fall des zuvor

erwähnten Eu^{3+} -Ions hat van Vleck gezeigt, daß eine Beschreibung der experimentellen Daten nur unter Berücksichtigung der erwähnten Energiekorrekturen in zweiter Ordnung Störungstheorie möglich ist [23]. Für die Suszeptibilität gibt van Vleck den Ausdruck

$$\begin{aligned}\chi_{\text{vV}}^{\text{Eu}}(T) &= \frac{0.1241}{xT} \frac{24 + (13.5x - 1.5)e^{-x} + (67.5x - 2.5)e^{-3x} + (189x - 3.5)e^{-6x} + \dots}{1 + 3e^{-x} + 4e^{-3x} + 7e^{-6x} + \dots} \\ &\approx \frac{0.1241}{xT} \cdot \left(\frac{24}{y} \right. \\ &\quad \left. + \frac{(13.5x - 1.5)e^{-x}}{y} + \frac{(67.5x - 2.5)e^{-3x}}{y} + \frac{(189x - 3.5)e^{-6x}}{y} \right)\end{aligned}\quad (2.29)$$

mit $x = \Delta^{\text{Eu}}/T$ und dem Nenner $y = 1 + 3e^{-x} + 4e^{-3x} + 7e^{-6x}$ an. Der erste Summand ist der Beitrag des Grundzustands mit $J = 0$ und Energie E_1 . Der zweite Summand trägt dem Beitrag des ersten angeregten Zustands mit $J = 1$ und Energie $E_1 + \Delta^{\text{Eu}}$, der dritte (vierte) Summand entsprechend dem des zweiten (dritten) angeregten Zustands mit $J = 2$ und $E = E_1 + 3\Delta^{\text{Eu}}$ ($J = 3$ und $E = E_1 + 6\Delta^{\text{Eu}}$) Rechnung. Im Grenzfall $\Delta \gg T$ wird χ_{vV} temperaturunabhängig, für $\Delta \ll T$ ist $\chi_{\text{vV}} \sim T^{-1}$. Auf Grund des atomaren Charakters der 4f-Zustände läßt sich diese für das freie Eu^{3+} -Ion bestimmte Formel auf in Festkörper eingebaute Eu^{3+} -Ionen übertragen.

Pauli-Paramagnetismus

Mit Pauli-Paramagnetismus bezeichnet man den paramagnetischen Beitrag der Leitungselektronen in einem Metall zum magnetischen Moment. Bei nicht ordnenden Substanzen ist dieser entgegen der klassischen Erwartung unter Vernachlässigung von Elektron-Elektron-Wechselwirkungseffekten temperaturunabhängig. Ohne äußeres Magnetfeld sind die Zustände bei 0 K im Fermi-See bis zur Fermi-Energie E_F mit Spin „nach oben“ und Spin „nach unten“ gleichmäßig besetzt. Legt man ein Feld an, so ist es auf Grund des Pauli-Verbots nur wenigen Elektronen $\approx NT/T_F$ in einem Energiebereich $k_B T$ an der Fermi-Kante möglich, ihren zum Feld antiparallelen Spin umzuklappen und sich parallel auszurichten. Dabei bezeichnet $T_F = E_F/k_B$ die Fermi-Temperatur und N die Zahl der Elektronen. Damit wird Gleichung 2.13 in erster Näherung mit $g \approx 2$ und $J = 1/2$ temperaturunabhängig: $\chi \approx N\mu_B^2/(k_B T_F)$. Eine genauere Rechnung liefert für diesen Fall [24] $\chi_{\text{Para}} = \text{DOS}(E_F) \cdot \mu_B^2$.

2.1.3 Magnetische Ordnung

Im Festkörper kann beim Unterschreiten einer bestimmten kritischen Temperatur, der Phasenübergangstemperatur, magnetische Ordnung auftreten. Im einfachsten Bild erklärt man dies durch eine Wechselwirkung zwischen den einzelnen im Festkörper vorhandenen magnetischen Momenten, der Austauschwechselwirkung. Diese Austauschwechselwirkung wird nicht durch die sehr schwache magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder Spin-Bahn-Effekte verursacht, sondern beruht auf dem Pauli-Prinzip und der Coulomb-Wechselwirkung [22, 24]. Die Austauschwechselwirkung steht in Konkurrenz zur thermischen Energie. Wenn diese zu groß wird, können sich die Spins frei einstellen, ist sie zu klein, gewinnt die magnetische Ordnung. Im folgenden werden die wichtigsten magnetischen Ordnungsphänomene im Festkörper kurz angesprochen.

Ferromagnetismus

Ferromagnete weisen auch ohne äußeres Magnetfeld ein spontanes magnetisches Moment auf. Beim Unterschreiten der für eine magnetisch ordnende Substanz charakteristischen kritischen Temperatur T_c durchläuft ein Ferromagnet einen Phasenübergang zweiter Ordnung mit der Magnetisierung M als Ordnungsparameter. Bei $T = 0$ K erreicht der Ferromagnet die Sättigungsmagnetisierung $M = M_S := M(T = 0 \text{ K})$, die unabhängig von einem eventuell anliegenden Magnetfeld ist. Die Ordnungstemperatur T_c wird auch als ferromagnetische Curie-Temperatur bezeichnet. Für $T \rightarrow T_c$ folgt $M(T)$ einem Potenzgesetz

$$M(T) = a \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta \quad (2.30)$$

mit dem kritischen Exponenten β . Der Parameter a skaliert den Wert der Magnetisierung, hat aber keine direkte Bedeutung. Im allgemeinen gilt $a > M_S$.

Für die Suszeptibilität ergibt sich für $T \gg T_c$ das Curie-Weiss-Gesetz

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \Theta} \quad (2.31)$$

mit der paramagnetischen Curie-Temperatur Θ . Deutlich oberhalb dieser Temperatur beobachtet man paramagnetisches Verhalten. In der Molekularfeldnäherung ergibt sich $T_c = \Theta$ und $\beta = 0.5$.

Ein Ferromagnet bildet durch Bloch-Wände getrennte Domänen (Weissche Bezirke) aus. Die Magnetisierungen dieser einzelnen Unterabschnitte zeigen in unterschiedliche Richtungen und kompensieren das magnetische Moment nach außen. Der Übergang zwischen den Domänen in den Blochschen Wänden geschieht stetig. Die Domänenbildung ist eine Folge der im Vergleich zur Austauschwechselwirkungs- kleinen magnetischen Dipolwechselwirkungsenergie zwischen den Spins. Der Festkörper kann durch die Minimierung der Wechselwirkungsenergie mehr Energie gewinnen als er an Austauschenergie bei den nicht mehr ferromagnetisch liegenden Spins in den Blochschen Wänden verliert. Eine Folge der Domänenstruktur ist die bei $M(B)$ -Messungen beobachtete Hysteresekurve [16, 22, 24–26]. Darüber hinaus spielen Materialform und -oberfläche eine Rolle. Sie und die Domänenstruktur sorgen für Anisotropieeffekte.

Antiferromagnetismus

Antiferromagnete ordnen beim Unterschreiten einer kritischen Temperatur T_N , der Néel-Temperatur. Es bilden sich zwei magnetische Untergitter aus, deren Magnetisierungen entgegengesetzt gerichtet sind und den gleichen Betrag haben. Oberhalb dieser Temperatur ergibt sich wieder ein Curie-Weiss-Gesetz

$$\chi(T) = \frac{2C}{T + \Theta_N}, \quad (2.32)$$

wobei der Verlauf der Suszeptibilität unterhalb der Ordnungstemperatur von der Richtung des anliegenden Magnetfelds relativ zur Spinachse abhängt.

In der Natur kommen dabei vielfältige Untergittertypen vor. Bei einfach-kubischen Gittern unterscheidet man beispielsweise je nach Aufbau der beiden magnetischen Untergitter folgende Typen:

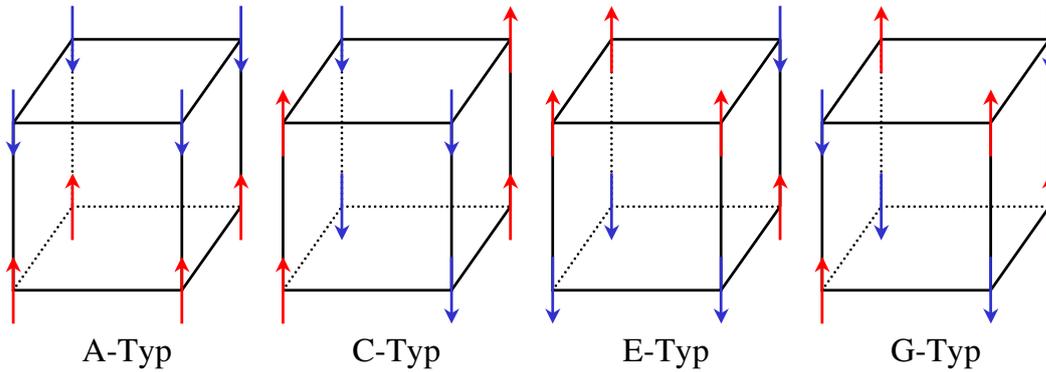


Abbildung 2.1: Verschiedene Untergittertypen für einfach-kubische Systeme: Der CE-Typ ist nicht dargestellt. Er ist abwechselnd aus den Untergittertypen C und E aufgebaut [27].

- A-Typ: In einer Ebene sind die Spins ferromagnetisch ausgerichtet, senkrecht dazu antiferromagnetisch.
- C-Typ: In einer Ebene sind die Spins antiferromagnetisch gekoppelt, senkrecht dazu ferromagnetisch.
- E-Typ: In einer Ebene stehen je drei Spins parallel, der vierte antiparallel. Senkrecht zu einer solchen Ebene sind die Spins antiferromagnetisch ausgerichtet.
- G-Typ: Jeder benachbarte Spin steht antiparallel.
- CE-Typ: Der Kristall setzt sich abwechselnd aus magnetischen Einheitszellen des C- und des E-Typs zusammen.

Abbildung 2.1 zeigt die Untergitter der ersten vier genannten Typen. Für flächen- oder raumzentriert-kubische Gitter bzw. andere Gittertypen erweist sich die Klassifizierung als schwieriger, da die Zahl und Komplexität der Untergitterstrukturen ansteigt. Eine umfassende Auseinandersetzung mit der magnetischen Struktur von Antiferromagneten findet man in [27].

Ferrimagnetismus

Ferrimagnete sind Antiferromagnete, deren Untergittermagnetisierungen sich nicht kompensieren, d. h. es bleibt ein Nettomoment übrig. Das Curie-Weiss-Gesetz gestaltet sich auf Grund der zusätzlich auftretenden Wechselwirkung zwischen den beiden Untergittern komplizierter:

$$\chi_{ferr} = \frac{(C_A + C_B)T - 2\mu C_A C_B}{T^2 - T_c^2}. \quad (2.33)$$

Der Parameter μ bezeichnet dabei die Kopplungskonstante zwischen den beiden Untergittern A bzw. B , C_A und C_B sind die entsprechenden Curie-Konstanten. Die kritische Temperatur ist durch $T_c = \mu \cdot \sqrt{C_A C_B}$ gegeben.

Bestimmung der Übergangstemperatur aus experimentellen Daten

Die ferromagnetische Phasenübergangstemperatur T_c und der kritische Exponent β lassen sich mit Hilfe einer Anpassung von Gleichung 2.30 an einen experimentellen Datensatz

bestimmen. Diese gilt allerdings nur für $T < T_c$. Für reale Proben ist die Übergangstemperatur aus verschiedenen Gründen nicht scharf definiert. Dies kann z. B. durch Abweichungen von der exakten Stöchiometrie, Verspannungen, magnetoelastische Kopplung oder den Sauerstoffgehalt in Oxiden verursacht werden. Was die magnetische Ordnungstemperatur angeht, stellt man sich den makroskopischen Kristall besser als Zusammensetzung verschiedener Bereiche mit leicht variierenden Übergangstemperaturen vor, die als normalverteilt angenommen werden. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, wurde Gleichung 2.30 für die Erstellung der in dieser Arbeit gezeigten magnetischen Phasendiagramme modifiziert. Mathematisch exakt würde man hier die Faltungsfunktion von Gleichung 2.30 und der Dichte $g(x)$ (Gleichung 2.37) der Gaußschen Normalverteilungsfunktion ansetzen, numerisch einfacher ist aber das folgende Vorgehen.

Unter der Annahme einer Gauß-Verteilung der Übergangstemperaturen ergibt sich folgende abschnittsweise definierte Funktion für die Datenanpassung:

$$f_{\text{ges}} = \sum_{i=-15}^{15} c_i \cdot M_i(T). \quad (2.34)$$

Die

$$c_i = \int_{T_c+(0.05+(i-1)/10) \cdot w}^{T_c+(0.05+i/10) \cdot w} g(x) dx \Big|_{i=0..15} \quad \text{mit} \quad c_i = c_{-i} \quad (2.35)$$

bezeichnen die Gewichte der in 31 Teilbereiche aufgeteilten Flächeninhaltsfunktion

$$G(x) = \int_{T_c-1.55w}^{T_c+1.55w} g(x) dx \quad (2.36)$$

der Gauß-Glocke

$$g(x) = \frac{\exp(-2(x - T_c)^2/w^2)}{w\sqrt{\pi/2}}. \quad (2.37)$$

Die Teilbereiche sind symmetrisch um das mittlere T_c verteilt und haben eine Breite von $w/10$. Der Abstand der beiden Wendepunkte w der Gauß-Glocke $g(x)$ ist durch die Standardabweichung $\sigma = w/2$ gegeben. Damit wird $g(x)$ nach der gut dreifachen Standardabweichung abgeschnitten. Die Flächeninhaltsfunktion $G(x)$ hat dann bereits mehr als 99.8% der Gesamtfläche zwischen $-\infty$ und $+\infty$ eingenommen. Das fehlende Gewicht wurde den beiden Randintervallen bzw. Koeffizienten $c_{\pm 15}$ zugeschlagen. Die modifizierten M_i ergeben sich aus

$$M_i(T) = \begin{cases} a \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c+i/10 \cdot w}\right)^\beta & \text{für } T < T_c + \frac{i}{10} \cdot w \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.38)$$

Als Parameter steht nun zusätzlich zu T_c , β und a über $i/10 \cdot w$ die Breite der Teilbereiche der Flächeninhaltsfunktion für die Modellrechnung zur Verfügung. Die Intervallgrenzen, für die $G(x)$ ausgewertet wird, werden also mit in die Rechnung einbezogen.

2.2 Wärmekapazität

2.2.1 Definitionen

Die extensive Größe Wärmekapazität C gibt an, wieviel Energie in Form von Wärme ΔQ einer Substanz quasistatisch zugeführt werden muß, um ihre Temperatur T um einen

Betrag ΔT zu erhöhen: $C = \Delta Q/\Delta T$. Allgemeiner definiert man

$$C_x = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \Big|_x = \frac{\delta Q}{dT} \Big|_x \quad \text{mit} \quad x = p, V, \quad (2.39)$$

wobei x die Zustandsvariablen Druck p bzw. Volumen V bezeichnet. „Quasistatisch“ bedeutet in diesem Zusammenhang, daß der Prozeß der Wärmezufuhr nur Gleichgewichtszustände durchläuft, d. h., daß er langsam vonstatten geht. Der Energiesatz lautet für quasistatische Prozesse

$$dE = \delta Q + \delta A + \delta N, \quad (2.40)$$

wobei δQ die zugeführte Wärmemenge, δA die durch äußere Kräfte zur Volumenänderung verrichtete Arbeit und δN die Energieänderung bei Erhöhung der Teilchenzahl bezeichnet. Der Vergleich mit dem Differential der inneren Energie $dE = TdS - pdV + \mu dN$ (Gleichung 2.3) liefert [18]:

$$TdS = \delta Q|_{\text{qs}}, \quad (2.41)$$

$$-pdV = \delta A|_{\text{qs}}, \quad (2.42)$$

$$\mu dN = \delta N|_{\text{qs}}. \quad (2.43)$$

In der statistischen Physik [15] ergibt sich hieraus bei konstantem V die isochore Wärmekapazität C_V als Ableitung zu

$$C_V = T \cdot \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{V,N} = \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_{V,N}. \quad (2.44)$$

Die Enthalpie $H = H(S, p, N) = E + pV$ besitzt die natürlichen Variablen S , p und N . Ihr totales Differential lautet

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN. \quad (2.45)$$

Hält man p konstant, so ergibt sich die isobare Wärmekapazität C_p als Ableitung der Enthalpie zu

$$C_p = T \cdot \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{p,N} = \frac{\partial H}{\partial T} \Big|_{p,N}. \quad (2.46)$$

Aus den Gleichungen 2.44 und 2.46 folgt, daß die Entropie durch einfache Integration aus C_x/T hervorgeht.

Mit der isothermen Kompressibilität $\kappa_T = -V^{-1}(\partial V/\partial p)|_{T,N}$ und dem thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten $\beta = V^{-1}(\partial V/\partial T)|_{p,N}$ folgt für den Unterschied zwischen C_V und C_p :

$$C_p = C_V + \frac{TV\beta^2}{\kappa_T}. \quad (2.47)$$

Da κ_T aus Stabilitätsgründen positiv ist [15], folgt $C_p \geq C_V$. Dies ist plausibel, denn bei C_V bleibt das Volumen konstant. Die gesamte zugeführte Wärme geht in die innere Energie ein, da keine Ausdehnungsarbeit geleistet wird. Bei C_p ist das Volumen nicht mehr konstant. Nur ein Teil der zugeführten Wärme wird in innere Energie umgewandelt. Der andere Teil leistet die Arbeit der thermischen Ausdehnung des Festkörpers.

Experimentell ist C_p leichter zugänglich, während C_V sich oft leichter berechnen läßt. Bei Raumtemperatur beträgt der Unterschied bei den meisten Festkörpern weniger als 5%. Für

Temperaturen darunter ist der Unterschied noch geringer³. Für die meisten Festkörper gilt: $TV\beta^2/\kappa_T < 0.01 \cdot C_V$. Am absoluten Nullpunkt verschwindet die Wärmekapazität. Eine Näherung für Gleichung 2.47 ist durch die Nernst-Lindemann-Relation gegeben [15]:

$$C_p - C_V = AC_p^2 T. \quad (2.48)$$

Der Parameter A ist dabei über einen weiten Temperaturbereich fast konstant. Die zur Wärmekapazität zugehörige intensive Größe ist die molare spezifische Wärme c_x . Diese erhält man, wenn man C_x auf Masse m und Molmasse m_{mol} der untersuchten Substanz umrechnet:

$$c_x = \frac{C_x \cdot m_{\text{mol}}}{m}. \quad (2.49)$$

Die Wärmekapazität wird üblicherweise in J/K, die molare spezifische Wärme, im folgenden kurz als spezifische Wärme bezeichnet, in J/mol K angegeben.

2.2.2 Beiträge zur Wärmekapazität

Die Wärmekapazität mißt sämtliche thermischen Anregungen eines Festkörpers. Es ist daher in der Regel schwierig, einzelne Beiträge voneinander zu unterscheiden. Trotzdem kann man Aussagen über die Art der thermischen Anregungen treffen, wenn die charakteristischen Temperaturabhängigkeiten der verschiedenen möglichen Beiträge zur Wärmekapazität bzw. spezifischen Wärme bekannt sind.

Für eine genauere Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Beiträge bedarf es einer quantenmechanischen Beschreibung. Im folgenden wird auf die verschiedenen Beiträge eingegangen.

- Der Gitterbeitrag eines Festkörpers durch die Phononen ist proportional zu $\sim T^3$. Die einfachste Beschreibung ist durch das Debye- oder das Einstein-Modell gegeben. Klassisch ergibt sich das Gesetz von Dulong / Petit.
- Der Ladungsträgerbeitrag durch die freien Elektronen in Metallen ist proportional zu $\sim T$.
- Der Spinwellenbeitrag durch die Magnonen ist für Ferro- und Ferrimagnete proportional zu $\sim T^{3/2}$, für Antiferromagnete zu $\sim T^3$.
- Der Beitrag durch die Zeeman-Aufspaltung oder die thermische Besetzung höherer Energieniveaus wird als Schottky-Effekt bezeichnet. Für hohe Temperaturen ist dieser Beitrag proportional zu $\sim T^{-2}$, für niedrige zu $\sim \exp(-1/T)$.

Hochtemperaturlimes: das klassische Gesetz von Dulong und Petit

Historisch ist zunächst das klassische Gesetz von Dulong und Petit zu nennen. Es besagt, daß der Gitterbeitrag zur spezifischen Wärme jedes Atoms in einem Festkörper genau $3k_B$ beträgt. Eine Erklärung für diese empirische Erkenntnis gibt Boltzmann mit dem Gleichverteilungssatz der Energie (Äquipartitionstheorem). Jeder Freiheitsgrad steuert $1/2 \cdot k_B T$ zur Energie bei. Betrachtet man die Atome eines Festkörpers als harmonische Oszillatoren,

³Dies gilt nicht in der Nähe von Phasenübergängen.

so ergibt sich im thermischen Gleichgewicht eine innere Energie von $3k_B T$. Jeder dreidimensionale harmonische Oszillator hat sechs Freiheitsgrade. Bei N_A Atomen pro Mol ergibt sich $E = 3N_A k_B T$ bzw.

$$c_p = 3N_A k_B = 3R = 25.94 \text{ J/mol K}. \quad (2.50)$$

Dieser klassische Grenzwert wird für viele Substanzen auch beobachtet, wenn die Temperatur nur hoch genug ist.

Gitterbeitrag

Um den Beitrag von Gitterschwingungen zur spezifischen Wärme quantenmechanisch zu bestimmen, betrachtet man einen Festkörper mit N Atomen in erster Näherung als $3N$ quantenmechanische harmonische Oszillatoren. Die möglichen diskreten Anregungen sind akustische oder optische Phononen mit einem bestimmten Wellenvektor \vec{k} . Diese Phononen sind Bosonen und gehorchen der Bose-Einstein-Verteilung $(\exp(\beta\hbar\omega_p(\vec{k})) - 1)^{-1}$. Jeder Wellenvektor besitzt drei Schwingungszustände: zwei mit transversaler und einen mit longitudinaler Polarisation. Für eine n Atome enthaltende primitive Elementarzelle liefert die Dispersionsrelation entsprechend $3n$ Zweige, 3 akustische und $3n - 3$ optische. Es gibt also longitudinal und transversal akustische Moden sowie longitudinal und transversal optische Moden. Bei optischen Moden schwingen die Atome in der Einheitszelle gegeneinander bzw. außer Phase, bei akustischen Moden miteinander bzw. in Phase. Bei einer optischen Mode kann die gegensinnige Schwingung zweier unterschiedlich geladener Gitterionen durch das elektrische Feld einer Lichtwelle angeregt werden. Der Schwerpunkt bleibt in Ruhe. Akustische Moden weisen eine Dispersionsrelation auf, die wie bei Schallwellen linear beginnt ($\omega = c \cdot \vec{k}$) [24]. Die Dispersionen $\omega(\vec{k})$ der akustischen Zweige laufen für $\vec{k} \rightarrow 0$ gegen null, die der optischen nicht.

Die innere Energie ergibt sich im thermischen Gleichgewicht als Summe über die Energien aller Phononenzustände, gegeben durch den Wellenvektor \vec{k} und die Polarisation p [22, 24]:

$$E = E^{\text{Gg}} + \sum_{\vec{k}, p} \frac{1}{2} \hbar\omega_p(\vec{k}) + \sum_{\vec{k}, p} \frac{\hbar\omega_p(\vec{k})}{\exp(\beta\hbar\omega_p(\vec{k})) - 1}. \quad (2.51)$$

Dabei ist $\beta = k_B T$, und E^{Gg} bezeichnet die Gleichgewichtsenergie des statischen Gitters. Der zweite Term trägt der Nullpunktsenergie der Phononen Rechnung. Summiert wird jeweils über alle erlaubten Wellenvektoren \vec{k} und alle Phononenzweige p . Die spezifische Wärme ergibt sich als Ableitung der inneren Energie nach der Temperatur zu:

$$c_v = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, p} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar\omega_p(\vec{k})}{\exp(\beta\hbar\omega_p(\vec{k})) - 1} = \frac{\partial}{\partial T} \sum_p \int_{\text{1. BZ}} \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega_p(\vec{k})}{\exp(\beta\hbar\omega_p(\vec{k})) - 1}. \quad (2.52)$$

Diese ist wegen des dritten Terms in Gleichung 2.51 im Gegensatz zum klassischen Ergebnis 2.50 nicht mehr temperaturunabhängig. Das zweite Gleichheitszeichen gilt, wenn man berücksichtigt, daß die diskreten Wellenvektoren \vec{k} in einem makroskopischen Kristall sehr dicht zusammen liegen. Integriert wird dann über die erste Brillouin-Zone. Entwickelt man Gleichung 2.52 im klassischen Limes $\hbar\omega_p/k_B T \ll 1$, so ergibt sich als Führungsterm tatsächlich $3N_A k_B$. Nimmt man weitere Terme in der Entwicklung mit, so erhält man quantenmechanische Korrekturen des klassischen Gesetzes von Dulong und Petit.

Tiefe Temperaturen: Das Debye-Modell

Bisher wurde in den Gleichungen 2.51 bzw. 2.52 über alle erlaubten \vec{k} -Vektoren und alle Phononenzweige summiert. Debye ersetzte die $3n$ Phononenzweige durch drei (akustische) Phononenzweige, die alle die gleiche lineare Dispersionsrelation $\omega = c \cdot k$ mit einer mittleren Schallgeschwindigkeit c aufweisen. Dies ist dadurch gerechtfertigt, daß bei tiefen Temperaturen nur die Moden mit kleinen Frequenzen thermisch aktiviert sind. In einem Festkörper sind dies die akustischen Phononen, deren Wellenlängen groß gegen einzelne Atomabstände sind. In Gleichung 2.52 wird dann anstatt über die 1. Brillouin-Zone über eine Sphäre vom Radius k_D integriert, die genau N erlaubte Wellenvektoren $|\vec{k}| \leq k_D$ enthält, wenn der Kristall aus N Ionen besteht. Der Radius k_D ist dabei der Betrag des Grenzwellenvektors. Die spezifische Wärme ergibt sich dann zu

$$c_V^D = 9 \frac{N}{V} k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 \exp(x) dx}{(\exp(x) - 1)^2} \quad (2.53)$$

mit der Debye-Temperatur $\Theta_D = \hbar c k_D / k_B = \hbar \omega_D / k_B$ und $x = \hbar c k / k_B T$. Für tiefe Temperaturen erhält man näherungsweise das Debyesche T^3 -Gesetz für die spezifische Wärme

$$c_V = 234 \frac{N}{V} k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3. \quad (2.54)$$

Das Debye-Modell gilt für Schwingungsfrequenzen $\omega \leq \omega_D$. In der Regel liegen Debye-Temperaturen in der Größenordnung von einigen 100 K. Ein reines T^3 -Verhalten ergibt sich nur unterhalb von etwa $\Theta_D/50$ [15, 24]. Zu hohen Temperaturen hin ergibt sich bei der Auswertung des Integrals wieder das Gesetz von Dulong und Petit. Die Zustandsdichte ist quadratisch in ω .

Tiefe Temperaturen: Das Einstein-Modell

Einstein beschritt einen anderen Weg der Vereinfachung. Im Einstein-Modell weist jede Gitterschwingung unabhängig vom Wellenvektor \vec{k} die selbe Frequenz ω_E auf. Mit diesem Modell lassen sich optische Phononenzweige geringer Dispersion beschreiben, die alle als identische Oszillatoren aufgefaßt werden. Die spezifische Wärme wird für jeden optischen Ast zu

$$c_V^E = \frac{N}{V} k_B \left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar \omega_E / k_B T)}{(\exp(\hbar \omega_E / k_B T) - 1)^2}. \quad (2.55)$$

Als charakteristische Temperatur kann hier die Einstein-Temperatur $\Theta_E = \hbar \omega_E / k_B$ angegeben werden. Für hohe Temperaturen ergibt sich auch hier wieder das Gesetz von Dulong und Petit. Zu tiefen Temperaturen ($T \leq \Theta_E$) hin fällt die spezifische Wärme nach Einstein c_V^E exponentiell ab und liefert eine zu kleine spezifische Wärme, da die niederenergetischen Anregungen, die akustischen Phononen, nicht berücksichtigt werden. Anders ausgedrückt heißt das, daß bei tiefen Temperaturen die Energie nicht ausreicht, um die energetisch höher liegenden optischen Phononenzweige anzuregen. Die Zustandsdichte ist durch eine Deltadistribution gegeben. Praktisch können jedoch optische Moden mit geringer Dispersion gut approximiert werden. Es ergibt sich folgender Zusatzbeitrag zur spezifischen Wärme nach Debye c_V^D (Gleichung 2.53)

$$c_V = c_V^{\text{akust}} + c_V^{\text{opt}} = c_V^D + c_V^E = c_V^D + \frac{N}{V} k_B \sum_{i=1}^{3n-3} \left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar \omega_i / k_B T)}{(\exp(\hbar \omega_i / k_B T) - 1)^2} \quad (2.56)$$

mit geeignet gewählten Frequenzen ω_i der $3n - 3$ optischen Phononen.

Born-von Karman-Modell

Beide zuvor behandelten Modelle sind letztendlich viel zu einfach, um die genaue Abhängigkeit der Wärmekapazität vom Frequenzspektrum wiederzugeben. Im mittleren Temperaturbereich weicht das Verhalten der Wärmekapazität vom im Debye-Modell vorhergesagten Verlauf ab. Dies rührt von der nicht genau bekannten Dispersionsrelation und deren eventueller Temperaturabhängigkeit her. Die Phononen sind frequenzabhängig, und man kann auch für die akustischen Phononen nicht von einer gemittelten Schallgeschwindigkeit in einem elastischen Medium ausgehen. Born und von Karman haben zeitgleich mit Debye ein Modell zur Abzählung der Zustände vorgeschlagen, dem ein unbegrenztes Medium mit periodischen Randbedingungen zugrunde liegt. Man geht davon aus, daß in einem makroskopischen homogenen Kristall ein Segment mit einer großen Zahl N von Atomen eine ähnliche Mikrostruktur hat, wie die benachbarten Bereiche. Es ergeben sich laufende Wellen mit bestimmten erlaubten k -Werten. Das eigentliche Problem ist nun, die Phonondispersionsrelation bzw. die Zahl der zulässigen Moden in einem Frequenzintervall zu bestimmen. Dies hat in einem dreidimensionalen Kristall mit all seinen interatomaren Kräften und Bewegungsgleichungen für die möglichen Wellenvektoren in verschiedenen Kristallrichtungen zu erfolgen [15, 22, 24].

Elektronischer Beitrag

Bei der Behandlung des Beitrags von Leitungselektronen in Metallen zur Wärmekapazität stellte sich historisch die Frage, warum die freien Ladungsträger so wenig Anteil an der Wärmekapazität haben. Die freien Elektronen im Metall besitzen drei translatorische Freiheitsgrade. Nach dem Äquipartitionstheorem sollten sie somit $3/2 \cdot k_B T$ zur inneren Energie und dementsprechend $3/2 \cdot N_A k_B$ pro Mol zur Wärmekapazität beitragen. Tatsächlich wird der Raumtemperaturwert der Wärmekapazität eines Metalls fast allein durch den Gitterbeitrag bestimmt. Erst die Anwendung der Quantenmechanik mit der Fermi-Dirac-Statistik (Ununterscheidbarkeit der Elektronen, Pauli-Prinzip) auf die Leitungselektronen durch Sommerfeld erklärte, warum der Anteil der Leitungselektronen der meisten Metalle nur etwa 1 % der Gitterwärmekapazität ausmacht [15, 22, 24]. Erhöht man vom absoluten Nullpunkt aus kommend die Temperatur eines Metalls, so können auf Grund des Pauli-Prinzips nur diejenigen Elektronen thermisch angeregt werden, die sich energetisch nahe der Fermi-Energie E_F befinden, d. h. in einem Energiebereich $k_B T$ um E_F . Bei N Elektronen können also nur $T/T_F \cdot N$ Elektronen den klassisch erwarteten Energiebeitrag von $1/2 \cdot k_B T$ pro Freiheitsgrad gewinnen. Damit folgt für die kinetische innere Energie der Leitungselektronen in einem Metall $E \sim (NT/T_F) \cdot k_B T$ bzw. für die Wärmekapazität $C_{el} \sim 2 \cdot (NT/T_F) \cdot k_B$. Die Fermi-Temperatur T_F beträgt etwa $10^4 \text{ K} - 10^5 \text{ K}$, so daß das Verhältnis von Gitteranteil zu elektronischem Anteil der Wärmekapazität 1 % oder weniger beträgt. Eine genauere Rechnung [22] führt auf

$$C_{el} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \cdot \text{DOS}(E_F) = \gamma \cdot T \quad (2.57)$$

für den Anteil von Leitungselektronen in Metallen deutlich unterhalb der Fermi-Temperatur. Dabei bezeichnet $\text{DOS}(E_F)$ die Zustandsdichte an der Fermi-Energie und $\gamma = \pi^2 k_B^2 \cdot \text{DOS}(E_F)/3$ den Sommerfeld-Parameter. Der elektronische Beitrag zur Wärmekapazität ist also linear in T und meist nur bei sehr tiefen Temperaturen bestimmbar, wenn der phononische Beitrag durch das T^3 -Verhalten stark abgefallen ist. Für Metalle kann die

Wärmekapazität bei Temperaturen deutlich unter der Debye- und der Fermi-Temperatur als

$$C = C_{\text{el}} + C_{\text{ph}} = \gamma \cdot T + A \cdot T^3 \quad (2.58)$$

mit für das jeweilige Material charakteristischen Konstanten γ und A geschrieben werden. Tatsächlich ergeben sich aber Abweichungen vom für freie Elektronen berechneten Wert. Dies rührt von der Wechselwirkung der Ladungsträger mit dem Gitter, mit den Gitteranregungen und der Elektronen untereinander her. Für den Sommerfeld-Parameter gilt $\gamma \sim \text{DOS}(E_{\text{F}}) \sim E_{\text{F}}^{-1} \sim m$, der damit proportional zur Elektronenmasse ist. Die genannten Wechselwirkungen Elektron – Gitter, Elektron – Phonon und Elektron – Elektron renormieren die Elektronenmasse. Man spricht von der effektiven Masse, die ungleich der Masse des freien Elektrons ist. Die elektronischen Eigenschaften werden durch die Bändertheorie beschrieben. Da nun nicht mehr die quadratische Dispersionsrelation für freie Elektronen ($E = p^2/2m$) mit der Masse m des freien Elektrons, sondern die Dispersion des jeweiligen Bandes berücksichtigt werden muß, wird die Zustandsdichte durch die effektive Masse

$$\tilde{m} = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E_{\text{F}}}{dk_{\nu} dk_{\mu}} \right)^{-1} \quad (2.59)$$

modifiziert. Dabei bezeichnen ν und μ die kartesischen Koordinaten und \tilde{m} den Tensor der effektiven Masse.

Magnetischer Beitrag

Genau wie bei der Behandlung des Phononen- oder Elektronenbeitrags, betrachtet man auch hier wieder die entsprechende Dispersionsrelation der Magnonen. Magnonen sind quantisierte Spinwellen, also die elementaren Anregungen eines magnetisch geordneten Spinsystems [15, 22, 24, 28]. Bei 0 K präzedieren in einem Ferromagneten klassisch alle Spins in Phase mit der Larmor-Frequenz um die durch das Feld vorgegebene Richtung. Bei endlichen Temperaturen sorgen Anregungen dafür, daß die Spins nicht mehr in Phase sind. Solche Anregungen bestehen klassisch im Umklappen von Spins. Sie lassen sich im Rahmen einer Fourier-Analyse als Spinwelle mit einem Wellenvektor \vec{k} beschreiben. Dieser Ansatz geht auf Bloch zurück. Für Ferromagnete mit Nächste-Nachbar-Wechselwirkung berechnet sich die Dispersionsrelation für große Wellenlängen ($ka \ll 1$) zu

$$\hbar\omega_{\text{FM}} = \alpha_{\text{FM}} \cdot 2JSa^2 k^2 \sim k^2 \quad (2.60)$$

mit der Austauschwechselwirkung J , der Spinquantenzahl S und der Gitterkonstanten a [15]. Die Konstante α_{FM} berücksichtigt dabei die tatsächliche Kristallstruktur. Für Ferrimagnete ergibt sich ebenfalls $\omega \sim k^2$.

Für antiferromagnetische Magnonen ergibt sich wieder unter der Annahme $ka \ll 1$

$$\hbar\omega_{\text{AF}} = \alpha_{\text{AF}} \cdot 4\tilde{J}Sak \sim k \quad (2.61)$$

mit der antiferromagnetischen Wechselwirkung \tilde{J} und einer die Kristallstruktur berücksichtigenden Konstanten α_{AF} . Magnonen gehorchen genau wie Phononen der Bose-Einstein-

Statistik⁴. Somit ergibt sich für die innere Energie ähnlich wie in Gleichung 2.51

$$E = 4\pi V \int_0^b \frac{\hbar\omega_i(k)k^2 dk}{\exp(\beta\hbar\omega_i(k)) - 1}, \quad (2.62)$$

wobei für $\omega_i(k)$ die jeweilige Dispersionsrelation einzusetzen ist. Die obere Integrationsgrenze kann für tiefe Temperaturen als unendlich $b \rightarrow \infty$ angenommen werden. Den Anteil der ferromagnetischen Magnonen an der Wärmekapazität erhält man wieder durch differenzieren nach der Temperatur:

$$C_{\text{FM}} = \tilde{\alpha}_{\text{FM}} N k_{\text{B}} \left(\frac{k_{\text{B}} T}{2JS} \right)^{3/2} \sim T^{3/2}. \quad (2.63)$$

Die Konstante $\tilde{\alpha}_{\text{FM}}$ hängt von der Kristallstruktur ab. Für einfache kubische Systeme ergibt sich etwa $\tilde{\alpha}_{\text{FM}} \approx 0.113$ [15]. Bei metallischen Ferromagneten ist der magnetische Anteil an der Gesamtwärmekapazität bei tiefen Temperaturen auf Grund des dort dominierenden elektronischen Terms $\sim T$ nicht so einfach zu ermitteln. Bei Isolatoren gelingt eher eine Separation experimenteller Daten nach ihrer Ursache.

Für antiferromagnetische Magnonen ergibt sich

$$C_{\text{AF}} = \tilde{\alpha}_{\text{AF}} N k_{\text{B}} \left(\frac{k_{\text{B}} T}{2\tilde{J}S} \right)^3 \sim T^3 \quad (2.64)$$

mit einer von der Kristallstruktur abhängenden Konstanten $\tilde{\alpha}_{\text{AF}}$. Damit weist der antiferromagnetische Anteil an der Gesamtwärmekapazität bei tiefen Temperaturen die gleiche Temperaturabhängigkeit wie der Gitteranteil in der Debye-Näherung auf. Daher sind diese beiden Beiträge entsprechend schwer zu separieren.

Zu tiefen Temperaturen hin können Abweichungen vom hier skizzierten Verhalten auftreten. So kann die Wärmekapazität beispielsweise exponentiell verschwinden. Dies kann durch Anisotropieeffekte verursacht werden, die zu einer Anregungslücke im Magnonenspektrum führen.

Wärmekapazität eines 2-Niveausystems: Schottky-Anomalien

Unter einer Schottky-Anomalie versteht man einen Beitrag zur Wärmekapazität durch die thermische Besetzung energetisch höher liegender Niveaus; vgl. Abschnitt 2.1.2. Diese können über dem Grundzustand liegende weitere Kristallfeldniveaus oder auch in einem Magnetfeld durch die Zeeman-Aufspaltung nicht mehr entartete Niveaus sein. Handelt es sich um die Besetzung von Niveaus im Atomkern, so wird vom Kern-Schottky-Effekt gesprochen. In Gleichung 2.17 muß dann anstelle des Bohrschen Magnetons das nukleare Magneton stehen. Der Beitrag zur Wärmekapazität ergibt sich auf Grund der Änderung der inneren Energie durch die thermische Besetzung der energetisch höher liegenden Niveaus. Für Temperaturen deutlich unter der Energielücke werden die oberen Niveaus kaum, für Temperaturen deutlich darüber gleichmäßig besetzt sein. In beiden Grenzfällen verschwindet der Zusatzbeitrag zur inneren Energie. Im Bereich zwischen diesen Extremen kommt

⁴Beim Vergleich von Magnonen und Phononen ist allerdings zu beachten, daß in einem Festkörper die Zahl der Phononen nicht begrenzt ist. Abgesehen vom Schmelzen des Kristalls kann beispielsweise ein harmonischer Oszillator immer weiter ausgelenkt werden. Die Zahl der Magnonen ist für endliche Systeme hingegen nach oben begrenzt. Wenn z. B. ein Spin $S = 1/2$ umgeklappt ist, erhält man durch ein weiteres Umklappen wieder die Ausgangssituation und keinen energetisch höher liegenden Zustand. Letztendlich liegt dies an den auf $2S + 1$ begrenzten Einstellmöglichkeiten für einen Spin.

es aber zu thermisch aktivierten Beiträgen, welche sich in der Wärmekapazität durch ein Maximum bzw. einen „Buckel“, eine Schottky-Anomalie, bemerkbar machen.

In Abschnitt 2.1.2 wurde in Gleichung 2.15 der Erwartungswert der Energie eingeführt:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=1}^N E_n \cdot \tau_n \exp(-\beta E_n)}{\sum_{n=1}^N \tau_n \exp(-\beta E_n)}. \quad (2.65)$$

Für die Wärmekapazität ergibt sich nach Gleichung 2.44 entsprechend

$$C_{\text{Sch}} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2} \cdot \left[\frac{\sum_{n=1}^N E_n^2 \cdot \tau_n \exp(-\beta E_n)}{\sum_{n=1}^N \tau_n \exp(-\beta E_n)} - \frac{\left(\sum_{n=1}^N E_n \cdot \tau_n \exp(-\beta E_n) \right)^2}{\left(\sum_{n=1}^N \tau_n \exp(-\beta E_n) \right)^2} \right].$$

Für ein 2-Niveausystem mit der Grundzustandsenergie $E_1 = 0$ und dem thermisch aktivierbaren darüber liegenden Energieniveau $E_2 = k_B \Delta$ folgt auf die Teilchenzahl pro Mol bezogen:

$$c_{\text{Sch}} = N_A k_B \cdot \frac{\Delta^2}{T^2} \cdot \frac{\tau_1 \tau_2 \exp(-\Delta/T)}{(\tau_1 + \tau_2 \exp(-\Delta/T))^2}. \quad (2.66)$$

Beispiele

In Abbildung 2.2 (a) sind exemplarisch die Kurvenverläufe für das Debye- und das Einstein-Modell zur Simulation eines akustischen und eines optischen Phonons dargestellt. Als Werte für die Debye- bzw. die Einstein-Temperatur wurden 400 K bzw. 750 K gewählt. Die Summe von beiden sowie der klassische Grenzwert für einen Isolator mit zweiatomiger Basis sind

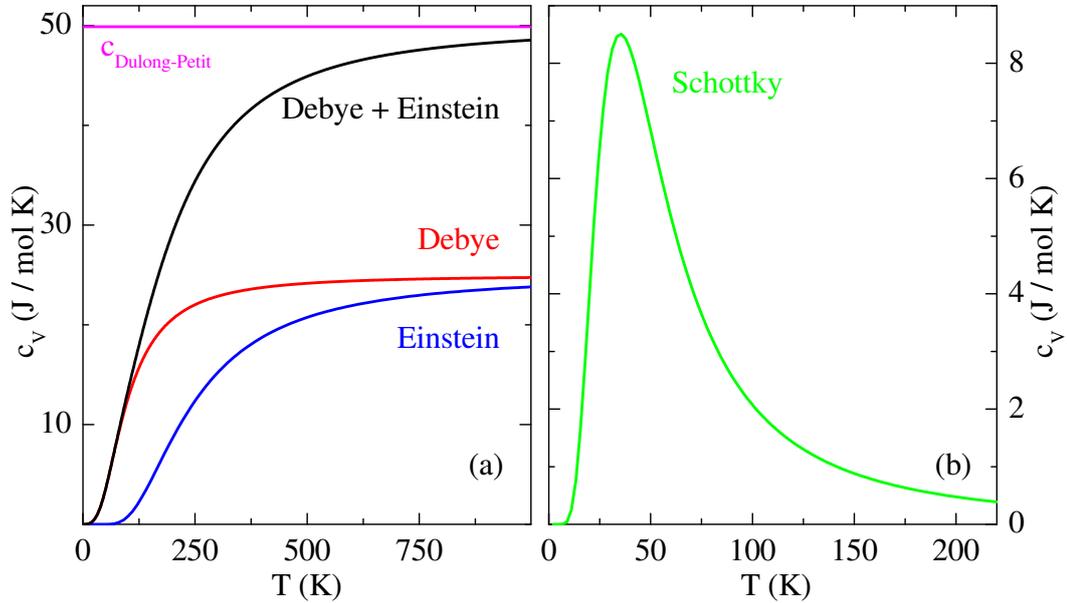


Abbildung 2.2: Verschiedene Beiträge zur Wärmekapazität: (a) Debye- (rot) und Einstein-Modell (blau) zur Simulation eines akustischen Phonons mit der Debye-Temperatur $\Theta_D = 400$ K und eines optischen Phonons mit der Einstein-Temperatur $\Theta_E = 750$ K. Die schwarze Linie gibt den klassischen Grenzwert für einen Isolator mit zweiatomiger Einheitszelle nach dem Gesetz von Dulong und Petit an. In (b) ist eine Schottky-Anomalie (grün) für eine Energielücke von 100 K gezeigt.

ebenfalls dargestellt. Die Kombination beider Modelle bietet die Möglichkeit, deren jeweilige Vorteile zu nutzen. Das Debye-Modell liefert eine gute Beschreibung experimenteller Daten bei tiefen Temperaturen. Der mit steigender Temperatur nach und nach einsetzenden Anregung optischer Phononen wird durch die Addition von einer oder mehrerer Einstein-Funktionen Rechnung getragen.

In Abbildung 2.2 (b) ist der Verlauf einer Schottky-Anomalie der spezifischen Wärme für eine Energielücke von 100 K gezeigt. Ein Vergleich zwischen (a) und (b) verdeutlicht, warum Schottky-Anomalien oft nur als sehr breiter „Buckel“ in einer Meßkurve auffallen. Der Absolutwert des Maximums in (b) ist deutlich kleiner als die gesamte spezifische Wärme in (a). Dieser Absolutwert verändert sich bei fest gehaltenen Entartungen τ_i in Gleichung 2.66 nicht, lediglich die Temperatur, bei der das Maximum auftritt, variiert mit der Energielücke.

2.3 Thermische Ausdehnung und Magnetostriktion

2.3.1 Definitionen

Die intensive Größe Volumenausdehnungskoeffizient β gibt an, wie sich das Volumen V eines Festkörpers bei einer Temperaturveränderung ΔT ändert:

$$\beta = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T} \Big|_{p,N} = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{p,N}. \quad (2.67)$$

Die freie Enthalpie $G = G(T, p, N) = E - TS + pV$, häufig auch als Gibbsche freie Enthalpie bezeichnet, besitzt die natürlichen Variablen T , p und N . Ihr totales Differential lautet:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN. \quad (2.68)$$

In der statistischen Physik [19] ergibt sich die isobare Wärmeausdehnung $\beta(T, p)$ als zweite Ableitung aus der freien Enthalpie:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = - \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_{T,N} = \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{p,N} = V \cdot \beta(T, p). \quad (2.69)$$

Damit beschreibt die thermische Ausdehnung die Druckabhängigkeit der Entropie. Bei Festkörpern wird in der Regel nur der richtungsabhängige isobare Längenausdehnungskoeffizient gemessen. In üblicherweise verwendeten Dilatometern kann man die thermische Ausdehnung nur entlang einer Kristallrichtung i , der Einbaurichtung messen (Abschnitt 4.2):

$$\alpha_i = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{L_i} \frac{\Delta L_i}{\Delta T} \Big|_{p,N} = \frac{1}{L_i} \cdot \frac{\partial L_i}{\partial T} \Big|_{p,N}. \quad (2.70)$$

Für anisotrope Einkristalle ergeben sich dabei für unterschiedliche Einbaurichtungen natürlich unterschiedliche Ergebnisse α_i . Zur Bestimmung von $\beta = \sum_{i=1}^3 \alpha_i$ sind drei senkrecht aufeinander stehende Richtungen zu wählen. Bei orientierten Einkristallen wählt man sinnvollerweise kristallographische Hauptachsen als Einbaurichtungen. Bei isotropen Kristallen gilt entsprechend $\beta = 3\alpha$. Untersucht man Polykristalle, so wird bei der Messung unweigerlich über die verschiedenen Kristallachsen gemittelt, und α ist proportional zum Volumenausdehnungskoeffizienten. Im allgemeinen Fall ist der thermische Ausdehnungskoeffizient ein Tensor zweiter Stufe. In der Theorie der elastischen Konstanten sind

Spannungs- σ_{ij} und Deformationstensor ϵ_{ij} über die Elastizitätsmoduln c_{ijkl} bzw. deren Reziprokes $s_{ijkl} = c_{ijkl}^{-1}$ miteinander verknüpft:

$$d\sigma_{ij} = c_{ijkl}d\epsilon_{kl} \quad \text{bzw.} \quad d\epsilon_{ij} = s_{ijkl}d\sigma_{kl}. \quad (2.71)$$

Die thermische Ausdehnung α_{ij} stellt nun die Verbindung zwischen kleinen Änderungen der Verzerrungen ϵ_{ij} und der Temperatur her [29]:

$$d\epsilon_{ij} = \alpha_{ij}dT. \quad (2.72)$$

Der Spannungstensor oder auch Drucktensor gibt die Wirkung von Zug- und Scherkräften auf einen Festkörper an. Der Deformationstensor ist durch $\epsilon_{ij} = 1/2(\partial l_i/\partial x_j + \partial l_j/\partial x_i)$ definiert. Die x_i bezeichnen die Richtung, in die die jeweilige Kraft wirkt. Die entsprechenden l_j bezeichnen die durch die Kraft verursachten Längenänderungen in verschiedenen Kristallrichtungen. Für $i = j$ ergibt sich gerade die uniaxiale Längenänderung.

Verändert man anstelle der Temperatur das anliegende Magnetfeld, so wird die dadurch verursachte Längenänderung eines Festkörpers als Magnetostraktion bezeichnet. Sie stellt die Verbindung zwischen kleinen Änderungen der Verzerrungen ϵ_{ij} und dem Magnetfeld her [29]:

$$d\epsilon_{ij} = m_{ija}dH_a. \quad (2.73)$$

Zu beachten ist hier, daß eine feldinduzierte Längenänderung in einer Richtung keine Aussage über eine gleichzeitig mögliche Querkontraktion zuläßt. Statt dessen muß man Längs- und Querslängenänderung abhängig von der jeweiligen Magnetfeldrichtung berücksichtigen. Ausgehend von der für die Anwesenheit von Magnetfeldern modifizierten freien Gibbschen Enthalpie bzw. deren Differential (Gleichung 2.68) $dG = -SdT - MdH + Vdp + \mu dN$ erhält man mit $M = \chi H$ (Gleichung 2.1)

$$\frac{\partial V}{\partial H} = -\frac{\partial M}{\partial p} = -H \cdot \frac{\partial \chi}{\partial p}, \quad (2.74)$$

d. h. $\Delta V \sim H^2$. Die σ_{ij} wurden hier wieder durch p ersetzt. Die Magnetostraktion längs einer Kristallrichtung (Einbaurichtung), die gleichzeitig auch die Feldrichtung ist, mißt die uniaxialen Druckabhängigkeiten der Suszeptibilität entlang dieser Richtung. Die Verknüpfung von Volumenabhängigkeit und Magnetisierung wird untersucht. Die Beschränkung auf eine Achse ($p \rightarrow p_i$, $\chi \rightarrow \chi_i$, $V \rightarrow \Delta L_i/L_i$) liefert:

$$\frac{1}{H} \cdot \frac{\partial \Delta L_i/L_i}{\partial H} \Big|_{T,p_i} = -\frac{\partial \chi}{\partial p_i} \Big|_{T,H}. \quad (2.75)$$

Man beachte, daß obige Ableitungen nur für Paramagnete gelten.

In beiden Fällen, thermische Ausdehnung und Magnetostraktion, mißt man letztendlich die durch eine Temperatur- bzw. Feldveränderung induzierte makroskopische Längenänderung des Festkörpers, die wiederum durch die Änderung der mikroskopischen Bindungslängen, d. h. der Gitterkonstanten, verursacht wird.

2.3.2 Grüneisen-Parameter

Aus der inneren Energie (Gleichung 2.3) folgt

$$T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V = \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_V \quad \text{bzw.} \quad S = \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T} dT. \quad (2.76)$$

Der externe Druck geht mittels der thermodynamischen Relation $p = -\partial F/\partial V|_T$ aus der freien Energie $F = E - TS$ hervor. Damit läßt sich der Druck nur durch die innere Energie ausdrücken [22], und es ergibt sich für den im folgenden als isotrop angenommenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{\beta}{3} = \frac{1}{3V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p,N} \\ &= \frac{1}{3V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T,N} \cdot \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V,N} = \frac{\kappa_T}{3} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V,N} = -\frac{\kappa_T}{3} \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right|_{T,N} \\ &= -\frac{\kappa_T}{3} \frac{\partial^2}{\partial T \partial V} \left(E - T \int_0^T \frac{1}{T'} \frac{\partial}{\partial T'} E(T', V) dT' \right)\end{aligned}\quad (2.77)$$

mit der isothermen Kompressibilität $\kappa_T = -V^{-1}(\partial V/\partial p)|_{T,N}$. In einem exakt harmonischen Kristall wäre das Volumen temperaturunabhängig und der Volumenausdehnungskoeffizient $\beta = 0$. In diesem Sinne liefert die Messung der thermischen Ausdehnung Informationen über den Einfluß anharmonischer Effekte auf die innere Energie in einem realen Kristall. Dies liegt daran, daß die Phononenfrequenzen sehr wohl vom Volumen des Kristalls im thermischen Gleichgewicht abhängen. Setzt man den Ausdruck für die innere Energie aus Gleichung 2.51 in Gleichung 2.77 ein und führt die Integration aus, so erhält man folgenden Ausdruck für α [22]:

$$\alpha = \frac{\kappa_T}{3} \sum_{\vec{k},p} \left(-\frac{\partial}{\partial V} \hbar \omega_p(\vec{k}) \right) \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{\exp(\beta \hbar \omega_p(\vec{k}) - 1)}.\quad (2.78)$$

Die Integrationskonstante ist wegen $S(T = 0) = 0$ ebenfalls gleich null. Somit ist der thermische Ausdehnungskoeffizient mit der Volumenabhängigkeit der Phononenenergien verbunden. Mit der spezifischen Wärme aus Gleichung 2.52 kann

$$c_{v,p}(\vec{k}) = \frac{\hbar \omega_p(\vec{k})}{V} \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{\exp(\beta \hbar \omega_p(\vec{k}) - 1)}\quad (2.79)$$

als Beitrag des Phonons mit Wellenvektor \vec{k} und Polarisation p definiert werden. Die Verbindung zwischen α und c_v geschieht nun über die Definition eines Grüneisen-Parameters für die verschiedenen Moden mit Wellenvektoren \vec{k} und Polarisierungen p :

$$\gamma_p(\vec{k}) = -\frac{V}{\omega_p(\vec{k})} \frac{\partial(\ln \omega_p(\vec{k}))}{\partial(\ln V)}.\quad (2.80)$$

Der allgemeine Grüneisen-Parameter ergibt sich dann als gewichteter Durchschnitt der $\gamma_p(\vec{k})$, d. h. der Beitrag jeder Mode wird durch ihren Beitrag zur spezifischen Wärme gewichtet:

$$\gamma = \frac{\sum_{\vec{k},p} \gamma_p(\vec{k}) c_{v,p}(\vec{k})}{\sum_{\vec{k},p} c_{v,p}(\vec{k})}.\quad (2.81)$$

Im allgemeinen sind die $\gamma_p(\vec{k})$ temperaturabhängig, da die verschiedenen Phononenmoden jeweils eigene Volumenabhängigkeiten aufweisen. In einfachen Modellen wird die Volumenabhängigkeit der Moden durch einen multiplikativen Faktor erfaßt, so z. B. im Debye-Modell (vgl. Abschnitt 2.2.2). Dort ist die Dispersionsrelation linear $\omega = ck$ und die Phononenfrequenzen skalieren mit der Debye-Frequenz ω_D . Die Grüneisen-Parameter sind für

jede Mode identisch, was auf einen konstanten allgemeinen Grüneisen-Parameter führt:

$$\gamma = \gamma_p(\vec{k}) = -\frac{\partial(\ln \omega_D)}{\partial(\ln V)} = \text{const.} \quad (2.82)$$

Der thermische Ausdehnungskoeffizient läßt sich vereinfacht durch

$$\alpha = \frac{\gamma c_V \kappa_T}{3} \quad (2.83)$$

beschreiben. Damit sollte der thermische Ausdehnungskoeffizient die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme reproduzieren, d. h. $\alpha \sim T^3$ für $T \rightarrow 0$ und $\alpha \sim \text{const}$ für $T \gg \Theta_D$. Für Metalle kommt bei sehr tiefen Temperaturen entsprechend ein in T linearer Term hinzu; vgl. Abschnitt 2.2.2.

2.3.3 Grüneisen-Skalierung

Das Verhältnis zwischen Wärmekapazität und thermischer Ausdehnung gilt noch allgemeiner. Läßt sich die Gibbssche freie Enthalpie (Gleichung 2.68) bei konstanter Teilchenzahl als Funktion einer einzigen für das System charakteristischen Energieskala ϵ beschreiben

$$G(T, p) = \epsilon \cdot g(T/\epsilon), \quad (2.84)$$

so kann eine direkte Skalierungsrelation für den Volumenausdehnungskoeffizienten β und die spezifische Wärme angegeben werden. Für die Entropie S und die Wärmekapazität C_p gilt

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T} = g'(T/\epsilon) \quad \text{und} \quad (2.85)$$

$$C_p = T \cdot \frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{T}{\epsilon} \cdot g''(T/\epsilon). \quad (2.86)$$

Mittels der Maxwell-Relation $\partial V/\partial T|_p = -\partial S/\partial p|_T$ folgt für den Volumenausdehnungskoeffizienten

$$\beta = -\frac{1}{V} \frac{T}{\epsilon} \cdot g''(T/\epsilon) \cdot \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial p} = \frac{1}{V} \cdot C_p \cdot \frac{\partial \ln(\epsilon)}{\partial p}. \quad (2.87)$$

Analog gilt für die uniaxialen Längenausdehnungskoeffizienten α_i :

$$\alpha_i = \frac{1}{V} \cdot C_p \cdot \frac{\partial \ln(\epsilon)}{\partial p_i}. \quad (2.88)$$

Für V ist dabei das Volumen der Einheitszelle der betreffenden Substanz einzusetzen. Damit erhält man die ggf. anisotrope Druckabhängigkeit der betrachteten charakteristischen Energieskala. Vorausgesetzt ist dabei, daß die Energieskala ϵ temperaturunabhängig ist.

Beispiele für eine solche charakteristische Energieskala sind in einem magnetisch ordnenden System die Austauschwechselwirkung J (Abschnitt 2.1.3), bei der Betrachtung akustischer Phononen die Debye-Temperatur Θ_D (Abschnitt 2.2.2) oder im Fall eines 2-Niveausystems der energetische Abstand der beiden Niveaus Δ . Treten jedoch zwei oder mehr charakteristische Energieskalen auf, stellt sich die Angabe einer Skalierungsrelation als schwieriger heraus; vgl. z. B. [30].

2.3.4 Thermische Ausdehnung eines 2-Niveausystems

Die oben beschriebene Grüneisen-Skalierung für das 2-Niveausystem mit der charakteristischen Energieskala $\epsilon = \Delta$ läßt sich auch mikroskopisch deuten. Anomale Zusatzbeiträge zur thermischen Ausdehnung eines Festkörpers können durch die thermische Besetzung von energetisch höher liegenden Energieniveaus verursacht werden (Abschnitt 2.1.2). Dies ist z. B. dann der Fall, wenn die thermische Anregung von Ionen in der Einheitszelle zu einer Vergrößerung der Ionenradien führt. Durch die Besetzung eines höheren Niveaus werden die Bindungslängen im Festkörper verändert. Der Grundzustand hat die Energie $E_1 = 0$ mit der Entartung τ_1 und der Besetzungszahl n_1 , der darüber liegende Zustand die Energie $E_2 = k_B \Delta$ mit der Entartung τ_2 und der Besetzungszahl n_2 . Die Wahrscheinlichkeit für die temperaturabhängige Besetzung des zweiten Niveaus ist nach Gleichung 2.14

$$n_2 = \frac{\tau_2 \exp(-\Delta/T)}{\tau_1 + \tau_2 \exp(-\Delta/T)}. \quad (2.89)$$

Die Bindungslänge im nicht angeregten Zustand sei ℓ_1 , die im angeregten Zustand ℓ_2 . Der gewichtete Mittelwert $\bar{\ell}$ der beiden vorkommenden Bindungslängen ergibt sich aus

$$\bar{\ell} = n_1 \cdot \ell_1 + n_2 \cdot \ell_2 = (1 - n_2) \cdot \ell_1 + n_2 \cdot \ell_2 = \ell_1 + n_2 \cdot (\ell_2 - \ell_1). \quad (2.90)$$

Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist mikroskopisch die Ableitung der Änderung der mittleren Bindungslänge (Gleichung 2.70):

$$\alpha_{\text{ges}} = \frac{1}{\bar{\ell}} \cdot \frac{\partial \bar{\ell}}{\partial T} = \alpha_1 + \alpha_{\text{ano}} = \alpha_1 + \frac{1}{\bar{\ell}} \cdot \frac{\partial}{\partial T} (n_2 \cdot (\ell_2 - \ell_1)). \quad (2.91)$$

Die Gesamtausdehnung α_{ges} setzt sich aus dem „normalen“ Ausdehnungsanteil α_1 und einem Zusatzbeitrag zusammen, der im folgenden als „anomaler“ Ausdehnungsanteil α_{ano} bezeichnet wird. Der „normale“ Ausdehnungsanteil repräsentiert die Ausdehnung des Festkörpers ohne thermische Aktivierung eines energetisch höher liegenden Zustands. Unter der Annahme, daß der Hauptbeitrag zu α_{ano} durch die Temperaturabhängigkeit der Besetzungswahrscheinlichkeit verursacht wird und der Beitrag der einzelnen Bindungslängen ($\alpha_1 \approx \alpha_2$) demgegenüber vernachlässigbar ist, ergibt sich mit $d = (\ell_2 - \ell_1)/\bar{\ell}$:

$$\alpha_{\text{ges}} = \alpha_1 + d \cdot \frac{\partial n_2}{\partial T} \quad \text{bzw.} \quad \alpha_{\text{ano}} = d \cdot \frac{\partial n_2}{\partial T}. \quad (2.92)$$

Einsetzen von Gleichung 2.89 in Gleichung 2.92 liefert für den anomalen Anteil der thermischen Ausdehnung:

$$\alpha_{\text{ano}} = d \cdot \frac{\Delta}{T^2} \cdot \frac{\tau_1 \tau_2 \exp(-\Delta/T)}{(\tau_1 + \tau_2 \exp(-\Delta/T))^2}. \quad (2.93)$$

Über die Besetzungszahlabhängigkeit erhält man eine Aussage über das Verhalten der thermischen Ausdehnung des gesamten Kristalls.

In Abschnitt 2.3.3 wurde die Grüneisen-Skalierung vorgestellt. Hier stellt sich diese Skalierungsrelation zwischen thermischer Ausdehnung und Wärmekapazität einfacher dar. Setzt man die spezifische Wärme des 2-Niveausystems (Gleichung 2.66) in die Grüneisen-Skalierung (Gleichung 2.88) ein und vergleicht dies mit dem Ausdruck für die anomale thermische Ausdehnung (Gleichung 2.93), so ergibt sich folgender Zusammenhang für das Verhältnis der Bindungslängen d der Ionen in den beteiligten Energieniveaus:

$$d = \frac{\partial \ln(\Delta)}{\partial p_i} \cdot \frac{k_B \Delta}{V_0}. \quad (2.94)$$

Dabei bezeichnet V_0 das Volumen einer Einheitszelle der betreffenden Substanz. Die anomale thermische Ausdehnung wird so auf die uniaxiale Druckabhängigkeit der Energielücke zurückgeführt.

Die Suszeptibilität desselben 2-Niveausystems ergibt sich nach Gleichung 2.27 aus dem Produkt von Curie-Gesetz und Besetzungswahrscheinlichkeit $n(\Delta/T)$:

$$\chi = \frac{C}{T} \cdot n\left(\frac{\Delta}{T}\right) = \frac{C\Delta}{T\Delta} \cdot n\left(\frac{\Delta}{T}\right) =: \frac{C}{\Delta} \cdot f\left(\frac{\Delta}{T}\right). \quad (2.95)$$

Die Ableitung von χ nach dem Druck p_i ergibt sich zu

$$\frac{\partial \chi}{\partial p_i} = -\frac{C}{\Delta^2} \cdot \frac{\partial \Delta}{\partial p_i} \cdot f\left(\frac{\Delta}{T}\right) + \frac{C}{T\Delta} \cdot f'\left(\frac{\Delta}{T}\right) \cdot \frac{\partial \Delta}{\partial p_i}. \quad (2.96)$$

Die Temperaturableitung

$$\left. \frac{\partial \chi}{\partial T} \right|_{T=T_{\max}} = -\frac{C}{T^2} \cdot f'\left(\frac{\Delta}{T}\right) \Big|_{T=T_{\max}} = 0 \quad (2.97)$$

verschwindet im Maximum der Suszeptibilität (T_{\max}, χ_{\max}). Damit muß die Ableitung $f'(\Delta/T)$ gleich null sein, und Gleichung 2.96 vereinfacht sich im Maximum der Suszeptibilität zu

$$\frac{\partial \chi_{\max}}{\partial p_i} = -\frac{\partial \ln(\Delta)}{\partial p_i} \cdot \overbrace{\frac{C}{\Delta} \cdot f\left(\frac{\Delta}{T_{\max}}\right)}^{\chi_{\max}} \quad (2.98)$$

oder

$$\frac{\partial \ln(\chi_{\max})}{\partial p_i} = -\frac{\partial \ln(\Delta)}{\partial p_i}. \quad (2.99)$$

Aus Gleichung 2.74 folgt für die relative Längenänderung $\epsilon_i := \Delta L_i / L_i = -1/2 \cdot \partial \chi / \partial p_i \cdot H^2$. Der Vergleich mit Gleichung 2.98 ergibt für $T = T_{\max}$

$$\frac{\partial \ln(\Delta)}{\partial p_i} = 2 \cdot \frac{\epsilon_i}{H^2 \chi_{\max}}. \quad (2.100)$$

Magnetostriktion und Suszeptibilität liefern für $T = T_{\max}$ neben Gleichung 2.94 eine weitere davon unabhängige Möglichkeit, die uniaxiale Druckabhängigkeit der Energielücke im 2-Niveausystem zu bestimmen.

Skalierung von α und c_p im 2-Niveausystem

In Abschnitt 2.2.2 wurde in Gleichung 2.66 eine ähnliche Formel für den Schottky-Beitrag zur spezifischen Wärme eines 2-Niveausystems angegeben. Ein Vergleich mit Gleichung 2.93 liefert die folgende (Grüneisen-) Skalierungskonstante \mathcal{A} , die zwischen den Zusatzbeiträgen zur spezifischen Wärme und zum thermischen Ausdehnungskoeffizienten vermittelt:

$$c_{\text{Sch}} = \mathcal{A} \cdot \alpha_{\text{ano}} \quad \text{mit} \quad \mathcal{A} = N_A k_B \cdot \frac{\Delta}{d}. \quad (2.101)$$

Skalierung von χ auf α und c_p im 2-Niveausystem

Analog kann eine Skalierungsrelation zwischen thermischer Ausdehnung und Suszeptibilität bzw. spezifischer Wärme und Suszeptibilität angegeben werden. Allerdings ist die Beziehung zwischen diesen Größen nicht so fundamental wie im zuvor besprochenen Fall. Zwischen Suszeptibilität und thermischer Ausdehnung bzw. spezifischer Wärme gibt es keine Grüneisen-Skalierung. Darüber hinaus ist Gleichung 2.27 für die Beschreibung der Suszeptibilität eines 2-Niveausystems zu modifizieren:

$$\frac{\partial(\chi_{2\text{-Niv}} \cdot T)}{\partial T} = \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{3k_B^2} \cdot \frac{\Delta}{T^2} \cdot \frac{\tau_1 \cdot J_2(J_2 + 1) \cdot \tau_2 \exp(-\Delta/T)}{(\tau_1 + \tau_2 \exp(-\Delta/T))^2}. \quad (2.102)$$

Erst die Temperaturableitung von $\chi \cdot T$ weist einen ähnlichen Besetzungszahlfaktor wie die Gleichungen 2.66 und 2.93 auf. Der Skalierungsfaktor \mathcal{C} , der zwischen der modifizierten Suszeptibilität $\partial(\chi_{2\text{-Niv}} \cdot T)/\partial T$ und der anomalen thermischen Ausdehnung α_{ano} vermittelt, ergibt sich zu

$$\frac{\partial(\chi \cdot T)}{\partial T} = \mathcal{C} \cdot \alpha_{\text{ano}} \quad \text{mit} \quad \mathcal{C} = \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{3k_B^2} \cdot \frac{J_2(J_2 + 1)}{d}. \quad (2.103)$$

In gleicher Weise kann ein Skalierungsfaktor \mathcal{W} , der zwischen der modifizierten Suszeptibilität und dem Schottky-Beitrag zur spezifischen Wärme vermittelt, angegeben werden:

$$\frac{\partial(\chi \cdot T)}{\partial T} = \mathcal{W} \cdot c_{\text{Sch}} \quad \text{mit} \quad \mathcal{W} = \frac{\mu_B^2 g^2}{3k_B^2} \cdot \frac{J_2(J_2 + 1)}{\Delta}. \quad (2.104)$$

Anschaulich kann man sich vorstellen, daß die Multiplikation mit T die Temperaturabhängigkeit des Curie-Teils der 2-Niveaususzeptibilität eliminiert. Übrig bleibt jeweils die Besetzungszahlabhängigkeit. Diese repräsentiert die thermische Besetzung des energetisch höheren Niveaus, die für die Zusatzbeiträge zu allen drei Meßgrößen verantwortlich ist.

2.4 Phasenübergänge

Die spontane Umwandlung einer Substanz beispielsweise bei einer kritischen Temperatur T_c von einem Zustand (Phase) in einen anderen bezeichnet man als Phasenübergang. Für $T = T_c$ ist der Zustand des Systems dann nicht mehr eindeutig durch die intensiven Parameter (Temperatur, Druck, Magnetfeld usw.) festgelegt. Bereits kleinste Änderungen z. B. der Temperatur verändern den Ordnungsgrad des Systems. Es kommt zu einem spontanen Symmetriebruch [14, 18, 31, 32]. Dies äußert sich im Auftreten von Singularitäten in den Ableitungen der thermodynamischen Potentiale. Hierbei kann es sich sowohl um einen Sprung am kritischen Wert des betreffenden Parameters als auch um eine Divergenz der jeweiligen Größe bei Annäherung an den kritischen Wert handeln. Nach Ehrenfest teilt man die Phasenübergänge in Übergänge erster und zweiter Ordnung ein, je nachdem, ob in einer ersten oder zweiten Ableitung eines thermodynamischen Potentials eine Singularität auftritt. Auf Landau geht eine auf der Molekularfeldtheorie basierende phänomenologische Klassifizierung von Phasenübergängen zurück. Zur Beschreibung führt man einen Ordnungsparameter Φ ein, der eine charakteristische extensive Größe des Systems darstellt. Man betrachtet dessen Verhältnis zur zugehörigen intensiven Größe. Die Gibbsche freie Enthalpie (Gleichung 2.68) besitzt die intensiven Parameter als Variablen. Der Ordnungsparameter ergibt sich dementsprechend aus einer partiellen Ableitung der freien

Enthalpie nach der zugehörigen intensiven Größe. Strebt der Ordnungsparameter bei Annäherung an den kritischen Wert eines Parameters stetig gegen null, so spricht man von einem kontinuierlichen Phasenübergang. Zu diesen zählen die Ehrenfest'schen Übergänge zweiter Ordnung. Als Beispiel dafür sei der Übergang von einer ferromagnetisch geordneten in eine ungeordnete (paramagnetische) Phase genannt. Die spontane Magnetisierung M , die erste Ableitung des betrachteten thermodynamischen Potentials nach dem Magnetfeld, ist der Ordnungsparameter. Die ferromagnetische Curie-Temperatur T_c spielt die Rolle des kritischen Werts des intensiven Systemparameters Temperatur T . Die zweite Ableitung nach dem Magnetfeld, die Suszeptibilität χ , divergiert bei T_c (vgl. Abschnitt 2.1.3). Außerdem können die beiden Phasen nicht koexistieren.

Die Ehrenfest-Relationen machen im Rahmen der Molekularfeldtheorie Aussagen über die uniaxialen Druckabhängigkeiten von Übergangstemperaturen oder -feldern bei Phasenübergängen zweiter Ordnung. Die uniaxialen Druckabhängigkeiten von T_c folgen aus dem Verhältnis der Sprunghöhen in den Meßkurven der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme:

$$\left. \frac{\partial T_c}{\partial p_i} \right|_{p_i \rightarrow 0} = V_{\text{mol}} T_c \frac{\Delta \alpha_i}{\Delta C_p}. \quad (2.105)$$

Für die uniaxialen Druckabhängigkeiten von kritischen Übergangsfeldern H_c gilt

$$\left. \frac{\partial H_c}{\partial p_i} \right|_{p_i \rightarrow 0} = \frac{\Delta \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial H} \right)}{\Delta \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)} \quad (2.106)$$

mit $\epsilon_i = \Delta L_i / L$.

Geht der Ordnungsparameter am kritischen Wert eines intensiven Parameters sprunghaft auf null, so liegt ein diskontinuierlicher Phasenübergang vor. Dieser Fall entspricht dem Ehrenfest'schen Übergang erster Ordnung. Als Beispiel sei der Übergang von flüssig nach gasförmig genannt. Der Unterschied der Dichten ρ zwischen beiden Phasen ist der in diesem Fall sich sprunghaft verändernde Ordnungsparameter. Die Dichte ergibt sich über das Volumen als erste Ableitung des betrachteten thermodynamischen Potentials nach dem Druck. Die Siedetemperatur T_S gibt den kritischen Wert des Parameters T an. Diskontinuierliche Übergänge werden durch die Freisetzung oder Aufnahme von latenter Wärme $\Delta Q = T \cdot \Delta S$ von einem Entropiesprung ΔS begleitet.

Die latente Wärme ist über die Clausius-Clapeyron-Gleichung mit der Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur verbunden:

$$\frac{dT_c}{dp} = \frac{T \cdot \Delta V}{\Delta Q}. \quad (2.107)$$

Dabei bezeichnet ΔV die Volumenänderung. Im genannten Beispiel ist die latente Wärme die Verdunstungswärme. Es sei noch angemerkt, daß analog eine entsprechende Gleichung für die Abhängigkeit der Übergangstemperatur vom Magnetfeld angegeben werden kann:

$$\frac{dT_c}{dB} = - \frac{\Delta M}{\Delta S}. \quad (2.108)$$

Phasenübergänge erster Ordnung können darüber hinaus hysteretisches Verhalten zeigen. Im Beispiel entspricht dieses Phänomen der Unterkühlung bzw. Überhitzung der Flüssigkeit. Die beiden Phasen können somit koexistieren.

Die Gibbsche freie Enthalpie ist eine mit T fallende Funktion⁵. Der Unterschied zweier Phasen zeigt sich nun in den unterschiedlichen Abhängigkeiten der chemischen Potentiale von p und T . Bei einem Phasenübergang erster Ordnung und gegebenem Druck p schneiden sich die beiden Kurven der (minimalen, vgl. unten) freien Enthalpie G_{geordnet} und $G_{\text{ungeordnet}}$ bei der Phasenübergangstemperatur T_c in einem Punkt, d. h. $G_{\text{geordnet}}(T_c) = G_{\text{ungeordnet}}(T_c)$. Die Entropie $S = -\partial G/\partial T$ macht an dieser Stelle auf Grund der unterschiedlichen Steigungen der beiden Funktionen einen Sprung. Dieser entspricht der latenten Wärme des Übergangs. Bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung schneiden sich die beiden Funktionen nicht, sondern laufen bei T_c aufeinander. Die Steigungen in diesem Punkt sind dementsprechend identisch. Es tritt kein Sprung in der Entropie auf, wohl aber in deren Ableitung [32].

In der Landau-Theorie wird die Gibbsche freie Enthalpie als Funktional von Φ dargestellt:

$$G = g_0(T) + \frac{1}{2}g_2(T) \cdot \Phi^2 + \frac{1}{4}g_4(T) \cdot \Phi^4 + \frac{1}{6}g_6(T) \cdot \Phi^6 + \dots \quad (2.109)$$

Man sucht dasjenige Φ , für welches diese Gleichung ein absolutes Minimum annimmt. Für dieses Φ befindet sich das System im thermischen Gleichgewicht.

Die eine Singularität aufweisenden Größen erfüllen in der Nähe dieser Singularität häufig ein Potenzgesetz mit einem in der Landau-Theorie vom Material unabhängigen kritischen Exponenten. Die kritischen Exponenten sind in diesem Sinne innerhalb der Landau-Theorie universell. Sie sind unabhängig von der Dimension des Systems und von der Art der Wechselwirkung. Das Experiment liefert allerdings häufig von den Vorhersagen der Theorie abweichende Resultate.

Für die Wärmekapazität liefert die Landausche Molekularfeldtheorie für magnetische Systeme $C \approx C_0 + (T - T_c)^\alpha$ mit $\alpha = 0$, im Experiment erhält man häufig $\alpha > 0$. Für die spontane Magnetisierung liefert die Theorie $M \approx (T_c - T)^\beta$ mit $\beta = 0.5$. Das Experiment zeigt häufig kleinere Exponenten. Die Suszeptibilität folgt theoretisch $\chi \approx |T - T_c|^{-\gamma}$ mit $\gamma = 1$. Im Experiment ist meistens $\gamma \neq 1$ und für das Magnetfeld erhält man $B \approx |M|^\delta$ mit $\delta = 3$. In der Realität zeigt sich hingegen zumeist $\delta \neq 3$ [14, 18, 31].

Die Landausche Anwendung der Molekularfeldtheorie liefert somit lediglich eine qualitative Beschreibung von Phasenübergängen. Die Abweichungen von den vorhergesagten Exponenten liegen letztendlich in der Vernachlässigung von Fluktuationen des Ordnungsparameters begründet. In der Realität kommt komplizierteres Verhalten vor. Die Dimension des betrachteten Systems spielt in realen Systemen genauso wie die Art der Wechselwirkung eine Rolle [14, 31]. Trotzdem zeigt sich, daß experimentell ermittelte und in Modellen (Ising, Heisenberg, ...) berechnete Werte für die kritischen Exponenten gewissen Skalengesetzen gehorchen [31], in die neben den oben genannten noch zwei weitere Exponenten und die Dimension des Systems eingehen. Die Universalitätshypothese definiert den Begriff „universell“ etwas anders. Sie besagt, daß u. a. die statischen kritischen Exponenten und die Skalenfunktionen insofern als universell anzusehen sind, als daß sie nur von der Dimension des Systems, von der Symmetrie der Spin-Spin-Wechselwirkung und von der Reichweite der Wechselwirkungen abhängen. Weiter können Universalitätsklassen angegeben werden, die die verschiedenen Phasenübergänge Modellen zuordnen [33]. Der theoretische Nachweis gelang im Rahmen der Renormierungstheorie.

⁵Die Energie E nimmt mit T zu, G fällt dann wegen $G = E - TS + pV = N\mu$, da das chemische Potential μ mit T fällt.

Kapitel 3

Übergangsmetalloxide

Mit der Bezeichnung Übergangsmetalle sind im folgenden die Elemente Sc...Zn gemeint, deren 3d-Schale mit wachsender Ordnungszahl aufgefüllt wird. Die elektronische Konfiguration ist demzufolge $[\text{Ar}]3d^n4s^2$. Die 4s-Schale ist bereits gefüllt, allerdings wird im Fall von Cu ein 4s-Elektron in die dann volle d-Schale eingebaut. Die reichhaltige Physik, die an Verbindungen beobachtet wird, an denen die genannten Elemente beteiligt sind, resultiert aus der Lage der 3d-Schale im Ion. Diese liegt außen und wird durch das Kristallfeld im Festkörper beeinflusst, was eine Vielzahl interessanter Effekte zur Folge hat (Kristallfeldaufspaltung, Auslöschung des orbitalen Moments, Mott-Hubbard- und Ladungstransferisolatoren, vielfältige magnetische Wechselwirkungen, ...). Auf einige dieser Punkte soll im folgenden kurz eingegangen werden.

Die Bezeichnung Seltene Erden bezieht sich auf die Lanthanidenreihe La...Lu, in der die 4f-Schale mit der elektronischen Konfiguration $[\text{Xe}]4f^n5d^16s^2$ aufgefüllt wird. Für La (leere 4f-Schale), Gd (halbvollständige 4f-Schale) und Lu (volle 4f-Schale) ist die 5d-Schale mit einem Elektron besetzt. Die Physik der Seltenen Erden läßt sich auf Grund der Lage der 4f-Schale in Kernnähe häufig im Rahmen der Atomphysik beschreiben, da die 4f-Schale durch die bereits vollständig gefüllten 5s- und 5p-Schalen nach außen abgeschirmt wird.

3.1 Struktur der Perowskitverbindungen

Die in dieser Arbeit untersuchten Oxide der 3d-Übergangsmetallreihe der Form AMO_3 kristallisieren im einfachsten Fall in der kubischen Perowskitstruktur [35–37]. Dabei sind um das kleinere Übergangsmetallion M sechs Sauerstoffionen O^{2-} oktaedrisch angeordnet. Letztere sind durch die Elektronenaufnahme oft größer als die beiden anderen beteiligten Ionenarten [34, 37]. Die im Vergleich zu den Übergangsmetallionen größeren A-Ionen sind von acht solchen Oktaedern umgeben. Abwandlungen dieser Struktur führen zu geschichteten Kristallstrukturen der Form $\text{A}_{n+1}\text{M}_n\text{O}_{3n+1}$, wie sie z. B. in den Hochtemperatursupraleitern realisiert sind. Man spricht auch von Schichtperowskiten. Die Vielzahl der möglichen Kombinationen, wie z. B. Einschübe von verschiedenen Schichtstrukturen zwischen die Oktaeder des AMO_3 -Würfels, ist ein weiterer Grund für die reichhaltige Physik der Übergangsmetalloxide. In der Natur treten häufig verzerrte Strukturen auf. Die Sauerstoffoktaeder können elongiert, gestaucht, verkippt, rotiert usw. sein.

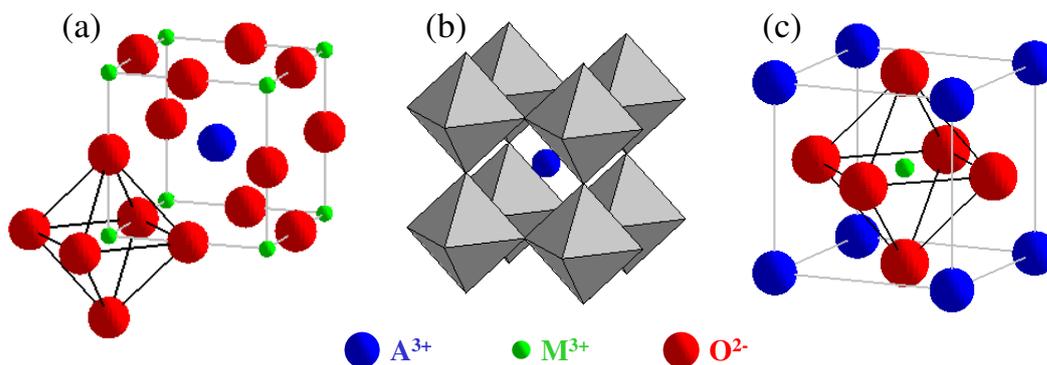


Abbildung 3.1: Darstellungen der Perowskitstruktur AMO_3 : Die Struktur in (a) und (b) ist aus übereinanderliegenden Ebenen von Sauerstoffoktaedern aufgebaut. Diese sind im dargestellten Fall eckenverknüpft. Die Modifikationen kanten- oder seitenverknüpfter Oktaeder kommen ebenfalls vor. In (c) ist die kristallographische kubische Einheitszelle gezeigt. Die Sauerstoffanionen liegen flächenzentriert in den Würfelflächen. Die Darstellung (a) geht durch Verschiebung des Würfels entlang einer Raumdiagonalen um die halbe Länge derselben in Darstellung (c) über. Die Größenverhältnisse der Ionen sind den tabellierten Radien für die Verbindung $LaCoO_3$ angepaßt [34].

Toleranzfaktor

Einen Hinweis, in welcher Struktur ein AMO_3 -Kristall vorliegt, gibt näherungsweise der empirische Toleranzfaktor [38]

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{d_{A-O}}{d_{M-O}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{r_A + r_O}{r_M + r_O}. \quad (3.1)$$

Dieser ergibt sich aus dem Verhältnis der Radien r_i , $i = A, M, O$, der an der Verbindung beteiligten Ionen. Die Ionenradien sind tabelliert (z. B. [34]). In einem Kristall mit idealer kubischer Perowskitstruktur ergibt sich das Verhältnis der Bindungslängen der beiden Kationen zum Sauerstoff aus geometrischen Überlegungen zu $d_{A-O}/d_{M-O} = \sqrt{2}$ (vgl. Abbildung 3.1). Der Toleranzfaktor t „mißt“ somit die Abweichung einer Kristallstruktur von der idealen kubischen Struktur, die für $t = 1$ realisiert ist. Nicht passende Ionenradien führen zu Bindungslängenproblemen in der Einheitszelle, was zur Reduzierung der Kristallsymmetrie führt. Anhand des Toleranzfaktors lassen sich so Bereiche aufzeigen, in denen eine bestimmte Kristallstruktur stabil ist. Bei zunehmender Abweichung von $t = 1$ zu kleineren Werten hin findet man eine trigonale bzw. rhomboedrische Verzerrung des Systems. Die Sauerstoffoktaeder beginnen zu verkippen, und der Kubus wird entlang einer Raumdiagonalen verzerrt. Ab etwa $t \leq 0.9$ kristallisiert das System in orthorhombischer Symmetrie. Für Toleranzfaktoren $t > 1$ wird das System tetragonal. Das Volumen der Sauerstoffoktaeder vergrößert sich dabei. Die in deren Zentrum sitzenden Übergangsmetallionen erlangen dadurch eine gewisse Freiheit, ihre Position innerhalb der Oktaeder zu verändern und so durch Polarisierung ferroelektrische Effekte zu verursachen. Trotz der Abweichungen von der idealen kubischen Struktur bleibt die Perowskitstruktur im Intervall $\approx 0.8 \leq t \leq 1$ erhalten. Man beachte, daß diese Aussagen qualitativer Natur sind, da die Annahme eines festen Ionenradius quantenmechanisch nicht zu halten ist und kovalente Bindungsanteile nicht berücksichtigt werden.

Der Name Perowskite leitet sich vom Mineral Perowskit $CaTiO_3$ ab. Dieses Mineral wurde von G. Rose benannt, der es als erster beschrieb. Der Name rührt vom russischen Mi-

neralogen Graf L. A. Perowski her [39]. Allerdings liegt es bei Raumtemperatur „nur“ orthorhombisch verzerrt vor. Die ideale kubische Perowskitstruktur wird beispielsweise von SrTiO_3 eingenommen. Das Ferroelektrikum BaTiO_3 ist ein Beispiel für die Realisierung einer tetragonalen Symmetrie und GdFeO_3 weist eine orthorhombische Einheitszelle auf. Unterhalb von $t \approx 0.8$ schließt sich die Ilmenitstruktur (FeTiO_3) an, oberhalb von $t \approx 1$ die Kalzit- bzw. Aragonitstruktur (CaCO_3).

Damit die zwölf- bzw. sechsfache Koordination der A- bzw. M-Ionen in der idealen Perowskitstruktur gewährleistet ist, lassen sich Untergrenzen für die Radien der beiden Kationen A und M angeben: $r_A \geq 0.9 \text{ \AA}$ bzw. $r_M \geq 0.5 \text{ \AA}$.

3.2 Hundsche Regeln

Im freien Atom mit seinem rotationssymmetrischen Zentralpotential werden die Elektronen im Grundzustand bis auf wenige Ausnahmen gemäß den empirischen Hundschen Regeln auf die atomaren Orbitale verteilt (z. B. [21, 24, 40]):

1. Der Gesamtspin S ist unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips maximal. Dies folgt phänomenologisch direkt aus der Coulomb-Abstoßung. Die Gesamtwellenfunktionen der Elektronen sind total antisymmetrisch. Sind die Spins parallel ausgerichtet, so ist die Spinwellenfunktion total symmetrisch, was eine total antisymmetrische Ortswellenfunktion erzwingt. Parallele Spinanordnung macht eine Begegnung zweier Elektronen damit unwahrscheinlich.
2. Der Gesamtdrehimpuls L ist unter Berücksichtigung der ersten Hundschen Regel maximal. Dies folgt ebenfalls aus der Coulomb-Abstoßung, nur ist die phänomenologische Plausibilität schwieriger zu erkennen. Je größer der Drehimpuls ist, desto weiter sind die einzelnen Elektronen vom Kern und damit voneinander entfernt. Gleichzeitig bedeutet maximales L , daß der Drehimpuls aller Elektronen das gleiche Vorzeichen aufweist. Bei gleichsinnigem Umlauf „sehen“ sich die Elektronen seltener als bei entgegengesetztem.
3. Der Gesamtdrehimpuls ist im Fall einer weniger bzw. mehr als halbgefüllten Schale $J = |L - S|$ bzw. $J = L + S$. Dies ist eine Folge der relativistischen Spin-Bahn-Wechselwirkung, die die $(2L + 1)(2S + 1)$ -fache Entartung eines LS -Terms aufhebt.

Für die Brechung der ersten Hundschen Regel sind normalerweise Energien im eV-Bereich notwendig. Die zweite Hundsche Regel wird durch Energien in der Größenordnung von $0.1 \text{ eV} - 0.3 \text{ eV}$ gebrochen und für die dritte reichen zur Brechung schon Energien im meV-Bereich aus [21]. Die genauen Werte hängen von der jeweiligen elektronischen Konfiguration ab. Die für die erste Hundsche Regel verantwortliche Coulomb-Wechselwirkung wird im folgenden als Hundsche Kopplung J_H bezeichnet.

3.3 Austauschwechselwirkung

Je nachdem, wie die magnetische Wechselwirkung in einem Festkörper vermittelt wird, unterscheidet man verschiedene Mechanismen.

In Bandmagneten wird der Magnetismus durch die freien Elektronen im Metall verursacht. Daher ist auch die Bezeichnung itineranter Magnetismus gebräuchlich; vgl. z. B. [22, 24, 41–43]. Beispiele sind die Elementfestkörper Fe, Co oder Ni.

Ist eine magnetische Austauschwechselwirkung hingegen durch direkten Überlapp zwischen den Wellenfunktionen der Elektronen zweier benachbarter Ionen im Festkörper gegeben, so spricht man von „direktem Austausch“. Der direkte Überlapp spielt häufig jedoch nur eine untergeordnete Rolle, da sich beispielsweise magnetische Ionen in Festkörpern oft so weit voneinander entfernt befinden, daß die Wellenfunktionen der betreffenden Elektronen gar keinen großen Überlapp aufweisen können.

Ist der direkte Überlapp von Orbitalen also nicht ursächlich verantwortlich für die Austauschwechselwirkung, so spricht man folgerichtig von „indirektem“ Austausch. Hierbei werden abhängig von der Art der Vermittlung der Wechselwirkung eine ganze Reihe von indirekten Austauschprozessen unterschieden. Nachstehende Auswahl ist also nicht vollständig.

- Der indirekte Austausch wird als „Superaustausch“ bezeichnet, wenn die magnetische Wechselwirkung von den Elektronen eines weiteren sich zwischen zwei magnetischen Ionen befindlichen unmagnetischen Ions vermittelt wird. Dieser Effekt kann sowohl ferromagnetische als auch antiferromagnetische Wechselwirkung bedeuten. Welche Art der Wechselwirkung sich durchsetzt, hängt davon ab, wie die beteiligten Orbitale mit Elektronen besetzt sind und welchen Winkel die beteiligten Orbitalwellenfunktionen der magnetischen Ionen miteinander einschließen. Der 90° -Superaustausch führt zu ferromagnetischer Wechselwirkung. Abweichungen von diesem Winkel in Richtung 180° und der Kristallfeldeinfluß führen zu antiferromagnetischen Beiträgen, die schließlich nicht mehr vom ferromagnetischen Anteil kompensiert werden. Die semiempirischen Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln erlauben eine Aussage über Stärke und Vorzeichen der Wechselwirkung [44–51].
- Von RKKY-Wechselwirkung¹ spricht man, wenn die Wechselwirkung über Leitungselektronen vermittelt wird. So führt beispielsweise die Wechselwirkung zwischen lokalen f-Elektronen eines an einer Bindung beteiligten 4f-Ions mit umgebenden Leitungselektronen zur Polarisierung des Fermi-Sees. Über den Fermi-See wird die lokale Wechselwirkung zu anderen Ionen vermittelt. Es kommt zu einer effektiven f-Spin–f-Spin-Wechselwirkung. Sie oszilliert (Friedel-Oszillation) und ihre Stärke nimmt einem Potenzgesetz² folgend ab [21]. Die Kopplung zwischen Leitungselektronen und f-Elektronen wird in diesem Fall als Kondo-Kopplung bezeichnet.
- Von „Doppelaustausch“ wird gesprochen, wenn nicht wie bei den zuvor vorgestellten indirekten Austauschmechanismen virtuelle Hüpfprozesse zu einer Absenkung der Energie des Systems führen, sondern ein tatsächlicher Ladungstransport stattfindet [55–58]. Das Doppelaustauschmodell erklärt einerseits die Energieabsenkung des Systems durch parallele (ferromagnetische) Spinausrichtung und andererseits den gleichzeitigen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit. Dies ist in Abbildung 3.2 am Beispiel der Perowskitverbindung $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ gezeigt. Dabei werden die La^{3+} -sukzessive durch Sr^{2+} -Ionen ersetzt. Die Konsequenz ist, daß in dieser Verbindung drei- und vierwertige Mn-Ionen vorkommen. Im Experiment beobachtet man mit steigendem x auftretende ferromagnetische Ordnung und metallische Leitfähigkeit. Die Elektronen im t_{2g} -Orbital sind lokalisiert und sorgen für einen Rumpfspin $S = 3/2$.

¹RKKY = Ruderman, Kittel [52], Kasuya [53], Yosida [54]; Ruderman und Kittel hatten ursprünglich die Wechselwirkung zwischen Leitungselektronen und nuklearen magnetischen Momenten untersucht.

²Unter Berücksichtigung der endlichen freien Weglänge der Leitungselektronen wird die Oszillation exponentiell gedämpft.

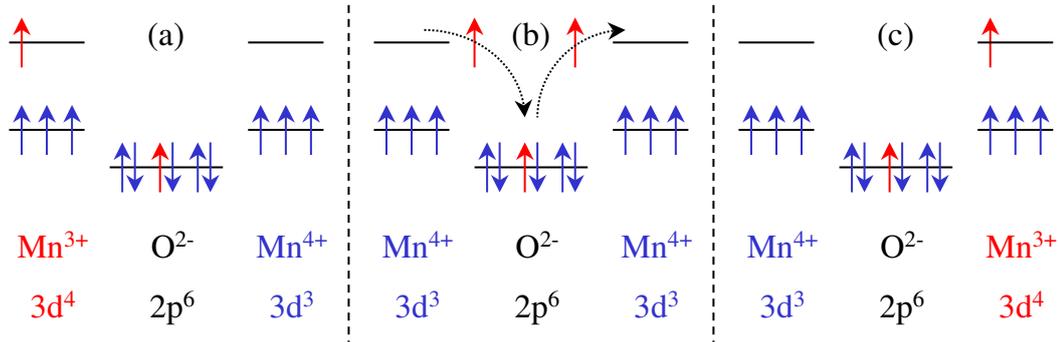


Abbildung 3.2: Doppelaustauschmodell am Beispiel der Perowskitverbindung $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$: Anfangs- (a) und Endzustand (c) sind energetisch entartet; vgl. Text.

Das jeweilige Elektron im e_g -Orbital der Mn^{3+} -Ionen ist delokalisiert. Der Überlapp der e_g -Orbitale ist durch die räumliche Trennung so klein, daß die magnetische Wechselwirkung wieder über dazwischen liegende O^{2-} -Ionen, d. h. durch deren 2p-Orbitale vermittelt wird. Wegen der starken intraionischen Hundschen Kopplung richtet sich der Spin der Elektronen in den e_g -Orbitalen der Mn^{3+} -Ionen parallel zum Spin der Rumpfelektronen in den t_{2g} -Orbitalen aus. Hüpf nun ein e_g -Elektron vom Mn^{3+} -Ion ins Sauerstoff-2p-Orbital und gleichzeitig ein Elektron vom Sauerstoff-2p-Orbital ins leere e_g -Orbital des benachbarten Mn^{4+} -Ions, so sind Anfangs- und Endzustand energetisch entartet und elektrischer Transport hat stattgefunden. Auf Grund des Pauli-Prinzips müssen die beiden am Hüpfprozeß teilnehmenden Elektronen parallelen Spin aufweisen. Dieser Prozeß ist energetisch günstig, wenn der Spin der Rumpfelektronen des Ziel- Mn^{4+} -Ions parallel zu dem des Start- Mn^{3+} -Ions steht. Das ankommende Elektron muß dann nicht gegen die Hundsche Kopplung ankämpfen. Das System erfährt also genau dann durch Delokalisierung eine maximale Energieabsenkung, wenn sich ferromagnetische Ordnung einstellt [56].

3.4 Hubbard-Modell und Mott-Isolatoren

Weist ein Festkörper trotz eines nominell teilweise gefüllten Leitungsbandes isolierendes Verhalten auf, welches auf starke Korrelationen zwischen den beteiligten Elektronen zurückzuführen ist, so spricht man von einem Mott- oder Mott-Hubbard-Isolator [21, 59, 60]. Mit stark korreliert ist hierbei gemeint, daß eine Beschreibung in einem 1-Teilchenbild, wie es beispielsweise in einfachen Metallen möglich ist, bei den hier vorgestellten Systemen nicht ausreicht. Um solchen Problemen Rechnung zu tragen, wendet man das Hubbard-Modell an. Die vielen unterschiedlichen gebundenen und kontinuierlichen elektronischen Zustände in einem Festkörper werden dabei durch einfache atomare Energieniveaus ersetzt. Die atomaren Energieniveaus können entweder mit keinem, mit einem oder mit zwei Elektronen besetzt sein. Im letzten Fall müssen diese unterschiedliche Spinrichtung aufweisen. Der zugrunde liegende Hamilton-Operator berücksichtigt einen kinetischen Term ($\mathcal{H}_{\text{Band}}$), der von der Hüpfwahrscheinlichkeit t der Elektronen herrührt und die Elektronen delokalisieren möchte. Der zweite Term, der Coulomb-Term ($\mathcal{H}_{\text{Coulomb}}$), trägt der Elektron-Elektron-Wechselwirkung Rechnung. Diese möchte auf Grund der Coulomb-Abstoßung U Doppelbesetzungen vermeiden und favorisiert so bei entsprechender Füllung lokalisierte

Ladungsträger [21, 61–63]. Der Hamilton-Operator lautet

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{Band}} + \mathcal{H}_{\text{Coulomb}} = -t \sum_{\langle j,l \rangle} \sum_{\sigma} \left(c_{j\sigma}^{\dagger} c_{l\sigma} + c_{l\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} \right) + U \sum_j \hat{n}_{j\uparrow} \hat{n}_{j\downarrow} \quad (3.2)$$

mit der Spinstellung $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$, den Erzeugern $c_{j\sigma}^{\dagger}$ und Vernichtern $c_{j\sigma}$, den Gitterindizes j und l und dem Besetzungszahloperator $\hat{n}_{j\sigma} = c_{j\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma}$. Summiert wird im Bandterm über nächste Nachbarn $\langle j, l \rangle$. Das Verhältnis von U zu t entscheidet in diesem Modell darüber, wie „itinerant“ bzw. wie „lokalisiert“ das System ist: $U \rightarrow 0 \curvearrowright$ metallisch, $t \rightarrow 0 \curvearrowright$ isolierend. Betrachtet man ein System mit halbgefüllter äußerer Schale, also $N/2$ Elektronen, so sind die atomaren Energieniveaus E mit jeweils einem Elektron besetzt. Für $U = 0$ hätte man ein halbgefülltes Band und würde metallischen Charakter erwarten. Im Fall von $t = 0$ bleiben die Elektronen im atomaren Energieniveau sitzen. Bei einem endlichen Verhältnis von U/t bilden sich durch die Möglichkeit des Hüpfens ein oberes (OHB) und ein unteres Hubbard-Band (UHB) aus. Ist ein unteres atomares Energieniveau E_{UHB} mit einem Elektron besetzt, so muß das nächste hinzugefügte Elektron wegen des Pauli-Verbots die entgegengesetzte Spinrichtung aufweisen und zusätzlich die Energie U der Coulomb-Abstoßung mitbringen. Auf Grund der höheren Energie besetzt es ein Energieniveau $E_{\text{OHB}} = E_{\text{UHB}} + U$ mit einer Aktivierungsenergie $\Delta_{\text{akt}} = U - W_{\text{d}}$. Dort kann es hüpfen und die oberen atomaren Energieniveaus zu einem schmalen Band mit der Bandbreite $W_{\text{d}} \sim t$ verbreitern, dem oberen Hubbard-Band. Mit dem gleichen Argument und einem hüpfenden Loch verbreitern die Energieniveaus E_{UHB} zum unteren Hubbard-Band. Mit E_{OHB} bzw. E_{UHB} sind dann die jeweiligen Schwerpunkte der Bänder gemeint; vgl. Abbildung 3.3. Diese Bandstruktur unterscheidet sich insofern von „normalen“ Bändern, als daß sie besetzungszahlabhängig ist. Befinden sich im unteren Hubbard-Band keine Elektronen, so existiert das obere nicht. Des weiteren kann ein „normales“ Band $2N$ Elektronen aufnehmen, die beiden Hubbard-Bänder jedoch jeweils nur N . Eine Begründung und Herleitung der Aufspaltung findet man in [63].

Der Mott-Übergang ist nun einfach zu verstehen (Abbildung 3.3(a)). Für große U sind die beiden Hubbard-Bänder voneinander getrennt. Es liegt isolierendes Verhalten vor. Mit kleiner werdendem U beginnen die Bänder irgendwann zu überlappen ($\Delta_{\text{akt}} \rightarrow 0$). Man erhält eine endliche Zustandsdichte an der Fermi-Kante und somit metallische Leitfähigkeit. Neben dem Auftreten von elektrisch isolierendem Verhalten sorgt der Bandterm bei einem entsprechenden Verhältnis von U zu t für antiparallele Nächste-Nachbarn-Spinkorrelationen. Bei exakt halber Bandfüllung ergibt sich der effektive Hamilton-Operator des t - J -Modells mit einer antiferromagnetischen Wechselwirkung J [21]. Dies resultiert aus der Möglichkeit des Systems, seine Energie bei antiparalleler Ausrichtung benachbarter Spins durch virtuelle Hüpfprozesse abzusenken. Diese sind wegen des Pauli-Prinzips bei paralleler Ausrichtung untersagt, und man gelangt zum antiferromagnetischen Superaustausch; vgl. Abschnitt 3.3. Kommt es durch kovalente Bindungsanteile zu einer Mischung von Übergangsmetall-3d- mit Sauerstoff-2p-Bändern, so ist es möglich, daß die Zustandsdichte an der Fermi-Kante überwiegend 2p-Charakter aufweist. Mikroskopisch geht tatsächlich ein Elektron weitestgehend aus dem Sauerstoff-2p-Orbital auf das 3d-Übergangsmetallion über, und man spricht von einem Ladungstransferisolator (Abbildung 3.3(b)). Die entsprechende Konfiguration ändert sich von d^n nach $d^{n+1}\underline{L}$, wobei \underline{L} das entstandene Loch auf dem Liganden meint. Die maßgebliche Energie ist nun nicht mehr die Coulomb-Abstoßung U der Elektronen, sondern die Ladungstransferenergie $\Delta_{\text{pd}} = E_{\text{OHB}} - E_{\text{p}}$. Diese muß aufgebracht werden, um einen Ladungsträger aus einem Sauerstoff-2p-Band in das obere Hubbard-Band des Übergangs-

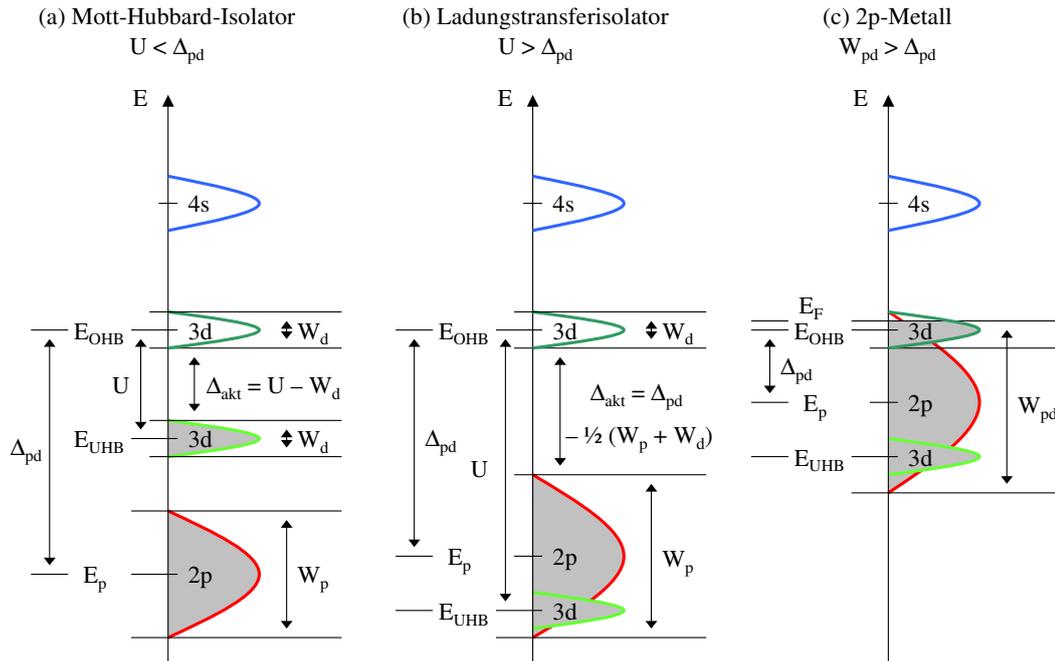


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der verschiedenen möglichen Konfigurationen in Abhängigkeit des Verhältnisses von Coulomb-Abstoßung U zum Abstand Δ_{pd} des Sauerstoff-2p-Bandes vom oberen Hubbard-Band (OHB) des 3d-Übergangsmetalls: Hier ist die Situation gezeigt, daß das 2p- und das untere Hubbard-Band (UHB) voll besetzt sind. Dabei sind die jeweiligen Bandbreiten mit W_i , $i = p, d, pd$, die Aktivierungsenergie mit Δ_{akt} , die Schwerpunkte der Bänder mit E_i , $i = p, d, UHB, OHB$ und die Fermi-Energie mit E_F bezeichnet. In (a) ist die Situation für einen Mott-Hubbard-Isolator $U < \Delta_{pd}$, in (b) für einen Ladungstransferisolator $U > \Delta_{pd}$ und in (c) für ein hochkorreliertes Metall mit 2p-Charakter $W_{pd} > \Delta_{pd}$ gezeigt. Der vierte mögliche Fall (nicht gezeigt) ist der eines nicht bzw. nur schwach korrelierten 3d-Metalls $U < W_{dd}$. Die Bandbreite W_{dd} des 3d-Metalls ist dann so groß, daß die Coulomb-Abstoßung der Elektronen nicht zur Aufspaltung ausreicht.

metalls zu transportieren. Die Aktivierungsenergie lautet nun $\Delta_{akt} = \Delta_{pd} - (W_p + W_d)/2$; vgl. Abbildung 3.3 (b).

In Abbildung 3.3 (c) ist der Fall eines hochkorrelierten Metalls mit 2p-Charakter gezeigt. Das Sauerstoff-2p-Band überlappt mit dem oberen Hubbard-Band. Die Fermi-Energie liegt nun im 2p- und gleichzeitig im oberen Hubbard-Band.

Für eine weitergehende Darstellung, insbesondere für die Unterscheidung zwischen Mott- und Ladungstransferisolatoren und dem Übergang zu metallischem Verhalten sowie dem möglichen parallelen Auftreten von magnetischer Ordnung sei auf die Literatur verwiesen, z. B. [21, 59, 60, 64].

3.5 Einfluß des Kristallfelds

In einem Festkörper werden die jeweiligen Ionen durch das elektrische Feld ihrer Nachbarn beeinflusst. Durch dieses periodische Gitterpotential wird die im Atom gegebene Rotationssymmetrie gebrochen. Die Entartung der atomaren Energieniveaus wird bis auf die Spinentartung je nach zugrunde liegender Kristallsymmetrie mehr oder weniger vollständig aufgehoben. Man spricht von der Kristallfeldaufspaltung Δ_{KF} , die einzelne Kristallfeldzu-

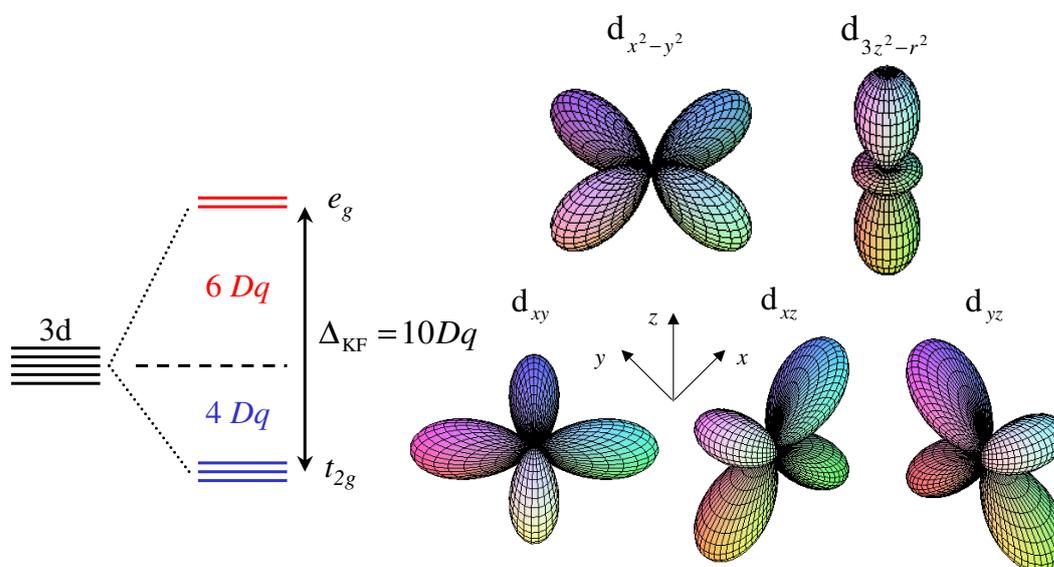


Abbildung 3.4: Im linken Teil ist die kubische Kristallfeldaufspaltung der 3d-Orbitale dargestellt. Die Aufspaltung geschieht derart, daß der Schwerpunkt des Multipletts erhalten bleibt, d. h. daß die drei unteren Orbitale um $4Dq$ abgesenkt und die beiden oberen Orbitale um $6Dq$ erhöht werden. Rechts sind die sphärischen Basiswellenfunktionen der 3d-Elektronen für ein kubisches Kristallfeld gezeigt, wie es beispielsweise durch sechs oktaedrisch angeordnete O^{2-} -Ionen um das Zentralion gebildet wird. Die d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale zeigen zwischen die Koordinatenachsen, die $d_{x^2-y^2}$ - und $d_{3z^2-r^2}$ -Orbitale in Richtung der Koordinatenachsen. Daher werden erstere im kubischen Kristallfeld eine andere Energie aufweisen als die zuletzt genannten; vgl. Text.

stände voneinander trennt. Wie stark sich das Kristallfeld im Hinblick auf die physikalischen Eigenschaften einer Substanz bemerkbar macht, hängt vom energetischen Verhältnis zwischen Kristallfeldaufspaltung Δ_{KF} , Spin-Bahn-Kopplung Δ_{SB} und Hundscher Kopplung J_{H} ab. Das Verhältnis dieser drei Energien entscheidet zum einen darüber, ob die Hundschen Regeln im jeweiligen Festkörper noch gelten oder teilweise oder ganz gebrochen werden. Zum anderen beantwortet dieses Verhältnis die Frage, inwieweit die Kopplung zwischen L und S aufgehoben wird, d. h. ob nur noch J eine gute Quantenzahl ist oder nicht. Es können also abhängig von den Energieskalen Zustände innerhalb eines J -Multipletts aufgespalten oder auch Zustände der $L-S$ -Multipletts selber aufgespalten und gemischt werden. Das hat zur Folge, daß das orbitale Moment teilweise oder ganz unterdrückt wird (vgl. Abschnitt 3.6).

Unter dem Einfluß des Kristallfelds ist die maximal noch mögliche Symmetrie die der Oktaedergruppe. Man spricht dann vom kubischen Kristallfeld. Daher rührt auch die in Abschnitt 3.1 eingeführte Bezeichnung „kubische Perowskitverbindung“. In Abbildung 3.4 sind die kubische Kristallfeldaufspaltung und die sphärischen Basiswellenfunktionen der 3d-Elektronen in einem solchen Kristallfeld dargestellt. Für die Größe der Aufspaltung ist in kubischer Symmetrie auch die Bezeichnung $\Delta_{\text{KF}} = 10Dq$ üblich. Die Parameter D und q geben im Prinzip die Matrixelemente der Kristallfeldentwicklung an [65]. Die Basiswellenfunktionen sind durch die in Tabelle 3.1 aufgeführten Kombinationen von Kugelflächenfunktionen $Y_{l,m}$ gegeben, wobei l die Bahndrehimpulsquantenzahl und m die magnetische Quantenzahl bezeichnen. Die Lage der Übergangsmetallionen M in den Sauerstoffoktaedern der (fast) kubischen Perowskitverbindungen AMO_3 hat zur Folge, daß das $d_{3z^2-r^2}$ - und das

Basiswellenfunktion	Kugelflächenfunktionen	Abkürzung
xy	$\frac{1}{i\sqrt{2}} \cdot (Y_{2,2} - Y_{2,-2})$	$ 2\rangle - -2\rangle$
yz	$\frac{1}{i\sqrt{2}} \cdot (Y_{2,1} + Y_{2,-1})$	$ 1\rangle + -1\rangle$
xz	$\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (Y_{2,1} - Y_{2,-1})$	$ 1\rangle - -1\rangle$
$3r^2 - z^2$	$Y_{2,0}$	$ 0\rangle$
$x^2 - y^2$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (Y_{2,2} + Y_{2,-2})$	$ 2\rangle + -2\rangle$

Tabelle 3.1: Kombinationen von Kugelflächenfunktionen ergeben den sphärischen Anteil der Basiswellenfunktionen der 3d-Elektronen. Der Radialanteil ist nicht mit aufgeführt. Alle so erhaltenen Winkelanteile sind normiert und reell.

$d_{x^2-y^2}$ -Orbital in Richtung der ebenfalls negativ geladenen Sauerstoffionen, genauer auf 2p-Orbitale, zeigen. Daher liegen diese energetisch höher als die anderen drei d-Orbitale, die zwischen die Sauerstoffionen zeigen.

Bei weiterer Reduzierung der Kristallfeldsymmetrie ändert sich die Aufspaltung. In einer tetragonalen Kristallfeldumgebung wird die Entartung des in Abbildung 3.4 gezeigten e_g -Niveaus aufgehoben. Das t_{2g} -Niveau spaltet in ein bzgl. des Bahndrehimpulses nicht entartetes und zwei noch entartete Niveaus auf (Abbildung 3.8). In orthorhombischer Kristallfeldaufspaltung ist diese Entartung schließlich auch aufgehoben. Die relative energetische Lage der verschiedenen Niveaus zueinander hängt u. a. von der jeweiligen Verzerrung der Einheitszelle und den Ionenradien ab. Man kann folgende Unterscheidung treffen:

Schwaches Kristallfeld

Der Grenzfall eines schwachen Kristallfelds ist für die tief im Atom liegenden 4f-Niveaus der Seltenen Erden erfüllt. Die Wellenfunktionen der 4f-Elektronen weisen einen sehr kleinen Radius auf. Alle drei Hundschen Regeln gelten normalerweise. Die Energieverhältnisse sind: $J_H > \Delta_{SB} > \Delta_{KF}$. Das magnetische Verhalten der 4f-Elemente kann bei nicht zu tiefen Temperaturen in einem atomaren lokalisierten Bild gut erklärt und verstanden werden. Die Kristallfeldeffekte führen in der Regel zu einer geringen Aufspaltung der J -Multipletts, die sich bei tiefen Temperaturen beispielsweise in Abweichungen der Suszeptibilität vom Curie-Gesetz oder Schottky-Anomalien in der spezifischen Wärme bemerkbar macht.

Mittleres Kristallfeld

Bei der außen liegenden 3d-Schale der Übergangsmetallreihe spielt die Kristallfeldaufspaltung eine größere Rolle. Die dritte Hundsche Regel gilt nicht mehr: $J_H \gtrsim \Delta_{KF} > \Delta_{SB}$. Das Kristallfeld mischt Zustände innerhalb eines $L-S$ -Multipletts. Der Gesamtdrehimpuls J ist keine Erhaltungsgröße mehr, L und S bleiben aber gute Quantenzahlen. Häufig liegt hier die Kristallfeldaufspaltung sogar in der Größe der intraionischen Austauschwechselwirkung, und auch die zweite Hundsche Regel verliert ihre Gültigkeit [24, 44]. Genauere Betrachtungen zeigen, daß für die 3d⁴- bis 3d⁷-Konfigurationen im oktaedrischen Kristallfeld auch die erste Hundsche Regel gebrochen sein kann. Man spricht dann von einem starken Kristallfeld. Für die übrigen Konfigurationen bleibt sie selbst bei einer starken oktaedrischen Anisotropie gültig [44]. Die 3d-Übergangsmetallverbindungen befinden sich häufig in der Grenzregion zwischen itinerantem (Band-) und lokalisiertem (Mott-Hubbard-) Verhalten.

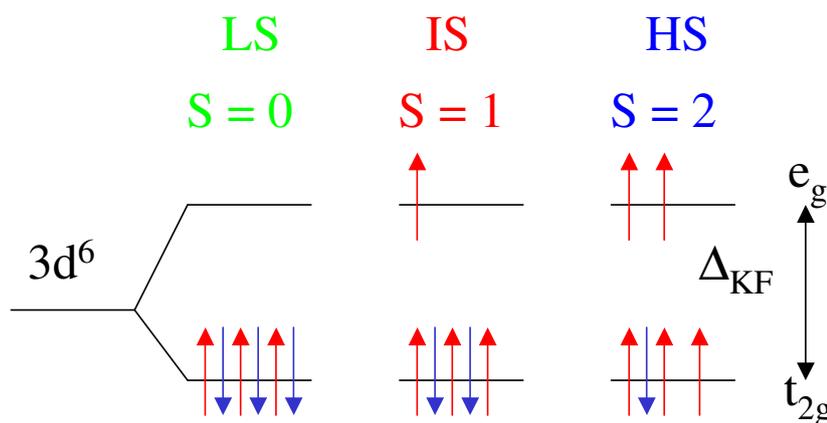


Abbildung 3.5: Mögliche Spinkonfigurationen eines $3d^6$ -Systems in oktaedrischer Kristallfeldumgebung. Je nachdem, ob die Hundsehe Kopplung J_H oder die Kristallfeldaufspaltung Δ_{KF} die größere Energie darstellt, wird im rein ionischen Bild die LS- (links) oder die HS-Konfiguration (rechts) Grundzustand. In der Mitte ist die IS-Konfiguration gezeigt. Im ionischen Bild liegt diese energetisch höher als die beiden anderen Zustände; vgl. Text.

Die Verteilung der 3d-Elektronen auf die verschiedenen Kristallfeldniveaus hängt daher vom genauen Verhältnis der Hundsehe Kopplung J_H zur Kristallfeldaufspaltung Δ_{KF} ab. Aus diesem Wettbewerb resultiert die Möglichkeit, daß für $n = 4 \dots 7$ unterschiedliche Spinzustände Grundzustand eines $3d^n$ -Systems in oktaedrischer Umgebung werden können. Für $\Delta_{KF} > J_H$ werden zuerst die t_{2g} -Orbitale gemäß dem Pauli-Prinzip mit Elektronen besetzt. Man erhält einen Tiefspin- bzw. „Low-Spin“-Zustand, im folgenden als LS-Zustand bezeichnet. Für $\Delta_{KF} < J_H$ behält die erste Hundsehe Regel ihre Gültigkeit, und es werden erst die e_g -Niveaus mit Elektronen besetzt, bevor ein weiteres Elektron ins t_{2g} -Niveau kommt. Man erhält eine Hochspin- bzw. „High-Spin“-Konfiguration, im folgenden als HS-Zustand bezeichnet. Der für $n = 5, 6$ ebenfalls denkbare mittlere Spin- bzw. „Intermediate-Spin“-Zustand, im folgenden als IS-Zustand bezeichnet, kann im ionischen Bild aus energetischen Gründen nicht Grundzustand werden [65–67]. In Kapitel 5 wird ein Mechanismus diskutiert, der jedoch zu einer Absenkung der Energie dieses Zustands führen und eine Realisierung als Grundzustand ermöglichen kann.

In Abbildung 3.5 sind schematisch die möglichen Spinkonfigurationen in oktaedrischer Kristallfeldsymmetrie am Beispiel eines $3d^6$ -Systems schematisch gezeigt. Eine ligandenfeldtheoretische Betrachtung [65–67] unter genauerer Berücksichtigung der Energieverhältnisse einer $3d^6$ -Konfiguration führt auf Abbildung 3.6. Auf der linken Skala sind die verschiedenen Energiezustände des freien Ions in spektroskopischer Notation und auf der rechten Skala die verschiedenen Kristallfeldniveaus aufgetragen. Das Diagramm zeigt die Entwicklung der atomaren Energiezustände hin zu den Kristallfeldzuständen im Festkörper in Abhängigkeit von der Stärke der Kristallfeldaufspaltung. Diese ist in Einheiten des Raccah-Parameters B angegeben. Der Raccah-Parameter setzt sich aus einer Linearkombination von Slater-Integralen [66] zusammen, die sich wiederum aus den einzelnen Radialwellenfunktionen der Ionen ergeben. Die Energien der anregbaren Zustände sind jeweils relativ zum Grundzustand des freien Ions (5D -Term, linke Skala) bzw. zum energetisch niedrigsten Kristallfeldzustand (1A_1 -Zustand, rechte Skala) aufgetragen. Die zuvor eingeführten Notationen t_{2g} und e_g entsprechen den Bezeichnungen $d\epsilon$ und $d\gamma$. Die Energieangaben der linken Skala entstammen der störungstheoretischen Behandlung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elektronen eines freien Ions, d. h. $J_H > J_{SB}$. In

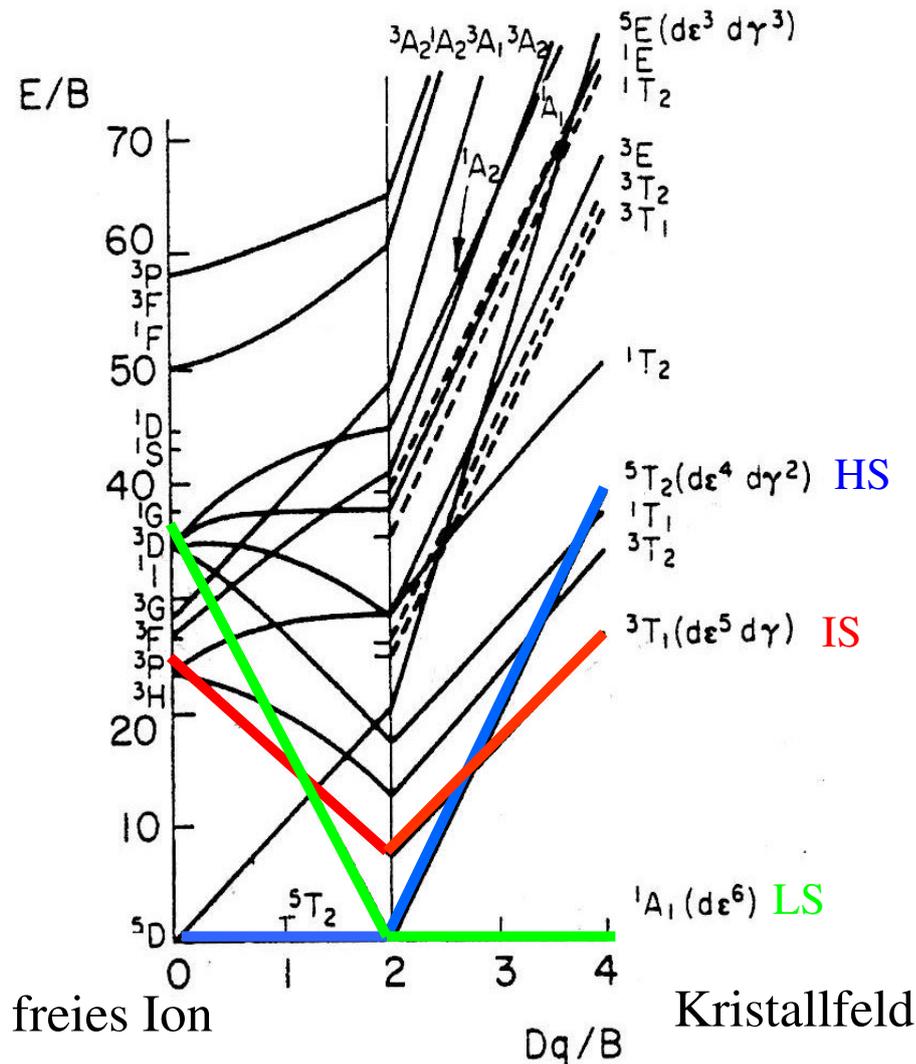


Abbildung 3.6: Energieniveaudiagramm nach Sugano *et al.* [65]: Die Energie der Zustände als Funktion der Kristallfeldaufspaltung in Einheiten des Raccah-Parameters B ; vgl. Text. Die dort angesprochenen LS-, IS- und HS-Zustände sind kenntlich gemacht.

der Mitte ($Dq = 2B$) bricht die erste Hundsche Regel zusammen und der Grundzustand ändert sich vom HS- zum LS-Zustand. Wegen des Übergangs weisen alle Kurven an dieser Stelle einen Knick auf. Der kritische Wert der Kristallfeldaufspaltung Δ_{KF} beträgt in diesem Bild für das in der vorliegenden Arbeit intensiv studierte Co^{3+} -Ion ($B \approx 1065 \text{ cm}^{-1}$) etwa $\Delta_{KF} = 10 Dq \approx 2.6 \text{ eV}$ [65–67]. Experimentell ermittelte Werte liegen bei $2.1 \text{ eV} - 2.3 \text{ eV}$ [68,69]. Der erste anregbare Kristallfeldzustand $3T_1$ ist ein IS-Zustand und weist bei $E = 10B$ bereits eine Energie in der Größenordnung von $\approx 1.3 \text{ eV} \approx 15000 \text{ K}$ auf. Daher kommt er energetisch nicht als Grundzustand in Betracht.

Starkes Kristallfeld

Für die Elemente der fünften und sechsten Periode mit ihren teilweise gefüllten noch weiter außen sitzenden 4d- bzw. 5d-Schalen ist häufig der Fall starker Kristallfelder gegeben. Die Hundschen Regeln sind alle gebrochen. Außerdem spielt die Spin-Bahn-Kopplung eine

gewichtigere Rolle. Deren Energie wird vergleichbar zur oder sogar größer als die Kristallfeldaufspaltung [21, 22].

3.6 Auslöschung des orbitalen Moments

In Abbildung 3.7 ist die effektive Anzahl Bohrscher Magnetonen $p_{\text{eff}} = g \cdot \sqrt{J(J+1)}$ für die (a) $3d^n$ - und (b) $4f^n$ -Systeme dargestellt. Zusätzlich sind auch experimentelle Werte gezeigt. Der g -Faktor wurde gemäß Gleichung 2.11 und der Gesamtdrehimpuls J nach der dritten Hundschen Regel (Abschnitt 3.2) bestimmt. Für die 3d-Übergangsmetalle stimmen die berechneten Werte für p_{eff} oft nur dann mit den experimentell ermittelten Werten überein, wenn nur der Spinanteil $J = S$ berücksichtigt wird. Es gilt scheinbar $L = 0$. Dies wird als Auslöschung bzw. „Quenchen“ des Bahndrehimpulses bezeichnet und rührt von der Gegenwart des elektrostatischen Kristallfelds im Festkörper her. Klassisch kann das als Präzession des Bahnmoments im Kristallfeld gedeutet werden. Die Größe des Bahndrehimpulses ist unverändert, aber alle Komponenten kompensieren sich [22]. Eine quantenmechanische Analyse liefert eine exakte Begründung. Ist die Symmetrie so weit erniedrigt, daß außer der Kramers-Entartung (Abschnitt 3.7) sämtliche Entartungen der Kristallfeldniveaus aufgehoben sind, so sind die Wellenfunktionen reell, und der Bahndrehimpuls ist vollständig ausgelöscht. Die höchste Symmetrie, für die das zutrifft, ist die orthorhombische. Im kubischen Kristallfeld kommt es hingegen unter der Annahme, daß die e_g -Orbitale energetisch höher liegen als die t_{2g} -Orbitale und die erste Hundsche Regel gilt, nur noch für die Konfigurationen $3d^3$, $3d^4$, $3d^8$ und $3d^9$ zu einer vollständigen Auslöschung des Bahndrehimpulses. Die Konfiguration $3d^5$ hat als halbgefüllte Schale immer $L = 0$. Für die verbleibenden Konfigurationen $3d^1$, $3d^2$, $3d^6$ und $3d^7$ ist der Bahndrehimpuls aber nur teilweise ausgelöscht. Sowohl die t_{2g} - als auch die e_g -Niveaus sind je nach Konfiguration gemäß der ersten Hundschen Regel nur teilweise gefüllt. Es gibt eine endliche Wahrscheinlichkeit für die Elektronen, in den t_{2g} - bzw. e_g -Niveaus unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips verschiedene energetisch entartete Kristallfeldniveaus zu besetzen. Somit ist die z -Komponente des Bahndrehimpulses L_z auf beliebige Linearkombinationen der betreffenden Kristallfeldzustände anzuwenden.

Wird die Annahme, daß die erste Hundsche Regel gilt, fallen gelassen, stimmen die gemachten Aussagen nicht mehr so allgemein. Für Konfigurationen, die abhängig vom Verhältnis der Hundschen Kopplung zur Kristallfeldaufspaltung mehrere Spinzustände realisieren können, kann der Bahndrehimpuls trotzdem ausgelöscht bzw. nicht ausgelöscht sein. Als Beispiel sei die in dieser Arbeit relevante $3d^6$ -Konfiguration erwähnt. Im HS-Zustand ist das t_{2g} -Niveau mit vier Elektronen nur teilweise gefüllt und der Bahndrehimpuls ist nicht ausgelöscht. Für den LS-Zustand stimmt dies nicht mehr. Das t_{2g} -Orbital ist nun mit sechs Elektronen voll besetzt und der Bahndrehimpuls dementsprechend vollständig ausgelöscht. Im Fall der e_g -Niveaus ist der Bahndrehimpuls generell ausgelöscht, da der Erwartungswert

$$\langle \Psi \rangle = \langle \Psi | L_z | \Psi \rangle \quad (3.3)$$

der z -Komponente des Bahndrehimpulses L_z immer gleich null ist. Für jede beliebige lineare Kombination der entsprechenden Basiswellenfunktionen zu einer neuen Basis (vgl. Tabelle 3.1)

$$|\Psi\rangle = |\alpha \cdot |0\rangle + \beta \cdot (|2\rangle + |-2\rangle)\rangle \quad (3.4)$$

wird Gleichung 3.3 zu null, gleiches gilt für L_x und L_y .

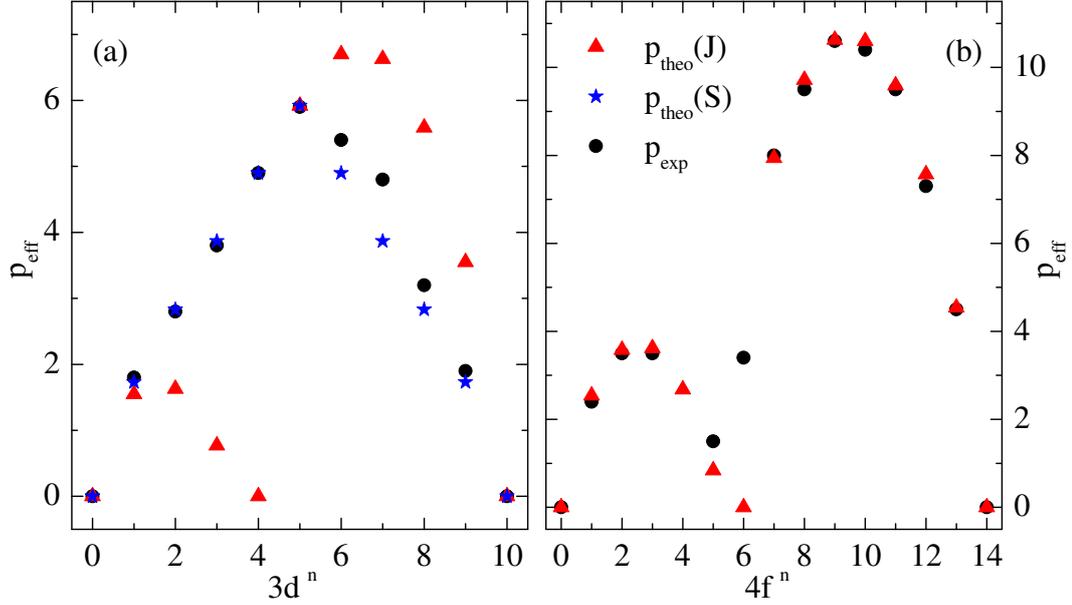


Abbildung 3.7: Effektive Anzahl Bohrscher Magnetonen für (a) $3d^n$ - und (b) $4f^n$ -Konfigurationen im Vergleich zu experimentell bestimmten Werten (schwarz) für entsprechende Ionen. Im Fall der $3d$ -Übergangsmetallionen findet man eine gute Übereinstimmung, wenn von einem reinen Spinmoment (blau) ausgegangen wird. Der Bahndrehimpuls ist „ausgelöscht“. Bei den $4f$ -Seltenerd-Ionen hingegen gelten auch im Festkörper häufig die Hundschen Regeln (rot); vgl. Text (aus [24]).

Für die t_{2g} -Niveaus stellt sich dies jedoch nicht so einfach dar. Hier liefert die Linearkombination der Wellenfunktionen des $3d_{yz}$ - und des $3d_{xz}$ -Orbitals

$$|\Psi\rangle = |\alpha \cdot (|1\rangle + |-1\rangle) + \beta \cdot (|1\rangle - |-1\rangle)\rangle \quad (3.5)$$

einen nichtverschwindenden Beitrag für den Erwartungswert von L_z :

$$\langle \Psi | L_z | \Psi \rangle = 4\alpha\beta. \quad (3.6)$$

Die Kombination mit dem verbleibendem $3d_{xy}$ -Orbital ergibt null [21, 44]. Darüber hinaus hat man hier die Möglichkeit, durch Kombination der beiden Basiswellenfunktionen $d_{yz} + d_{xz} \sim Y_{2,1}$ und $d_{yz} - d_{xz} \sim Y_{2,-1}$ in eine neue Basis überzugehen. Die Erwartungswerte der neuen Basiswellenfunktionen sind $\langle \Psi | L_z | \Psi \rangle = \pm 1$. Der Erwartungswert für die Kombination mit dem $3d_{xy}$ -Orbital bleibt davon unberührt gleich null. Ein einzelnes Elektron in den t_{2g} -Niveaus verhält sich also so, als hätte es genau wie ein p-Elektron ein Bahndrehmoment $\tilde{l} = 1$. Der zugehörige g -Faktor des Bahndrehimpulses $\vec{L} = \tilde{g}_l \cdot \vec{l}$ ist nun aber nicht mehr eins, sondern $\tilde{g}_l = -1$ [21, 44]. Man bezeichnet das p-artige Bahnmoment im t_{2g} -Unterraum als fiktiven Bahndrehimpuls bzw. Pseudobahndrehimpuls, denn der d-Charakter dieses Elektrons bleibt erhalten. Es gilt beispielsweise immer noch $\langle \Psi | L^2 | \Psi \rangle = 6$. Außerdem erfüllt der Pseudobahndrehimpuls nicht die Vertauschungsrelationen. Der Grund ist die Vernachlässigung von Nebendiagonalelementen des Bahndrehimpulsoperators, die die t_{2g} - und e_g -Orbitale miteinander verknüpfen. Bei großen Kristallfeldaufspaltungen spielen diese aber keine Rolle, so daß die Annahme eines fiktiven Bahnmoments gerechtfertigt ist [21]. Das magnetische Moment modifiziert sich zu $\vec{M} = \mu_B(\tilde{g}_l \vec{l} + g_S \vec{S})$. Für den g -Faktor

ergibt sich anstelle der Landé-Formel (Gleichung 2.11) mit $\tilde{J} = L + S = \tilde{g}_l \tilde{l} + S$ ein etwas komplizierterer Ausdruck; vgl. z. B. [44]:

$$g = \frac{1}{2}(g_S + g_l) + \frac{S(S+1) - 2}{2\tilde{J}(\tilde{J}+1)} \cdot (g_S - g_l). \quad (3.7)$$

Für ein $3d^6$ -System im HS-Zustand erhält man in kubischer Kristallfeldsymmetrie nach dieser Formel z. B. $g = 3.5$, was deutlich vom Wert des freien Elektrons $g_S = 2.0023$ abweicht.

Die Spin-Bahn-Kopplung bewirkt magnetische Anisotropie, da das Bahnmoment vom Kristallfeld und damit vom Kristallgitter beeinflusst ist. Die Ausrichtung des Spins entlang bestimmter Kristallachsen kann gegenüber anderen Richtungen bevorzugt sein. Dies führt zu einem anisotropen g -Faktor, der nun eine tensorielle Größe ist.

Für die in Abbildung 3.7 (b) gezeigten $4f$ -Systeme ergibt sich im Gegensatz zu den $3d$ -Übergangsmetallionen eine recht gute Übereinstimmung zwischen experimentell bestimmten und mit J berechneten Werten für p_{eff} . Die Hund'schen Regeln (Abschnitt 3.2) behalten ihre Gültigkeit. Die Abweichungen für Sm^{3+} ($4f^5$, $J_0 = 4$) und Eu^{3+} ($4f^6$, $J_0 = 0$) liegen darin begründet, daß das Experiment nicht nur die Curie-Beiträge des jeweiligen Grundzustands zur Suszeptibilität mißt, sondern auch die van Vleck-Beiträge (Abschnitt 2.1.2), die auf der Beimischung der energetisch nicht weit entfernt liegenden J -Multipletts mit $J_0 > 0$ beruhen.

3.7 Jahn-Teller-Aufspaltung und Kramers-Entartung

Jahn-Teller-Aufspaltung

Das Jahn-Teller-Theorem besagt, daß ein System mit orbital entartetem Grundzustand, in dem nicht alle Atome linear angeordnet sind, lokal spontan verzerrt, weil es dadurch seine Energie absenkt [70]. Die Aufspaltung geschieht derart, daß die jeweiligen Schwerpunkte von t_{2g} - und e_g -Orbital erhalten bleiben. Im Fall der zuvor erwähnten AMO_3 -Perowskite ergibt beispielsweise eine Verzerrung eines Sauerstoffoktaeders längs einer Achse eine Vergrößerung des M–O-Abstands längs dieser Achse. In Abbildung 3.8 ist als Beispiel eine Elongation längs der z -Achse gezeigt. Die beiden anderen Achsen (im Beispiel die Achsen in der xy -Ebene) werden entsprechend verkürzt. Ist dann das $d_{3z^2-r^2}$ -Orbital des M-Ions mit einem Elektron besetzt, so erfährt dieses Elektron eine geringere Coulomb-Abstoßung durch die O^{2-} -Ionen, als ein Elektron im $d_{x^2-y^2}$ -Orbital. Dementsprechend bewirkt die Verzerrung eine energetische Absenkung des $d_{3z^2-r^2}$ -Orbitals, während das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital eine Anhebung erfährt. Sind beide Orbitale mit je einem Elektron besetzt, so wird das System nicht verzerren, da der Energiegewinn des einen Elektrons durch den Energieverlust des anderen kompensiert wird. Die Größe der Aufspaltung Δ_{JT} kann in der gleichen Energieskala (eV-Bereich) wie die Hund'sche Kopplung J_{H} und die Kristallfeldaufspaltung Δ_{KF} liegen. Der Energiegewinn resultiert also daraus, daß eine Verschiebung der O^{2-} -Ionen um eine Strecke $-\delta$ zu einer Absenkung der Coulomb-Abstoßung der betreffenden Elektronen im M- bzw. O^{2-} -Ion führt. Dies ergibt einen zu δz proportionalen Energiegewinn, während der Verlust an elastischer Energie proportional zu $(\delta z)^2$ ist. Die Gesamtenergie $\alpha \cdot (\delta z)^2 - \beta(\delta z)$ weist für $\delta z = \beta/2\alpha$ ein Minimum auf. Somit kommt es durch die Verschiebung zu einem Nettoenergiegewinn. Für ein System mit linearer Anordnung der Atome ergibt sich durch die Verzerrung ein Energiegewinn, der proportional zu $(\delta z)^2$ und damit genauso groß oder klein ist wie der Energieverlust an elastischer Energie. Die Verzerrung bleibt somit aus [21].

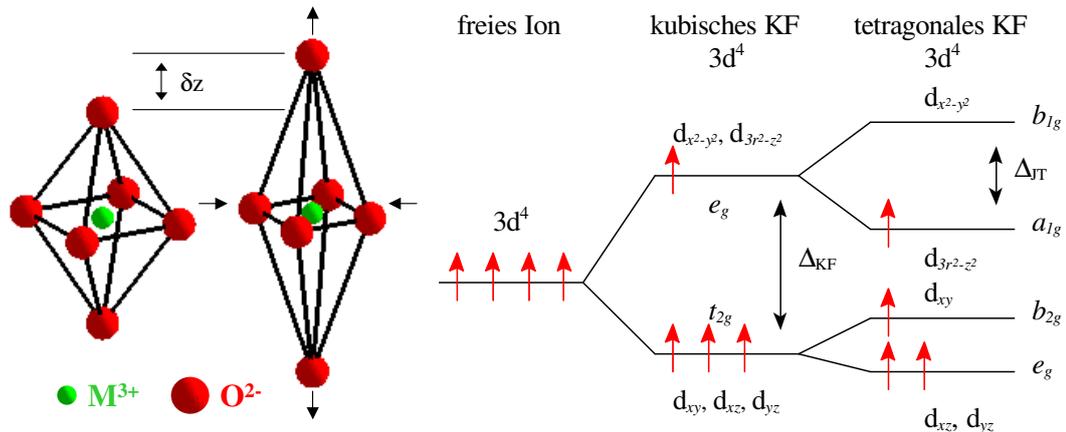


Abbildung 3.8: Links ist eine schematische Darstellung des Jahn-Teller-Effekts gezeigt. Elongation des Sauerstoffoktaeders entlang der z -Achse führt zu einer Absenkung ($\sim -\delta z$) der Coulomb-Abstoßung. Gleichzeitig muß die Verzerrungsenergie aufgebracht werden ($\sim (\delta z)^2$). Rechts ist die Symmetrierniedrigung durch den Jahn-Teller-Effekt am Beispiel eines $3d^4$ -Systems gezeigt. Ausgehend von kubischer Symmetrie weist das Kristallfeld bei einer Verzerrung nur noch tetragonale Symmetrie auf. Das hier energetisch höher eingezeichnete zweifach entartete e_g -Orbital spaltet im tetragonalen Kristallfeld in zwei Singulett auf, das dreifach entartete t_{2g} -Orbital in ein energetisch tiefer liegendes Dublett und ein darüber liegendes Singulett. Im t_{2g} -Orbital ist der Energiegewinn geringer als im e_g -Orbital.

Wie Jahn und Teller anhand gruppentheoretischer Überlegungen zeigen konnten [70], ist dies die einzige Ausnahme des Theorems.

Die Kristallsymmetrie wird durch den Jahn-Teller-Effekt von kubischer auf eine tetragonale Aufspaltung reduziert (Abbildung 3.8). Für den Gesamtkristall gibt es verschiedene Verzerrungsformen. Sind alle drei Raumrichtungen gleichwertig, so kann es zu fluktuierenden Verzerrungen kommen. Man spricht dann von einem dynamischen Jahn-Teller-Effekt. Verzerren alle Sauerstoffoktaeder gleichzeitig, d. h. tritt eine spontane Symmetriebrechung des Kristalls ein, so kann eine langreichweitige Ordnung der verzerrten Oktaeder auftreten. Man spricht von einem kollektiven Jahn-Teller-Effekt [44].

Kramers-Entartung

Das Kramers-Theorem besagt, daß in einem System, in dem der Hamilton-Operator zeitumkehrinvariant ist, der Grundzustand mindestens zweifach entartet bleibt, wenn das System eine ungerade Elektronenzahl aufweist. Auch der Jahn-Teller-Effekt ändert daran nichts. Dies liegt daran, daß man eine ungerade Anzahl von Elektronen nicht zu einem Singulett ($J = 0$) kombinieren kann. Der tiefere theoretische Grund liegt in der Definition des Zeitumkehroperators begründet, der einen Faktor $(-1)^N$ produziert, wenn N die Zahl der Elektronen bezeichnet. Bei ungerader Elektronenzahl kompensiert dieser Faktor den Vorzeichenwechsel der Wellenfunktion unter Anwendung des Zeitumkehroperators. Anwendung des Hamilton-Operators auf die Wellenfunktion mit und ohne Zeitumkehroperator liefert somit die gleiche Energie. Man erhält in diesem Fall ein Kramers-Dublett, andernfalls ein Kramers-Singulett.

Kapitel 4

Experimentelles

4.1 Magnetisierung

Zur Messung der Magnetisierung bzw. der magnetischen Suszeptibilität stehen im Institut mehrere Apparaturen zur Verfügung: ein Squid-Magnetometer ($T = 1.6 \text{ K} - 325 \text{ K}$, $B = 0 \text{ T} - 6.5 \text{ T}$), ein VSM ($T = 1.8 \text{ K} - 400 \text{ K}$, $B = 0 \text{ T} - 14 \text{ T}$) und eine Faraday-Waage ($T = 1.8 \text{ K} - 1000 \text{ K}$, $B = 0 \text{ T} - 1.2 \text{ T}$). Eine detaillierte Beschreibung des jeweiligen apparativen Aufbaus findet man in [16] (Squid), [71] (VSM) und [72] (Faraday-Waage). Hier werden daher nur kurz die Meßprinzipien dargestellt. Einen einführenden Vergleich findet man z. B. in [73]. Die in dieser Arbeit gezeigten $M(T)$ - bzw. $\chi(T)$ -Meßkurven sind, soweit nicht anders erwähnt, „FC“-Kurven. Damit ist gemeint, daß das während der Messung anliegende magnetische Feld bei Raumtemperatur eingeschaltet und die Probe im Feld abgekühlt wurde. Während des sich anschließenden Aufheizvorgangs wurden die Daten aufgenommen. Von einer „ZFC“-Messung spricht man, wenn die Probe zuerst im Nullfeld abgekühlt, dann das Feld eingeschaltet wird und anschließend während des Aufheizens die Datenaufnahme stattfindet¹.

4.1.1 Das Squid-Magnetometer

Ein Squid-Magnetometer (**S**uperconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice) arbeitet als Fluß-Spannungs-Transformator, d. h. es wird eine zum magnetischen Fluß proportionale Spannung gemessen. Squids bestehen aus einem supraleitenden Ring mit normalleitenden „Schwachstellen“. Bei einem normalleitenden Bereich spricht man von RF-Squids, bei zwei normalleitenden Bereichen von DC-Squids. Das Meßprinzip beruht auf der Quantisierung des die Querschnittsfläche des Rings durchstoßenden magnetischen Flusses. Ein Squid-Magnetometer wird als „Flux-locked loop“ betrieben. Dem Squid-Sensor wird ein kleiner modulierter Fluß mit einer Amplitude von genau einem halben Flußquant Φ_0 aufgeprägt. Das Signal ruft einen Rückkopplungsfluß hervor. Dieser wird ebenfalls dem Squid-Ring aufgeprägt und der Fluß durch den Ring auf einen gewünschten Wert zurückgeführt. Es wird so versucht, den Fluß konstant zu halten. Verursacht nun eine Probe eine Flußänderung im Ring, so reagiert das System mit einem zur Flußänderung proportionalen Gegenstrom, um den Fluß konstant zu halten. Dieser Gegenstrom wird durch einen Widerstand geleitet. Der resultierende Spannungsabfall stellt schließlich das Meßsignal dar. Der Meßbereich beträgt Bruchteile von $\Phi_0 = 2.0678 \cdot 10^{-15} \text{ Vs}$ bis hin zu Vielfachen von Φ_0 . Mit der Umwandlung

¹Die Bezeichnung „FC“ steht dabei für **field cooled** und „ZFC“ für **zero field cooled**.

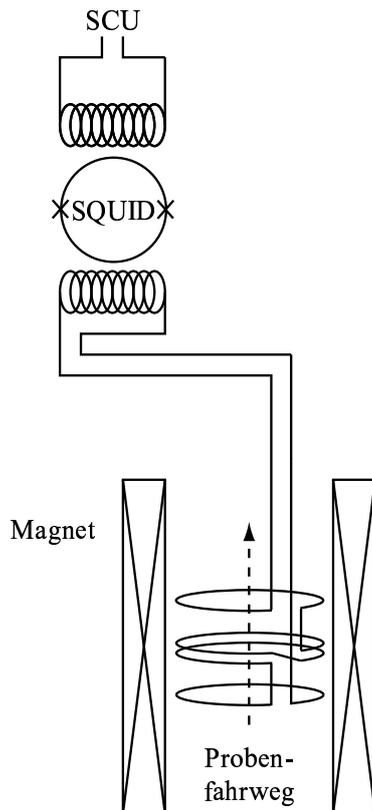


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der verwendeten Anordnung des Pickupspulensystems (Gradiometer zweiter Ordnung). Die jeweilige Probe wird durch die vier Leiterschleifen auf- und abgefahren. Mit SCU, der **Squid Controlling Unit**, ist die flußauslesende Meßelektronik gemeint.

des quantisierten magnetischen Flusses in eine nicht quantisierte Spannung umgeht man die Beschränkung, nur einzelne Flußquanten zählen zu können und erreicht so die hohe Auflösung [74]. Praktisch wird die Probe mit einem handelsüblichen Sekundenkleber [75] auf einen dünnen Kupferstab aufgeklebt und durch ein Pickupspulensystem gefahren (Abbildung 4.1) [16]. Für pulverförmige oder luftempfindliche Proben existieren weitere Montagemöglichkeiten [76]. Das Pickupspulensystem ist die Spulenanordnung im Bereich der Probe, die durch die Magnetisierung der Probe hervorgerufene Änderung des magnetischen Flusses im Probenraum detektiert. Im vorliegenden Fall handelt es sich um ein Gradiometer zweiter Ordnung, bestehend aus vier supraleitenden Drahtschleifen. Diese können auf Grund der supraleitenden Eigenschaft sehr dünn gewählt und daher sehr genau positioniert werden. Die genaue Geometrie spielt bei der Auswertung des Meßsignals eine Rolle. Der Fahrweg der Probe beträgt typischerweise 4 cm und verläuft parallel zur Spulenchse des Magneten, d. h. $\vec{B} \parallel$ Fahrweg. Die durch die Bewegung der Probe durch ein anliegendes homogenes Magnetfeld in den Spulenschleifen induzierten Ströme werden induktiv in den Squid-Sensor eingekoppelt. Die Empfindlichkeit des Systems steigt mit zunehmender Windungszahl und sinkt mit zunehmender Länge. Um den Einfluß von Schwankungen des anliegenden Magnetfelds auf den Squid-Sensor zu minimieren, sind die vier Spulenschleifen astatistisch (gegenseitig) gewunden (Abbildung 4.1). Eine Feldveränderung induziert dann keine Spannung im Pickupsystem. Den Einfluß der Geometrie des Spulensystems auf das Meßsignal und die komplizierte Umrechnung der gemessenen Spannung bzw. des Spannungsverlaufs entlang des Probenfahrwegs in ein magnetisches Moment wird durch das Meßprogramm ausgeführt². Eine detailliertere Diskussion findet man in [16, 76, 77].

²Letztendlich wird hier das Biot-Savartsche Gesetz ausgenutzt.

4.1.2 Der VSM-Einsatz für das PPMS

Das PPMS (Physical Property Measurement System) der Firma Quantum Design bietet die Möglichkeit, eine ganze Reihe von unterschiedlichen physikalischen Größen zu messen, je nachdem welche Meßzelle, kurz „Puck“ genannt, eingebaut wird. Hier am Institut steht ein solcher Puck für magnetische Messungen (VSM-Puck; VSM steht für **V**ibrating **S**ample **M**agnetometer) zur Verfügung.

Ein VSM oder Foner-Magnetometer [79–82] basiert auf einem ähnlichen Prinzip wie das zuvor beschriebene Squid-Magnetometer. Es besitzt auch ein Pickupspulensystem, jedoch oszilliert die Probe mit einer bestimmten Frequenz auf einem kurzen Weg parallel zur Spulennachse, d. h. $\vec{B} \parallel$ Fahrweg. Im hier vorgestellten Aufbau beträgt die Frequenz üblicherweise 40 Hz und der Fahrweg 2 mm. Dieses „Vibrieren“ verursacht im Pickupspulensystem eine periodische Antwort (Abbildung 4.2). Das Pickupspulensystem besteht hier im Gegensatz zum Squid-Magnetometer nicht aus supraleitenden Drähten, sondern aus normalleitenden Spulen. Das Magnetfeld der Probe durchsetzt die beiden Spulen und induziert so eine Spannung. Dabei ist sicherzustellen, daß das Spulenpaar im Magnetfeldzentrum des supraleitenden Magneten im Kryostaten sitzt und daß es keine transversalen Schwingungskomponenten gibt. Dazu muß der Stab mit der montierten Probe möglichst exakt in axialer Richtung von der Stabhalterung (Vibrationsmotor) bis hinunter ins Pickupspulenpaarzentrum zu hängen kommen. Die Probe wird mit einem handelsüblichen Sekundenkleber [75] auf einen Kunststoffprobenhalter aufgeklebt. Eine detaillierte Schilderung der Probenaufhängung im hier genutzten VSM findet man in [71]. Es existiert darüber hinaus ein Probenhalter, der mit einer Klemmvorrichtung arbeitet. Die Oszillation der Probe während einer Messung führt zu einer periodisch veränderlichen Induktionsspannung im Pickupspulensystem. Da die Probe sich immer von einer der beiden Spulen entfernt, während sie sich gleichzeitig der jeweils anderen annähert, sind auch die Vorzeichen der Induktionsspannungen in den beiden Spulen unterschiedlich. Um als Meßsignal die Summe beider Induktionsspannungen zu erhalten, sind die beiden Spulen astatisch (gegenseitig) gewickelt. Das eigentliche Meßsignal wird durch einen Lock-In-Verstärker detektiert. Die zeitliche Änderung des magnetischen Flusses und damit auch die Induktionsspannung hängt von der Schwingungsfrequenz ν , der Amplitude A der Schwingung und dem magnetischen Moment Z der Probe ab:

$$U_{\text{ind}} \sim 2\pi\nu AZ \sin(2\pi\nu t). \quad (4.1)$$

Darüber hinaus hängt das gemessene Signal von Geometrie und Windungszahl des Spulenpaares sowie der Probenposition im Pickupspulensystem ab. Etwaige radiale oder vertikale

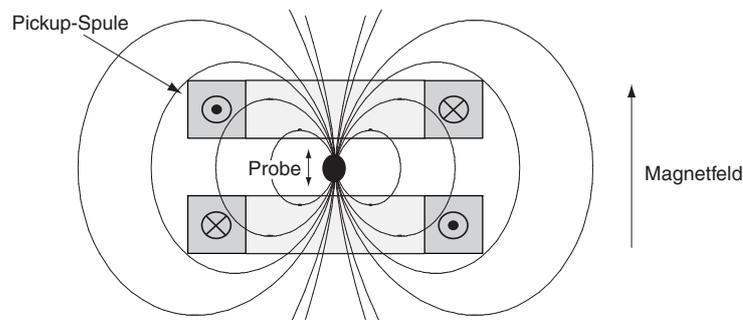


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des VSM-Meßprinzips (aus [78]).

Abweichungen der Probenposition vom genauen Pickupspulenzentrum sind zu berücksichtigen. Auch die Probengeometrie, genauer das Länge- zu Durchmesserverhältnis, spielt eine entscheidende Rolle. Diese Abhängigkeiten sind mittels tabellierter Korrekturfaktoren entsprechend zu korrigieren [82, 83].

4.1.3 Die Faraday-Waage

Eine Faraday-Waage basiert auf der Messung der Kraft, die auf eine Probe in einem inhomogenen Magnetfeld wirkt. Die Probe wird auf Grund ihres eigenen magnetischen Moments im Feld ausgelenkt. Dieser Auslenkung wird entgegengewirkt. Die Gegenkraft, die die Probe in ihrer Ausgangslage hält, wird schließlich bestimmt. Ist die Probe mit einem Faden befestigt, der über einen Balken mit Gegengewichten verbunden ist, spricht man von einer Fadenwaage. Ist sie hingegen starr an einem Pendel befestigt, spricht man von einer Pendelwaage (Abbildung 4.3). Bei dem hier im Institut realisierten Meßaufbau, einer Pendelwaage, wird das inhomogene Magnetfeld im Probenraum durch einen Elektromagneten mit Gradientenpolschuhen erzeugt. Die Gradientenpolschuhe sind so geformt, daß das in y -Richtung zeigende Magnetfeld B_y einen in x -Richtung zeigenden Gradienten aufweist, der proportional zu B_y ist. Unter der Annahme, daß die Probe homogen magnetisiert ist, ergibt sich die auf die Probe ausgeübte Gegenkraft durch Gradientenbildung aus $E = -M \cdot B$. Diese Kraft zeigt somit in x -Richtung:

$$F_x = -M_y \cdot \frac{dB_y}{dx} = -k \cdot M_y \cdot B_y. \quad (4.2)$$

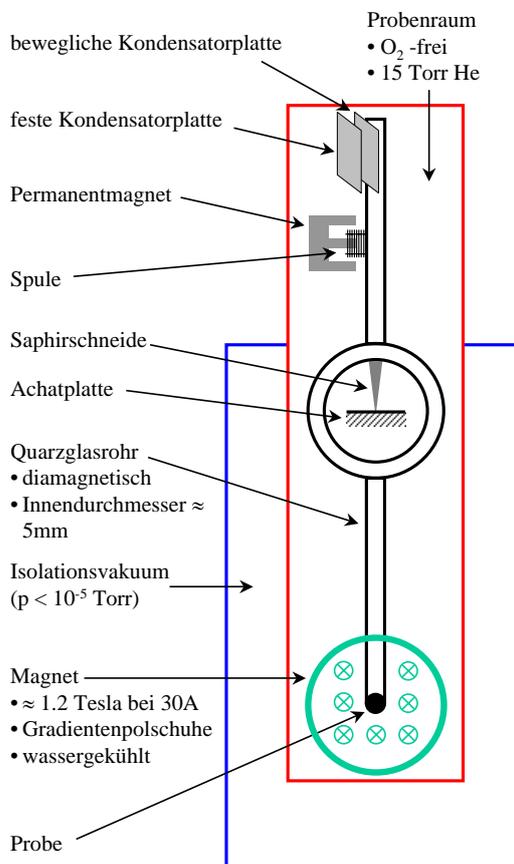


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des benutzten Pendelsystems der Faraday-Waage (aus [72]).

Kann man von einem linearen Zusammenhang zwischen B_y und M_y ausgehen, so folgt unter Berücksichtigung eines experimentell zu bestimmenden Eichfaktors k :

$$F_x = -k \cdot \chi \cdot B_y^2. \quad (4.3)$$

Man erhält bei konstantem Magnetfeld eine Proportionalität zwischen Kraft und Suszeptibilität, die insbesondere keine Geometriefaktoren enthält. Dies erklärt die gute Absolutwertbestimmung der Magnetisierung durch Faraday-Waagen. Realisiert wird die Kraftbestimmung im vorliegenden Fall (vgl. Abbildung 4.3) durch die Bestimmung eines Spannungsabfalls. Das Pendel weist eine mitbewegliche Kondensatorplatte auf, die ihr Gegenstück in einer starr am Gehäuse verankerten Platte findet. Wirkt nun eine Kraft auf die sich in einem Glasröhrchen am unteren Ende des Pendels befindende Probe, so führt dies zu einer Auslenkung des Pendels und einer entsprechenden Veränderung der Kapazität des Plattenkondensators. Unterhalb des Kondensators befindet sich eine Spule, die sich wiederum im Feld eines Permanentmagneten befindet. Wird nun versucht, das Pendel auszulenken, wird durch diese Spule ein entsprechender Kompensationsstrom geschickt. Das Magnetfeld der Spule wirkt der Auslenkung entgegen. Ziel ist es, die Kapazität des Kondensators konstant zu halten. Der dafür erforderliche Strom ist proportional zur auf die Probe wirkenden Kraft. Gemessen wird schließlich der durch diesen Strom an einem mit der Spule in Reihe geschalteten Widerstand verursachte Spannungsabfall: $U \sim F_x = -k \cdot \chi \cdot B_y^2$. Gesteuert und ausgewertet wird dies alles durch den Meßrechner. Durch diese Anordnung werden mögliche Fehler durch die Ortsabhängigkeit des Magnetfelds ausgeschlossen. Genauere Beschreibungen (Probenmontage, Kryostat- und Ofeneinsatz) findet man in [72, 78, 84–89].

4.1.4 Vergleich der drei Magnetometertypen

Das Auflösungsvermögen eines Foner-Magnetometers wird einerseits durch die in Gleichung 4.1 vorkommenden Parameter und andererseits durch die Spulengeometrie bestimmt: Windungszahl, Spulenvolumen, Feldrauschen, thermisches Rauschen und Probengröße bzw. deren Lage relativ zum Pickupsystem spielen eine Rolle. Die maximale Sensitivität einer solchen Anordnung wird beispielsweise durch eine Helmholtz-Anordnung (Radius $r =$ Abstand z der beiden Spulen) erreicht. Das Signal des axial schwingenden Dipols steigt mit der Windungszahl N und sinkt mit zunehmendem Spulenvolumen. Die Sensitivität ist $\sim N/r^3$ [78, 82]. Negative Einflüsse auf die Signalqualität ergeben sich zum einen durch Feldrauschen, d. h. durch Schwankungen des anliegenden Felds, z. B. Inhomogenitäten oder Unterschiede der Spulen untereinander, welche mit zunehmender Windungszahl und Spulenfläche mit $\sim N \cdot r^2$ anwachsen. Insofern läßt sich sagen, daß ein VSM um so empfindlicher ist, je kleiner das Spulenvolumen ist. Dies schränkt natürlich im Gegenzug die Probenmasse bzw. das Probenvolumen ein. Zum anderen spielt thermisches Rauschen („Johnson-Rauschen“) eine Rolle, welches durch normalleitende Metalle in Pickupspulennähe verursacht wird. Es verhält sich wie $\sqrt{R \cdot T}$, mit dem Spulenwiderstand $R \sim N^2/r$ [82]. Thermisches Rauschen steigt mit der Windungszahl und kleiner werdendem Spulenradius an. Damit sind Feldrauschen (feldabhängig) und thermisches Rauschen (feldunabhängig) gegenläufige Effekte. Das Signal- zu Rauschverhältnis s/n hängt vom Spulenradius ab. Falls thermisches Rauschen (kleine Felder) den dominanten Effekt darstellt, so ergibt sich $s/n \sim r^{-5/2}$. Ist das Feldrauschen dominant (hohe Felder), so ergibt sich mindestens $s/n \sim r^{-5}$ [78, 82].

Die Probengeometrie wirkt sich wie folgt auf das Meßsignal aus: Erhöht man die Probenmasse, so steigt das Meßsignal mit der mittleren Ausdehnung L der Probe wie L^3 an.

Leider verursacht ein größer werdender Füllfaktor L^3/r^3 einen zunehmenden Fehler im Meßsignal, da die Empfindlichkeit des Pickupspulensystems ortsabhängig ist. Dieser Effekt ist ausführlich in den Referenzen [78, 90] diskutiert. Wichtig sind dabei das Länge- zu Durchmesser Verhältnis der Probe und deren vertikale und horizontale Abweichung vom exakten Spulen- und Magnetfeldzentrum. Hier sei daher nur das Ergebnis von Zieba und Foner angegeben, daß $\sqrt{3}/2$ das ideale Verhältnis von Länge zu Durchmesser für einen Kubus bzw. einen Zylinder darstellt. Der in Abschnitt 4.1.2 erwähnte Korrekturfaktor, sofern die Probenposition nicht vom Pickupspulenzentrum abweicht, ist hierfür gleich eins. Die Korrekturfaktordiskussion für das hier benutzte VSM in [83] enthält eine entsprechende Tabelle, aus welcher der für die jeweilige Probengeometrie „passende“ Faktor herausgesucht werden kann.

Ähnliche Effekte spielen auch bei einem Squid-Magnetometer eine Rolle. Probengeometrie und Pickupspulensystem sowie die Empfindlichkeit des Squid-Sensors auf Feldveränderungen (Flußschlauchbewegungen) schränken hier das Auflösungsvermögen ein. Im beschriebenen Squid-Magnetometer besteht das Pickupspulensystem aus vier dünnen supraleitenden Drahtschleifen mit nur jeweils einer Windung. Dies macht es technisch einfacher, die Schleifen exakt zueinander auszurichten, aber trotzdem keine Einbuße bei der Empfindlichkeit in Kauf nehmen zu müssen. Da ein Squid in der Lage ist, Bruchteile von Flußquanten aufzulösen, sind die Effekte, die durch eine Felddrift verursacht werden, deutlich im Signal zu erkennen. Hinzu kommt, daß der Probenfahrweg normalerweise 4 cm beträgt, also im Vergleich zum VSM ein recht langer Weg im Magnetfeld zurückgelegt wird. Die Felddrift wirkt sich um so schädlicher aus, je höher das anliegende Feld ist. Dies hat zur Folge, daß trotz einer guten Abschirmung des Sensors z. B. durch einen ebenfalls supraleitenden Nb-Schild und weiteren Abschirmungen des Kryostaten durch ein μ -Metallschild gegen das Erdfeld nach außen, Squids nicht im Hochfeldbereich eingesetzt werden können. Das Erdfeld verursacht bereits durch 1 mm^2 einen Fluß von $\Phi_{\text{Erde}} \approx 10^4 \cdot \Phi_0$. Schon in einem Feld von 1 T und einer Spulenfläche von 1 cm^2 bleiben rund 10^5 Flußquanten als Gleichfeldkomponente unkompensiert [77, 78]. Auf Grund der hohen Auflösung von Bruchteilen von Φ_0 sind Felldriften somit das Hauptproblem bei Messungen in höheren Feldern.

Das Auflösungsvermögen von Faraday-Waagen ist durch das kleinste auflegbare Gegengewicht (Fadenwaagen) bzw. durch die kleinste regelbare Gegenkraft (Pendelwaagen) limitiert. Während das Auflösungsvermögen bei kleinen extern anliegenden Feldern eher gering ist, sind diese Magnetometer unempfindlich gegen hohe Feldstärken. Weitere limitierende Faktoren sind Auftriebskräfte durch ^4He -Kontaktgas bei temperaturabhängigen Messungen oder die Verlagerung des Pendelgewichts durch thermische Verspannungen.

Abschließend läßt sich sagen, daß Faraday-Waagen den Vorteil haben, nach oben zumindest prinzipiell keine Feldbegrenzung aufzuweisen. Bei sehr kleinen Feldern fallen sie jedoch hinter die beiden anderen Magnetometertypen zurück. Ein Squid-Magnetometer hat seine Vorteile bei der Auflösung sehr kleiner Signale und insbesondere der Bestimmung der temperaturabhängigen Magnetisierung $M(T)$ in kleinen anliegenden Feldern. Für feldveränderliche Messungen $M(B)$ hat es hingegen Nachteile gegenüber dem VSM, da ein Squid wegen der angesprochenen Empfindlichkeit auf Veränderungen des externen Felds nur bei „eingefrorenem“ Feld³ messen kann und auch dann erst nach einer gewissen Wartezeit. Die ist um so länger, je größer zuvor die Feldveränderung war. Der Grund ist die Relaxation

³Neuere Squid-Magnetometer umgehen diesen Nachteil durch eine Verkürzung des Fahrweges der Probe. Diese oszilliert außerdem schneller durch das Feld. Ein ähnlicher Mechanismus ist auch im hiesigen Squid-Magnetometer implementiert. Allerdings reicht er nicht aus, um die negativen Auswirkungen der Felldrift zu kompensieren, vgl. die Diskussion in [16].

Magnetometer	Temperaturbereich in K	Feldbereich in T	Meßbereich in Am ²	Durchmesser am Probenort in mm
Faraday-Waage	1.8 – 1000	0 – 1.2	10 ⁻⁹ – ~ 10 ⁻⁵	< 5
Squid	1.6 – 325	0 – 6.5	10 ⁻⁹ – ~ 10 ⁻³	< 9
VSM	1.8 – 400	0 – 14	10 ⁻⁹ – ~ 10 ⁻¹	< 6.3

Tabelle 4.1: Apparative Eigenschaften der im Institut zur Verfügung stehenden Magnetometer. Beim angegebenen Durchmesser am Probenort ist zu bedenken, daß beim Squid- und VSM-Magnetometer der Probenhalter den Platz für die Probe einschränkt. Im Fall des Squid-Magnetometers gibt der Hersteller eine Untergrenze für das noch zu detektierende Signal von 10⁻¹¹ Am² an. Leider wird jedoch auf Grund eines Hintergrundrauschens, dessen Ursache bisher nicht geklärt werden konnte, die Signalqualität im Bereich von 10⁻⁸ – 10⁻⁹ Am² zunehmend schlechter. Für das VSM ist die Obergrenze durch das maximal detektierbare Spannungssignal der Meßelektronik bestimmt. Im Fall der Faraday-Waage ist das Auflösungsvermögen vom Feldgradienten abhängig. Die angegebenen Werte wurden für ein anliegendes Feld von 1 T berechnet. Die Obergrenze ist durch die maximale Kompensationsspannung des jeweiligen experimentellen Aufbaus gegeben; vgl. Text.

eines supraleitenden Magneten nach Feldveränderungen durch Flußschlauchwandern im Magneten oder auch im supraleitenden Abschirmschild des Squid-Sensors. Dies führt zu Feldrauschen. Größere Feldveränderungen resultieren in entsprechend längeren Relaxationszeiten, bevor das Feld wirklich homogen ist [16]. Das VSM dagegen ist in der Lage, während der Feldveränderung kontinuierlich zu messen („sweep“-Messung), was die Meßgeschwindigkeit deutlich erhöht. Der Grund hierfür ist, daß dem Meßprinzip kein Referenzsignal zugrunde liegt, da die benutzten Lock-In-Verstärker nur Flußänderungen mit der Frequenz der Probenoszillation in den Pickupspulen verstärken [79]. Ein weiterer Nachteil eines Squid-Sensors als supraleitendes Bauteil ist dessen maximale kritische Stromstärke. Oberhalb dieser bricht die Supraleitung zusammen, und das Meßprinzip funktioniert nicht mehr. Um hier Abhilfe zu schaffen, muß die tatsächliche zu hohe Stromstärke um einen festen Faktor abgeschwächt werden. Dies geschieht durch das Hinzuschalten eines Abschwächers [16, 91], der die Signalstärke „aufteilt“. Der Meßrechner korrigiert das abgeschwächte Signal schließlich wieder um diesen Faktor. Leider ergibt sich zwangsläufig, daß bei der Messung signalstarker Proben entweder der benutzbare Feldbereich oder die Probenmasse begrenzt ist. Diese Limitierung fällt beim VSM weg. Tabelle 4.1 gibt vergleichend die Meßbereiche und die Obergrenzen für den Probendurchmesser inkl. Probenhalter der im Institut zur Verfügung stehenden Apparaturen wieder.

4.2 Thermische Ausdehnung

4.2.1 Tieftemperaturmessung

Die in dieser Arbeit gezeigten Daten von Messungen der thermischen Ausdehnung bei tiefen Temperaturen wurden mit einem von R. Pott [92], R. Schefzyk [93] und H. Weiss [94] am Institut aufgebauten kapazitiven Dilatometer (Nullfeldanlage) aufgenommen ($T = 4.3 \text{ K} - 200 \text{ K}$)⁴. Der Meßbereich ist auf unter 200 K begrenzt, da oberhalb dieser Temperatur nichtreproduzierbare Zelleffekte eine Messung unmöglich machen. Eine genauere Überle-

⁴Die Konstruktion geht auf Brändli und Griessen [95] zurück.

gung dazu findet man in [96]. Mit Zelleffekt sind Auswirkungen der thermischen Ausdehnung der Meßzelle selber gemeint.

Das Meßprinzip des kapazitiven Dilatometers ist in Abbildung 4.4 schematisch dargestellt. Die Meßzelle enthält zwei Kondensatorplatten. Eine davon ist gegen die andere beweglich. Die zu untersuchende Probe wird auf eine Plattform gestellt, die mit der beweglichen Kondensatorplatte verbunden ist. Dieser Aufbau wird durch eine Federkonstruktion gehalten. Mit einer Einstellschraube wird die Probe einem gewissen Druck ausgesetzt und so im Dilatometer fixiert. Dieser Druck lenkt die Federn entsprechend aus, und man kann den „Startabstand“ (Startkapazität) der beiden Kondensatorplatten einstellen. Die Stellung der Einstellschraube ist während der Messung fest. Verändert sich nun die Länge der Probe mit der Temperatur, so führt dies über die vorhandenen Federn zu einer Abstandsänderung der beiden Kondensatorplatten und somit zu einer Kapazitätsänderung, die proportional zum Plattenabstand ist. Sie ist bei einem idealen Plattenkondensator durch

$$C_{\text{ideal}} = \epsilon_0 \cdot \frac{\pi r^2}{d} \quad (4.4)$$

gegeben. Dabei bezeichnet $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$ die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, πr^2 die Fläche der Kondensatorplatten und d den Abstand der beiden Platten. Am Plattenrand kommt es aber zu unerwünschten Inhomogenitäten des elektrischen Felds zwischen den beiden Platten. Um das Feld möglichst homogen zu halten und es gleichzeitig gut von der Umgebung abzuschirmen, sind die Platten jeweils elektrisch isoliert von einem Schutzring umgeben. Zwischen Schutzring und Kondensatorplatte liegt ein Spalt der Breite w (Abbildung 4.4). Es ergibt sich für $w, d \ll r$ folgende Korrekturformel [93]:

$$C = C_{\text{ideal}} + \epsilon_0 \cdot \frac{\pi r w}{d + 0.22w} \left(1 + \frac{w}{2r}\right). \quad (4.5)$$

Dabei trägt der zweite Summand dem durch die Streufelder verursachten größeren effektiven Plattenradius r der kleineren Platte Rechnung. Im vorliegenden Fall liegt die Korrektur durch den zweiten Term bei etwa 0.5%. Darüber hinaus sind die Temperaturabhängigkeit des Plattenradius, die Abweichung von idealer Parallelität der Platten und der Zelleffekt zu beachten. Eine genauere Diskussion der verschiedenen Korrekturen ist z. B. [93] zu entnehmen. Die eigentliche Kapazitätsmessung geschieht mittels einer vollautomatischen Kapazitätsmeßbrücke, die auf der Brückenschaltung nach Thompson [97] beruht. Mit dieser Meßbrücke können Kapazitätsänderungen von 10^{-6} pF detektiert werden. Das führt zu einem Auflösungsvermögen des Plattenabstands von etwa 0.1 \AA bei einer Startkapazität von 30 pF [30, 93]. Dies entspricht einer relativen Längenänderung der bestenfalls wenige mm großen Probe von 10^{-8} . Die Längenänderung der Probe wird vom Meßprogramm aus der Veränderung des Plattenabstands d bei bekannter Startlänge der Probe berechnet.

Während einer Messung in der Nullfeldanlage wird die Temperatur im Gegensatz zu früher nicht mehr gesteuert, sondern das System wird auf die Temperatur des flüssigen Heliums abgekühlt. Anschließend läßt man das System warm werden und nimmt währenddessen kontinuierlich Meßdaten auf. Da sich die geometrische Dimension der Meßzelle selber natürlich auch temperaturabhängig ändert und dies die Messung verfälscht, ist die Größe dieses Effekts durch Eichmessungen an Kupferproben zu ermitteln. Diese Eichung ist in das Meßprogramm eingearbeitet, welches so den Zelleffekt schon während einer Messung berücksichtigt und die aufgenommenen Daten korrigiert. Mögliche Fehlerquellen sind die Abweichungen von der Planparallelität der Kondensatorplatten, Schmutz zwischen den Platten oder Schmutz zwischen Schutzring und einer Platte bzw. dadurch verursachte Kurzschlüsse der Platten.

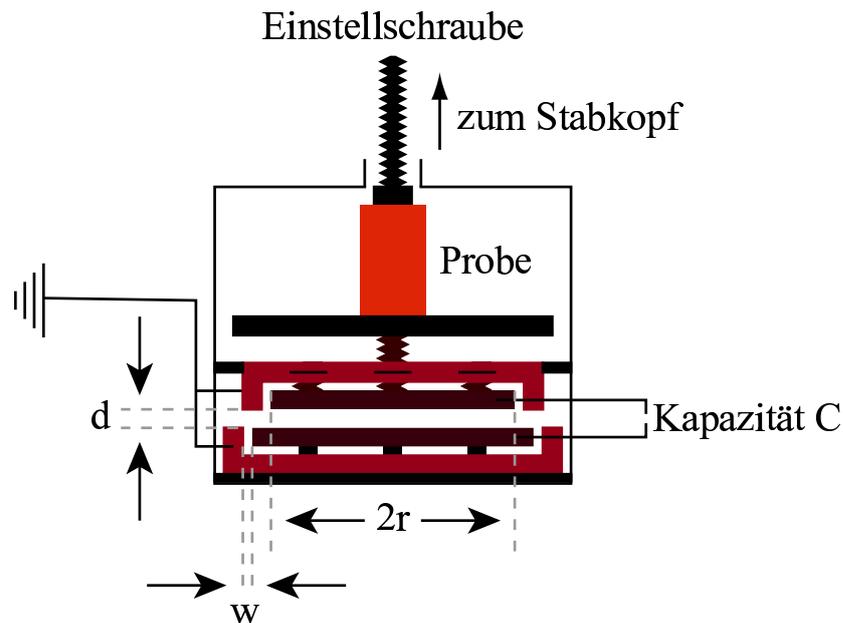


Abbildung 4.4: Schematischer Aufbau eines kapazitiven Dilatometers: Die obere bewegliche Platte weist einen etwas kleineren Radius r als die starre untere Platte auf. Die Abmessungen der im Institut vorhandenen Nullfeldapparatur sind: Spaltbreite $w = 0.08$ mm, Plattenradius $r = 14.15$ mm und Plattenabstand $d \approx 0.2$ mm bei einer mit der Einstellschraube voreingestellten Startkapazität von etwa 30 pF. Gleichzeitig ist so die Probe fixiert. Die Einfassungen der Kondensatorplatten sind Schutzringe, die Streufelder vermeiden sollen; vgl. Text.

Darüber hinaus gibt es im Institut einen Meßstab zur Messung der thermischen Ausdehnung und der Magnetostriktion, der in die verschiedenen vorhandenen Kryostaten eingelassen werden kann ($T \sim 2\text{ K} - 300\text{ K}$, $B = 0\text{ T} - 17\text{ T}$ longitudinal und $B = 0\text{ T} - 8\text{ T}$ transversal) [30, 96]. Mit diesem Meßstab wurden die in dieser Arbeit gezeigten Magnetostruktionsmessungen durchgeführt. Das Meßprinzip ist das gleiche wie in der Nullfeldanlage. In diesem Aufbau können zum einen Temperaturen für Magnetostruktionsmessungen gezielt eingeregelt werden. Zum anderen kann mit einer geregelten Temperaturdrift die thermische Ausdehnung in einem anliegenden festen Magnetfeld gemessen werden [30, 96].

4.2.2 Hochtemperaturmessung

Die in dieser Arbeit präsentierten Messungen der thermischen Ausdehnung bis zu hohen Temperaturen wurden an einem kommerziellen Gerät der Firma Perkin-Elmer, Typ TMA 7, in der Arbeitsgruppe von Prof. Bohatý durchgeführt. Der zur Verfügung stehende Temperaturbereich ist $\sim 135\text{ K} \leq T \leq 670\text{ K}$. Die Probe sollte eine Höhe von ~ 5 mm haben. Die maximalen Abmessungen betragen 0.75 cm im Durchmesser und 1.9 cm in der Höhe. Die Aufheiz- bzw. Kühlrate beträgt minimal 0.1 K/min.

Die Probe liegt während der Messung auf einer festen Probenplattform. Über ihr befindet sich eine bewegliche Sonde. Sonde und Plattform bestehen aus SiO_2 -Glas. Der ganze Aufbau steht senkrecht in einem Ofen, der wiederum in einen Metallblock eingelassen ist, der zur Gegenkühlung von flüssigem Stickstoff durchflossen wird. An ihrem oberen Ende weist die bewegliche Sonde einen Magneten auf, der sich in der Spule eines Linearmotors befindet. Der zu messende Induktionsstrom hängt also direkt von der Eintauchtiefe des Magneten in die Spule ab. Verändert sich nun die Länge der Probe mit der Temperatur, so

verändert sich über die Sonde die Position des Magneten in der Spule und damit der Induktionsstrom. Über den Induktionsstrom ist somit die Messung der absoluten Probenlänge möglich.

4.3 Spezifische Wärme

Zur Messung der spezifischen Wärme standen zu Beginn dieser Doktorarbeit zwei Meßstäbe, die in die verschiedenen im Institut vorhandenen Kryostaten eingelassen werden können, zur Verfügung. Ein Meßstab dient für Tieftemperaturmessungen ($T = 4\text{ K} - 60\text{ K}$), der andere für Messungen zwischen $T = 20\text{ K}$ (im Feld ab etwa 40 K) bis Raumtemperatur. Beide Meßstäbe sind über zehn Jahre alt, und beide waren zu Beginn dieser Arbeit nicht einsatzbereit. Daher sollte ein weiterer Meßstab aufgebaut werden. Gleichzeitig wurde der Hochtemperaturmeßstab „renoviert“. Der Tieftemperaturmeßstab wurde nicht wieder in Betrieb genommen, da zeitgleich von T. Zabel eine Wärmekapazitätsmeßapparatur für den Temperaturbereich $T = 0.3\text{ K} - 60\text{ K}$ aufgebaut wurde [98]. Darüber hinaus wurde neben dem VSM-Einsatz für das PPMS der Firma Quantum Design auch die Meßoption „Heat Capacity“ zur Messung der Wärmekapazität angeschafft. Eine genaue Beschreibung findet man in [71, 99].

4.3.1 Meßmethoden

Zur Messung der spezifischen Wärme sind verschiedene Methoden möglich, die man in adiabatische und nichtadiabatische Meßmethoden unterteilen kann. Ausschlaggebend hierfür ist die Art und Weise der thermischen Ankopplung zwischen dem umgebenden Temperaturbad (Meßzelle) einerseits und dem Probenensemble, bestehend aus „Probentisch“ mit Probenthermometer, -heizer und der Probe selber, andererseits. Nichtadiabatisch bedeutet dabei ein zügiges Erreichen des thermischen Gleichgewichts von Probenensemble und Badtemperatur. Dies wird durch eine gewisse thermische Ankopplung zwischen beiden erreicht. Adiabatisch heißt dementsprechend im Idealfall vollständige thermische Isolation des Probenensembles von der Umgebung. Da immer auch die Wärmekapazität von Probentisch, -heizer und -thermometer mitgemessen wird, ist es notwendig dieses „Addendum“ von den Meßwerten abzuziehen, um an die eigentliche Probenwärmekapazität zu gelangen. Das Addendum ist mittels der Messung einer bekannten Substanz (z. B. Kupfer) oder einer Leermessung (Probenensemble ohne Probe) zu bestimmen.

Im folgenden werden die gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung der Wärmekapazität von Festkörpern vorgestellt:

- AC-Methode (nichtadiabatisch)
- thermische Relaxationszeitmethode (nichtadiabatisch)
- Heizimpulsmethode (adiabatisch)
- kontinuierliche Aufheizmethode (adiabatisch)
- Differenzkalorimetrie (adiabatische und nichtadiabatische Varianten)

Eine zusammenfassende Darstellung dieser verschiedenen Methoden findet man z. B. in [100].

In der Praxis lassen sich natürlich keine exakt adiabatischen experimentellen Aufbauten realisieren. Es müssen daher Kompromisse gemacht werden. Um dies diskutieren zu können, werden üblicherweise zwei Zeitkonstanten definiert:

- Die Zeitkonstante $\tau_1 = C/K_{\text{extern}}$, die externe Relaxationszeit, bezeichnet dabei die Zeit, in der die Probe mit dem Umgebungsbad den thermischen Gleichgewichtszustand erreicht. Sie setzt sich aus der Wärmekapazität C der Probe und der thermischen Leitfähigkeit K_{extern} zwischen Probe und Umgebungsbad zusammen.
- Die Zeitkonstante τ_2 , die interne Relaxationszeit, bezeichnet dabei die Zeit, in der das Probenensemble selber, also Probe, Probenheizer und Probenthermometer, den thermischen Gleichgewichtszustand erreicht. Sie setzt sich in komplizierter Weise aus den Wärmekapazitäten und -leitfähigkeiten von Probe, Probenheizer und Probenthermometer zusammen. Diese Zeitkonstante schließt auch den Fall einer schlecht wärmeleitenden Probe ein.

Je nachdem, ob eine adiabatische oder nichtadiabatische Methode realisiert werden soll, müssen die τ_i entsprechende Bedingungen erfüllen. Die thermische Leitfähigkeit oder Wärmeleitfähigkeit ergibt sich aus dem Quotienten von zugeführter Heizleistung und resultierender Temperaturänderung $K = P/\Delta T$.

AC-Methode

Die AC-Methode geht auf Sullivan und Seidel [101, 102] zurück. Dabei wird der Probe eine mit der Frequenz ω periodische Heizleistung $P(\omega) = I_H \cdot U_H$ zugeführt. Gemessen wird die resultierende Oszillation der Probentemperatur. Der Vorteil dieser Methode liegt 1.) in der Verwendbarkeit kleiner Probenmassen, 2.) in der durch die thermische Ankopplung an ein Temperaturbad schnellen Relaxation ins thermische Gleichgewicht mit der Umgebung, nachdem der Probe Heizleistung zugeführt wurde, und 3.) der Nichtnotwendigkeit des Einsatzes von Austauschgas beim Einkühlen des Gesamtensembles. Anomalien in der Wärmekapazität können gut aufgelöst werden, wobei die Absolutwertgenauigkeit mit der anderer Methoden vergleichbar ist. Für die Wärmekapazität ergibt sich nach [100]

$$C(T) = \frac{I_H \cdot U_H}{\omega \cdot \Delta T} \quad (4.6)$$

mit der Amplitude der Temperaturoszillation ΔT . Der gesamte Probenaufbau (Heizer, Probe, Thermometer) erreicht dabei innerhalb der internen Relaxationszeit τ_2 das thermische Gleichgewicht. Diese Relaxationszeit muß im Vergleich zur inversen Frequenz der zugeführten Heizleistung ω^{-1} klein sein. Als Bedingung für 1% Genauigkeit wird in [103] $\omega\tau_1/10 > 1 > 10\omega\tau_2$ angegeben. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so stellt sich ein nicht zu vernachlässigender Temperaturgradient über die Probe ein, und man erhält eine falsche Wärmekapazität. Für eine verlässliche Bestimmung der Wärmekapazität muß daher für das Verhältnis der internen Zeitkonstanten τ_2 zur externen Zeitkonstanten τ_1 gelten: $\tau_2 \ll \tau_1$.

Thermische Relaxationszeitmethode

Auf Bachmann *et al.* [103] geht die thermische Relaxationszeitmethode zurück. Diese arbeitet ebenfalls mit einer schwachen thermischen Ankopplung zwischen Probenensemble und Umgebungsbad. Beobachtet wird der Relaxationsprozeß der Probe. Eine idealisierte

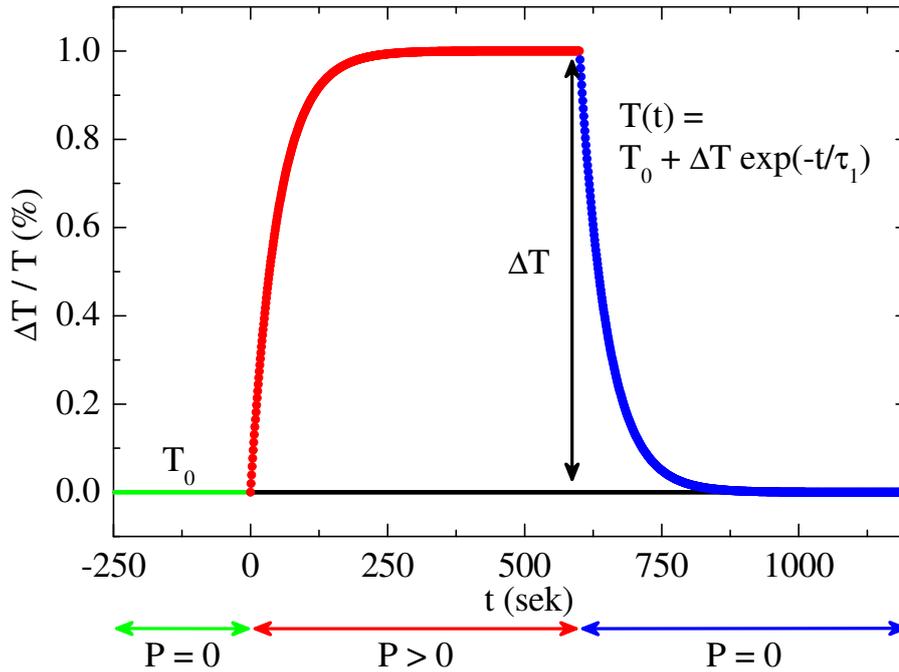


Abbildung 4.5: Schematischer Temperaturverlauf bei der thermischen Relaxationszeitmethode: Nach Einschalten der Heizleistung P steigt die Proben­temperatur um ΔT an und relaxiert nach dem Ausschalten der Heizleistung auf die Umgebungs­badtemperatur T_0 . Hieraus läßt sich die Wärmekapazität bestimmen; vgl. Text.

Darstellung des Temperaturverlaufs ist in Abbildung 4.5 gezeigt. Das das Probenensemble umgebende Temperaturbad wird auf einer Temperatur $T = T_0$ gehalten, während auf die Probe eine konstante Heizleistung P fließt. Die Temperatur des Probenensembles läuft exponentiell gegen eine Gleichgewichtstemperatur $T = T_0 + \Delta T$. Mit Gleichgewicht ist hierbei gemeint, daß genauso viel Wärme durch die anliegende konstante Heizleistung auf das Probenensemble fließt, wie über die Ankopplung an das Umgebungsbad verloren geht: $\dot{Q} = P$. Hieraus wird über $K_{\text{extern}} = P/\Delta T$ der Wärmeleitwert zwischen Umgebungsbad und Probenensemble bestimmt. Schließlich wird die Heizleistung abgeschaltet und die exponentielle zeitliche Relaxation $T(t)$ auf die Umgebungsbadtemperatur beobachtet. Der Verlauf von $T(t)$ ist durch

$$T(t) = T_0 + \Delta T \cdot \exp(-t/\tau_1) \quad \text{bzw.} \quad C \frac{dT}{dt} = -K_{\text{extern}}(T(t) - T_0) + P(t) \quad (4.7)$$

mit der externen Relaxationszeit τ_1 gegeben. Die Wärmekapazität C kann so durch eine Anpassung von Gleichung 4.7 an die aufgenommenen Meßdaten ermittelt werden. Ist die interne Relaxationszeit τ_2 nicht deutlich kleiner als τ_1 , so führt dies auch hier zu Problemen. Zum einen kann die Probe selbst eine schlechte Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Dies führt beim Relaxationsprozeß zu einer schwer handhabbaren Reihe von Exponentialfunktionen $T(t) = \sum_j A_j \cdot \exp(-t/\tau_j)$. Die Relaxationszeiten τ_j zwischen den einzelnen Komponenten des Gesamtsystems bzw. zwischen einzelnen Bereichen der Probe, die unterschiedliche Temperaturen aufweisen, müssen mitberücksichtigt werden [104]. Dies wird in der Literatur auch als „distributed heat capacity“ bezeichnet. Zum anderen besteht die Möglichkeit, daß die Probe schlecht an den Probenhalter angekoppelt ist. Im Fall einer schlechten Ankopplung zwischen Probe und Probenhalter, aber einer gut wärmeleitenden Probe, kann dies

in der Regel mit nur einer weiteren Zeitkonstanten, nämlich τ_2 , unter Kontrolle gebracht werden [104]. Dies wird auch als „lumped“- τ_2 -Effekt bezeichnet:

$$T(t) = T_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2). \quad (4.8)$$

Es gilt $\Delta T = A_1 + A_2$, wobei sich die A_i in komplizierter Weise aus den beiden zu berücksichtigenden Wärmekapazitäten, den zugehörigen Zeitkonstanten und den Wärmeleitwerten zusammensetzen. Gilt zusätzlich noch $\tau_2 \ll \tau_1$, so ergibt sich die Wärmekapazität näherungsweise aus

$$\frac{C_{\text{Probe}} + C_{\text{Probentisch}}}{K_{\text{extern}}} \approx \frac{A_1 \tau_1}{\Delta T}. \quad (4.9)$$

Praktisch darf bei dieser Methode der Temperaturanstieg des Probenensembles nicht zu groß sein, üblicherweise liegt er bei etwa $\sim 1\%$ [105]. Ansonsten kann es insbesondere bei scharfen Phasenübergängen zu Überheizeffekten kommen, da sich die Wärmekapazität dann bei einem zu groß gewählten Temperaturanstieg ΔT drastisch ändert. Darüber hinaus muß der Einfluß von Temperaturschwankungen des Umgebungsbades möglichst klein gehalten werden. Dieser wirkt sich auf Grund der schwachen thermischen Ankopplung schädlicher aus als bei adiabatischen Methoden. Die Meßzeit muß also entsprechend kurz sein. Dazu ist eine schnelle Ausleseelektronik notwendig. So können auch kurze Relaxationszeiten aufgelöst werden [105]. Eine Variante dieser Methode ist im Wärmekapazitätsmeßeinsatz für das PPMS realisiert.

Heizimpulsmethode

Diese Methode findet im Wärmekapazitätsmeßaufbau für den mK-Bereich [98] und, neben der kontinuierlichen Aufheizmethode, in der weiter unten vorgestellten Stabtechnik Verwendung.

Die Heizimpulsmethode ist die älteste Realisierung zur Messung der Wärmekapazität und geht auf Nernst zurück. Solche Kalorimeter werden dementsprechend als Nernst-Kalorimeter bezeichnet. Sie bieten die höchste Absolutwertgenauigkeit [100] und orientieren sich direkt an der Definition der Wärmekapazität aus Gleichung 2.39:

$$C_p(T) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left. \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right|_p = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_p. \quad (4.10)$$

Damit ist gemeint, daß der Probe eine gewisse Wärmemenge ΔQ zur Verfügung gestellt wird. Die Probe wird eine bestimmte Zeit t_H mit der Leistung $P = \Delta Q/t_H$ aufgeheizt. Der daraus resultierende Temperaturanstieg ΔT und die anschließende Relaxation ins Gleichgewicht werden gemessen. Im Gegensatz zur thermischen Relaxationszeitmethode sollte bei dieser Realisierung im Idealfall keine thermische Verbindung zwischen Probenensemble und Umgebungsbad vorhanden sein (adiabatische Methode). Das praktische Vorgehen ist in Abbildung 4.6 schematisch gezeigt. Zuerst wird die Umgebungsbadtemperatur stabilisiert. Hat sich das thermische Gleichgewicht zwischen Probenensemble und Umgebungsbadtemperatur eingestellt, wird die Probenentemperatur in Abhängigkeit von der Zeit, beginnend mit der „Grundlinie“, aufgenommen. Schließlich wird eine Zeit t_H , typischerweise einige Sekunden, ein definierter Heizimpuls mit der Heizleistung P auf die Probe gegeben. Die sich anschließende Relaxation der Probenentemperatur in Richtung der Umgebungsbadtemperatur T_0 liefert die „Abklingkurve“. Zur Ermittlung der Wärmekapazität wird die aufgenommene $T(t)$ -Kurve durch Funktionen angepaßt. Die Grundlinie wird in

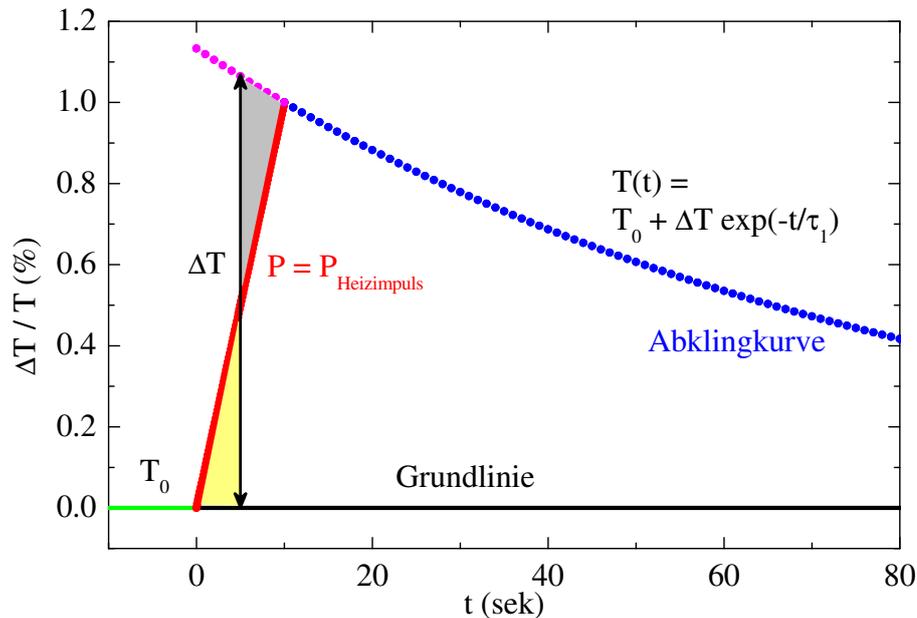


Abbildung 4.6: Schematischer Temperaturverlauf bei der Heizimpulsmethode: Aus Grundlinie, Heizimpuls und Abklingkurve wird mittels Funktionsanpassung und Flächenausgleichsgerade die Wärmekapazität bestimmt; vgl. Text.

der Regel durch eine Gerade, die Abklingkurve exponentiell, ggf. mit einem zusätzlichen linearen Anteil, durch

$$T(t) = T_0 + a \cdot \exp(-t/\tau_1) + b \cdot t, \quad (4.11)$$

erfaßt, wobei T_0 , a , b und die externe Relaxationszeit τ_1 die freien Parameter sind. Die so angepaßten Funktionen werden nun in die Zeit des Heizimpulses extrapoliert. Der Abstand der Schnittpunkte dieser Kurven mit einer Flächenausgleichsgeraden ergibt die Stufenhöhe ΔT (Abbildung 4.6). Aus Gleichung 4.10 ergibt sich dann die Wärmekapazität. Wegen dieser „Stufe“ in der Meßkurve wird diese Meßmethode häufig auch als „step by step“-Messung bezeichnet. Für ein solches Vorgehen sollte idealerweise gelten:

- Das Probenensemble muß thermisch möglichst gut vom Umgebungsbad isoliert sein, d. h. für die externe Relaxationszeit sollte gelten: $\tau_1 \rightarrow \infty$. In der Praxis ist dies natürlich nur bis zu einem bestimmten Grad möglich, es sollte aber zumindest $\tau_1 \gg t_H$ erfüllt sein.
- Das Probenensemble selber sollte thermisch sehr gut miteinander verbunden sein, d. h. für die interne Relaxationszeit sollte gelten: $\tau_2 \rightarrow 0$. In der Praxis sollte $\tau_2 \ll \tau_1$ erfüllt sein.

Die Verletzung der zuerst genannten Bedingung führt dazu, daß bereits während des Heizvorgangs ein nicht zu vernachlässigender Teil der Heizleistung ins Umgebungsbad abfließt. Die Messung ist nicht mehr adiabatisch. Da dieser Teil der Heizleistung bei der anschließenden Auswertung nicht mitberücksichtigt würde, erhielte man eine zu hohe Wärmekapazität. Dieses Problem kann näherungsweise wie folgt gelöst werden [106]. Man kann den Parameter a durch

$$a = \frac{P}{C} \cdot \tau_1 \cdot (\exp(t_H/\tau_1) - 1) \quad (4.12)$$

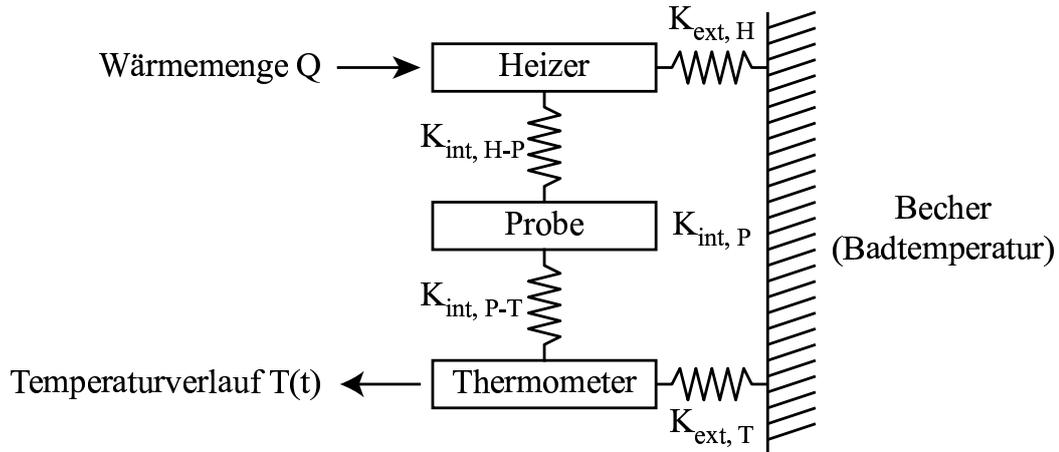


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der unterschiedlichen zu berücksichtigenden Wärmeflüsse im realisierten experimentellen Aufbau (aus [106]).

ausdrücken. Einsetzen in Gleichung 4.11 (ohne den linearen Anteil) führt auf

$$T(t) = T_0 + \frac{P}{C} \cdot \tau_1 \cdot (\exp(t_H/\tau_1) - 1) \cdot \exp(-t/\tau_1). \quad (4.13)$$

Somit wird die bereits während des Heizimpulses abfließende Wärme explizit berücksichtigt:

$$C = \frac{P}{T(t) - T_0} \cdot \tau_1 (\exp(t_H/\tau_1) - 1) \cdot \exp(-t/\tau_1). \quad (4.14)$$

Ist die zweite Bedingung nicht erfüllt, so gestaltet sich die Lösung komplizierter. Die interne Relaxationszeit τ_2 setzt sich aus verschiedenen Einzelrelaxationszeiten zusammen, die streng genommen alle mitberücksichtigt werden müssen. Dies ist in Abbildung 4.7 schematisch dargestellt. Diese Einzelrelaxationszeiten setzen sich aus der Wärmeleitung der verschiedenen Materialien (Probe, Heizer, Thermometer) und den Wärmewiderständen der Übergänge zwischen ihnen zusammen. Im hier realisierten Aufbau wird GE-Kitt [107] als Tieftemperaturkleber verwendet. Gilt $\tau_1 \approx \tau_2$, so fließt noch ein Teil der Heizleistung ab, während das Probenensemble selber in den Gleichgewichtszustand strebt. Dies macht sich in der Messung durch eine deutliche Abweichung vom in Abbildung 4.6 skizzierten Kurvenverlauf bemerkbar. Man erhielte wiederum eine zu hohe Wärmekapazität. Anstatt zu versuchen, die verschiedenen Relaxationszeiten τ_i in den Griff zu bekommen, ist es besser, durch Veränderung der Probengeometrie die diversen τ_i zu minimieren. Dies könnte z. B. durch Verwendung einer dünneren Probe, den Versuch, durch das Abschleifen derselben ebene Kontaktflächen zu schaffen oder möglichst dünne Kleberschichten zu verwenden usw. erreicht werden. Der kritischste Übergang ist die Ankopplung des Heizers an die Probe. Ist dieser schlecht, so kommt es rasch zu einem „Überheizen“ des Heizers und somit zu einem nicht zu vernachlässigenden stärkeren Wärmefluß zum umgebenden Temperaturbad; vgl. hierzu auch [98]. Mit „Überheizen“ ist gemeint, daß der Heizer wärmer als der Rest des Probenensembles wird.

Kontinuierliche Aufheizmethode

Diese Methode wurde von Junod [108] vorgeschlagen. Die Probe wird mit einer konstanten Heizleistung P bzw. einem konstanten Heizstrom I_H aufgeheizt. Gemessen werden die

Temperaturdrift $dT/dt = \dot{T}$ und der Spannungsabfall U_H am Heizer, aus dem dann die Heizleistung berechnet wird:

$$C = \frac{P}{\dot{T}} = \frac{I_H \cdot U_H}{\dot{T}}. \quad (4.15)$$

Um Nichtgleichgewichtszustände zu vermeiden, müssen die beiden Bedingungen, die für die Heizimpulsmethode gelten, auch hier erfüllt sein. Experimentell ist eine vollständige thermische Isolierung des Probenensembles von der Umgebung natürlich nicht möglich, so daß es zu zusätzlichen, die Proben­temperatur beeinflussenden Effekten kommt:

- Da das Probenthermometer ebenfalls mit einem Strom beschickt wird, gibt es eine zusätzliche Heizleistung am Probenort. Dies führt zu einer Erhöhung der Proben­temperatur.
- Die Umgebungsbadtemperatur wird i. a. nicht ideal der Proben­temperatur nachge­führt, so daß es zum einen zu Strahlungseinflüssen auf die Proben­temperatur und zum anderen zu einer endlichen Wärmeleitung über die elektrischen Zuleitungen kommen kann.

Diese auftretenden Wärmedriften vom Kalorimeter zum Probenensemble oder umgekehrt müssen daher korrigiert werden:

$$C = \frac{P}{\dot{T} - \dot{T}_0} = \frac{I_H \cdot U_H}{\dot{T} - \dot{T}_0}. \quad (4.16)$$

Dabei bezeichnet \dot{T}_0 die Temperaturdrift des Systems, die durch die zusätzlichen Heizleistungen erzeugt wird. Während einer Messung wird diese Drift in vorgegebenen Temperaturabständen durch Unterbrechen ($I_H = 0$) des ansonsten kontinuierlichen Aufheizens der Probe bestimmt. Das Meßergebnis ist bei der endgültigen Auswertung der Daten entsprechend zu korrigieren. Der große Vorteil dieser Methode ist die hohe Punktdichte bei vergleichsweise kurzer Meßzeit. Dadurch können insbesondere scharfe Anomalien gut aufgelöst werden, d. h., daß die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität gut wiedergegeben wird. Der Nachteil liegt in einer etwas ungenaueren Absolutwertbestimmung im Vergleich zur Heizimpulsmethode.

Differenzkalorimetrie

Bei der Differenzkalorimetrie (vgl. [100] und Zitate darin) gibt es verschiedene Realisierungen. Im Prinzip werden zwei Proben gleichzeitig gemessen, eine mit bekannter, die andere mit unbekannter Wärmekapazität. Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie (adiabatisch) wird die Umgebungsbadtemperatur gleichmäßig erhöht. Beide Proben werden dieser Temperatur nachgefahren. Die Differenz der unterschiedlichen benötigten Heizleistungen ist proportional zur Wärmekapazität der Proben. Bei einer nichtadiabatischen Realisierung werden beide Proben thermisch verbunden, um sie nahe am thermischen Gleichgewicht zu halten. Aus der jeweils zugeführten Heizleistung und dem jeweiligen Temperaturanstieg der Proben wird das Verhältnis der beiden Wärmekapazitäten bestimmt und daraus die unbekannte Wärmekapazität berechnet. Auch hier müssen die internen Relaxationszeiten der beiden Proben deutlich kleiner als die externe Relaxationszeit zwischen den beiden Proben sein. Der große Vorteil dieser Methode ist, daß das Verhältnis zweier Wärmekapazitäten nicht so drastisch von der Temperatur abhängt wie die Wärmekapazitäten der Proben selber. Außerdem unterliegen beide Proben den gleichen äußeren Parametern der Messung, während die zuvor beschriebenen Varianten auf Referenzmessungen (Addendum usw.) beruhen.

4.3.2 Meßapparatur I: Der HC-Einsatz für das PPMS

Wärmekapazitätsmessungen im PPMS sind im Temperatur- bzw. Feldbereich $T = 1.8\text{ K} - 400\text{ K}$ bzw. $B = 0\text{ T} - 14\text{ T}$ möglich. Das Meßprinzip des HC-Meßeinsatzes⁵ („Puck“) der spezifischen Wärme beruht auf der in Abschnitt 4.3.1 vorgestellten thermischen Relaxationszeitmethode. Die Probe ist mit Apiezon-Fett thermisch an den Probenstisch angekoppelt [109]. Dieser Meßaufbau eignet sich gut zur Messung kleiner Probenmassen, idealerweise einige 10 mg. Der Hersteller gibt zwar einen möglichen Massebereich von 1 mg bis etwa 200 mg an, die Praxis hat jedoch gezeigt, daß bei größeren Probenmassen die Meßzeit insbesondere bei höheren Temperaturen deutlich ansteigt. Zu kleine Probenmassen haben dagegen den negativen Effekt, daß das Addendum deutlich größer ist als das eigentliche Probensignal und man sich somit eine zusätzliche Fehlerquelle einhandelt.

Im Gegensatz zur kontinuierlichen Aufheizmethode ist es hier notwendig, das Addendum vor jeder Messung neu zu bestimmen.

- Die Benutzung relativ kleiner Probenmassen hat die Konsequenz, daß das Addendum den Hauptbeitrag zur Wärmekapazität des Probenensembles liefert. Daher ist die genaue Kenntnis des Verhältnisses von C_{Probe} zu C_{Addendum} unerlässlich.
- Bei jedem Probenausbau bleibt ein Teil des Apiezon-Fetts an der Probe haften. Daher ist es unumgänglich, den Probenstisch nach dem Ausbau einer Probe komplett zu reinigen und für eine weitere Messung mit neuem Fett zu präparieren.
- Soll die Wärmekapazität auch in verschiedenen Magnetfeldern gemessen werden, so ist das feldabhängige Addendum zumindest für $T \leq 20\text{ K}$ vor der Probenmontage zu bestimmen [99].

Für den Hochtemperaturbereich (270 K bis 400 K) ist darüber hinaus zu beachten, daß ein Fett anderer Konsistenz (Apiezon-H-Fett [110]) als für den Temperaturbereich zwischen 1.8 K und 330 K (Apiezon-N-Fett) zu verwenden ist. Um den gesamten vom PPMS zur Verfügung gestellten Temperaturbereich zu erfassen, sind also zwei separate Meßgänge nötig. Während bei der kontinuierlichen Meßmethode innerhalb von etwa 14 Stunden Meßzeit um die 1.700 Datenpunkte zwischen 20 K und 300 K aufgenommen werden, erhält man mit der hier verwendeten quasiadiabatischen Heizimpulsmethode deutlich weniger Punkte. Programmiert man 60–80 Temperaturpunkte zwischen 1.8 K und 330 K, so fährt das System diese an, wartet im Rahmen gewisser Stabilitätskriterien bis sich das thermische Gleichgewicht eingestellt hat und bestimmt die Wärmekapazität. Bei jeder Temperatur geschieht dies üblicherweise dreimal. Dabei wird jeweils neu stabilisiert. Damit erhält man in etwa 24–36 Stunden entsprechend 180–240 Datenpunkte. Das zusätzlich zu ermittelnde Addendum bedarf eines weiteren Tages Meßzeit. Genaueres hierzu findet man in [71].

Die in Abschnitt 4.3.1 beschriebene Methode ist im hier realisierten Aufbau leicht modifiziert [105]. Bereits während durch die kontinuierliche Heizleistung des Probenheizers zwischen Probenensemble und Wärmebad ein Temperaturgradient aufgebaut wird, nimmt das System den Temperaturverlauf des Probenensembles auf. Die Heizzeit ist durch das Erreichen einer bestimmten Temperaturdifferenz begrenzt, die hier normalerweise 2 % der Umgebungsbadtemperatur beträgt. Sobald diese Temperaturdifferenz zur Umgebungsbadtemperatur erreicht ist, wird der Heizer ausgeschaltet. Es wird kein Gleichgewicht abgewartet, da die genaue Kenntnis von $\Delta T_{\text{max}} = T^{\text{Gleichgewicht}} - T_0$ nicht notwendig ist. Bei einer vor der ersten Verwendung eines Pucks durchzuführenden Kalibrierung wird der Wärmeleitwert

⁵HC = Heat Capacity

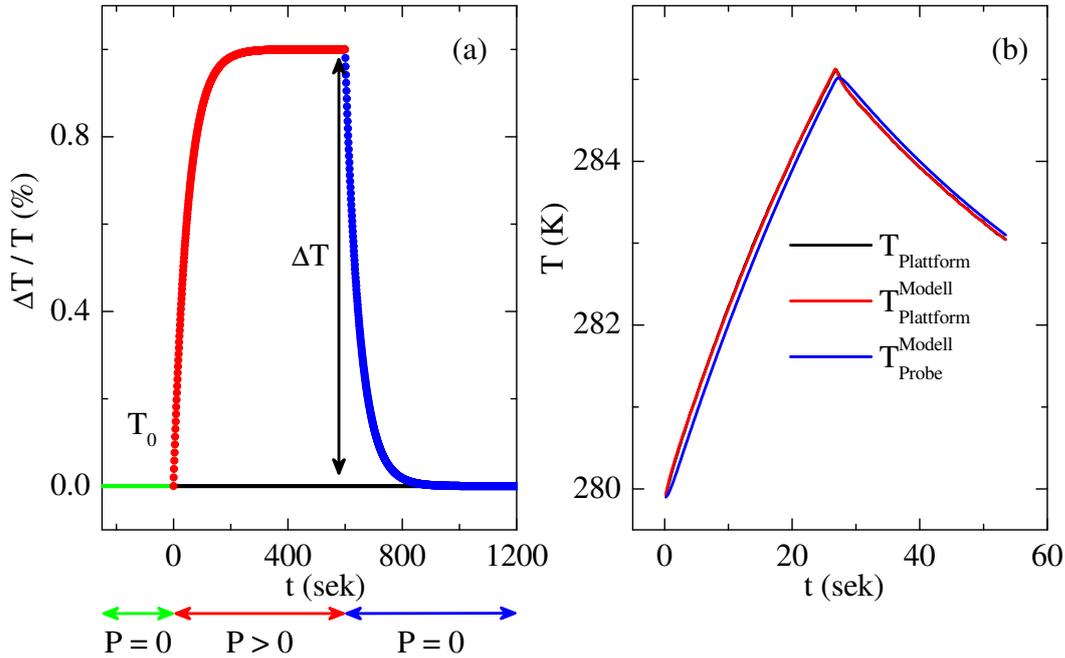


Abbildung 4.8: Vergleich der auf (a) Bachmann *et al.* zurückgehenden thermischen Relaxationszeitmethode [103] (schematisch) mit (b) der in der Wärmekapazitätsmessung des PPMS realisierten Variante: Dem hier dargestellten Beispiel der PPMS-Datenanpassung (rechts) liegt das $2\text{-}\tau$ -Modell zugrunde. Die Daten in (b) sind einer Messung entnommen.

K_{extern} der Zuleitungsdrähte zum Probenensemble bestimmt [109]. Temperaturanstiegs- und Relaxationskurve werden rechnerisch angepaßt (Abbildung 4.8). Der Relaxationskurve liegt Gleichung 4.7 zugrunde. Die Anstiegskurve wird mittels

$$T(t) = T_0 + \Delta T \cdot (1 - \exp(-t/\tau_1)) \quad (4.17)$$

bestimmt.

Das System hat bei der Modellrechnung die Möglichkeit, zwischen einem „einfachen“ Modell, das mit einer Zeitkonstanten auskommt, und einem 2-Zeitkonstantenmodell zu „wählen“; vgl. die Diskussion in Abschnitt 4.3.1. Die Entscheidung hierüber wird anhand der Güte der Datenanpassung der ersten Option getroffen. Ausschlaggebend ist letztendlich die aus den verschiedenen Wärmeleitwerten ermittelte prozentuale Ankopplung zwischen Probe und Probenstisch [71]. Ist diese schlecht, entscheidet das System, die zweite Option zu benutzen. Dem ersten einfachen Fall liegt wieder Gleichung 4.7

$$C_{\text{Gesamt}} \cdot \frac{dT}{dt} = -K_{\text{extern}} \cdot (T(t) - T_0) + P(t) \quad (4.18)$$

zugrunde. Dabei bezeichnet C_{Gesamt} die Gesamtwärmekapazität von Probe und Probenstisch, K_{extern} ist der Wärmeleitwert der elektrischen Zuleitungen und der Aufhängung, T_0 ist die Umgebungsbadtemperatur und $P(t)$ ist die Heizleistung des Probenheizers. Diese ist während der Heizzeit gleich einem festen Wert P und nach dem Ausschalten des Heizers gleich null. Die Zeitkonstante ergibt sich aus der Lösung dieser Differentialgleichung. Die Wärmekapazität wird gemäß $C_{\text{Gesamt}} = \tau_1 \cdot K_{\text{extern}}$ bestimmt. Die zweite Methode berücksichtigt zusätzlich den Effekt, daß eine schlechte Ankopplung zwischen Probe und Probenstisch einen Temperaturgradienten zwischen diesen beiden zur Folge hat. Damit fließt

zum einen Wärme vom Probenstisch auf die Probe. Auf Grund des geringeren Wärmewiderstands fließt zum anderen aber auch Wärme vom Probenstisch auf den umgebenden Puck:

$$C_T \cdot \frac{dT_T}{dt} = -K_{\text{extern}} \cdot (T_T(t) - T_0) + K_{\text{intern}} \cdot (T_P(t) - T_T(t)) + P(t), \quad (4.19)$$

$$C_P \cdot \frac{dT_P}{dt} = -K_{\text{intern}} \cdot (T_P(t) - T_T(t)). \quad (4.20)$$

Nun werden die Wärmekapazität des Probenstischs C_T und der Probe C_P getrennt betrachtet, T_T bezeichnet dementsprechend die Temperatur des Probenstischs und T_P die der Probe. Mit K_{intern} ist die jetzt mit zu berücksichtigende thermische Leitung zwischen Probe und Probenstisch gemeint.

Die Wärmekapazität der Probe wird im ersten Fall also aus dem gemessenen Wert C_{Total} abzüglich der zuvor separat bestimmten Wärmekapazität des Addendums bestimmt:

$$C_{\text{Probe}} = C_{\text{Gesamt}} - C_{\text{Addendum}}. \quad (4.21)$$

Im zweiten Fall ermittelt das Meßprogramm die Wärmekapazität der Probe und des Probenstischs, wobei die Wärmekapazität des Probenstischs nun gleich dem Wärmekapazitätswert des Addendums gesetzt und nicht durch die Datenanpassung bestimmt wird. Die zwei auftretenden Zeitkonstanten setzen sich in komplizierter Weise aus den auftretenden Parametern K_{extern} , K_{intern} , $C_{\text{Probenstisch}}$ und C_{Probe} zusammen. Eine detaillierte Diskussion der im PPMS realisierten Bestimmung der Wärmekapazität findet man in [71, 99].

4.3.3 Meßapparatur II: Die Stabtechnik

Die meisten in dieser Arbeit diskutierten Wärmekapazitätsmessungen wurden mit dem von H. Kierspel aufgebauten Meßstab durchgeführt [106]. Dieser Meßstab ist für den Temperaturbereich zwischen 20 K und 290 K konzipiert. Um in Zukunft einen größeren Probenumsatz zu gewährleisten, wurde ein weiterer Meßstab, der ebenfalls nach der Heizimpulsmethode und der kontinuierlichen Aufheizmethode arbeitet, aufgebaut. Dabei wurden einige Modifikationen gegenüber der bisherigen Realisierung vorgenommen. Die prinzipielle Arbeitsweise der beiden Meßstäbe sowie die angebrachten Modifikationen des neuen Meßstabs werden im folgenden beschrieben.

Meßstabsystem

Das Meßstabsystem ist am hiesigen Institut gut etabliert. Der prinzipielle Aufbau ist bei allen Stäben gleich. Je nach Meßgröße (Wärmekapazität, thermische Ausdehnung und Magnetostraktion sowie thermische und elektrische Transporteigenschaften) wird ein entsprechender Probenhalter samt Verkabelung in ein Edelstahlrohr eingelassen. Dadurch ist gewährleistet, daß all diese Meßgrößen in allen zur Verfügung stehenden Kryostaten gemessen werden können. Die Wandstärke eines solchen Edelstahlrohres beträgt in der Regel ≤ 1 mm. Am unteren Ende ist ein Bodenstück eingeschweißt, am oberen Ende ein NW40-Flansch⁶ angebracht. Darüber befindet sich ein Kreuzungsstück, durch das die diversen Meßleitungen aus dem Stabinneren herausgeführt werden. Den Abschluß bildet ein Ventil zum Evakuieren des Stabs, das mit dem Kreuzungsstück ebenfalls über einen NW40-Flansch verbunden ist. Der eigentliche Probenhalter wird von Edelstahlkapillarröhrchen, die von

⁶NW40 bedeutet, daß der Flansch einen Durchmesser („Nennweite“) von 40 mm aufweist.

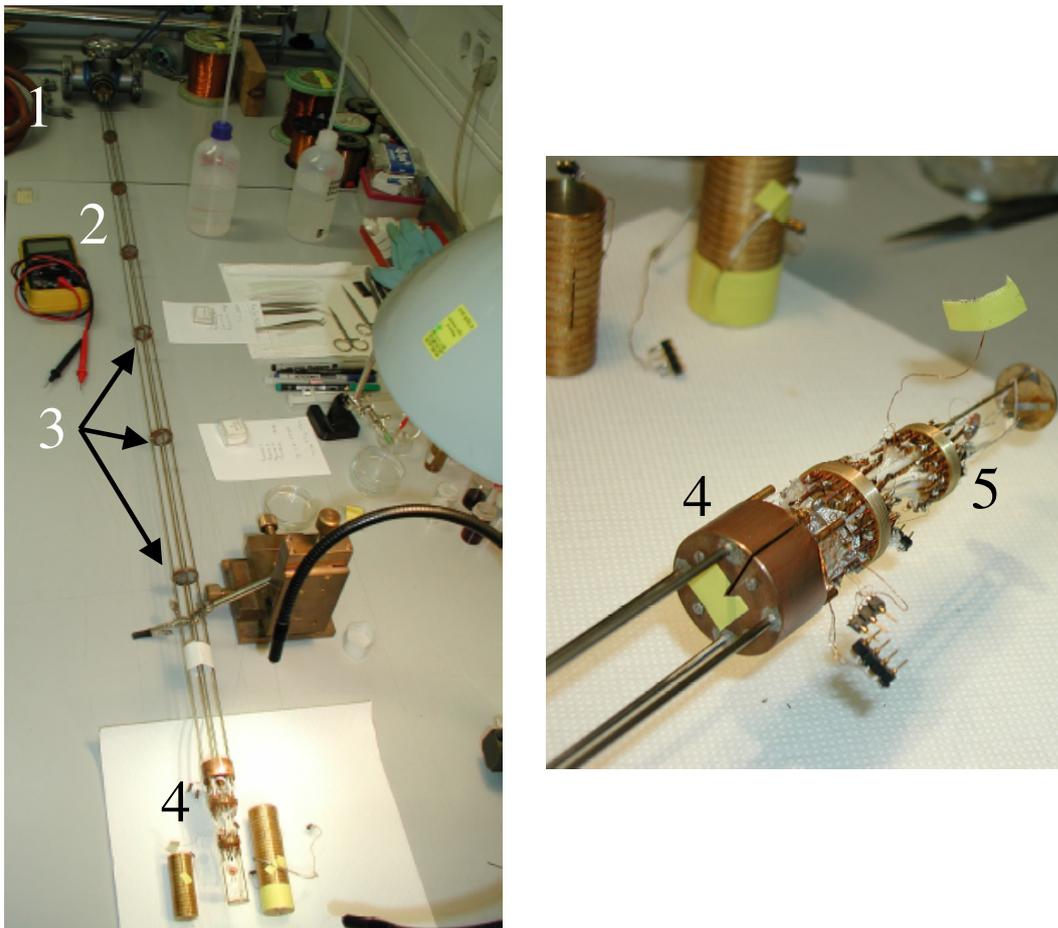


Abbildung 4.9: Innerer Aufbau des im Rahmen dieser Arbeit neu aufgebauten Meßstabs: Im linken Bild ist oben das Kreuzungsstück (1) mit dem dort befestigten Kapillargestänge (2) zu sehen. In regelmäßigen Abständen befinden sich zur Stabilisierung Kupferplatten (3). Die Kapillaren enden in der im rechten Bild vergrößert gezeigten Kupferstufe (4). Auf deren anderer Seite schließt sich der eigentliche Probenhalter (5) an.

einer entsprechenden Befestigung am Kreuzungsstück bis zum Probenhalter führen, gehalten. In diesen Kapillaren befindet sich die Verkabelung des Meßeinsatzes. Die diversen Meßleitungen werden so gut geschützt und geschirmt bis zum jeweiligen Probenhalter geführt. Für die Befestigung des Probenhalters gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder sind Edelstahlkapillargestänge und Probenhalter fest miteinander verbunden bzw. verschraubt oder der Probenhalter ist über Steckverbindungen mit dem Rest des Stabs verknüpft und kann zum Probenwechsel vom Edelstahlkapillargestänge getrennt werden. Im älteren Meßstab ist diese Variante, im neu aufgebauten Meßstab die zuerst genannte realisiert. Der eigentliche Probenhalter ist über Teflonstangen starr mit den Edelstahlkapillaren verbunden (Abbildung 4.9).

Der neue Meßstab

Bei der Planung des neu aufzubauenden Meßstabs mußte berücksichtigt werden, daß der neue Stab nicht nur in die diversen am Institut vorhandenen Kryostaten passen soll, son-

dern auch in den seit einiger Zeit vorhandenen VTI⁷. Während die Kryostaten eine Magnetbohrung von 40–52 mm aufweisen, schränkt die zusätzliche Benutzung eines VTI den Stabdurchmesser weiter ein. Damit ergaben sich für den Stab folgende geometrische Anforderungen:

- Der Außendurchmesser des Edelstahlrohres darf wegen des Innendurchmessers des VTI maximal 30 mm betragen. Dies hat gleichzeitig den positiven Effekt zur Folge, daß der Stab nicht nur in die am Institut vorhandenen „Nullfeldkannen“ (Halsdurchmesser = 50 mm), sondern auch in jede andere 100 l-Heliumtransportkanne (Halsdurchmesser = 32 mm) paßt.
- Das Edelstahlrohr muß so lang gewählt sein, daß die Probe im Magnetfeldzentrum sitzt, die eingeschweißte Bodenplatte aber gleichzeitig so weit weg ist, daß sie keinen Einfluß auf das Feld am Probenort hat. Dies ist zu beachten, da der Becherboden zwar im Prinzip aus unmagnetischem Edelstahl besteht, die zur Befestigung notwendige Schweißnaht am Becherboden aber das Gefüge des Edelstahls derart ändert, daß Magnetismus auftritt. Der Abstand des Flansches der Kryostaten bis zum Magnetfeldzentrum beträgt 1214 mm, bei eingebautem VTI 1332 mm.
- Damit der Stab in die jeweiligen Kryostaten bzw. Heliumtransportkannen eingelassen werden kann, ist die Deckenhöhe der jeweiligen Labore zu beachten.

Für den neu aufzubauenden Stab wurde demnach folgende Geometrie gewählt:

- Edelstahlrohr: Außen- / Innendurchmesser: 30 mm / 28 mm, d. h. Wandstärke = 1 mm, Werkstoffnummer: 4301 K 3
- Gesamtlänge inklusive Kreuzungsstück und (geschlossenem) Ventil: 1.886 mm
- Vier Kapillarröhrchen führen die Meßleitungen zum Probenhalter, Außen- / Innendurchmesser: 2 mm / 1.6 mm, Werkstoffnummer: 4301 hart.
- Die vier Kapillarröhrchen werden durch sechs Strahlungsschilde aus Kupfer stabilisiert (Abbildung 4.9).

Verkabelung

Insgesamt werden 30 Meßleitungen zum Probenhalter geführt. Die Verkabelung ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Dabei laufen durch drei Kapillarröhrchen jeweils acht Zuleitungen aus lackisoliertem Manganindraht ($\text{Cu}_{86\pm}\text{Mn}_{12\pm}\text{Ni}_{2\pm}$). Der hier verwendete Draht hat einen spezifischen Widerstand von $\rho_{300\text{K}} \sim 45 \mu\Omega \text{ cm}$ (vgl. [112]) und einen Durchmesser von $100 \mu\text{m}$. Durch das vierte Röhrchen laufen sechs Zuleitungen aus lackisoliertem Kupferdraht ($\rho_{300\text{K}} \sim 1.7 \mu\Omega \text{ cm}$ [112], Durchmesser = $100 \mu\text{m}$) für die Becherheizer. Die Drähte sind jeweils gut miteinander verdreht, um ein bei Stromfluß resultierendes Magnetfeld („Leiterschleifen“) zu vermeiden. Benötigt werden Zuleitungen für ein Proben- und zwei Becherthermometer ($3 \cdot 4 = 12$ Drähte), Probenheizer (4 Drähte) und die Becherheizwicklungen ($2 \cdot 3 = 6$ Drähte), insgesamt also 22 Drähte. Die restlichen acht Drähte sind als Reserve gedacht bzw. können z. B. zum Verdrahten eines zusätzlich einbaubaren Eichthermometers oder für ein zusätzliches Widerstandsthermometer mit halbleitender Charakteristik (Cernox-Sensor), um den Meßbereich bis 4.2 K zu erweitern, genutzt werden.

⁷Eine Beschreibung des VTI (Variable Temperature Insert, variabler Temperatureinsatz) findet man in [111].

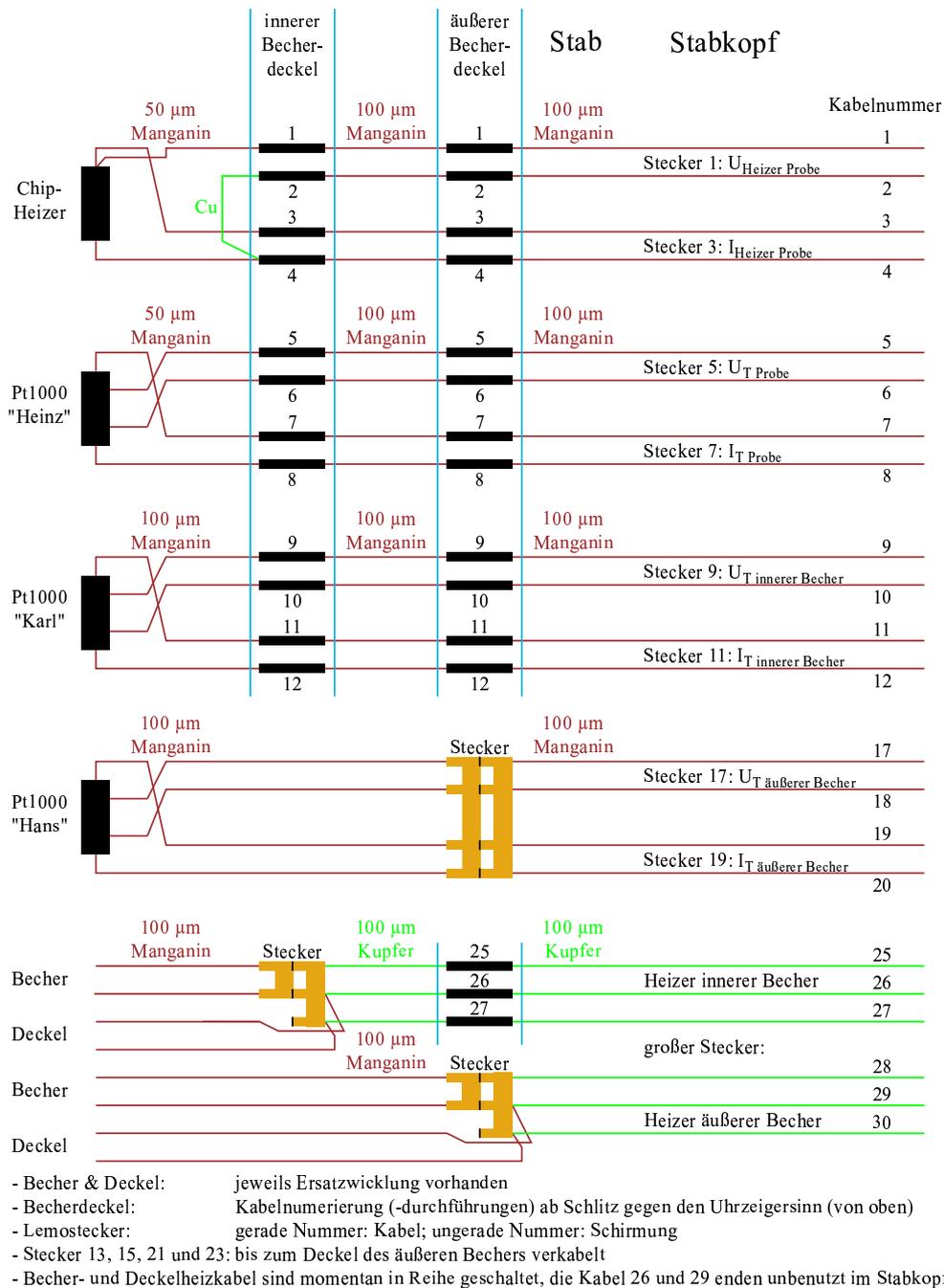


Abbildung 4.10: Verkabelung des neuen Meßstabs bis zum Kreuzungsstück (Stabkopf): Für Becher und Deckel sind jeweils noch Ersatzheizleitungen vorhanden. Die momentan nicht benutzten Stecker 13, 15, 21 und 23 sind als Reserve gedacht. Die entsprechenden Kabel enden an den Kabeldurchführungen, die durch den Deckel des äußeren Abschirmbechers gehen. Die Kabelnumerierung läuft ab den Schlitzen von oben betrachtet gegen den Uhrzeigersinn. Becher- und Deckelheizleitungen sind momentan in Reihe geschaltet; vgl. Text.

Kupferstufe

Im Aufbau des älteren Meßstabs wird die Kühlleistung einzig über Strahlung zugeführt. Die tiefste erreichbare Temperatur (etwa 10 K, [106]) ist dann darüber festgelegt, daß die

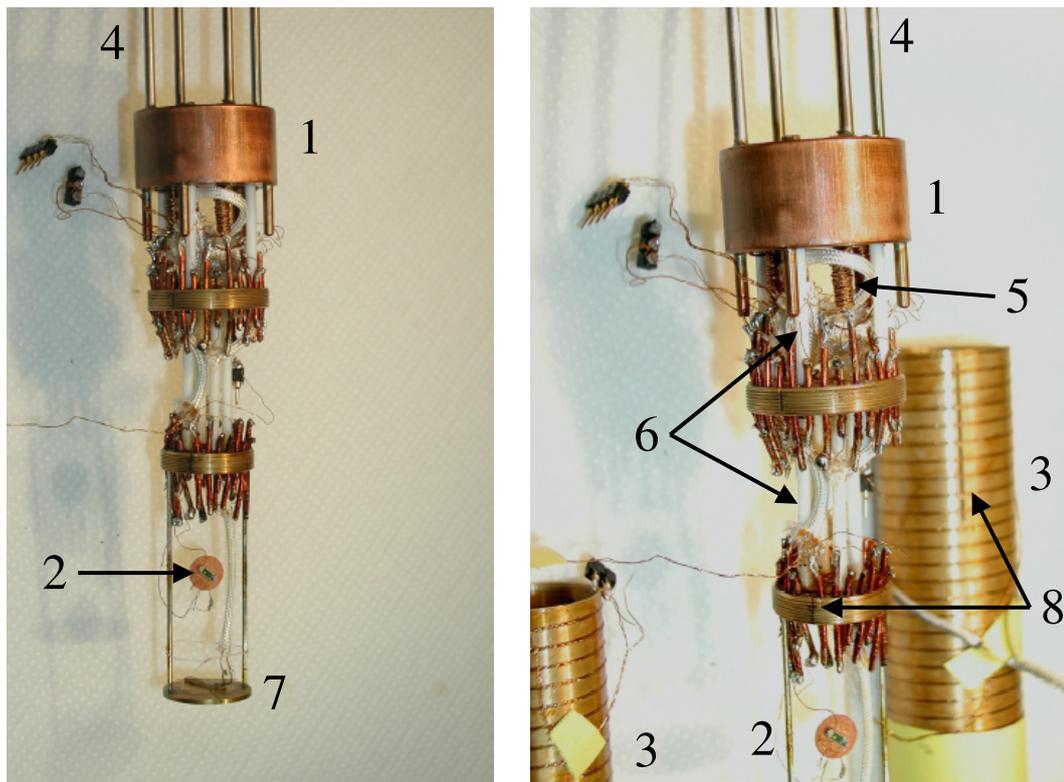


Abbildung 4.11: Kupferstufe (1), Probenhalter (2) und Abschirmbecher (3): Die aus den Kapillarröhrchen (4) austretenden Meßleitungen sind um Kupferstifte gewickelt (5), um die in den Stab heruntergeführte Wärme abzufangen; vgl. Text. Die oberen weißen Stäbe (6) sind die Teflonhalterungen des äußeren Abschirmbechers, die weiter unten liegenden halten den inneren Abschirmbecher. Ganz unten befindet sich das Thermometer des inneren Abschirmbechers (7) auf einer Kupferscheibe, die bei zusammengesraubten Bechern einen guten thermischen Kontakt zum Boden des inneren Bechers herstellt. Die Scheibe ist durch zwei kleine Kapillaren befestigt. Das Probenensemble (Thermometer, Probe (im Bild Kupfer) und Probenheizer) (2) wird von Nylonfäden getragen, die an diese Kapillaren geknotet und geklebt sind. Sämtliche Bauteile sind geschlitzt (8), um zu verhindern, daß geschlossene Ringströme fließen können; vgl. Text.

Strahlungskühlleistung die durch die Wärmeleitung der Verkabelung zugeführte Wärme irgendwann nicht mehr überkompensieren kann. Da kein direkter thermischer Kontakt zwischen geheizten Bechern und dem im flüssigen Helium stehenden Edelstahlrohr existiert, ist dieses Konzept im Hinblick auf den Kühlmittelverbrauch günstiger als andere Varianten. H. Kierspel hat in seiner Doktorarbeit [106] abgeschätzt, daß aber trotz dieses Verzichts auf eine thermische Ankopplung im Vergleich zu einer Messung bei tiefen Temperaturen immer noch etwa 1.5l/h Helium zusätzlich verbraucht werden, wenn eine Temperatur von 300 K stabil eingeregelt wird. Um bei einigen der Kryostaten den maximalen Feldbereich bis 17 T auszuschöpfen, ist eine Abkühlung des flüssigen Heliums auf ≤ 2.2 K notwendig. Dabei ist darauf zu achten, daß die Bechertemperatur 200 K nicht übersteigen darf, da sonst die Strahlungsleistung der zugeführten Heizleistung die Kühlleistung der Lambda-stufe überwiegt.

Im neuen Meßstab wurde mit dem Einbau einer 15 mm langen Kupferstufe die Art der Kühlung modifiziert (Abbildung 4.11). Die Kupferstufe schließt das Edelstahlkapillargestänge

ab. Sie ist so konstruiert, daß sie bei Einbau des Kapillarrohrgestänges samt Probenhalter in das Edelstahlrohr genau dort zu liegen kommt, wo in das Rohr ein Messingring eingelassen ist. Hierbei wird ausgenutzt, daß der thermische Ausdehnungskoeffizient von Kupfer kleiner ist als der von Messing [113]. Während bei Raumtemperatur der eigentliche Meßstab gut in das Edelstahlrohr eingelassen werden kann, werden mit sinkender Temperatur die Kupferstufe und der Messingring gegeneinander gepreßt. Sie sorgen so für eine optimale thermische Ankopplung des Stabinneren an das Heliumbad, in dem der Meßstab steht.

Die Meßzuleitungen treten direkt unterhalb der Kupferstufe aus den Kapillaren aus. Dort sind massive Kupferstifte in die Kupferstufe eingelötet. Um eine gute Ankopplung der Zuleitungen an das Heliumbad zu erreichen, sind die Zuleitungen um die Kupferstifte gewickelt und geklebt. Auf diese Weise wird die Wärmeleitung der Meßdrähte abgefangen.

Adiabatische Abschirmbecher

Der genaue Aufbau unterhalb der Kupferstufe ist in Abbildung 4.12 schematisch wiedergegeben. An die Kupferstufe schließen sich zwei zylinderförmige Abschirmbecher aus sauerstoffarmem Kupfer an, welches auf Grund der höheren Wärmeleitfähigkeit insbesondere bei Temperaturen $< 100\text{ K}$ [114] verwendet wird. Die Abmessungen Höhe zu Außen- zu Innendurchmesser der beiden Abschirmbecher betragen für den äußeren Becher $85\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 0.75\text{ mm}$ bzw. für den inneren $50\text{ mm} \times 19.5\text{ mm} \times 0.75\text{ mm}$. Beide Abschirmbecher sind von innen und außen poliert und anschließend komplett vergoldet worden. Dies geschieht, um die Oxidation des Kupfers zu vermeiden.

Der Deckel des äußeren Abschirmbeckers ist durch vier Teflonstäbe starr mit der Kupferstufe verbunden. Der Durchmesser der Teflonstangen beträgt 2 mm , ihre Länge 20 mm . Gleiches gilt für die Verbindung des Deckels des inneren mit dem Deckel des äußeren Abschirmbeckers. Diese vier Teflonstangen weisen einen Durchmesser von 2 mm bei einer Länge von 28 mm auf. Teflon ist ein schlechter Wärmeleiter und sorgt für eine möglichst gute thermische Isolierung der beiden Becher voneinander und von der Kupferstufe.

In die Seitenwände, Deckel und Böden der Abschirmbecher sind kleine Nuten (Breite 0.4 mm / Tiefe: 0.3 mm) eingefräst, in die jeweils vier verdrillte Becherheizerkabel aus Manganin (Durchmesser = $100\text{ }\mu\text{m}$) mit GE-Kit eingeklebt sind. Momentan werden nur jeweils zwei Heizkabel benutzt, die beiden anderen Paare dienen als Ersatz. Die Becher werden für eine möglichst gute thermische Ankopplung über ein Gewinde an die Deckel angeschraubt. Daher ist es notwendig, die Heizdrähte durch Stecker mit den Zuleitungen zu verbinden (Abbildung 4.10). Die Stecker weisen der besseren elektrischen Ankopplung wegen vollvergoldete Kontakte auf (Kontaktfeder / Löt- und Steckstift, $\varnothing 0.5\text{ mm}$, Firma Schuricht, Artikelnummer: 12 22 34, Typ MK01/50G).

Die Heizwicklungen der Becherwände gehen ohne Unterbrechung in den jeweiligen Becherboden über. Da für beide Becherheizer jeweils drei Kupferkabel in den Meßstab geführt sind, kann man die beiden Heizstränge eines Bechers (Deckel und Becher) nicht nur in Reihe schalten, sondern sie auch mittels einer Dreipolgeometrie miteinander verkabeln. Dies bietet die Möglichkeit, ggf. Deckel und Becher mit unterschiedlichen Heizströmen beschicken zu können, was im Moment aber in keinem der beiden Stäbe realisiert ist. Für den neuen Stab heißt das, daß die Meßkabel 26 und 29 in Abbildung 4.10 unbenutzt im Stabkopf enden. Bei Raumtemperatur ergibt sich für den Becherheizer (Deckel und Becher) des inneren Bechers ein Gesamtwiderstand von $R_{iB} \approx 155\text{ }\Omega$ bei einer Kabellänge von etwa $l_{iB} \approx 345\text{ cm}$ und für den äußeren Becher $R_{aB} \approx 302\text{ }\Omega$ bei einer Kabellänge von $l_{aB} \approx 670\text{ cm}$. Beide

Gesamtaufbau Probenhalter

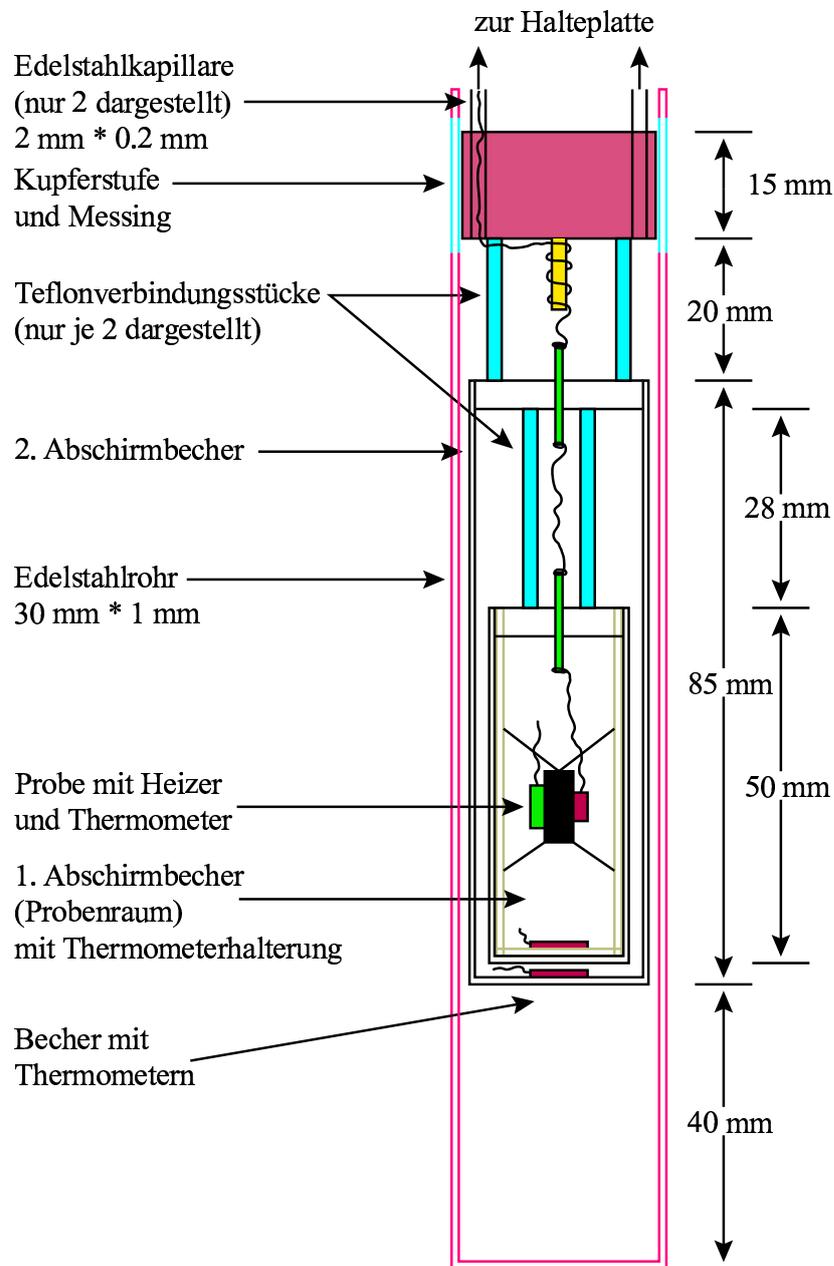


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung des neuen Probenhalters.

Becher besitzen ein Pt1000-Widerstandsthermometer⁸. Im Fall des äußeren Bechers ist der Platinwiderstand von innen mit GE-Kit auf den Becherboden geklebt. Die Meßleitungen werden durch den Bodenschlitz auf die Außenwand des Bechers und von dort nach oben

⁸Diese Widerstandsthermometer weisen bei 0 °C einen Widerstand von 1000 Ω auf und bestehen aus einer Al₂O₃-Substratschicht, auf die Platin in Dünnschichttechnik aufgebracht ist. Diese Platinschicht wird anschließend so bearbeitet, daß sie den besagten Widerstand aufweist. Darüber befindet sich eine Kunststoffschicht. Zwei Zuleitungen (Platinmantel-Nickeldraht) geben die Möglichkeit, Drähte anzulöten.

geführt. Sie sind genau wie die Heizleitungen über einen Stecker des gleichen Typs mit den Zuleitungen verbunden, die vom Stabkopf kommen. Beim inneren Becher klebt der Platinwiderstand auf einer durch zwei dünne Kapillarröhrchen (Durchmesser 1 mm) mit dem Deckel verbundenen Bodenplatte (Abbildung 4.11). Diese besteht wiederum aus vergoldetem sauerstoffarmen Kupfer. Sie koppelt im zusammengeschraubten Zustand thermisch gut an den Becherboden an. Zusätzlich wird sie mit etwas Apiezon-Fett [110] eingeschmiert. Das Apiezon-Fett soll die trotz Polierens eventuell noch vorhandenen Unebenheiten ausgleichen und so für eine möglichst ideale thermische Ankopplung sorgen. Die Durchführung der Meßleitungen durch die Deckel der Abschirmbecher erfolgt über lackisolierte Kupferstifte (Durchmesser: 1 mm). Diese sind mit GE-Kit in entsprechende Bohrungen in den Deckeln eingeklebt und somit thermisch gut an die jeweilige Bechertemperatur angekoppelt. Der Grund hierfür ist wiederum, die möglichst homogene Bechertemperatur nicht durch einen Wärmetransport der Meßkabel zu stören. Schaut man vom Stabkopf aus auf die Becherdeckel, so erfolgt die Numerierung der Durchführungen ab Schlitz gegen den Uhrzeigersinn (Abbildung 4.11). Am anderen Ende der Kupferstifte im jeweiligen Becher sind weiterführende lackisolierte Kabel aus Manganin bzw. Kupfer angelötet. Ihr Durchmesser beträgt auch 100 μm . Lediglich die Zuleitungen für Probenheizer und -thermometer weisen zur Reduzierung möglicher Wärmeleitung zum Probenensemble einen Durchmesser von 50 μm auf. Diese Details sind Abbildung 4.10 zu entnehmen.

Probenensemble

Die eigentliche Aufhängung des Probenensembles geschieht mittels möglichst weniger Nylonfäden. Diese sind an den beiden Kapillarröhrchen befestigt, die auch die Bodenplatte samt Becherthermometer tragen (Abbildung 4.11). Als Probenthermometer wird wie in den Abschirmbechern ein Pt1000-Widerstand eingesetzt. Das Probenthermometer wird auf die Nylonfäden, darauf die jeweils zu messende Probe und auf die Probe schließlich der Probenheizer mit verdünntem GE-Kit aufgeklebt.

Wirbelstromaufheizeffekte

Wirbelströme entstehen in Leiterstücken bei einer Änderung des äußeren Magnetfelds oder bei der Bewegung von Leiterstücken in einem Magnetfeld. Dabei wird Joulsche Wärme frei, die im vorliegenden Fall zu unerwünschten Aufheizeffekten im Probenhalter führt. Dieser Effekt tritt auch bei Vibration des Probenhalters in einem Magnetfeld auf. Eine solche zusätzliche Wärmequelle könnte die Temperatureinregelung erschweren. Die größte Gefahr besteht aber darin, daß der „Quench“, d. h. der plötzliche Verlust der supraleitenden Eigenschaft eines Magneten, einen nicht gegen Wirbelströme geschützten Probenhalter zerstören könnte. Bei einem „Quench“ baut sich wegen des an einer Stelle beginnenden Zusammenbruchs des Magnetfelds in sehr kurzer Zeit ein großer Feldgradient auf. Die in einem geschlossenen Metallringstück entstehenden Wirbelströme können zu so großen Lorentz-Kräften führen, daß der Probenhalter mechanisch zerstört wird. Daher weisen alle Bauteile, die einen Kreisstrom zulassen würden, möglichst schmale Schlitz auf: Abschirmschilde, Becherdeckel, Kupferstufe und Becherböden besitzen jeweils einen „Radiusschlitz“, und die Becherwände haben drei parallel versetzte sich überschneidende Längsschlitz. Lediglich die Gewinde wurden ausgespart, um deren Beschädigung zu vermeiden. Diese Schlitz stellen natürlich Öffnungen des ansonsten geschlossenen Becherinneren dar, durch die Wärme abgestrahlt werden kann. H. Kierspel [106] hat den Fehler durch die negative Strahlungswirkung der Schlitz zu maximal 1 % abgeschätzt. Während einer Messung wird

die Temperatur des äußeren Bechers der Proben­temperatur in der Regel um 5 K nach­geführt, so daß der Temperaturgradient nicht zu groß wird.

Meßelektronik

Die Meßelektronik wurde gegenüber der in [106] diskutierten nicht verändert und kann für beide Meßstäbe verwendet werden. Lediglich die Verkabelung am Stabkopf wurde anders realisiert. Je zwei der erwähnten verdrehten Kabel enden im Kreuzungsstück an einem besonders thermospannungsarmen Lemo-Stecker bzw. im Fall der sechs Becherheizerkabel an einem sechspoligen Lemo-Stecker. An der Meßelektronik wurden die gleichen Lemo-Stecker verwendet, die schon im alten Aufbau benutzt wurden. Die Kabel für den Heizstrom der beiden Becher und die für den Stromgeber der Becherthermometer enden auf Bananensteckern. Die Typbezeichnungen der verwendeten Lemo-Stecker sind in Tabelle 4.2 angegeben. Als Kabel wurden Triaxialkabel bzw. im Fall der Zuleitung für die Becherheizer ein sechspoliges abgeschirmtes Kabel benutzt. So können die Meßleitungen der verschiedenen Thermometer und Heizer separat und voneinander abgeschirmt zum Meßrack geführt werden. Der Kabelbaum umfaßt insgesamt neun Kabel: acht Triaxialkabel, d. h. je zwei für die Widerstandsmessung der Thermometer sowie den Betrieb des Probenheizers in Vierpunktschaltung und ein sechspoliges Kabel für die Becherheizleitungen.

Im Meßrack sind momentan folgende Geräte im Einsatz:

- Konstantstromquelle Knick J41 (Stromgeber für beide Becherthermometer; diese sind in Reihe geschaltet)
- Konstantstromquelle Knick J42 (Stromgeber für das Proben­thermometer)
- Multimeter HP3457A (mißt die Spannungsabfälle an den Becherthermometern und am Probenheizer)
- Multimeter HP3558A (mißt den Spannungsabfall am Proben­thermometer)
- Doppelkonstantstromquelle Toellner 8732 (Heizstromgeber für beide Becher)
- Konstantstromquelle Keithley 224 (Heizstromgeber für den Probenheizer)

Die Stromquellen für die Becher- und Proben­thermometer sind von Hand einzustellen, diejenige für den Proben­heizstrom wird vom Rechner gesteuert. Zu den Details sei auf [106] verwiesen. Dort findet man auch eine Diskussion der Auflösung, des Rauschens und der Langzeitstabilität sowie der elektronischen Verbindung mit dem Meßrechner.

Bauteil	Bestellnummer
Lemo-Stecker der Becherheizer (Stabkopf)	FFA.1S.306.CLAC66 - Stecker gerade
zugehörige Lemo-Buchse (Stabkopf)	HGP.1S.306.CLLSV
sonstige Lemo-Stecker (Stabkopf)	FFA.0S.650.CTAC42 & 37 - Stecker gerade
zugehörige Lemo-Buchse (Stabkopf)	HGP.0S.650.CTLV
Lemo-Stecker (Geräterack)	FFA.2S.650.CTAC47 - Stecker gerade
zugehörige Lemo-Buchse (Geräterack)	FRA-2S-650-CTL

Tabelle 4.2: Typbezeichnungen und Bestellnummern der im neu aufgebauten Stab verwendeten Lemo-Stecker und -Buchsen.

Meßprogramm

Das in Turbo Pascal geschriebene Meßprogramm wurde ebenfalls in der bewährten Form übernommen, lediglich die Eichpolynome für die neuen Thermometer wurden angepaßt und einige Programmpassagen geändert. Als Meßmöglichkeiten stehen die in Abschnitt 4.3.1 vorgestellte „quasiadiabatische Heizimpuls“- und die „kontinuierliche Aufheiz“-Methode zur Verfügung. Das Meßprogramm selber ist komplett über Menüs steuerbar. Die Meßparameter können in einer Parameterdatei *.par abgespeichert und bei mehreren Messungen am selben Probenstück jeweils erneut geladen werden. Außerdem besteht die Möglichkeit, diese Parameter während einer laufenden Messung zu ändern [106].

Realisierung der kontinuierlichen Aufheizmethode

Bei dieser Meßmethode der Wärmekapazität erfährt die Probe durch einen in bestimmten Temperaturintervallen konstant gehaltenen Heizstrom I_{Heiz} eine kontinuierliche Aufheizung. Die Probentemperatur wird währenddessen in schneller Folge eingelesen. Über je 400 Temperaturwerte wird eine Gerade angepaßt, um so die Temperaturdrift zu bestimmen und eine vorläufige Wärmekapazität auszurechnen. Die nächsten 400 Meßwerte ergeben den nächsten Meßpunkt der Wärmekapazität usw. Da der Meßrechner neben der Aufgabe der Aufheizung der Probe und der Messung des Temperaturverlaufs des Probenensembles auch die Temperaturregelung der beiden Abschirmbecher zu erfüllen hat, werden die jeweils 400 einzulesenden Temperaturmeßwerte in vier Pakete zu je 100 Meßpunkten aufgeteilt. Dazwischen wird ein vollständiger Regelzyklus für beide Becher durchlaufen. Das Einlesen eines 100-Punktepakets dauert etwa vier Sekunden. Die Gesamtzeit für vier Pakete inklusive Regelzyklus beträgt etwa 22 Sekunden. Mit einer normalerweise 8 mK/sek betragenden Starttemperaturdrift dT/dt folgt, daß jedem abgespeicherten Wärmekapazitätsmeßpunkt ein Temperaturintervall von etwa 176 mK zugrunde liegt.

Um eine möglichst homogene Umgebungstemperatur am Probenort zu gewährleisten, wird der innere Abschirmbecher der Probentemperatur nachgeführt. Der äußere Becher wird üblicherweise auf eine im Vergleich zum inneren Becher um 5 K niedrigere Temperatur eingeregelt, damit für die Regelung des inneren Bechers ein definiertes Kühlreservoir zur Verfügung steht. Beim Start der Messung wird neben der Starttemperaturdrift von 8 mK/sek auch ein Startheizstrom und damit eine Startheizleistung vorgegeben. Diese reicht bei kontinuierlich ansteigender Temperatur irgendwann nicht mehr aus ($dT/dt \rightarrow 0$). Das System bestimmt daher an vorgewählten Temperaturstützstellen die zum Erreichen der gewünschten Driftrate notwendige Heizleistung neu. Dazu wird beim Überschreiten einer Temperaturstützstelle der Probenheizstrom ausgeschaltet und die im folgenden als \dot{T}_0 -Abgleich bezeichnete Neubestimmung der Probenheizleistung durchgeführt; vgl. Abschnitt 4.3.1. Das System beobachtet die Temperaturdrift des Probenensembles. Sobald der innere Becher auf diese Untergrunddrift eingeregelt ist und die Stabilitätskriterien ($P \triangleq$ Probe, $iB \triangleq$ innerer Becher)

- $|T_P - T_{iB}| \leq 3 \text{ mK}$ und
- $|dT_P/dt - dT_{iB}/dt| \leq 0.05 \text{ mK/sek}$

erfüllt sind, wird der \dot{T}_0 -Abgleich beendet. Die zuletzt gemessene Drift wird als \dot{T}_0 festgesetzt. Aus der zuletzt bestimmten Wärmekapazität und der vorgegebenen neuen Starttemperaturdrift, normalerweise wieder 8 mK/sek, wird der für das folgende Temperaturintervall gültige Probenheizstrom berechnet. Anschließend schaltet das System den auf die

neue Heizleistung eingestellten Probenheizer wieder ein, und der Meß- und Regelzyklus beginnt. Die \dot{T}_0 -Korrektur der Wärmekapazitätsmeßdaten geschieht erst bei der endgültigen Auswertung der Daten nach Gleichung 4.16. Hierbei handelt es sich in der Regel um eine lineare Korrektur. Durch je zwei der während der verschiedenen Abgleiche bestimmten Werte für \dot{T}_0 wird eine Gerade gelegt. Diese ist von den zwischen den betreffenden zwei Abgleichen liegenden Meßdaten abzuziehen. Werden viele Messungen gemacht, so kann auch ein Korrekturpolynom bestimmt und zur Datenkorrektur benutzt werden. Um die Temperaturabhängigkeit des Heizerwiderstands zu berücksichtigen, wird nach jedem fünften Meßpunkt zusätzlich der Spannungsabfall über den Probenheizer gemessen und so die momentan aktuelle Heizleistung bestimmt.

Realisierung der Heizimpulsmethode

Bei der Heizimpulsmethode wird der innere Becher auf eine vorgegebene Temperatur eingeregelt. Nach Erfüllung der Stabilitätskriterien wird gemäß des in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Verfahrens ein Heizimpuls auf die Probe gegeben, die Heizkurve aufgenommen und ausgewertet. Zuerst wird die Grundlinie erfasst (100–200 Sekunden). Dann wird der Heizer eine bestimmte Zeit lang eingeschaltet (~ 10 Sekunden) und schließlich die Abklingkurve aufgenommen (300–500 Sekunden). Der Regelzyklus findet nach jeweils fünf Meßpunkten statt. An die Aufnahme einer solchen Heizkurve schließt sich die Einregelung der nächsten gewählten Meßtemperatur an. Hierzu erfährt die Probe einen Zwischenheizimpuls. Der benötigte Probenheizstrom wird wieder aus der zuletzt gemessenen Wärmekapazität bestimmt. Darüber hinaus wird auch die externe Relaxationszeit zur Bestimmung des Zwischenheizimpulses benutzt [106, 115]. Dieses Vorgehen reduziert die Einregelzeit.

Thermometereichung

Thermometer	Typ	Abmessungen	Hersteller
Probe	17 25 02 - 94 Pt1000 1/3 DIN B	$2.2 \cdot 4 \cdot 1.9 \text{ mm}^3$	Heraeus
Abschirmbecher	GR 2141	$2 \cdot 10 \cdot 1.5 \text{ mm}^3$	Degussa

Tabelle 4.3: Die im neu aufgebauten Stab verwendeten Thermometer: In beiden Abschirmbechern ist der gleiche Thermometertyp eingebaut.

Als Thermometer wurden Pt1000-Widerstandsthermometer gewählt, die genauen Spezifikationen sind Tabelle 4.3 zu entnehmen. Die Vorteile dieser Widerstandsthermometer sind:

- Pt-Thermometer weisen eine steile Widerstandskennlinie zwischen 20 K und 300 K auf, was eine hohe relative Temperaturauflösung bietet.
- Sie besitzen eine hohe Langzeitstabilität. Der Typ des gewählten Probenthermometers hat laut [116] eine maximale R_0 -Drift von 0.04 % nach 1000 h bei 500 °C.
- Sie haben eine sehr schnelle Ansprechzeit von $t_{0,9} = 0.4$ sek, d. h. daß der Widerstand bei einer plötzlichen Temperaturveränderung nach 0.4 Sekunden auf 90 % seines neuen Werts relaxiert ist⁹.

⁹Der hier genannte Wert bezieht sich auf Wasser mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0.4 m/sek als Meßumgebung. Bei guter Ankopplung innerhalb des Probenensembles sollte die Ansprechzeit vergleichbar sein.

- Diese Platinsensoren besitzen eine glatte Fläche, so daß das Thermometer gut mit der Probe bzw. den entsprechenden Positionen in den Bechern in Kontakt gebracht werden kann.
- Sie besitzen eine kleine Wärmekapazität ohne Anomalien. Diese Aussage gilt zumindest bis etwa 290 K; vgl. die Diskussion zur Addendumbestimmung.

Für Temperaturen unterhalb von etwa 20 K sind diese Thermometer wegen ihrer schlechten Auflösung durch die abflachende Widerstandscharakteristik nicht mehr geeignet. Hier bieten sich halbleitende Materialien, wie z. B. Cernox-Sensoren an.

Pt1000 im Nullfeld

Die drei verwendeten Thermometer¹⁰ wurden von K. Berggold mit Hilfe eines Cernox-Eichsensors (Typ CX-1050-AA, Seriennummer: X06035, Fa. LakeShore) geeicht. Dazu wurden bei den drei Sensoren etwa 170 vorgegebene Temperaturen mit sehr genauen Stabilitätskriterien eingeregelt und der jeweils korrespondierende Widerstand bestimmt. Die zu eichenden Pt1000-Widerstände waren dabei mit GE-Kit auf einen Kupferblock geklebt, in den der Eichsensor ebenfalls mit GE-Kit in eine entsprechende Öffnung eingeklebt war. Anschließend wurden Eichpolynome (Probe und innerer Abschirmbecher: 10. Ordnung, äußerer Becher: 12. Ordnung) durch die so erhaltenen Stützstellen gelegt und in das Wärmekapazitätsmeßprogramm eingearbeitet. In Abbildung 4.13 ist das Ergebnis der Eichung exemplarisch für das Probenthermometer „Heinz“ gezeigt. Die eigentliche Anpassung an die Daten erfolgte in einer Auftragung T gegen $\ln(R/1\Omega)$ (Abbildung 4.13 (a)). In Abbildung 4.13 (b) ist die Differenz zwischen Meßdaten und Anpassungsfunktion gezeigt. Die metallische Widerstandscharakteristik des Pt-Widerstands ist in (c) zu sehen. Der Restwiderstand R_0 beträgt etwa 8Ω .

Die Abweichung der Daten vom angepaßten Eichpolynom ist zwischen 20 K und etwa 160 K kleiner als 10 mK. Die relative Abweichung beträgt weniger als 0.05 %. Außer im Bereich um etwa 200 K weichen die experimentellen Daten vom Eichpolynom zwischen 160 K und 300 K weniger als 20 mK voneinander ab. Das entspricht einer relativen Abweichung von 0.013 %. Nur um 200 K gibt es eine größere Diskrepanz. Zur Angabe einer absoluten Genauigkeit des Probenthermometers ist die Eichgenauigkeit des genutzten Eichthermometers, dessen Langzeitstabilität, der mögliche systematische Fehler der eigenen Eichmessung und die Langzeitstabilität des Probenthermometers selber zu berücksichtigen. Zwischen der Eichung und der Aufnahme der letzten in dieser Arbeit gezeigten Messungen liegen mehr als zwei Jahre. Weitere Fehler kommen durch die Genauigkeit der benutzten Meßgeräte hinzu, vgl. die Diskussion in [106].

Für das Thermometer des inneren Abschirmbechers ist die Abweichung der gemessenen Daten vom Eichpolynom im gesamten Temperaturbereich kleiner als 30 mK, unterhalb von 200 K kleiner als 17 mK. Für das Thermometer des äußeren Abschirmbechers ist diese Differenz im gesamten Temperaturbereich, mit Ausnahme des Bereichs um 200 K, kleiner als 20 mK.

Pt1000 im Magnetfeld

Mit dem bereits vorhandenen Stab sowie dem HC-Einsatz für das PPMS wurde für einige Substanzen die Wärmekapazität im Feld gemessen. Da die spezifische Wärme der unter-

¹⁰Das Probenthermometer trägt die Bezeichnung „Heinz“, das Thermometer des inneren Bechers „Karl“ und das des äußeren Bechers „Hans“.

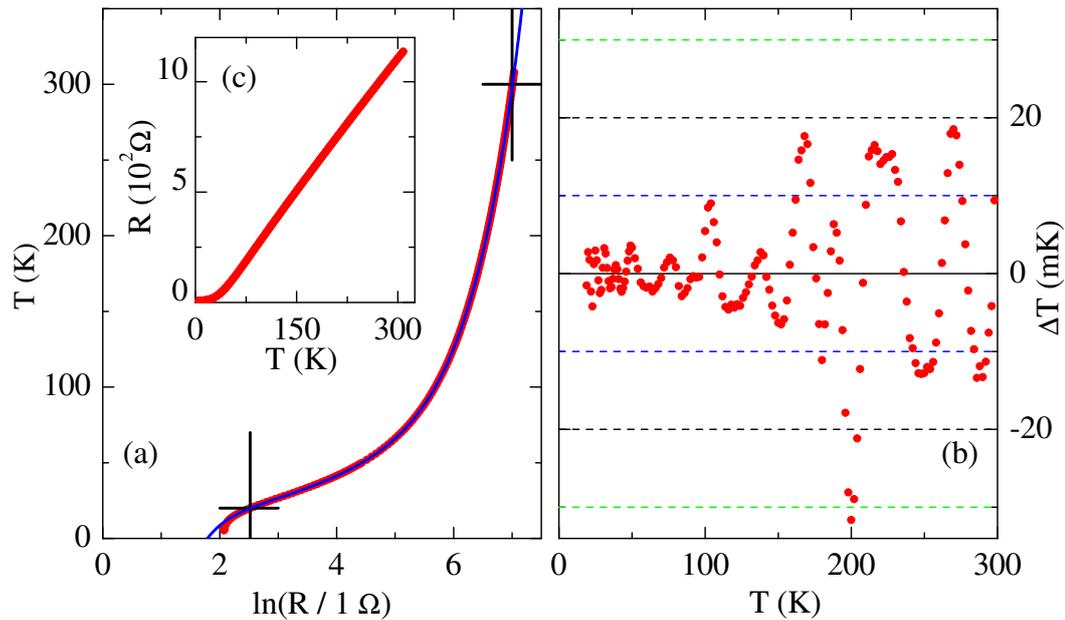


Abbildung 4.13: (a) Logarithmierte Widerstandsmessdaten (rot) und angepasstes Polynom (blau) für das Proben thermometer „Heinz“. Die Kreuze markieren den zur Ermittlung des Polynoms genutzten Datenbereich (20 K–300 K). (b) Abweichung der Temperatureichdaten vom ermittelten Polynom zehnten Grades. (c) Widerstandscharakteristik des Proben thermometers „Heinz“.

suchten Kobaltate in höheren Magnetfeldern keine direkte neue Information erbrachte, wurden gegen Ende dieser Arbeit nur noch Nullfeldmessungen ausgeführt. Daher wurde bei Fertigstellung des neuen Stabs zunächst auf die Feldeichung der Temperatursensoren verzichtet. Diese muß in Zukunft noch nachgeholt werden.

Probenheizer

Als Probenheizer wurde ein kommerzieller Chipheizer der Firma Valvo (Typ RC01, Bestellnummer 2322 715 50112 [117]) gewählt. Ähnlich wie bei den Anforderungen an die benutzten Thermometer, ist auch hier wegen der erforderlichen guten Ankopplung an eine Probe eine flache Seite Voraussetzung. Darüber hinaus sollte die Wärmekapazität des Chipheizers keine Anomalien zeigen und klein sein. Die letzte Bedingung wird durch die mit $1.5 \cdot 3 \cdot 0.5 \text{ mm}^3$ sehr kleinen Abmessungen des benutzten Chipheizers erfüllt. Auch hier besteht das Substrat wieder aus polykristallinem Al_2O_3 , das eine glatte Fläche für eine gute thermische Ankopplung bereitstellt. Darin eingelassenes RuO sorgt für den Widerstand, der bei Raumtemperatur etwa $1.1 \text{ k}\Omega$ beträgt. Die Widerstandscharakteristik ist oberhalb von 20 K relativ flach. Bei 20 K beträgt der Widerstand etwa 1170Ω und unterscheidet sich damit nur um etwa 6% vom Raumtemperaturwert.

Addendumbestimmung

Bei einer Messung wird nicht nur die Wärmekapazität der Probe gemessen, sondern immer die Gesamtwärmekapazität des Probenensembles und dessen Aufhängung. Man mißt also zusätzlich die Wärmekapazität von Heizer, Thermometer, dem verwendeten Kleber GE-Kitt, Lötzinn, einem Teil der Verkabelung und der Nylonfadenaufhängung. Um quantitativ

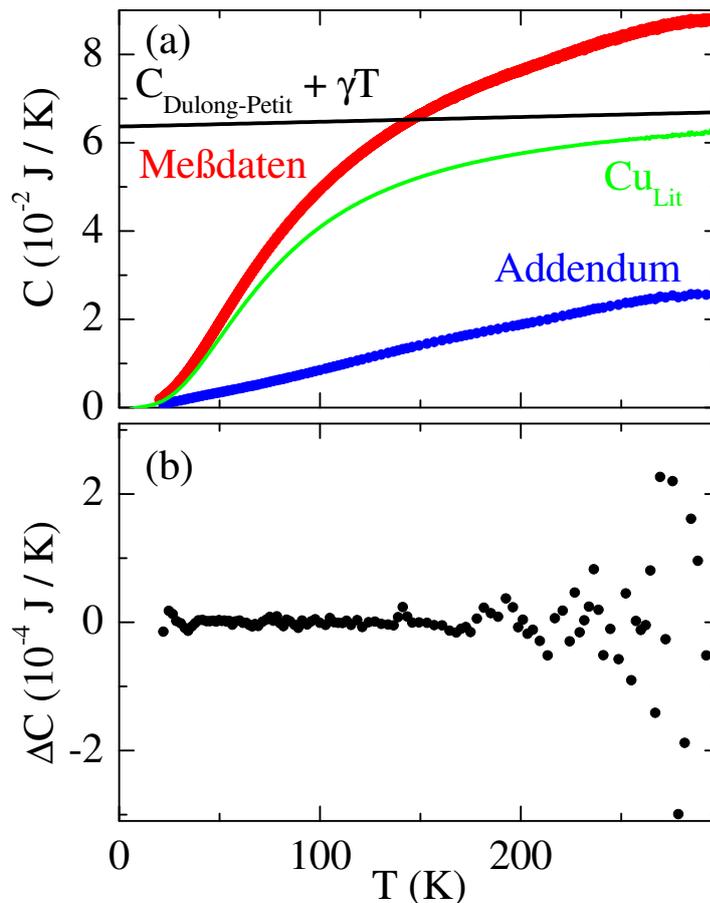


Abbildung 4.14: (a) Meßdaten (rot) der drei Wärmekapazitätsmessungen an einem hochreinen Kupferstück ($m = 0.1622 \text{ g}$): Zum Vergleich sind eine aus der Literatur [118] stammende Wärmekapazitätskurve von Cu (grün) und das durch Subtraktion der Cu-Kurve von den Meßdaten ermittelte Addendum 0205 (blau) mit dargestellt. Außerdem ist der erwartete klassische Grenzwert nach dem Gesetz von Dulong und Petit plus dem Anteil der Leitungselektronen an der spezifischen Wärme ($\gamma_{\text{Cu}} = 0.691 \cdot 10^{-3} \text{ J/molK}^2$ [119]) eingezeichnet. In (b) ist die Abweichung zwischen dem experimentell bestimmten Addendum und dem Korrekturpolynom gezeigt.

zuverlässige Meßergebnisse zu erhalten, muß dieser „Geräteanteil“, das „Addendum“, separat bestimmt und nach jeder Messung vom Gesamtsignal abgezogen werden. Dazu wurde ein Stück hochreines Kupfer ($m = 0.1622 \text{ g}$) in den Meßstab eingebaut¹¹. Die Gesamtwärmekapazität des Probenensembles inklusive eingebauter Kupferprobe wurde dreimal hintereinander gemessen ($T = 20 \text{ K} - 290 \text{ K}$). Mehrfache Messungen sind notwendig, um die durch die \dot{T}_0 -Abgleiche verursachten Lücken im Kurvenverlauf zu schließen und die Statistik zu verbessern. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.14 (a) wiedergegeben. Mit Hilfe von Literaturdaten [118], umgerechnet auf die verwendete Kupfermasse, wurde der Addendumanteil separiert. Die \dot{T}_0 -Abgleiche wurden in diesem Fall polynomiell korrigiert. Für den Temperaturbereich $20 \text{ K} \leq T \leq 290 \text{ K}$ erhält man eine anomalielose Kurve. Zwischen 290 K und 300 K wird in den experimentellen Daten (hier nicht gezeigt) eine Anomalie

¹¹Kupferproben verschiedener Masse sind am Institut vorhanden und werden in unterschiedlichen Apparaturen als Eichproben eingesetzt. Da sich nach längerer Lagerzeit eine Oxidschicht auf den Proben bildet, wird diese vor dem Einsatz des Kupferstücks als Eichprobe mit verdünnter Salzsäure entfernt.

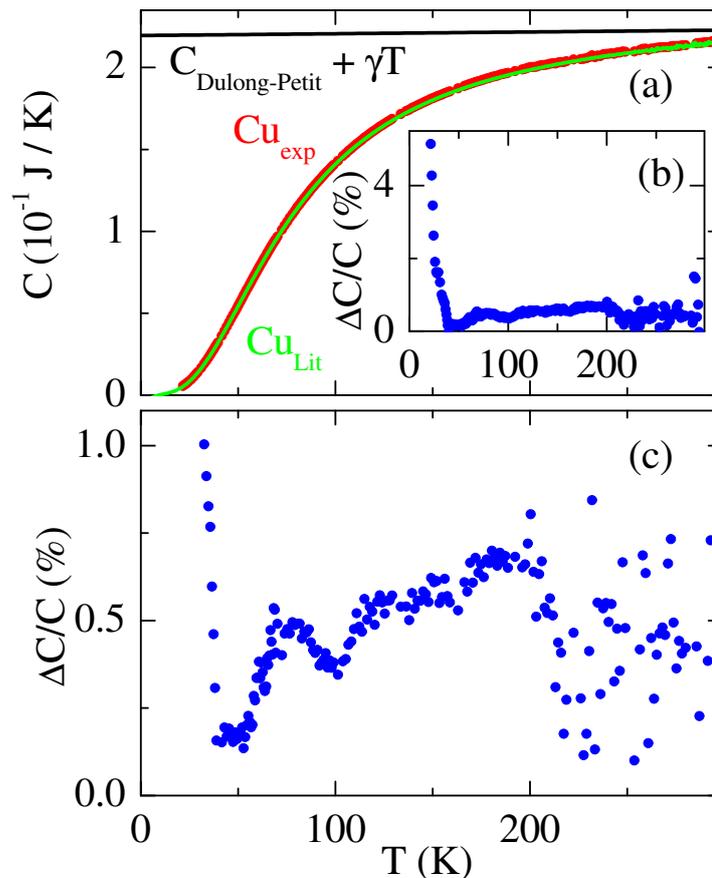


Abbildung 4.15: Überprüfung der Meßgenauigkeit des Meßaufbaus: In (a) sind die Messung einer Kupferprobe mit größerer Masse ($m = 0.5594 \text{ g}$) und Literaturdaten, in (b) und (c) die relative Differenz zwischen Meß- und Literaturdaten gezeigt.

beobachtet. Diese trat bereits im älteren von H. Kierspel aufgebauten Meßstab auf. Die Ursache ist aber nach wie vor unbekannt. Es wurde vermutet, daß diese Anomalie von den verwendeten Proben-thermometern herrührt [106]. Daher wird für die Bestimmung des Korrekturpolynoms 15. Ordnung nur der Datenbereich zwischen 20 K und 290 K verwendet. Um den Meßbereich trotzdem darüber hinaus auszudehnen, wurde für den fehlenden Bereich 0 K bis 20 K ein quadratisches Polynom über die Meßdaten im Intervall 20 K – 30 K unter Hinzunahme des Nullpunktes gelegt. Für den Hochtemperaturbereich 290 K – 305 K wurde durch die Meßdaten zwischen 260 K und 290 K eine Gerade gelegt. Bei der Datenauswertung ist daher stets daran zu denken, daß die Addendumkorrektur nur im Intervall 20 K – 290 K auf tatsächlichen Meßdaten beruht. In Abbildung 4.14 (b) ist die Differenz zwischen gemessenem Addendum und dem aktuellen (Stand: Mai 2005) Korrekturpolynom 0205 dargestellt.

Meßgenauigkeit

Ein generelles Problem des hier vorgestellten experimentellen Aufbaus ist, daß idealerweise bei jeder neuen Probenmontage exakt die gleiche Menge GE-Kit benutzt werden muß wie bei der Bestimmung des Addendumkorrekturpolynoms. Sonst verändert sich zwangsläufig der Addendumanteil am Meßsignal. Zur Wärmekapazität von GE-Kitt sei auf die

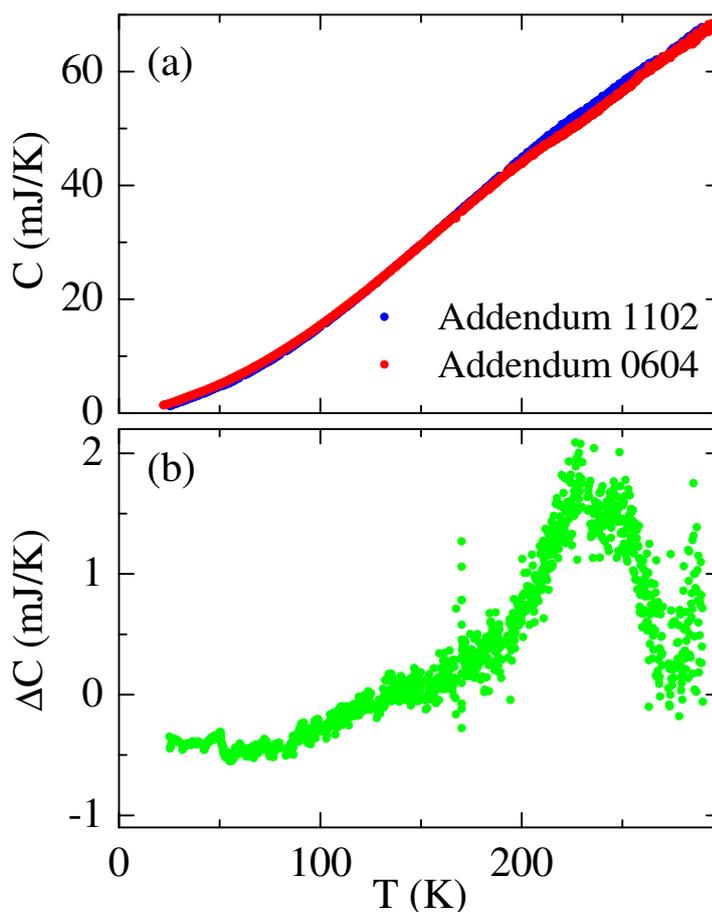


Abbildung 4.16: Vergleich von Addendamessungen des älteren Meßstabs: Eine wurde nach dem Einbau eines neuen Probenthermometers bestimmt (1102; November 2002), die andere fast drei Jahre später (0604; Juni 2004). (a) gemessene Addenda. (b) Differenz der beiden am gleichen Probenensemble gemessenen Addenda; vgl. Text.

Referenzen [120–122] verwiesen. Auch ein eventuell notwendig werdendes Neuaufkleben des Probenensembles auf die Nylonfäden oder gar das Tauschen eines Teils des Ensembles führt zu einem veränderten Addendum. Daher ist dies nach Möglichkeit zu vermeiden.

Um die Meßgenauigkeit und den Einfluß der in Realität doch nicht immer genau gleichen Menge GE-Kit zu überprüfen, wurde eine Kupferprobe mit größerer Probenmasse ($m = 0.5594$ g) eingebaut und gemessen. Nach dem Abzug des zuvor ermittelten Addendums 0205 ergibt sich die in Abbildung 4.15 (a) gezeigte rote Kurve. Die entsprechende auf Literaturdaten beruhende Kurve für Kupfer [118] ist wieder in grün dazu gezeichnet. Abbildung 4.15 (b) zeigt die relative Abweichung $\Delta C/C$ in Prozent, Abbildung 4.15 (c) einen vergrößerten Ausschnitt. Unterhalb von 35 K wächst die relative Abweichung rasch auf rund 5% an. Darüber ist sie kleiner 1%. Die Abweichung zwischen den experimentell bestimmten und den Literaturdaten ist im gesamten Temperaturbereich > 0 , d. h. daß die gemessene Wärmekapazität etwas zu groß ist. Eine mögliche Ursache könnten die für eine größere Probenmasse benötigten größeren Heizströme sein. Dadurch kann es zu Überheizeffekten an den Zuleitungen oder am Heizer selber kommen, so daß die gemessene Heizleistung nicht vollständig an die Probe weitergegeben wird.

Reproduzierbarkeit der Addendummessung beim älteren Stab

Als der ältere Meßstab übernommen wurde, war es notwendig, ein neues Probenthermometer einzubauen und eine Addendumbestimmung durchzuführen. Das Ergebnis war das in Abbildung 4.16 (a) blau dargestellte Addendum 1102. Nach fast drei Jahren Meßtätigkeit wurde das Addendum überprüft. In dieser Zeit mußte das Probenensemble mehrfach neu auf die Nylonfäden geklebt werden. Sowohl das Probenthermometer als auch der Probenheizer wurden jeweils einmal neu angelötet. Die Zuleitungsdrähte wurden allerdings nicht geändert. Das Ergebnis der Überprüfung ist das in Abbildung 4.16 (a) rot dargestellte Addendum 0604. Die Abweichung beider Addenda voneinander ist im ganzen betrachteten Temperaturbereich kleiner als 2.1 mJ/K. Dieser Wert wird bei etwa 235 K erreicht, wo das Gesamtaddendum einen Wert von knapp 60 mJ/K aufweist. Der Unterschied zwischen beiden Addenda beträgt in diesem Temperaturbereich knapp 4 %, bei tieferen Temperaturen gut 5 %.

Für den neuen Meßstab steht diese Überprüfung, die von Zeit zu Zeit erfolgen sollte, insbesondere wenn eine Veränderung am Probenensemble vorgenommen werden mußte, noch aus.

Addendum im Magnetfeld

Aus den auf Seite 74 geschilderten Gründen wurde das Addendum bisher nur im Nullfeld bestimmt. Die Feldabhängigkeit des Addendums ist zu einem späteren Zeitpunkt nachzuholen.

4.4 Datenauswertung

Die für die Auswertung der Meßdaten erforderlichen Programme und Funktionen wurden als Maple-Programmpaket *MapleAusw.m*¹² zur Verfügung gestellt. Die gesamte Auswertung vom Einlesen der Daten über die Addendumkorrektur bis hin zur Ausgabe einer mit Origin¹³ verarbeitbaren Textdatei geschieht mit Hilfe dieses Programmpakets.

4.4.1 Das Programmpaket

In Abbildung 4.17 ist der Aufruf des Programmpakets gezeigt. Zur Zeit umfaßt das Programmpaket über 90 Prozeduren und Funktionen, die sich nicht alle auf die Auswertung der spezifischen Wärme allein beziehen. Die Funktionalität gliedert sich vielmehr in folgende Bereiche:

- Auswertung der spezifischen Wärme (Meßstabprinzip)

Die Prozeduren, die sich diesem Bereich zuordnen lassen, dienen der Auswertung der mit den Meßstäben erzeugten Datensätze. Auf diese wird im folgenden ausführlicher eingegangen.

- Auswertung von Ergebnisdatensätzen anderer Meßapparaturen

Für einige weitere Meßapparaturen wurden ebenfalls Programmroutinen zur einfacheren Handhabung der durch die diversen Meßprogramme erzeugten Ausgabedateien erstellt. Die Meßdateien folgender Meßanlagen können so verarbeitet werden:

¹²Maple 8.0, Waterloo Maple Inc.

¹³Origin 6.0 und 7.5, Microcal Software, Inc.

```

Programmpaket laden
> restart:
  Pfadname:=`D:/Messungen/nützliche Maple-WS/`:
  Dateiname:=`MapleAusw.m`:
  libname:=Pfadname, libname:
  with(MapleAusw);
[Ableitung, Addenda0205, Addenda0404, Addenda0504, Addenda0604, Addenda1102, AddendaAusw, Ausgabe, Becherabweichung,
 C_DulongPetit, Cu_alpha, Cu_cp, Dateifestlegen, Dateikopf, Dateikuerzel, Dateilesen, Dateiliste, Dateiloeschen, Dateizusammen,
 Dateizusammen2, Datenabschneiden, Datenausschneiden, Datenbereich, Dateneinlesen, Datenplot, DatensubDaten, Datensubf,
 Datenwegspeichern, DebyeFunktion, DeltaT, Delta_2Niv, EinsteinFunktion, Eu_vV, HC_OriginExport, InfoPfad, Integral, Integralfunktion,
 KommaDateneinlesen, Korrektur, LevMar, Listenplot, Listeschreiben, NA, OriginExport, Pfad, PolynomFit, Probeninfo, ProbeninfoAusdruck,
 Punktloeschen, Spaltehinzu, Spaltenauswahl, Squid_OriginExport, Tabglauf Listen, Tabgloeschen, Tabglsuchen, TcGauss, Tfinden,
 Umwandlung, VSM_OriginExport, Wertetabelle, abglUmfeld, abglUmfeldloeschen, abglZeit, abglweg, alpha_OriginExport, auflisten,
 c_DulongPetit, cdurchT, chi_2Niv, cp_2Niv, dchimalTdT, debye, eL, eineSpalte, findeZahl, glaetten, inK, ineV, kB, lnRvsT, lnRvsTfit, mitteln,
 muB, negTzeilen, so, sortieren, tad_2Niv, tausch, teilen, welcheMM, welcheSpalten, zweiSpalten]
[ > Pfad:="D:/Messungen/Spezifische Wärme KAM/alter Stab/Manganate/La(0.5)Sr(1.5)MnO(4)"/":

```

Abbildung 4.17: Einladen des Programmpakets; vgl. Text.

- VSM- und HC-Meßoption des PPMS,
- Squid-Magnetometer und
- Thermische Ausdehnung - Nullfeldanlage.

Diese Prozeduren lesen die in sehr unterschiedlichen Strukturen erzeugten Ausgabedateien ein. Im Fall der beiden PPMS-Meßoptionen und des Squid-Magnetometers wird für die eingelesenen Meßdaten ggf. die Untergrundkorrektur vorgenommen. Anschließend werden die Daten in verschiedene gebräuchliche Einheiten umgerechnet. Dazu werden jeweils die benötigten Meßparameter wie Masse, Molmasse, Magnetfeld usw. aus den Meßdateien, sofern vor der Messung richtig eingetragen, ausgelesen und dem Benutzer zur Kontrolle übersichtlich angezeigt. Abgespeichert wird eine Textdatei, in der die Spaltenbeschriftungen so untergebracht sind, daß sie bei der Weiterverarbeitung mit dem Programm Origin automatisch richtig gesetzt werden. Für die Meßdateien der thermischen Ausdehnung wird lediglich der zuletzt genannte Schritt ausgeführt.

- Datensatzmanipulation

Zur Datensatzmanipulation stehen Prozeduren zur Verfügung, die Funktionalitäten wie das Einlesen und Abspeichern von Datensätzen, Subtraktion zweier Datensätze, numerische Ableitung und Integration, glätten, mitteln usw. bereithalten.

- Konstanten und Funktionen

Zur Bearbeitung von Datensätzen sind dem Programmpaket die Avogadro-Zahl, die Boltzmann-Konstante (Wert im cgs-System), die Elementarladung (cgs) und das Bohrsche Magneton (cgs) bekannt¹⁴. Weitere Funktionen wie z. B. die Suszeptibilität eines 2-Niveausystems oder die verschiedenen Addendumkorrekturpolynome für die Meßstabtechnik sind ebenfalls implementiert.

Die Prozeduren für die Auswertung der Wärmekapazitätsmessungen sind so ausgelegt, daß sie für beide Stäbe benutzt werden können und beispielsweise nicht auf die Addendumkorrektur eines Stabs festgelegt sind.

¹⁴Maple sind diese Werte zwar auch bekannt, aber der Einfachheit halber wurden sie in das Programmpaket implementiert.

4.4.2 Allgemeine Bemerkungen

- Für die verschiedenen Meßoptionen existieren jeweils Vorlagen für die Auswertung, in die nur die jeweiligen Pfad- und Dateinamen eingegeben werden müssen. Es ist nicht notwendig, alle Befehle des Programmpakets zu beherrschen. Anhand dieser Vorlagen kann die jeweilige Auswertung auch ohne tiefere Kenntnis des Programms Maple gelingen. Die Vorlage für mit der Meßstabtechnik erzeugte Datensätze heißt `SpezWaerme_Auswertung.mws`.
- In der Vorlage tauchen immer wieder Textstellen auf, die türkis unterlegt sind. Dies sind Maple-Hyperlinks, die die aktuelle mit anderen Stellen der Auswertedatei verknüpfen. Wird diese Textpassage mit dem Mauszeiger angeklickt, so gelangt man an die entsprechende Stelle des Programms. Dadurch umgeht man langwieriges Suchen in der doch recht umfangreichen Datei. Die Textpassagen sind selbsterklärend und geben an, wohin sie führen.
- Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die Vorlage in einzelne Sektionen unterteilt. Diese tragen selbsterklärende Titel und können durch anklicken mit der Maus geöffnet oder geschlossen werden. Zu jeder Sektion gibt es in der Vorlage der Datenauswertung einleitende Erklärungen.
- Jeder Befehl in Maple muß durch ein Semikolon oder einen Doppelpunkt beendet werden, ansonsten erhält der Benutzer eine Warnmeldung. Wird ein Befehl durch einen Doppelpunkt beendet, so wird der Befehl zwar bearbeitet, eine mögliche Ausgabe des Ergebnisses unterbleibt aber. Bei einem Semikolon als Befehlsende wird das Ergebnis auf dem Monitor angezeigt.
- Jede Prozedur bzw. Funktion des Programmpakets erfordert die Übergabe bestimmter Variablen. Welche dies sind und in welcher Reihenfolge diese zu übergeben sind, kann der jeweiligen Prozedur entnommen werden. Mit `eval(Prozedurname)`; kann man sich diese bei geladenem Programmpaket anzeigen lassen. In der ersten Zeile sind die zu übergebenden Parameter aufgelistet.
- In der Vorlage kommt häufiger das Symbol `#` vor. Durch ein `#` werden in Maple Zeilen auskommentiert. Hinter diesem Symbol folgen in der Regel Anmerkungen für den Benutzer, die von Maple ignoriert werden.
- Eine kurze Einführung in das Erstellen von Programmpaketen und Prozeduren mit Maple findet man beispielsweise in [123].
- Die folgenden als Beispiele gedachten Abbildungen sind Ausschnitte aus der Vorlage `SpezWaerme_Auswertung.mws`. Die gezeigten Meßdaten wurden an einem Einkristall von $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ aufgenommen. Diese Substanz zeigt eine Anomalie in der spezifischen Wärme, die auf einen Ladungsordnungsübergang zurückzuführen ist. Näheres zu den im Institut untersuchten 2-1-4-Manganaten findet man in [124].

4.4.3 Vorbereitung der Auswertung

Für eine vollständige Auswertung von Messungen der spezifischen Wärme werden mindestens zwei Meßdatensätze benötigt (vgl. Schritt 3 der Auswertung). Als erstes sind

```

— automatische Erzeugung der Meßdateiliste
  bitte Namensstamm, Endbuchstabe und Art der gewünschten Korrektur eingeben!
  > Meßdateien:=Dateiliste(LaSr15, "e", kor);
      Meßdateien := [LaSr15a, LaSr15b, LaSr15c, LaSr15d, LaSr15e]
  >

```

Abbildung 4.18: Definition der Meßdateien und versteckt auch aller benötigten Parameter; vgl. Text.

Maple die entsprechenden Dateinamen und der Pfadname, unter dem die Dateien abgespeichert sind, mitzuteilen. Der Pfadname ist direkt nach dem Aufruf des Programmpaketes anzugeben; vgl. Abbildung 4.17. Zur Verarbeitung der Dateinamen dient die Prozedur `Dateiliste`, die alle notwendigen Schritte unternimmt (Abbildung 4.18). Sie ist in der Sektion **automatische Erzeugung der Meßdateiliste** der Vorlage zu finden. Üblicherweise besitzen alle zu einem Meßgang gehörenden Dateien den gleichen Namensstamm plus einen laufenden Buchstaben. Im Beispiel ist dies `LaSr15` plus `a - e`. Der Prozedur ist dieser Namensstamm, der letzte Buchstabe (hier `e`) sowie die Art der gewünschten Abgleichkorrektur (`pol` = polynomielle, `kor` = lineare Korrektur; vgl. Abschnitt 4.3.3) zu übergeben. Weisen die vergebenen Dateinamen keine solche Ordnung auf, kann die Definition der Dateinamen in der Sektion **manuelle Erzeugung der Meßdateiliste** manuell ausgeführt werden¹⁵. In dieser Sektion wird zusätzlich zur Definition der Dateinamen die Prozedur `Probeninfo` aufgerufen. Diese wird in der automatisierten Prozedur `Dateiliste` ebenfalls benutzt, der Benutzer bemerkt dies nur nicht.

Um die verschiedenen Datensätze zu unterscheiden, werden diese von Maple indiziert. Die Laufvariable in der Vorlage trägt den Namen `tau`; vgl. Abbildung 4.19.

Die Auswertung gliedert sich in mehrere Schritte. Dabei ist jeder Schritt idealerweise erst für alle vorhandenen (mindestens zwei) Datensätze abzuarbeiten. Schritt 3 ist nur durchführbar, wenn mindestens ein weiterer Datensatz vorhanden ist, der bereits Schritt 1 durchlaufen hat. Dieser zweite Datensatz fungiert in Schritt 3 als Vergleichsdatsatz; vgl. die nachfolgenden Ausführungen.

4.4.4 Erster Schritt der Auswertung

Der erste Schritt der Auswertung ist in der Sektion **Auswertung I: lineare Korrektur zwischen den Abgleichen** untergebracht. Zu Anfang ist Maple mitzuteilen, welcher der definierten Datensätze betrachtet werden soll. Dazu ist die Laufvariable `tau` entsprechend zu setzen. Im Beispiel in Abbildung 4.19 wird gerade der fünfte Datensatz bearbeitet.

Die Prozedur `ProbeninfoAusdruck` liest mit der Hilfe weiterer Prozeduren die zur Bestimmung der spezifischen Wärme notwendigen Parameter wie Molmasse, Masse, Anzahl der Atome pro Formeleinheit, die Stärke des während der Messung anliegenden Magnetfelds und das gültige Addendumkorrekturpolynom sowie weitere Informationen wie die Meßart (kontinuierliche Aufheiz- oder Heizimpulsmethode), das Datum der Messung, das genutzte Proben thermometer, die Ströme, mit denen die Thermometer beschickt wurden und die gewählte Solltemperaturabweichung des äußeren Abschirmbechers aus der Meßdatei ein. Die zur Auswertung wichtigen Parameter werden von der Prozedur als globale Variablen

¹⁵Der Datentyp `Liste` wird in Maple durch `Variable:=[Datei1,Datei2,Datei...]` definiert.

– Auswertung I: lineare Korrektur zwischen den Abgleichen

Ergebnis wird in Datei abgespeichert; Dateiname = alter Dateiname + "2" + .k. Werden Abgleichtemperaturen gelöscht, so wird, falls eine polynomielle Korrektur erfolgen soll, zusätzlich eine "unkorrigierte" Datei (alter Dateiname + "2" ohne EXT.) abgespeichert, in der die problematischen Abgleiche fehlen.

```
[ > tau:=5:
> # "ProbeninfoAusdruck" muß für jede Meßdatei NEU aufgerufen werden, damit Info-Datei richtige
# Daten enthält (Dateiname, Thermometerströme usw.)
# zusätzlich angeben, ob eine Addendakorrektur stattfinden soll (0 = keine Addendakorrektur)

ProbeninfoAusdruck(Meßdateien[tau], korart):
Daten:=Dateilesen(Meßdateien[tau], unk):
A:=Listenplot([Daten], 1, 3, [Meßdateien[tau]]):
plots[display](A, labels=["T (K)", "C (J/K)"], labeldirections=[horizontal, vertical]);

Proben- und Meßinformationen: LaSrl5e
Molmasse = 319.8180 g/mol
Masse = .1622 g
Feldstärke = 0.0000 T
Zahl der Atome pro Formeleinheit = 6.0000
Wärmekapazität nach Dulong-Petit C = .0759 J/K
spezifische Wärme nach Dulong-Petit c = 149.6400 J/molK
zu benutzende Addenda = 604
Art der endgültigen Abgleichkorrektur = linear
gemessen am : Sam, 12.02.2005, 01:50 Uhr
Meßart : Kontinuierliche Messung
Probenthermometer (Eichung) : Pt1000/Ed
Strom Probenthermometer = 199.7340 µA
Strom Thermometer innerer Becher = 399.6980 µA
Strom Thermometer äußerer Becher = 399.6980 µA
Sollabweichtemperatur des äußeren Bechers = 5.0000 K
```

Abbildung 4.19: Definition der benötigten Parameter; vgl. Text.

definiert und sind somit sämtlichen im folgenden aufzurufenden Prozeduren automatisch bekannt.

Die entsprechenden Größen müssen vor einer jeden Messung natürlich richtig in die Meßdatei eingetragen werden. Um hierbei Fehler zu vermeiden, bekommt der Benutzer zwecks Kontrollmöglichkeit nach Definition der richtigen Pfad- und Dateinamen alle relevanten eingelesenen Parameter übersichtlich mitgeteilt (Abbildung 4.19). Zusätzlich wird der Wert der spezifischen Wärme bzw. Wärmekapazität nach Dulong und Petit ausgegeben. Die Art der gewünschten \dot{T}_0 -Korrektur (polynomiell oder linear) ist im Programmaufruf mitzuübergeben und wird ebenfalls aufgelistet. Abschließend werden die Meßdaten C_p gegen T gezeichnet.

Werden nach einer solchen Auswertung beispielsweise Datensätze anderer Meßoptionen bearbeitet, so sollte vorher der Maple-Befehl `restart`: ausgeführt werden. Dieser löscht den Maple-internen Speicher. Geschieht dies nicht, „kennt“ Maple weiterhin die als globale Variablen definierten probenspezifischen Daten der bereits abgearbeiteten Auswertung wie Masse, Molmasse usw. Das kann zu Fehlern bei der Betrachtung weiterer Meßdaten führen, die z. B. an einer anderen Probe mit anderer Molmasse usw. gemessen wurden.

Zum ersten Schritt gehört auch die Überprüfung der Abweichungen der Bechertemperaturen von der Probertemperatur (Abbildung 4.20) mittels der Prozedur `Becherabweichung`. Als Parameter stehen hier `iB` für den inneren und `aB` für den äußeren Abschirmbecher zur Verfügung. Die etwaige Abweichung gibt einen Hinweis, ob während der Messung etwas schief gegangen ist. Zur Orientierung sind die Abweichungen ± 0.1 K für den inneren und ± 0.2 K für den äußeren Becher eingezeichnet. Die Positionen der \dot{T}_0 -Abgleiche sind deutlich zu erkennen.

Anschließend wird die \dot{T}_0 - und die Addendumkorrektur durch die Prozedur `Korrektur` vorgenommen (Abbildung 4.21). Falls nötig, können mißlungene \dot{T}_0 -Abgleiche (`Tabglloeschen`) durch Angabe der Temperatur des betreffenden Abgleichs gelöscht werden. Für die Aufstellung der Korrekturgeraden (Abschnitt 4.3.3) wird dann am betreffenden Abgleich der

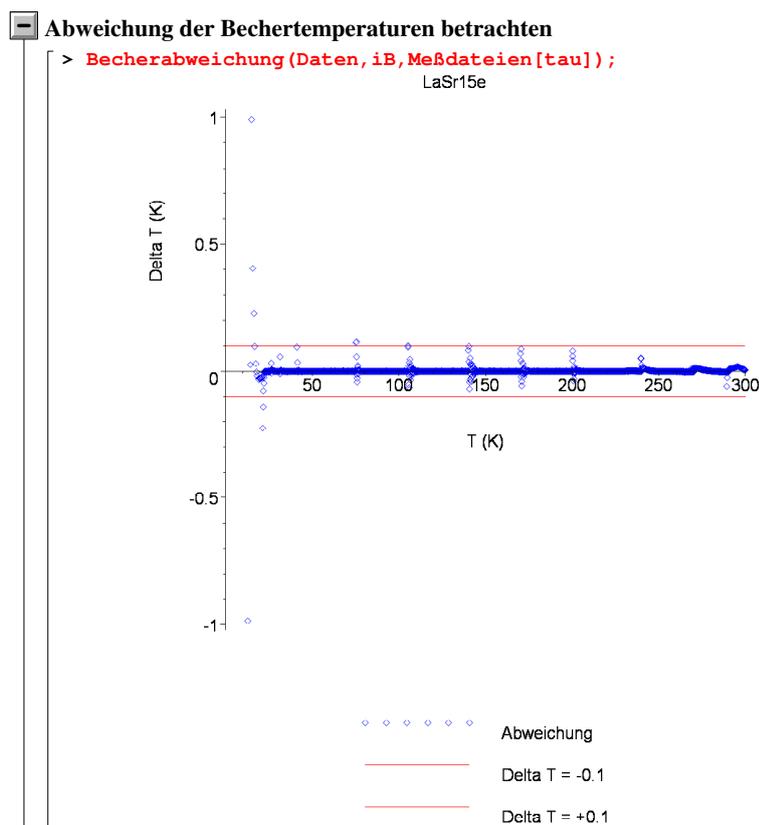


Abbildung 4.20: Überprüfung der Becherabweichung, hier für den inneren Abschirmbecher. Dazu ist im Aufruf der Prozedur `Becherabweichung` der Parameter `iB` anzugeben. Die \dot{T}_0 -Abgleiche sind deutlich zu erkennen; vgl. Text.

jeweils nächste als gelungen betrachtete Wert für \dot{T}_0 genutzt. Außerdem werden alle Datenpunkte auf null gesetzt, die vor dem ersten Abgleich aufgenommen wurden, da für diese keine \dot{T}_0 -Korrektur durchgeführt werden kann. Ist jedoch das Löschen eines Abgleichs nicht notwendig, gelangt man durch Anklicken des **Hyperlinks keine weitere Korrektur mehr nötig** zum nächsten Punkt, dem Abspeichern der korrigierten Daten unter dem Namen `*.kor`. Mittels des **Hyperlinks weitere Meßdatei linear korrigieren** gelangt man zum Ausgangspunkt dieser Sektion zurück, und man kann die nächste Meßdatei bearbeiten¹⁶. Der Laufindex `tau` wird dabei automatisch um eins erhöht.

Soll die endgültige Korrektur der \dot{T}_0 -Abgleiche polynomiell geschehen, so wird zusätzlich eine Datei `*.pol` erzeugt, in der zwar die mißlungenen Abgleiche gelöscht sind, aber keine lineare Korrektur an den Meßdaten vorgenommen wurde.

4.4.5 Zweiter Schritt

Die nächste Sektion trägt den Titel **Auswertung II: Polynom ermitteln und polynomiell korrigieren**. In der Regel genügt die lineare Korrektur der Daten und man fährt mit Schritt drei fort. Falls gewünscht und genügend Messungen vorliegen, kann im zweiten Schritt aber auch eine polynomielle Korrektur der \dot{T}_0 -Abgleiche vorgenommen werden. In diesem Fall werden durch **Tabglsuchen** die Abgleichtemperaturen aus allen zur Verfügung stehenden Dateien

¹⁶Diese muß natürlich existieren, ansonsten beschwert Maple sich.

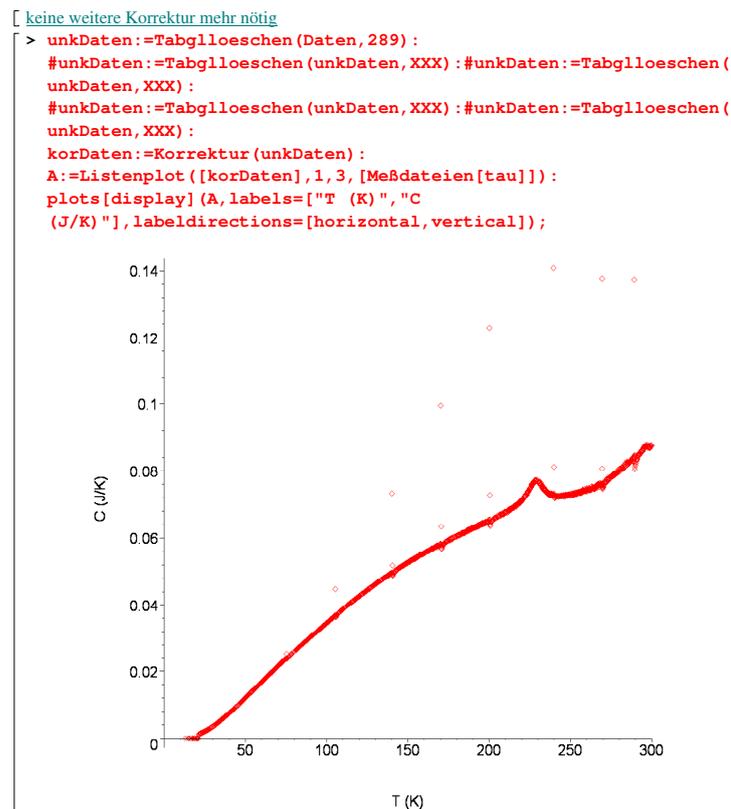


Abbildung 4.21: Korrektur von Addendum und der \dot{T}_0 -Abgleiche: Im gezeigten Beispiel wird der Abgleich bei 289 K gelöscht (`Tabglloeschen(Daten, 289):`) und der Datensatz anschließend korrigiert (`Korrektur(unkDaten):`). Den korrigierten Datensatz bekommt der Benutzer angezeigt. Ist alles in Ordnung, wird dieser abgespeichert (`Listeschreiben(korDaten,neuDatei,kor)`; (nicht im Bild gezeigt)); vgl. Text.

*.pol herausgesucht und durch die entsprechenden Werte mittels `PolynomFit` ein Polynom gelegt. Dabei werden die Abgleiche unterhalb von 30 K ignoriert. Der Grad des Polynoms ist frei wählbar. Das jeweilige Ergebnis wird dem Benutzer angezeigt. Man kann dieses verwerfen und einen anderen Grad wählen oder das aktuelle Polynom akzeptieren. Dieses wird dann zur erneuten Abgleichkorrektur genutzt. Anschließend gelangt man mittels des [Hyperlinks weitere Meßdatei polynomiell korrigieren](#) zum Ausgangspunkt zurück und kann den nächsten Datensatz bearbeiten usw. Die Datensätze sind wieder durch die Laufvariable `tau` indiziert. Die so korrigierten Daten werden als *.pol abgespeichert.

4.4.6 Dritter Schritt

Nach einem \dot{T}_0 -Abgleich benötigt das System etwas Zeit, um den inneren Abschirmbecher wieder auf die Proben temperatur einzuregulieren. Das Einschalten des Probenheizers nach dem Abgleich sorgt kurzfristig für eine gewisse Abweichung der Temperaturen von Probe und innerem Becher. Die Wärmekapazität zeigt in diesem Bereich auf Grund des herrschenden Temperaturgradienten ein stärkeres Rauschen oder auch „Anomalien“. Zur Erzeugung solcher Effekte reichen bereits Abweichungen von einigen 10 mK aus. Daher werden im dritten Schritt der Datenauswertung die Daten um die Abgleichtemperaturen genauer angeschaut und eine gewisse Menge an Datenpunkten gelöscht. Hierzu ist ein weiterer Datensatz er-

```

>
                                     aktuelle Datei: LaSr15e
                                     Tabgl := [21, 26, 31, 41, 75, 105, 140, 170, 200, 240, 269, 289, 299]
                                     Abgleich-Nr.      T (K)      Abgleichzeit t (sec)      Abweichung  $\Delta B$  (K)
                                     -----
                                     1                21.40        299.95                    3.7236
                                     2                26.14        189.17                    4.1904
                                     3                31.19        189.45                    5.1467
                                     4                41.16        156.44                    4.8334
                                     5                75.12        182.47                    4.9545
                                     6                105.17       286.41                    5.0055
                                     7                140.14       333.85                    4.9835
                                     8                170.21       280.50                    4.9541
                                     9                200.08       453.75                    4.9574
                                     10               239.64       889.20                    4.9462
                                     11               269.35      1014.78                    4.8683
                                     12               289.22      1014.77                    4.8092
                                     13               299.18      1014.94                    4.8166
mit welchem T_abgl soll gestartet werden (bitte Abgleich-Nr. eingeben)?
> i:=1:

```

Abbildung 4.22: Die Liste enthält die wesentlichen Informationen zu den durchlaufenen T_0 -Abgleichen. Ist die Abgleichzeit größer als 1000 Sekunden, wie hier für die letzten drei Abgleiche, sind diese genauer zu betrachten; vgl. Text.

forderlich.

Die notwendigen Befehlssequenzen sind in der Sektion Auswertung III: Datenpunkte um Abgleiche löschen bereitgestellt.

Als erstes bekommt der Benutzer eine Liste präsentiert (Abbildung 4.22), in der die jeweiligen Abgleichtemperaturen des aktuellen Datensatzes zusammen mit der Dauer der Abgleiche aufgeführt sind. Sind die Stabilitätskriterien während eines Abgleichs nach 1000 Sekunden noch nicht erfüllt, wird der betreffende Abgleich vom Meßprogramm abgebrochen. Tauchen in der Liste in Abbildung 4.22 also Abgleichzeiten > 1000 Sekunden auf, so sind diese mit Vorsicht zu genießen, ggf. ist der Abgleich bei der Auswertung zu löschen, oder die Datenpunkte sind in diesem Bereich komplett zu verwerfen. Dies muß im Einzelfall entschieden werden. Als nächstes muß die Nummer i des Abgleichs angegeben werden, mit dem gestartet werden soll; vgl. Abbildung 4.22. Die ersten ein bis drei Abgleiche müssen ggf. bei einer Messung manuell abgebrochen werden, da der äußere Becher den inneren in der Temperatur überholt¹⁷. Dies hat zur Folge, daß die Temperaturregelung des inneren Bechers nicht mehr funktioniert. Solche Abgleiche und die dazwischen liegenden Daten sind zu verwerfen, d. h. es ist notwendig, bei der weiteren Korrektur mit einem gelungenen Abgleich zu starten. Im Beispiel in Abbildung 4.22 wird mit dem ersten Abgleich gestartet. Um zu entscheiden, welche Datenpunkte zu löschen sind, bekommt der Benutzer (a) eine Graphik mit den aktuell auszuwertenden Meßdaten zusammen mit einem weiteren Vergleichsdatsatz (Abbildung 4.23) und (b) eine Liste der Becherabweichungen im relevanten Temperaturbereich nach einem Abgleich angezeigt (Abbildung 4.24). Voraussetzung für diesen Schritt ist wegen des erforderlichen Vergleichs die eingangs geforderte Existenz mindestens eines weiteren Datensatzes. Die Aufnahme mehrerer Meßgänge ist sowieso angezeigt, um die bei den Abgleichen durch das Löschen von Datenpunkten entstehenden Löcher in der Meßkurve zu füllen.

¹⁷Im neu aufgebauten Stab scheint dieses Problem nicht mehr zu existieren. Möglicherweise sorgt die Kupferstufe für eine entsprechende Kühlleistung, so daß der äußere Abschirmbecher sich nicht so schnell aufheizt.

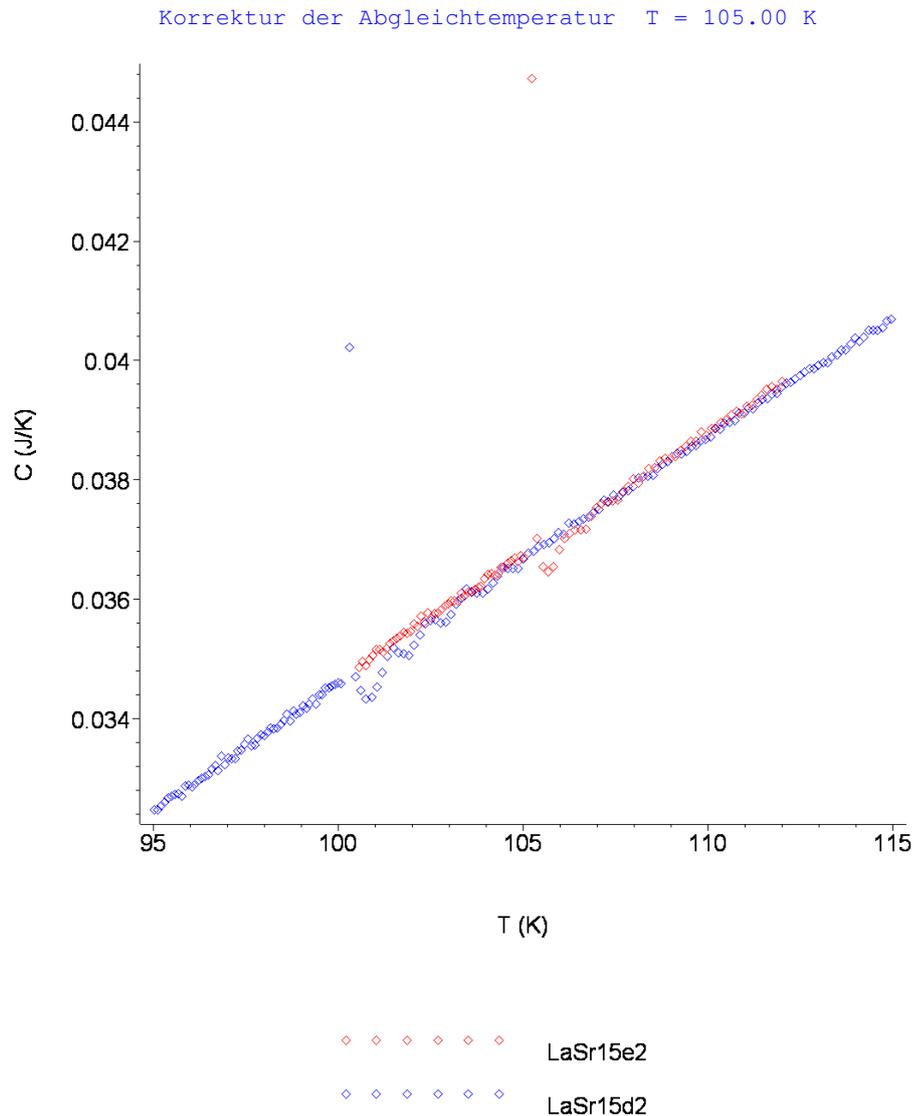


Abbildung 4.23: Vergleich zweier Datensätze: Anhand der Abweichung der beiden Datensätze trifft der Benutzer die Entscheidung, wie viele Punkte nach einem Abgleich zu löschen sind. Im hier gezeigten Beispiel wurden 17 Punkte gelöscht; vgl. Text.

- zu a:** Die Zahl der nicht „passenden“ Datenpunkte wird durch Abzählen der augenscheinlich „schlechten“ Datenpunkte ermittelt. „Schlecht“ meint dabei, daß die zu beurteilenden Datenpunkte deutlich von der Vergleichskurve abweichen. Der Startpunkt des Abzählens ist der in Abbildung 4.23 anhand der Ausreißer deutlich auszumachende Abgleich.
- zu b:** In der Liste wird dem Benutzer u. a. in der fünften Spalte die Becherabweichung des inneren Abschirmbeckers angezeigt. Ist diese größer als mehrere 10 mK, so sind die entsprechenden Datenpunkte zu löschen. Der Abgleich ist in der Meßdatei durch eine negative Temperatur gekennzeichnet. Das Minuszeichen wird vom Meßprogramm vergeben, damit die Abgleichtemperaturen bei der Auswertung problemlos gefunden werden können. Bei jedem Abgleich wird zu Beginn und nach Beendi-

Datenpunkt	T (K)	C (J/K)	T. (mK/sec)	d(iB) (K)	d(äB) (K)	t (sec)
916	104.94	.0367321061	4.7456	-.0002	4.9986	17956.16
917	105.03	.0367058273	4.7456	-.0005	4.9991	17974.82
918	-105.17	0.0000000000	.1197	-.0025	5.0055	18261.23
919	-105.17	0.0000000000	.1197	-.0025	5.0161	18261.23
920	105.24	.0447245627	6.8843	.0983	5.0902	18278.16
921	105.38	.0370222908	7.8478	.0936	5.0967	18296.83
922	105.53	.0365428234	7.9110	-.0212	5.0850	18315.49
923	105.68	.0364620320	7.9164	-.0525	5.0643	18334.15
924	105.82	.0365511644	7.8971	-.0652	5.0468	18352.81
925	105.97	.0368384224	7.8492	-.0185	5.0340	18371.46
926	106.12	.0370224867	7.8166	-.0351	5.0249	18390.12
927	106.26	.0371089483	7.7982	.0469	5.0176	18408.78
928	106.41	.0371657896	7.7840	-.0157	5.0123	18427.44
929	106.55	.0371632225	7.7783	-.0236	5.0080	18446.10
930	106.70	.0371172462	7.7709	-.0343	5.0059	18464.76
931	106.84	.0373848700	7.7350	-.0129	5.0039	18483.42
932	106.99	.0375320853	7.7085	-.0151	5.0014	18502.07
933	107.13	.0376069225	7.6922	-.0237	4.9997	18520.73
934	107.27	.0376338252	7.6825	-.0096	4.9986	18539.38
935	107.42	.0376544883	7.6738	-.0106	4.9983	18558.04
936	107.56	.0376603262	7.6670	-.0177	4.9982	18576.70
937	107.70	.0378091174	7.6408	-.0082	4.9977	18595.37
938	107.85	.0378876913	7.6243	-.0061	4.9969	18614.03
939	107.99	.0380228670	7.6002	.0120	4.9976	18632.69

Abgleichzeit: 286.41 sec

Wieviele Punkte sollen gelöscht werden?

> 17

Abbildung 4.24: Beispiel einer Liste, die der Benutzer zur Kontrolle der Ausreißer nach einem Abgleich angezeigt bekommt. In ihr sind die wesentlichen Informationen zum Temperaturverlauf nach einem Abgleich enthalten. Anhand der Abweichung der Temperatur des inneren Bechers von der Proben temperatur (fünfte Spalte: $d(iB)$ (K)) wird entschieden, wie viele Punkte nach dem Abgleich verworfen werden müssen. Im hier gezeigten Beispiel wurden 17 Punkte gelöscht. Die Temperatur des Abgleichs ist zum besseren Auffinden in der Meßdatei mit Minuszeichen versehen; vgl. Text.

gung desselben eine Zeile in die Meßdatei eingetragen. Die Informationen in diesen beiden Zeilen entsprechen nicht den Spaltenbeschriftungen. Sie enthalten statt dessen die Informationen Temperatur T (K), Leistung des Probenheizers vor dem Abgleich P (mW), Drift der Proben temperatur \dot{T}_0 (mK/s), nochmals \dot{T}_0 (mK/s), Abweichung des inneren ΔT_{iB} (K) und äußeren Bechers ΔT_{aB} (K) von der Proben temperatur und die Zeit seit Beginn der Messung t (sek). Die Werte von \dot{T}_0 in der dritten Spalte wurden von der Prozedur **Korrektur** in Schritt 1 auf null gesetzt; vgl. Abbildung 4.24. Mit der Zeile nach den beiden Abgleichzeilen ist beim Abzählen der zu löschenden Datenpunkte zu beginnen.

Die Einschätzung, ob eine Becherabweichung „schlecht“ ist oder nicht, bedarf etwas Erfahrung bei der Auswertung. Mit zunehmender Temperatur werden die Abweichungen größer, da das Rauschen der Meßdaten zunimmt. Daher sollten immer beide Kriterien (a) und (b) genutzt werden, um eine Entscheidung zu treffen. Voraussetzung für das geschilderte Vorgehen ist natürlich, daß die Abgleiche der Vergleichsmessung an anderen Temperaturstützstellen liegen. Die ermittelte Zahl der „schlechten“ Datenpunkte wird der Prozedur mitgeteilt, die die Punkte schließlich löscht.

Als nächstes bekommt der Benutzer in rot den betreffenden Ausschnitt des Datensatzes und in blau die Datenpunkte, die aus dem Datensatz gelöscht werden sollen, angezeigt. Man hat hier die Möglichkeit, den gelöschten Bereich vor der endgültigen Übernahme (`Daten:=modif:i:=i+1:`) des modifizierten Datensatzes noch einmal zu ändern oder zum nächsten Abgleich überzugehen. Dabei helfen einem die **Hyperlinks andere Anzahl zu löschender Punkte?** bzw. **nächsten Abgleich kontrollieren** (Abbildung 4.25). Abschließend wird der korrigierte Datensatz mit der Endung `*3.aus` abgespeichert. Die verschiedenen Datensätze werden wieder durch die Laufvariable `tau` indiziert. Um zum Aus-

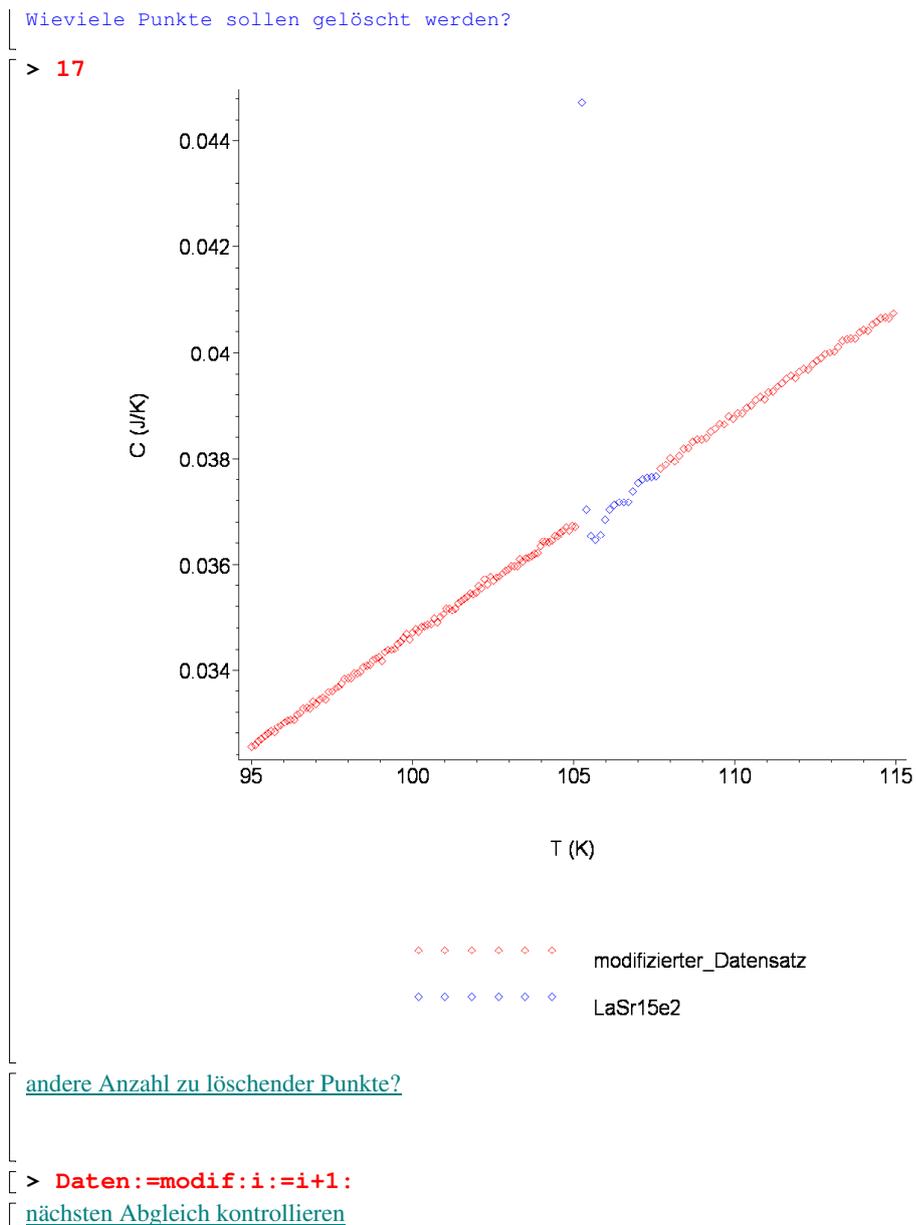


Abbildung 4.25: Zur Kontrolle bekommt der Benutzer den Datensatz (rot) und die zu löschenden Punkte (blau) angezeigt. Man hat hier die Möglichkeit, entweder den ausgewählten Bereich zu verändern, bevor der bereinigte Datensatz endgültig übernommen wird oder zum nächsten Abgleich überzugehen. Um die jeweils richtige Position in der Auswertedatei zu finden, dienen die türkis unterlegten Hyperlinks; vgl. Text.

gangspunkt dieser Sektion zurückzukehren, steht der Hyperlink [Abgleiche einer weiteren Meßdatei kontrollieren und Datenpunkte löschen](#) zur Verfügung, und man kann, sofern vorhanden, einen weiteren Datensatz bearbeiten.

4.4.7 Vierter Schritt

Nachdem alle Abgleiche bearbeitet wurden, erfolgt im vierten Schritt die Bereinigung sonstiger Ausreißer im vorliegenden Datensatz. Diese Sektion trägt den Titel **Auswertung IV:**

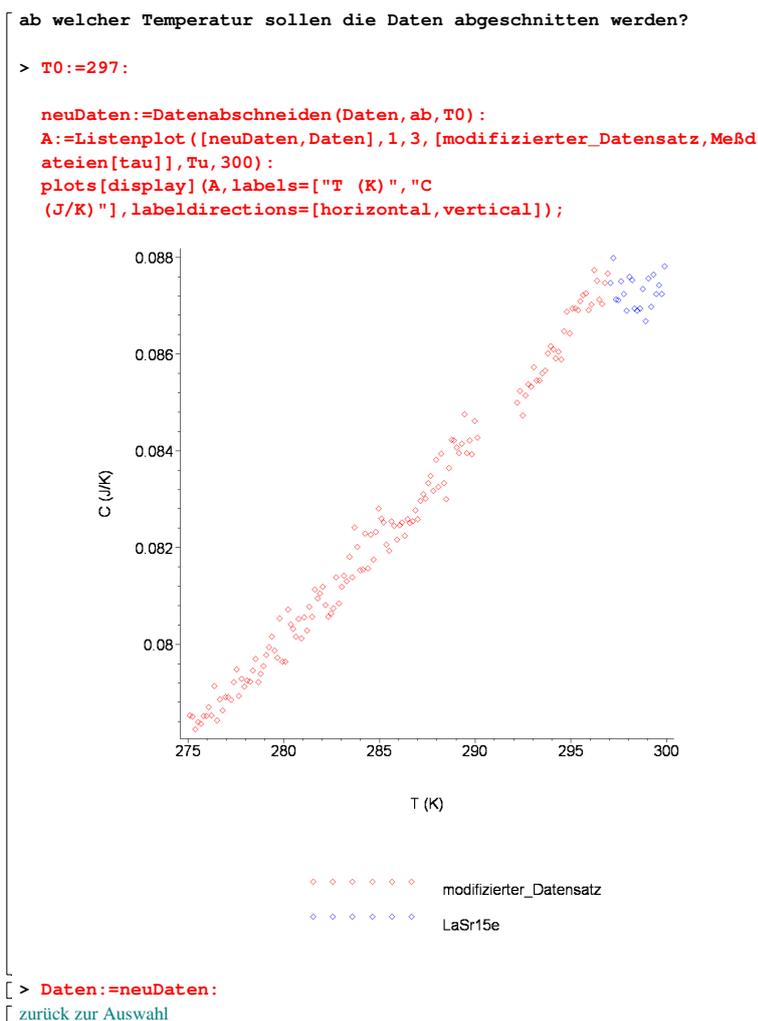


Abbildung 4.26: Auswahl zu löschender Datenbereiche: Hier ist der Fall hoher Temperaturen gezeigt. Die in Abschnitt 4.3.3 angesprochene Anomalie unbekannter Herkunft zwischen 290 K und 300 K ist deutlich zu erkennen und wird abgeschnitten; vgl. Text.

sonstige „Anomalien“ löschen. Zuerst wird dem Benutzer der ausgewählte Datensatz angezeigt. Man hat zu entscheiden, welchen Datenbereich man als erstes genauer anschauen möchte. **Hyperlinks** bringen den Benutzer zur gewählten Untersektion. In der Regel beginnt man mit dem Tieftemperaturbereich (**Hyperlink: 1.) $T < T_0$ löschen**). Voreingestellt ist der Bereich bis 40 K. Dieser Bereich kann durch Veränderung der Temperaturvariable¹⁸ T_0 variiert werden. Die Wahl von T_0 hat noch keine Auswirkungen darauf, welche Daten letztendlich verworfen werden. Erst anschließend ist zu entscheiden, bis zu welcher Temperatur die Daten gelöscht werden sollen. Die entsprechende Temperatur ist einzugeben (Temperaturvariable T_0). Bei Messungen in hohen Magnetfeldern sind auf Grund der Feldabhängigkeit des Pt1000-Widerstandsthermometers beispielsweise die Daten für $T < 40$ K zu verwerfen. Für Nullfeldmessungen werden mindestens die im ersten Schritt der Auswertung auf null gesetzten vor dem ersten Abgleich aufgenommenen Datenpunkte gelöscht. Weisen auch darüber liegende Datenpunkte noch eine Schwankung auf, so war

¹⁸Die Bezeichnung T_0 steht für „obere Temperatur“.

der innere Becher noch nicht richtig eingeregelt mit den entsprechenden Auswirkungen auf die spezifische Wärme. Somit sind diese Punkte auch zu löschen. Zur Kontrolle werden der Datensatz in rot zusammen mit den zu löschenden Punkten in blau angezeigt. Die modifizierten Daten werden schließlich übernommen (`Daten:=neuDaten:`). Der [Hyperlink zurück zur Auswahl](#) bringt einen an den Anfangspunkt dieser Sektion zurück.

Dort werden die modifizierten Daten angezeigt, und man kann mit dem nächsten Schritt, in der Regel der Hochtemperaturbereich ([Hyperlink: 2.\) T > T0 löschen](#)), fortfahren. Das Vorgehen gleicht dem zuvor geschilderten. Der Benutzer kann wieder auswählen, welchen Ausschnitt des Gesamtdatensatzes er näher betrachten möchte. Die entsprechende Variable trägt nun den Namen¹⁹ `Tu`. Der gewählte Datenbereich wird angezeigt. Man teilt Maple wieder eine Temperatur `T0` mit, ab der die Daten verworfen werden sollen. Dieser Schritt ist exemplarisch in Abbildung 4.26 gezeigt. Die Temperaturen oberhalb von 297 K wurden verworfen. Man bedenke hier, daß die Addendumkorrektur oberhalb von 290 K nicht auf Meßdaten beruht, sondern auf einer Extrapolation; vgl. Abschnitt 4.3.3.

Bevor der modifizierte Datensatz übernommen wird, bekommt der Benutzer zur Kontrolle wieder in rot den Datensatz und in blau die endgültig abzuschneidenden Datenpunkte angezeigt. Der [Hyperlink zurück zur Auswahl](#) bringt einen wieder an den Anfangspunkt dieser Sektion zurück.

Als drittes besteht die Möglichkeit, Datenbereiche auszuschneiden ([Hyperlink: 3.\) \[Tu, To\] löschen](#)). Das Vorgehen unterscheidet sich nicht wesentlich vom zuvor beschriebenen. Die Grenzen des betrachteten Temperaturintervalls tragen nun die Bezeichnungen `T1` und `T2`, die des zu löschenden Intervalls heißen `Tu` und `To`.

Als letztes wird der modifizierte Datensatz mittels des [Hyperlinks: 4.\) Daten abspeichern](#) mit der Endung `*.aus` abgespeichert.

Analog zu den anderen Schritten erreicht man durch den [Hyperlink Weitere Meßdatei auf Ausreißer kontrollieren](#) den Ausgangspunkt dieser Sektion, und man kann den nächsten Datensatz bearbeiten. Die Datensätze sind wieder durch die Laufvariable `tau` indiziert.

4.4.8 letzter Schritt

Im letzten Schritt wird in der Sektion **Auswertung VI: Betrachtung von c/T und Abspeichern einer Datei mit $T, c, C, c/T, T^2$** und dort in der Untersektion **automatische Erstellung der Origin-lesbaren Dateien für alle betrachteten Datensätze** von der Prozedur `Ausgabe` eine mit Origin verarbeitbare Ausgabedatei `*.dat` erstellt. Diese enthält, wie der Sektionsname andeutet, die Informationen Temperatur T , spezifische Wärme c_p , Wärmekapazität C_p sowie c_p/T und T^2 . Weitere Untersektionen geben die Möglichkeit, alle ausgewerteten Datensätze anzeigen zu lassen bzw. die Origin-lesbaren Dateien manuell zu erstellen.

4.4.9 Zusatzschritt: Addendumbestimmung

Ist die Neubestimmung des Addendums notwendig, so kann auch dies mit dem beschriebenen Auswerteprozedere erfolgen. Vor den letzten Schritt fügt sich allerdings noch die Korrektur der Meßdaten um das Kupfersignal der gemessenen Referenzprobe in Sektion **Auswertung V: Cu-Daten abziehen und Addenda bestimmen** ein. Zusätzlich ist es notwendig, im ersten Schritt der Auswertung der Prozedur `ProbeninfoAusdruck` als dritten

¹⁹Die Bezeichnung `Tu` steht für „**u**ntere **T**emperatur“.

Parameter 0 zu übergeben (Abbildung 4.19). Dies schaltet die automatische Addendumkorrektur aus. Soll eine polynomielle Abgleichkorrektur vorgenommen werden, so ist im Aufruf der Prozedur `Dateiliste` (Abbildung 4.18) statt des Parameters `kor` der Parameter `pol` einzugeben. Entsprechend ist der zweite Schritt der Auswertung ebenfalls auszuführen.

Im Zusatzschritt werden dann als erstes die gemessenen und um Ausreißer korrigierten Cu-Daten um den Cu-Anteil korrigiert. Der verbleibende Datensatz stellt das Addendum dar (Abbildung 4.14). Das Abziehen der Cu-Daten geschieht mittels der Prozedur `Datensubf`. Übergeben wird der Prozedur dabei der Meßdatensatz, die Nummern der T - und C_p -Spalte und die Cu-Funktion. Die Prozedur rechnet die Literaturdaten automatisch unter Berücksichtigung der Masse des verwendeten Cu-Stücks um. Es kann hier leider kein Rezept zum Vorgehen bei der Addendumbestimmung gegeben werden, da das genaue Vorgehen von den jeweiligen Daten abhängt. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit sind in folgender Liste einige zu bedenkende Aspekte erwähnt.

- Ist es sinnvoll die korrigierten Meßdaten vor der Subtraktion der Cu-Literaturdaten zusammenzufügen und ggf. zu mitteln (Prozedur `mitteln(Datensatz,Anzahl)`:²⁰) oder sollten die Einzelmessungen separat behandelt werden und anschließend die verschiedenen bestimmten Addenda gemittelt werden?
- Was geschieht mit dem Temperaturbereich $290\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$?
- Was geschieht mit dem Temperaturbereich $T \leq 20\text{ K}$?
- Welcher Ordnung sollte das die Daten beschreibende Polynom haben?
- Ist die Differenz zwischen ermitteltem Korrekturpolynom und Addendumdatensatz durch statistisches Rauschen geprägt oder liegt ein systematischer Fehler zugrunde?

Zur Lösungs- und schließlich Addendumfindung ist nicht nur Erfahrung in der Bewertung von Güte und Glaubwürdigkeit von Korrekturpolynomen und Meßdaten notwendig, sondern auch der Umgang mit verschiedenen Maple-Routinen neben den hier vorgestellten. Abschließend ist das neue Korrekturpolynom in das Maple-Programmpaket einzubinden. Dies hat in der Datei `MapleAusw.mws` zu geschehen, die den Quellcode der verschiedenen in `MapleAusw.m` gespeicherten Prozeduren enthält. Im Unterverzeichnis `Funktionen` sind die selbstdefinierten Funktionen des Programmpakets untergebracht. Man kopiert am besten eine der dort schon vorhandenen Definitionen und ersetzt das alte Korrekturpolynom durch das neue.

²⁰Der Parameter `Anzahl` bezeichnet die Zahl der Punkte, über die gemittelt werden soll.

Kapitel 5

Kobaltate

In diesem Kapitel wird zunächst die undotierte Substanz LaCoO_3 vorgestellt und charakterisiert. Daran schließt sich ein Überblick über den Stand der Forschung bei den dotierten Kobaltatsystemen an.

5.1 LaCoO_3

Das Übergangsmetalloxid LaCoO_3 gehört zu der in Abschnitt 3.1 vorgestellten Familie der AMO_3 -Perowskite. Die faszinierenden physikalischen Eigenschaften von LaCoO_3 und deren Interpretation werden etwa seit den fünfziger und sechziger Jahren des 20. Jahrhunderts [68, 69, 125–187] intensiv und kontrovers diskutiert. Eine Vielzahl an teilweise widersprüchlichen Vorschlägen und Erklärungsversuchen ist dabei bis heute in der Literatur zu finden.

Im Fall der Kobaltate spielt im Gegensatz zu vielen anderen Übergangsmetalloxiden neben den strukturellen, elektronischen, magnetischen und orbitalen Freiheitsgraden auch die Möglichkeit von Spinübergängen eine Rolle. Das Co^{3+} -Ion kann in seiner $3d^6$ -Konfiguration drei verschiedene Spinzustände realisieren. Dieser zusätzliche Freiheitsgrad bereichert die physikalischen Eigenschaften der Übergangsmetalloxide um eine weitere Facette.

5.1.1 Struktur

LaCoO_3 kristallisiert in einer leicht rhomboedrisch verzerrten fast kubischen, auch als pseudokubisch bezeichneten Perowskitstruktur mit den Gitterparametern $\alpha_{\text{rhom}} = 60.81^\circ$ und $a_{\text{rhom}} = 5.377 \text{ \AA}$ [147, 170, 174, 190, 191]. Die Verzerrung erfolgt entlang der (111)-Richtung [131]. Die Sauerstoffoktaeder verdrehen dabei etwas. Die rhomboedrischen Achsen entsprechen im unverzerrten kubischen Gitter den Flächendiagonalen [110]. Die zugehörigen Gitterparameter wären $\alpha_{\text{kub}} = 60^\circ$ und $a_{\text{kub}} = 1/\sqrt{2}a_{\text{rhom}}$. Die leichte Verzerrung sorgt für eine Verdopplung der Einheitszelle auf zwei Formeleinheiten, welche in Abbildung 5.1 dargestellt ist [131, 132]. Die Raumgruppe ist $R\bar{3}c$ [130, 136, 170, 174] bzw. deren Untergruppe $I2/a$ [69, 180]. In der Raumgruppe $R\bar{3}c$ sind die in Abbildung 5.1 mit Co_I bzw. Co_{II} bezeichneten Co-Ionen nicht unterscheidbar und die O–La–(111)–Ebenen sind zu den jeweils benachbarten Co–(111)–Ebenen äquidistant [131]. In der Raumgruppe $I2/a$ wird eine zusätzliche monokline Verzerrung berücksichtigt, wie sie beispielsweise durch eine kollektive Jahn-Teller-Verzerrung erzeugt werden kann [180]. Die Verzerrung von LaCoO_3 geht mit steigender Temperatur zurück, und bei etwa 1610 K durchläuft das System einen strukturellen Phasenübergang zweiter Ordnung. Das System liegt dann in einer idealen kubischen Symmetrie vor [170]. Zeitweise wurde diskutiert, daß das System um 668 K in

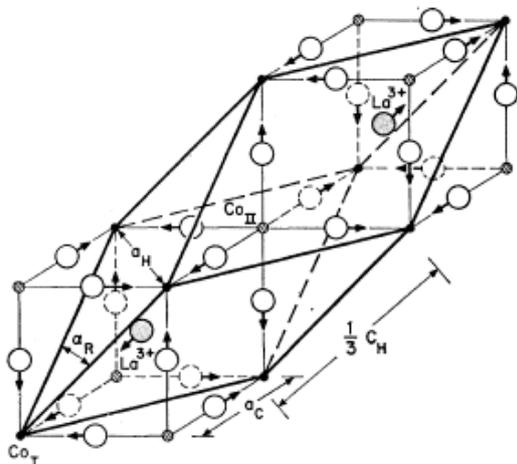


Abbildung 5.1: Rhomboedrische Einheitszelle von LaCoO_3 (aus [131, 132]): Die mit einem Index R versehenen Größen beziehen sich auf die Darstellung der Einheitszelle in rhomboedrischer, die mit H versehenen in hexagonaler und die mit C versehenen in kubischer Symmetrie. Die Bezeichnungen Co_I und Co_{II} beziehen sich auf das von Raccach und Goodenough [131] vorgeschlagene 2-Untergittermodell zur Erklärung der physikalischen Eigenschaften von LaCoO_3 ; vgl. Text und [188, 189].

der Raumgruppe $R\bar{3}$ vorliegt [137, 141] und daß bei etwa 1210 K ein Phasenübergang erster Ordnung auftritt sowie das System über einen weiten Temperaturbereich ($T > 648$ K) in der Raumgruppe $R\bar{3}$ verbleibt [131]. Dies wird durch neuere Untersuchungen jedoch nicht bestätigt [138, 166, 170, 177]. Da die Verzerrung lediglich einen kleinen Effekt darstellt, genügt es oft, von der Vorstellung einer kubischen Einheitszelle auszugehen. Eine weitere Folge der kleinen Verzerrung ist die teilweise sehr starke Verzwilligung von als Einkristall präparierten AMO_3 -Systemen. Diese führt im Fall von LaCoO_3 zu vier gleichwertigen Richtungen, den Raumdiagonalen (111) des Ausgangskubus [139, 144, 180]. In der verzerrten Einheitszelle sind diese nicht mehr gleichwertig. In unterschiedlichen Bereichen des Kristalls ist jeweils eine dieser Raumdiagonalen ausgezeichnet, was vier verschiedene Orientierungen mit sich bringt.

In Abbildung 3.1 auf Seite 30 wurde der Aufbau der Einheitszelle eines AMO_3 -Perowskits vorgestellt. Die Lanthanionen besetzen die dort blau, die Kobaltionen die grün und die Sauerstoffionen die rot gekennzeichneten Positionen. Im rein ionischen Bild sind die Lanthan- und Kobaltionen formal je dreifach positiv, die Sauerstoffionen zweifach negativ geladen: $\text{La}^{3+}\text{Co}^{3+}\text{O}_3^{2-}$. Die elektronischen Eigenschaften werden auf Grund der Edelgaskonfigurationen der Sauerstoff- ([Ne]) bzw. Lanthanionen ([Xe]) durch die Kobaltionen ([Ar]3d⁶) bestimmt. Wie in Abbildung 3.5 gezeigt, kann das Co^{3+} -Ion in oktaedrischer Kristallfeldsymmetrie unter Vernachlässigung eventueller Spin-Bahn-Kopplungseffekte in verschiedenen Spinkonfigurationen vorliegen: LS- ($t_{2g}^6 e_g^0$), IS- ($t_{2g}^5 e_g^1$) bzw. HS-Zustand ($t_{2g}^4 e_g^2$). Welcher Spinzustand realisiert ist, hängt u. a. vom Verhältnis der Hundschen Kopplung J_H zur Kristallfeldaufspaltung Δ_{KF} ab. In der Realität weist diese Verbindung einen über die rein ionische Betrachtungsweise hinausgehenden zusätzlichen kovalenten Bindungsanteil auf. Die Hybridisierung zwischen den Co- e_g - und den O-2p-Orbitalen ist nicht vernachlässigbar [68, 143, 148, 150, 151, 191].

5.1.2 Widerstand und Suszeptibilität

In Abbildung 5.2 (a) ist die magnetische Suszeptibilität χ und in (b) der spezifische elektrische Widerstand ρ jeweils in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt. In (c) ist zusätzlich die Arrhenius-Auftragung $\ln(\rho)$ gegen $1/T$ des Widerstands angegeben. LaCoO_3 weist einen isolierenden unmagnetischen Grundzustand auf. Ob es sich hierbei um einen Ladungstransfer-, einen Mott-Hubbard-Isolator oder aber einen Bandisolator handelt, wird widersprüchlich diskutiert; vgl. z. B. [143, 149, 151, 163, 165, 175, 195, 196]. Der spezifische

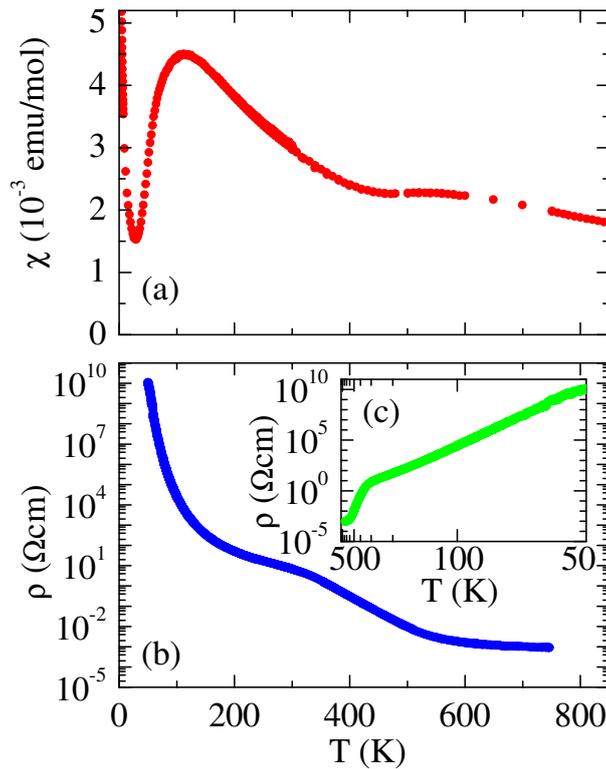


Abbildung 5.2: In (a) ist die magnetische Suszeptibilität χ [16, 192], in (b) der spezifische Widerstand ρ von LaCoO_3 gezeigt [193, 194]. Abbildung (c) zeigt den Widerstand in der Arrhenius-Auftragung $\ln(\rho)$ gegen $1/T$.

Widerstand zeigt bis Raumtemperatur thermisch aktiviertes Verhalten mit einer Aktivierungsenergie $\Delta_{\text{akt}} \sim 1200$ K [152, 189], was am linearen Verlauf der Arrhenius-Auftragung zu erkennen ist (Abbildung 5.2 (c)). Oberhalb von Raumtemperatur verstärkt sich der Abfall von $\rho(T)$ plötzlich, und der Widerstand fällt bis etwa 500 K um weitere zwei bis drei Größenordnungen ab. Dieser zusätzliche Abfall und das damit einhergehende Abweichen vom einfachen thermisch aktivierten Verhalten wird in der Literatur als Metall-Isolator-Übergang bezeichnet [131, 138, 147, 152, 160, 163], obwohl die Widerstandscharakteristik nicht wirklich metallisch wird. Der Absolutwert liegt bei hohen Temperaturen jedoch in der Region eines schlechten Metalls $\sim \text{m}\Omega\text{cm}$. Raccach und Goodenough berichten von einer metallischen Widerstandscharakteristik oberhalb von 1210 K [131]. Messungen der optischen Leitfähigkeit konnten ebenfalls einen Anstieg der Leitfähigkeit belegen [163]. Um 500 K schiebt die Bandkante deutlich zu tieferen Energien hin, was die Bezeichnung Metall-Isolator-Übergang rechtfertigt.

Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität zeigt einen ungewöhnlichen Verlauf. Von tiefsten Temperaturen kommend fällt sie Curie-Weiss-artig ab. Danach durchläuft die Suszeptibilität mit steigender Temperatur bei etwa 35 K ein Minimum. Anschließend steigt sie stark an und beginnt oberhalb von etwa 100 K wieder Curie-Weiss-artig abzufallen. Im Bereich des Metall-Isolator-Übergangs um 500 K ist die Suszeptibilität fast temperaturunabhängig und durchläuft ein Plateau. Anschließend folgt sie erneut einem Curie-Weiss-Gesetz [125, 131, 147].

Der Anstieg der Suszeptibilität zu tiefsten Temperaturen hin wird in der Regel durch magnetische Verunreinigungen [129, 130, 152, 159], Nichtstöchiometrien auf dem Sauerstoffplatz [146, 174] oder Oberflächeneffekte, wie z. B. die Existenz von paramagnetischen Co^{2+} -Ionen an der Oberfläche [147, 176, 197], erklärt. Yamaguchi *et al.* sehen in leicht Sr-dotiertem LaCoO_3 die Ausbildung von „High Spin“-Polaronen mit $S = 10 - 16$ [152]. Analog

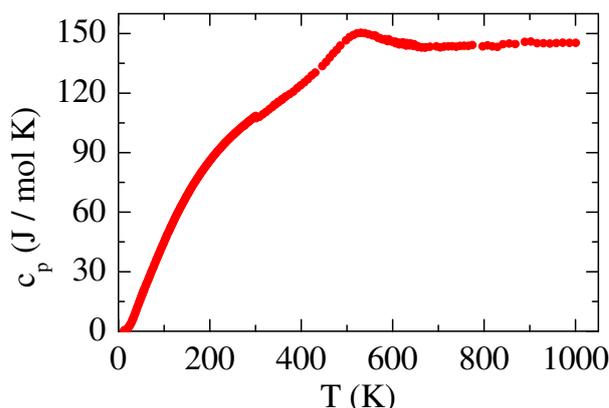


Abbildung 5.3: Spezifische Wärme von LaCoO_3 : Der Metall-Isolator-Übergang zeigt sich durch eine deutliche Anomalie. Die Daten sind Referenz [199] entnommen.

könnten in nominell stöchiometrischem LaCoO_3 Sauerstoffstellen zur Polarisierung der umliegenden Co^{3+} -Ionen führen und den Curie-Beitrag bei tiefen Temperaturen verursachen [163, 188]. Es handelt sich hierbei nicht um intrinsische Eigenschaften von LaCoO_3 . Eine kürzlich erschienene Veröffentlichung [185] schlägt zusätzlich eine ferromagnetische Oberflächenkomponente mit einem T_c von etwa 85 K vor. In eigenen an Polykristallen ausgeführten Suszeptibilitätsmessungen finden sich in diesem Temperaturbereich Anomalien, die bei Messungen an Einkristallen nicht auftreten. Der zitierte Oberflächenferromagnetismus ist möglicherweise auf eine schlechte Probenqualität zurückzuführen [193].

Man könnte vermuten, daß die starke Unterdrückung der Suszeptibilität unterhalb von 100 K durch eine antiferromagnetische Wechselwirkung verursacht wird. In Neutronenstreuexperimenten wurden hierfür jedoch keine Hinweise gefunden [130, 139, 144, 198]. Statt dessen liegt tatsächlich eine LS-Konfiguration $t_{2g}^6 e_g^0$ mit $S = 0$ der Co^{3+} -Ionen vor [188]. Diese sind damit im Grundzustand bis auf diamagnetische Beiträge der abgeschlossenen Schalen und ggf. vorhandener van Vleck-Beiträge unmagnetisch. Nach Referenz [144] läßt sich durch Neutronenstreuung allenfalls eine schwache ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den paramagnetischen Co^{3+} -Ionen belegen.

Der starke Anstieg der Suszeptibilität und das Maximum bei etwa 100 K werden durch einen oberhalb von etwa 25 K einsetzenden thermisch induzierten Spinübergang verursacht. Mit steigender Temperatur gehen Elektronen von den t_{2g} - in die e_g -Orbitale über und richten sich dort gemäß der ersten Hundtschen Regel parallel aus. LaCoO_3 wird paramagnetisch und die Co^{3+} -Ionen liegen teilweise in der LS- oder HS-Konfiguration vor. Die Suszeptibilität steigt dementsprechend an. Schließlich wird die Temperatur groß genug und χ sinkt Curie-Weiss-artig ab. Messungen der Wärmekapazität (Abbildung 5.3) zeigen in diesem Temperaturbereich keine Hinweise auf einen Phasenübergang [156, 199]. Ausgehend vom LS-Grundzustandsniveau handelt es sich um die thermische Besetzung eines energetisch höher liegenden Energieniveaus, die eine Schottky-Anomalie in der Wärmekapazität hervorruft. Im Bereich des Metall-Isolator-Übergangs um 500 K zeigt die Wärmekapazität hingegen eine deutliche Anomalie, was für einen Phasenübergang im thermodynamischen Sinne spricht. Bemerkenswert ist, daß der Spinübergang unterhalb von Raumtemperatur keinerlei Auswirkungen auf den elektrischen Widerstand hat. Die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von LaCoO_3 sind in diesem Temperaturbereich offensichtlich unabhängig voneinander¹.

¹English *et al.* haben in ihren Widerstandsmessungen an Polykristallen eine Änderung der Aktivierungsenergie bei 80 K gefunden [175]. Genau wie zuvor bei der Diskussion des Oberflächenferromagnetismus wird der hier zitierte Effekt auf die schlechte Probenqualität zurückzuführen sein.

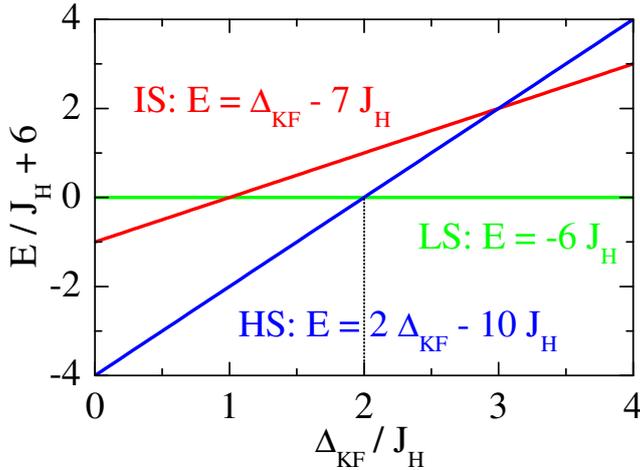


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der Energien der drei möglichen Spinkonfigurationen eines $3d^6$ -Systems: Die genannten Energien wurden auf J_H normiert und so verschoben, daß die Energie des LS-Zustands null ist.

5.1.3 Modelle unter der Annahme $L_z = 0$

Während in der Literatur über die Existenz eines thermisch getriebenen Spinübergangs weitgehend Einigkeit herrscht, wird die Frage, welches Niveau besetzt wird, äußerst kontrovers diskutiert. Im folgenden werden die in der Literatur hauptsächlich behandelten Modelle kurz vorgestellt.

LS – HS-Übergangsszenarien

In Abschnitt 3.5 (Abbildung 3.6) wurde diskutiert, daß der IS-Zustand im rein ionischen Bild nicht Grundzustand werden kann. Dies wird auch aus folgender Überlegung klar. Die drei in Abbildung 3.5 vorgestellten möglichen Spinkonfigurationen eines $3d^6$ -Systems haben die Energien $E_{\text{LS}} = -6J_H$, $E_{\text{IS}} = \Delta_{\text{KF}} - 7J_H$ und $E_{\text{HS}} = 2\Delta_{\text{KF}} - 10J_H$. Dabei wird für je zwei parallel ausgerichtete Spins J_H als Energiegewinn und für jeden ins energetisch höhere e_g -Orbital transferierten Spin Δ_{KF} als Energieverlust gezählt. Dies führt auf die im Vergleich zur Abbildung 3.6 einfacheren Abbildung 5.4.

Die Energie der verschiedenen Zustände ist in Abbildung 5.4 gegen das Verhältnis Δ_{KF}/J_H aufgetragen. Am linken Ende der x -Achse ist die Kristallfeldaufspaltung $\Delta_{\text{KF}} = 0$, und man hat den Fall des freien Atoms. Nach rechts hin wächst Δ_{KF} an. In der Mitte ändert sich der Grundzustand vom HS- zum LS-Zustand. Daher wurde in der Literatur bis in die neunziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts hinein fast ausschließlich ein LS – HS-Übergang als Erklärung in Betracht gezogen [126–132, 134, 136, 137, 139, 141–143, 145–147, 151, 152, 162, 169]. Der Unterschied zwischen diesen beiden Zuständen wird in diesem Szenario mit 10 meV bis 80 meV ($\approx 120 \text{ K} - 900 \text{ K}$) angegeben [129, 131, 132, 159].

Racah und Goodenough [127, 131] schlugen 1967 folgendes Modell zur Erklärung der Eigenschaften von LaCoO_3 vor. Vom LS-Grundzustand ausgehend wird mit steigender Temperatur der HS-Zustand eingenommen. Bei Temperaturen $T > 400 \text{ K}$ nähert sich die Anzahl der LS- und der HS-Ionen an. Dabei ordnen diese kurzreichweitig auf alternierenden (111)-Ebenen. Die Ordnung ist dynamisch, und es bilden sich zwei Untergitter aus (Abbildung 5.1). Dabei sind die nächsten Nachbarn der HS- Co^{3+} -Ionen im LS-Zustand. Oberhalb von 648 K ändert das System seine Kristallsymmetrie nach $R\bar{3}$, und es kommt zu einer langreichweitig ausgebildeten statischen Ordnung dieser beiden Untergitter. Die Sauerstoffionen werden dadurch kooperativ versetzt, was das Kristallgitter stabilisiert. Schließlich wird das System metallisch. Da die in diesem Bild erforderliche Reduzierung der Kristallsymmetrie

zwischenzeitlich widerlegt wurde, haben Señaris-Rodríguez und Goodenough 1995 eine Modifikation des ursprünglichen Modells vorgestellt [147]. Ausgehend vom LS-Grundzustand sollen sich bis etwa 110 K immer mehr HS-Co³⁺-Ionen bilden, die wie zuvor nur von LS-Co³⁺-Ionen umgeben sind. Bei höheren Temperaturen kommt es zur Herausbildung des Metall-Isolator-Übergangs. Jetzt liegt allerdings statt der LS-/HS-Co³⁺-Ionen eine 50 : 50-Mischung aus IS- und HS-Co³⁺-Ionen vor.

Kyômen *et al.* [179] konnten allerdings in einer neueren Untersuchung von Suszeptibilität und spezifischer Wärme zeigen, daß die Annahme von zwei Co³⁺-Untergittern nur schlecht beide Meßgrößen gleichzeitig beschreiben kann. Unter der Annahme nur eines Gitters stellen sie ein Modell mit einem negativen kooperativen Effekt vor. Damit ist gemeint, daß die Energielücke zwischen dem Grundzustand und dem ersten anregbaren Zustand zunimmt, wenn die Zahl der angeregten Co³⁺-Ionen ansteigt. Dies rührt von der unterschiedlichen Co–O-Bindungslänge für Co³⁺-Ionen in unterschiedlichen Spinzuständen her. Ein LS-Co³⁺-Ion, das von IS-Co³⁺-Ionen umgeben ist, spürt die Abstoßung der näher gerückten O²⁻-Ionen. Eine Besetzung des IS-Zustands kostet mit steigender Temperatur also mehr Energie. Eine solche Temperaturabhängigkeit der Energielücke wurde bereits von Naiman *et al.* [128] diskutiert.

Die beste Beschreibung der experimentellen Daten ergibt sich nach Kyômen *et al.* für folgende zwei Szenarien: LS–IS-Übergang ohne orbitale Entartung mit einem g -Faktor $g = 3.35$ oder LS–HS-Übergang ohne orbitale Entartung mit einem g -Faktor $g = 2$. Darüber hinaus wäre der negative kooperative Effekt in LaCoO₃ dafür verantwortlich, daß es sich bei dem experimentell beobachteten Spinübergang nicht um einen Phasenübergang im thermodynamischen Sinne handelt. Bei einem Phasenübergang sollte sich die betreffende Eigenschaft, hier der Spinzustand, bei einer definierten Temperatur kollektiv ändern. Der negative kooperative Effekt bewirkt genau das Gegenteil. Je mehr Co³⁺-Ionen einen höheren Spinzustand einnehmen, desto mehr Energie müssen die verbliebenen LS-Ionen aufbringen, um ebenfalls das e_g -Orbital mit Elektronen zu besetzen; vgl. [179] und Zitate darin.

LS – IS-Übergangsszenarien

Bereits Heikes *et al.* haben die Möglichkeit, daß Co³⁺-Ionen mit einem Elektron in den e_g -Orbitalen vorliegen können, als Grundzustand diskutiert, ohne den Begriff IS-Zustand zu gebrauchen [125]. Die Möglichkeit eines LS–IS-Übergangs [69, 148, 150, 154–156, 159, 160, 163, 171, 172, 174, 175, 178, 180, 181, 183, 184] gewann allerdings erst an Beachtung, als Korotin *et al.* [150] durch Anwendung der LDA+ U -Methode [200, 201] aufzeigen konnten, daß energetisch um 0.24 eV über einem isolierenden LS-Grundzustand zwei IS-Zustände liegen. Davon ist einer metallisch, der andere halbleitend. Der HS-Zustand folgt erst deutlich darüber (0.65 eV). Es zeigt sich, daß die t_{2g} -Zustände schmale leicht zu Lokalisierung neigende Bänder ausbilden, die zusätzlich in obere und untere Hubbard-Bänder aufspalten. Die e_g -Zustände gehen auf Grund ihrer starken Hybridisierung mit den Sauerstoff-2p-Zuständen in breiten Bändern auf. Die aus der Rechnung hervorgehende Aktivierungsenergie des isolierenden Grundzustands wird mit 2.06 eV angegeben. Sie ist somit deutlich größer als der experimentelle Befund von 1240 K \sim 0.1 eV. Dies wird mit der generellen Tendenz einer Molekularfeldnäherung, Lokalisierungseffekte und damit die Größe der Ladungsanregungslücke zu überschätzen, begründet. Im Gegensatz zu früheren mittels LSDA-Berechnungen durchgeführter Untersuchungen [143, 202] konnte hier erstmals ein isolierender Grundzustand gefunden werden. Die in die Berechnungen eingehenden Gitterparameter hängen

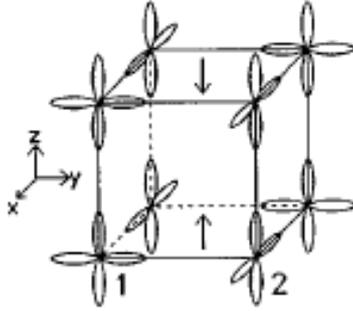


Abbildung 5.5: Antiferroorbitale Ordnung im diskutierten IS-Zustand: Eine grobe Beschreibung ist eine abwechselnde Besetzung des $d_{z^2-y^2}$ - und des $d_{z^2-x^2}$ -Orbitals (aus [150]).

von den je nach realisiertem Spinzustand unterschiedlichen Co^{3+} -Ionenradien ab. Eine Betrachtung der elektronischen Struktur für verschiedene Gitterparameter führt dazu, daß sich die Energien des LS- und IS-Zustands bei 150 K schneiden. Dies entspräche einem Phasenübergang im thermodynamischen Sinne, der experimentell nicht belegt ist.

Die Besetzung des IS-Zustands führt zu einer Hybridisierung zwischen $\text{Co-}e_g$ - und $\text{O-}2p$ -Orbitalen. Auf Grund der Kovalenzeffekte ist der IS-Zustand eine Mischung aus dem ionischen $t_{2g}^5 e_g^1$ - und der $t_{2g}^5 e_g^2 L$ -Konfiguration². Potze *et al.* [148] haben gezeigt, daß Materialien mit einer hohen Valenz die Tendenz zeigen, einen Grundzustand mit einem Loch auf dem Ligandenplatz und niedriger bzw. negativer Ladungstransferenergie einzunehmen. Im Fall von LaCoO_3 könnte dieser Effekt somit zu einem Energiegewinn und einer Stabilisierung des IS-Zustands führen.

Des weiteren sind die IS- Co^{3+} -Ionen Jahn-Teller-aktiv (Abschnitt 3.7). Im vorliegenden Fall könnte der Jahn-Teller-Effekt zu einer Symmetrierniedrigung durch langreichweitige orbitale Ordnung führen, vgl. Abbildung 5.5 [150]. Ohne orbitale Ordnung entpuppt sich der in den Berechnungen von Korotin *et al.* gefundene IS-Zustand als metallischer Zustand. Mit orbitaler Ordnung spaltet dieses e_g -Band in die eingangs erwähnten zwei IS-Zustände auf. Es stellt sich heraus, daß die Energie des nichtmetallischen IS-Zustands weitere 0.11 eV geringer ist. Darüber hinaus kann auch der Metall-Isolator-Übergang in diesem Bild verstanden werden. Bricht der kollektive Jahn-Teller-Effekt im Bereich des Metall-Isolator-Übergangs zusammen, so verschwindet die Aufspaltung der e_g -Niveaus, und das System wird metallisch. Und auch die Hinweise aus Neutronenstreuexperimenten [144] auf eine leichte ferromagnetische Wechselwirkung passen zum Ergebnis der Berechnungen von Korotin *et al.*, daß eine ferromagnetische Wechselwirkung bei orbitaler Ordnung möglich ist. Auf Grund dieser Ergebnisse haben Yamaguchi *et al.* Messungen der Infrarotspektroskopie angestellt. Ursprünglich hatten sie die magnetische Suszeptibilität im Rahmen einer Molekularfeldnäherung mit einer Energielücke zwischen LS- und HS-Zustand $\Delta = 310$ K und einer antiferromagnetischen Wechselwirkung $zJ = -150$ K zwischen je zwei HS- Co^{3+} -Ionen erklärt [152]. Die neueren Daten ergaben eine anomale Aufspaltung der Phononenmoden im Bereich des Spinübergangs [159], was mit der Jahn-Teller-Verzerrung des IS-Zustands erklärt werden könnte. Darüber hinaus wurden von Maris *et al.* mittels hochauflösender Einkristallröntgendiffraktometrie unterhalb von Raumtemperatur drei unterschiedliche Co-O-Bindungslängen gefunden, was direkte Evidenz für einen kollektiven Jahn-Teller-Effekt gibt [180]. In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung [184] wurden mittels Raman-Spektroskopie die Veränderungen der Phononenmoden durch den Spinübergang beobachtet. Die Autoren schließen, daß LaCoO_3 im IS-Zustand einen kollektiven Jahn-Teller-Effekt

²Um den Bandcharakter der ionischen e_g -Orbitale zu betonen, ist die Bezeichnung $t_{2g}^5 e_g^* \sigma^*$ in der Literatur ebenfalls gebräuchlich.

aufweist.

Neuere theoretische Untersuchungen favorisieren ebenfalls das LS–IS-Szenario. Nekrasov *et al.* [181] finden mittels einer Verfeinerung der LDA+ U -Methode [203] einen metallischen IS-Zustand, der bei tiefen Temperaturen um 45 meV über dem LS-Grundzustand liegt. Beide Energieniveaus schneiden sich bei 137 K und der metallische Charakter könne wie zuvor durch orbitale Ordnung unterdrückt werden. Berechnungen von Ravindran *et al.* [178] führen auf einen 32 meV vom LS-Grundzustand entfernten IS-Zustand als erstes anregbares Niveau. Der HS-Zustand liegt den Autoren zufolge bis 1248 K energetisch deutlich über den beiden anderen Spinzuständen. Kürzlich veröffentlichten Knížek *et al.* [186] Berechnungen der elektronischen Struktur von LaCoO_3 für verschiedene CoO_6 -Oktaedergeometrien. Dabei werden der Co–O–Co-Bindungswinkel und die Co–O-Bindungslänge als Parameter genutzt. Die Autoren erhalten für den Spinzustand von LaCoO_3 entweder $S = 0$ oder $S = 1$ als Ergebnis. Der IS-Zustand ist dabei für Strukturen mit längerem Co–O-Abstand und größerem Co–O–Co-Bindungswinkel energetisch günstiger als der LS-Zustand.

Untersuchungen der Abhängigkeit der Energielücke zwischen dem LS- und dem IS-Zustand von äußerem Druck wurden ebenfalls angestellt. Die Energielücke wächst mit steigendem Druck an, d. h. der LS-Grundzustand wird stabilisiert [153, 183], da das Kristallfeld durch den externen Druck vergrößert wird.

Fazit

Ursprünglich wurden nur LS–HS-Modelle als Grundlage einer Erklärung der Eigenschaften von LaCoO_3 berücksichtigt. Die Diskussion eines LS–IS-Übergangsszenarios kam erst in den letzten Jahren auf. Ausschlaggebend waren die Ergebnisse theoretischer Untersuchungen, die erstmalig aufzeigten, daß der IS-Zustand überhaupt die prinzipielle Möglichkeit hat, Grundzustand zu werden. Allerdings reichen die vorgestellten theoretischen Modelle nicht aus, um die Eigenschaften von LaCoO_3 vollständig zu erklären. Insbesondere durchläuft das System unterhalb von Raumtemperatur keinen Phasenübergang, wie ihn die Modelle von Korotin *et al.* oder Nekrasov *et al.* liefern. Dies ist eine Schwachstelle der vorgestellten Modelle. Eine weitere ist die Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung, die in diesem System möglicherweise sehr wohl eine Rolle spielt.

In Kapitel 6 wird ein auf dem LS–IS-Szenario basierendes Modell benutzt, um die eigenen experimentellen Daten zu analysieren. Anstelle von physikalischem Druck wird der Einfluß chemischen Drucks analysiert. Dieser hat ähnliche Auswirkungen auf die Energielücke.

LS – IS – HS-Übergangsszenarien

Weiter werden Modelle diskutiert, die alle drei Spinzustände (LS–IS–HS) berücksichtigen [153, 155, 160, 164–167, 177, 185]. Vom LS-Grundzustand aus wird mit steigender Temperatur erst der IS-Zustand eingenommen und schließlich der HS-Zustand bzw. Mischzustände IS + HS u. ä.

In einer vergleichenden Studie haben Saitoh *et al.* [155] gezeigt, daß eine Beschreibung ihrer Suszeptibilitätsdaten unterhalb von Raumtemperatur sowohl in einem LS–IS-Übergangsbild als auch unter Berücksichtigung aller drei Spinzustände LS–IS–HS besser als im LS–HS-Übergangsszenario gelingt. Während das LS–IS-Szenario die Tieftemperaturanomalie gut beschreibt, liefert die Berücksichtigung aller drei Spinzustände oberhalb von 800 K eine bessere Beschreibung. Das Plateau in $\chi(T)$ bei 500 K kann jedoch in keinem der von den Autoren diskutierten Modelle reproduziert werden.

Zwei getrennte Spinzustandsübergänge werden auch von Asai *et al.* [160,167] bei der Interpretation der mittels Neutronenstreuung ermittelten anomalen thermischen Ausdehnung von LaCoO_3 diskutiert. Die Energielücken zwischen den Spinzuständen sind in diesem Modell besetzungszahlabhängig und verändern sich daher mit der Temperatur. Der erste Übergang liegt bei $T \approx 100$ K (LS – IS), der andere bei $T \approx 500$ K (IS \rightarrow 50 % IS + 50 % HS). Die Energielücke zum HS-Zustand beträgt bei tiefen Temperaturen etwa 1400 K und reduziert sich mit steigender Temperatur deutlich auf rund 230 K oberhalb des Metall-Isolator-Übergangs. Die Energielücke zum IS-Zustand verändert sich nur unwesentlich und liegt um 250 K. Von tiefen Temperaturen kommend, fällt sie leicht ab, oberhalb des Metall-Isolator-Übergangs steigt sie in diesem Modell leicht an. Hinweise auf orbitale Ordnung, wie im Modell von Korotin *et al.* gefordert, werden nicht gefunden.

Zhuang *et al.* [164, 165] haben theoretische Untersuchungen über die magnetischen Zustände von LaCoO_3 angestellt und dabei nicht nur die LS-, IS- und HS-Zustände einzeln, sondern auch mögliche Kombinationen dieser Zustände berücksichtigt. Das Maximum in der Suszeptibilität führen sie auf den Übergang von einem LS-Grundzustand in einen geordneten LS – HS-Zustand als ersten anregbaren Zustand zurück. Dieser kann den Autoren zufolge auf Grund einer mit der Temperatur zunehmenden Verringerung der Anregungsenergie Grundzustand werden. Der IS-Zustand liegt energetisch deutlich über diesem geordneten Zustand.

Radaelli *et al.* [177] interpretieren den Spinübergang ebenfalls in einem thermisch aktivierten LS – IS – HS-Übergangsszenario mit temperaturabhängigen Energielücken, wobei der IS-Zustand keine orbitale Entartung aufweist. Zur quantitativen Beschreibung der Suszeptibilität sind allerdings Korrekturen zur einfachen Aktivierung und eine deutliche Reduzierung des effektiven Moments des HS-Zustands notwendig. Darüber hinaus berichten sie über eine dritte strukturelle Anomalie um 800 K, die sie mit dem Auftreten von Sauerstofflücken erklären. Mittels der Analyse der mit Neutronenstreuung bestimmten thermischen Ausdehnung geben sie einen Ionenradius von 0.561 \AA für ein IS-Co^{3+} -Ion an. Die Ionenradien für ein LS- bzw. HS-Co^{3+} -Ion betragen 0.545 \AA bzw. 0.610 \AA ; vgl. Tabelle 5.1.

Fazit

Zuerst sei bemerkt, daß die Hinzunahme eines weiteren Spinzustands bei der Analyse der Daten zusätzliche Parameter und damit mehr Freiheit in der Wahl der Parameter gibt. Zwar gelingt mit mehr Parametern eine bessere Beschreibung der experimentellen Ergebnisse, aber es ist darauf zu achten, daß diese Parameter in einem sinnvollen physikalischen Rahmen liegen.

Die in der Literatur zu findenden Angaben über die Energielücke zwischen dem Grundzustand und dem jeweils betrachteten angeregten Spinzustand widersprechen sich. Während sie in den Referenzen [160,164,177] mit der Temperatur fällt, steigt sie in Referenz [179] mit der Besetzung des anregbaren Zustands und damit der Temperatur an.

Schon die Energielücke zwischen dem LS-Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand beträgt nur wenige 10 meV. Daher ist es darüber hinaus sehr unwahrscheinlich, daß der energetische Abstand vom IS- zum HS-Zustand ebenfalls klein ist und lediglich in der Größenordnung von wenigen 100 meV liegt. Man bedenke, daß der Abstand zwischen Kristallfeldniveaus normalerweise im eV-Bereich anzusiedeln ist. Aus dieser Überlegung heraus wurde bei der Analyse der eigenen Daten auf ein Szenario mit drei Spinzuständen verzichtet. Auf eine mögliche Temperaturabhängigkeit der Energielücke zum ersten anregbaren Zustand wird in Kapitel 6 anhand eigener Ergebnisse ausführlicher eingegangen.

5.1.4 Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung

In neuerer Zeit wurden auch Modelle vorgeschlagen, die nicht mehr die vollständige Auslöschung des Bahndrehimpulses voraussetzen.

Berücksichtigung des atomaren 5D -Terms

Die Hund'schen Regeln für ein freies Atom mit $3d^6$ -Konfiguration ergeben den 5D -Term als Grundzustand ($L = 2$, $S = 2$). Dieser besitzt eine 25-fache Entartung. Im kubischen Kristallfeld spaltet dieses Niveau in ein energetisch tiefer liegendes 15-fach entartetes orbitales Triplett $^5T_{2g}$ und ein energetisch höher liegendes zehnfach entartetes orbitales Dublett 5E_g auf. Unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung spaltet das orbitale Triplett $^5T_{2g}$ in erster Ordnung weiter in ein energetisch am tiefsten liegendes drei- ($J = 1$), in ein darüber liegendes fünf- ($J = 2$) und ein noch höher liegendes siebenfach ($J = 3$) entartetes Niveau auf. Nimmt man den Effekt der Spin-Bahn-Wechselwirkung bis zur zweiten Ordnung mit, so werden weitere Entartungen verschiedener Energieniveaus reduziert, von denen das energetisch am tiefsten liegende Triplett jedoch verschont bleibt [204, 205].

Radwanski und Ropka [168, 206, 207] schlugen 1999 ein Modell zur Erklärung der magnetischen Tieftemperatureigenschaften von LaCoO_3 vor, das diesen atomaren Zustand des Co^{3+} -Ions mit $L = 2$ und $S = 2$ als Ausgangspunkt hat. Die zusätzliche Berücksichtigung einer rhomboedrischen Verzerrung führt nach den Berechnungen von Radwanski und Ropka zu einer Aufspaltung des am tiefsten liegenden Triplets in einen unmagnetischen Grundzustand und ein um etwa 125 K energetisch höher liegendes magnetisches Dublett. Die Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität in diesem Modell liefert allerdings im Vergleich zu den experimentellen Daten um ungefähr einen Faktor zwei zu hohe Werte.

Die Gruppe um E. Müller-Hartmann hat in ihrer Analyse dieses Modells darüber hinaus festgestellt, daß es stark anisotrope van Vleck-Beiträge zur Suszeptibilität liefert. Diese Anisotropie wird durch die prinzipiell möglichen rhomboedrischen oder tetragonalen Verzerrungen des Jahn-Teller-Effekts verursacht. Die Mittelung der theoretisch berechneten Suszeptibilitätsbeiträge für die verschiedenen Kristallrichtungen ergibt eine Suszeptibilität, bei der das experimentell belegte charakteristische Minimum bei etwa 25 K verschwunden ist [208]. Diese Anisotropiebeiträge wurden von Radwanski und Ropka übersehen. Das Modell kann den experimentellen Verlauf der Suszeptibilität nicht reproduzieren und muß verworfen werden.

Spin-Bahn-gekoppelter LS – HS-Übergang

Bereits 1995 haben Itoh *et al.* ihre NMR- und Suszeptibilitätsdaten im Bild eines LS – HS-Übergangs unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung und einer zusätzlichen rhomboedrischen Verzerrung des kubischen Kristallfelds [146] analysiert. Die Suszeptibilität konnte jedoch ohne eine antiferromagnetische Wechselwirkung der Co^{3+} -HS-Ionen quantitativ nicht reproduziert werden.

Eine neuere Veröffentlichung von Noguchi *et al.* [176] präsentiert ESR-Daten des Co^{3+} -Ions, aufgenommen mit Submillimeterwellen in gepulsten Feldern unterhalb von 70 K. Mittels ESR-Messungen können der Grundzustand und die darüber liegenden angeregten Spinzustände untersucht werden. Die rhomboedrische c -Achse weist eine lineare Resonanzfeldabhängigkeit auf, was den Autoren zufolge dafür spricht, daß sie die Hauptachse der rhomboedrischen Kristallfeldaufspaltung in LaCoO_3 ist. Der erste angeregte Zustand stellt sich als

ein durch das Kristallfeld bereits im Nullfeld teilweise aufgespaltenes Triplett heraus. Dies schließt das zuvor vorgestellte Modell von Radwanski und Ropka, welches ein magnetisches Dublett liefert, aus. Noguchi *et al.* folgern, daß der LS-Zustand in LaCoO_3 das Grundzustandssingulett ($S = 0$) darstellt und der angeregte Zustand ein Spin-Bahn-gekoppelter HS-Zustand mit einem effektiven Drehimpulsmoment von $\tilde{J} = 1$ ist. Dieser wird durch den in Abschnitt 3.6 vorgestellten Mechanismus eines fiktiven Bahnmoments $\tilde{l} = 1$ erzeugt. Zusammen mit dem Spin $S = 2$ können so die Kombinationen $\tilde{J} = 1, 2$ und 3 gebildet werden. Den Zustand mit $\tilde{J} = 1$ bezeichnen Noguchi *et al.* etwas mißverständlich als „IS“-Zustand mit fiktivem Spin $\tilde{S} = 1$, der nicht mit dem sonst üblichen als IS-Zustand bezeichneten Zustand übereinstimmt. Die Autoren analysieren ihre Daten unter der Annahme eines effektiven Spin-Hamilton-Operators mit uniaxialer Kristallfeldaufspaltung. Der diagonalisierte g -Tensor $g = (g_{\perp}, g_{\perp}, g_{\parallel})$ wird mit $g_{\perp} = 3.55$ und $g_{\parallel} = 3.35$ und die Energielücke zwischen LS-Grundzustand und dem ersten anregbaren Zustand mit $\Delta \approx 140$ K angegeben. Gleichzeitig bedeuten diese Werte für g aber auch das Problem dieses Modells. Die experimentellen Daten der Suszeptibilität lassen sich damit nicht erklären. Zwar gelingt es den Autoren, die Position des charakteristischen Maximums in $\chi(T)$ bei etwa 90 K zu reproduzieren, doch liegen die Absolutwerte um einen Faktor drei über den experimentell beobachteten.

Auf Grund der Ergebnisse von Noguchi *et al.* veränderten Radwanski und Ropka 2003 ihr Modell [182] und behaupten, die experimentellen Befunde mittels der Modifikationen vollständig erklären zu können. Der von ihnen seinerzeit vorgeschlagene Singulettgrundzustand und das darüber liegende magnetische Dublett bilden nun das von Noguchi *et al.* identifizierte anregbare Triplett. Die geforderte bereits im Nullfeld vorhandene Aufspaltung wird im veränderten Modell von Radwanski und Ropka durch eine zusätzliche rhomboedrische Aufspaltung erklärt und beträgt etwa 7 K, wie von den ESR-Daten gefordert. Im älteren Modell betrug diese immerhin noch 125 K. Gleichzeitig vergrößern die Autoren in ihren Berechnungen das Kristallfeld, um ein atomares Singulett so weit energetisch abzusenken, daß es etwa 140 K unterhalb des anregbaren Triplets zu liegen kommt. Damit verschiebt sich der Ausgangspunkt dieses Modells in Abbildung 3.6 von der Seite links des Knicks, auf der der HS-Zustand Grundzustand ist, auf die rechte Seite mit einem LS-Grundzustand. Die Behauptung der Autoren, daß die ESR-Daten im Rahmen des ursprünglichen Modells erklärt würden, ist nicht haltbar. Der Ausgangspunkt ist ein völlig anderer. Hinzu kommt, daß die experimentelle Suszeptibilität auch durch das „modifizierte“ Modell nicht reproduziert wird. Die Probleme liegen nun nicht mehr in der starken Anisotropie begründet, da die Aufspaltung des Triplets mit 7 K so klein ist, daß diese sich bei höheren Temperaturen in der Suszeptibilität nicht bemerkbar macht, sondern im hohen Wert des g -Faktors. Diese und weitere darauf beruhende Analysen [187] sind somit zu verwerfen.

Fazit

Das Hauptproblem dieser Modelle ist die quantitative Reproduktion der experimentellen Daten der Suszeptibilität. Auszuschließen ist der Einfluß der Spin-Bahn-Wechselwirkung deshalb aber nicht. Die Ergebnisse des ESR-Experiments stellen die Annahme eines ausgelöschten Bahndrehimpulses und damit auch die Modelle, die darauf beruhen, zumindest in Frage. Der von Noguchi *et al.* ermittelte hohe Wert für den g -Faktor ist prinzipiell nicht ausgeschlossen (Abschnitt 3.6) und wird bei der Analyse der eigenen Messungen in Kapitel 6 weiter diskutiert.

Trotz der Vielzahl an Untersuchungen hat sich die wahre Natur des komplexen Zusam-

menspiels orbitaler, elektrischer und magnetischer Freiheitsgrade mit der Spinzustandsänderung in LaCoO_3 noch nicht enthüllt. Hier sind weitere Untersuchungen notwendig, insbesondere im Hinblick auf eine konsistente Beschreibung der experimentellen Ergebnisse verschiedener Meßgrößen ohne die Zahl der freien Parameter in allzu willkürliche Höhen steigen zu lassen.

5.2 Ladungsträgerdotierung: $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$

Um die physikalischen Eigenschaften gezielt zu beeinflussen, kann man im System LaCoO_3 die La^{3+} -Ionen sukzessive durch die zweiwertigen Erdalkalielemente $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ substituieren, was unter anderem folgende Konsequenzen hat:

- Die formale Valenz eines Teils der Co-Ionen erhöht sich von drei- auf vierwertig: $\text{La}_{1-x}^{3+}\text{M}_x^{2+}\text{Co}_{1-x}^{3+}\text{Co}_x^{4+}\text{O}_3^{2-}$. In das System werden Löcher hineindotiert.
- Im Gegensatz zur $3d^6$ -Konfiguration des Co^{3+} -Ions ist im Fall des Co^{4+} -Ions mit seiner $3d^5$ -Konfiguration jeder der drei möglichen Spinzustände magnetisch: $S = 1/2$ (LS-Zustand), $S = 3/2$ (IS) und $S = 5/2$ (HS). Damit wird bei der teilweisen Substitution der La^{3+} -Ionen durch die Erdalkalitionen Magnetismus in das System eingebracht.
- Die drei Substituenten Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} weisen deutlich andere Ionenradien als das La^{3+} -Ion auf. Dies führt zu einer Veränderung des chemischen Drucks in der Einheitszelle und zur Modifikation der Kristallfeldaufspaltung und ggf. -symmetrie. In Tabelle 5.1 sind die Radien aller Ionen aufgeführt, die in den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen enthalten sind. Mit den Ionenradien werden sich auch die Bindungslängen und -winkel verändern. Man induziert außerdem Unordnung in das System. Die Dotierung wird auch zur Modifikation der Hybridisierung der Co-Ionen mit den umgebenden O-Ionen führen. Die Beeinflussung der Kovalenzeffekte und damit der elektrischen Eigenschaften ist die Folge.

Man kann daher eine einschneidende Veränderung der elektrischen, magnetischen und strukturellen Eigenschaften erwarten.

Die Mischreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ wird, ähnlich wie die Ausgangssubstanz LaCoO_3 , schon sehr lange intensiv untersucht [144, 191, 195, 211–268]. Auch hier ist die Interpretation der experimentellen Daten nicht einheitlich, zumal sich die in der Literatur präsentierten experimentellen Befunde teilweise widersprechen. Insbesondere die Art und Weise der Probenpräparation sowie der Sauerstoffgehalt sorgen offenbar für sehr unterschiedliche Resultate. Untersuchungen an einkristallinen Proben werden erst in neuerer Zeit vermehrt veröffentlicht.

Die Mischreihen $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ mit $\text{A} = \text{Ca}$ [269–277] bzw. Ba [278–282] wurden deutlich weniger untersucht. Die wenigen vorhandenen Veröffentlichungen beschäftigen sich oft mit Untersuchungen an dünnen Filmen oder an Mischkristallen mit weiteren Dopanden auf dem Selten Erd- oder dem Erdalkalipplatz, vgl. z. B. [283–292]. Systematische Untersuchungen beispielsweise ganzer Mischreihen und insbesondere an Einkristallen sind selten zu finden. Erst in der neueren Literatur tauchen derartige Studien auf [275, 277, 282, 292].

Im folgenden wird wie im Fall der undotierten Substanz zuerst die Struktur vorgestellt. Anschließend wird auf die wichtigsten in der Literatur zur Erklärung der physikalischen Eigenschaften dieser Substanzklasse vorgeschlagenen Modelle eingegangen. Die Ergebnisse

Ion	Koordinationszahl	Ionenradius (Å)
La^{3+}	9	1.216
LS- Co^{3+}	6	0.545
IS- Co^{3+}	6	0.560
HS- Co^{3+}	6	0.610
HS- Co^{4+}	6	0.530
O^{2-}	2	1.350
Ca^{2+}	9	1.180
Sr^{2+}	9	1.310
Ba^{2+}	9	1.470
Pr^{3+}	9	1.179
Nd^{3+}	9	1.163
Eu^{3+}	9	1.120

Tabelle 5.1: Radien der Ionen, die an den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen beteiligt sind: $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ mit $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) bzw. $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$ mit $\text{R} = \text{Eu}$ ($0 \leq x \leq 1$) bzw. $\text{R} = \text{Pr}$ und Nd ($x = 1$). Der Wert für das IS- Co^{3+} -Ion wurde anhand eigener Meßergebnisse (Abschnitt 6.1.3) bestimmt, alle anderen stammen aus [34]. Die Zwischenräume gruppieren die Ionen, die für eine Ladungsträgerdotierung (A^{2+} ; mittlerer Bereich) bzw. für eine isovalente Dotierung (R^{3+} ; unterer Bereich) sorgen. Alle Ionen auf dem La-Platz werden auf Grund der leichten Verzerrung in diesen Systemen in neunfacher Koordination behandelt [209, 210]. Im Fall von exakt kubischer Symmetrie sind diese zwölfmal koordiniert.

der eigenen Untersuchungen sowie eine ausführliche Diskussion derselben findet man in Kapitel 6.

5.2.1 Struktur

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

Das Einbringen von Sr^{2+} -Ionen in LaCoO_3 bewirkt eine sukzessive Verringerung der rhomboedrischen Verzerrung. Der rhomboedrische Winkel α_{rhom} wird mit zunehmender Dotierung x entsprechend kleiner. Bei etwa $x = 0.5 - 0.55$ liegt das System in einer idealen kubischen Perowskitstruktur vor. Die Raumgruppe ändert sich entsprechend von $\text{R}\bar{3}\text{c}$ zu $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ [213, 218, 223, 243, 266]. Dies rührt von der Aufweitung des Gitters durch das im Vergleich zum La^{3+} -Ion größere Sr^{2+} -Ion her (vgl. Tabelle 5.1). Der Toleranzfaktor t (Abschnitt 3.1) nähert sich mit wachsendem x dem der idealen kubischen Struktur entsprechenden Wert $t = 1$ an. Für Kristalle mit $x > 0.7$ wird die Realisierung einer Brownmillerit-artigen Struktur berichtet [241].

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$

Beim Einbau von Ca^{2+} -Ionen findet man in der Literatur ebenfalls Hinweise auf einen Rückgang der rhomboedrischen Verzerrung. Widersprüchlich sind dagegen die Angaben, ob das System mit steigendem x kubisch kristallisiert. Muta *et al.* geben an, daß das System ab einem Dotierungsgrad von ungefähr $x = 0.2$ strukturell in einer Superposition von rhomboedrischer ($x \leq 0.2$) und kubischer bzw. pseudokubischer Struktur ($x = 0.5$) vorliege [275]. Andere finden für $x = 0.5$ kubische Symmetrie [269] oder behandeln die

Kompositionen mit $x = 0.3$ [288] bzw. $x = 0.35$ [271] in rhomboedrischer Symmetrie. Eine neuere Untersuchung findet allerdings einen dotierungsgetriebenen strukturellen Phasenübergang. Für $x < 0.15$ läßt sich das System noch als rhomboedrisch verzerrt in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ beschreiben. Im Bereich $0.15 \leq x \leq 0.2$ finden Burley *et al.* [277] die Koexistenz einer rhomboedrischen mit einer orthorhombischen Phase. Darüber gelingt eine bessere Beschreibung in der Raumgruppe $Pnma$.

La_{1-x}Ba_xCoO₃

Im Vergleich zur Sr²⁺-Dotierung führt der Einbau von Ba²⁺-Ionen schneller zum Rückgang der rhomboedrischen Verzerrung in LaCoO₃. Bereits für einen Dotierungsgrad von $x = 0.3$ berichtet eine Gruppe [288] von der Realisierung einer kubischen Symmetrie. Andere sehen dies für $x = 0.5$ [286], $x = 0.4$ [278] bzw. $x > 0.35$ [282]. Weitere Veröffentlichungen finden für die Dotierung $x = 0.5$ orthorhombische Symmetrie (Raumgruppe $Pbnm$) [285], die Existenz einer Multiphasenstruktur für $x > 0.5$ [287] bzw. mit sinkender Temperatur einen strukturellen Phasenübergang von kubisch ($Pm\bar{3}m$) hin zu einer tetragonalen Symmetrie ($P4/mmm$) [280].

5.2.2 Modelle zur Beschreibung von La_{1-x}A_xCoO₃

La_{1-x}Sr_xCoO₃

Weitgehende Einigkeit herrscht in der Literatur über das Auftreten von magnetischer Ordnung und eines dotierungsgetriebenen Metall-Isolator-Übergangs. Über die mikroskopischen Hintergründe und die Art der magnetischen Ordnung findet man jedoch, genau wie im Fall der Ausgangssubstanz, vielfältige Vorschläge. Dabei fallen die Begriffe Spin- und Clusterglasphase, die im folgenden erläutert werden. Grundsätzlich hängt die Qualität der Proben entscheidend von der Art und Weise der Präparation ab. Als problematisch stellen sich beispielsweise die Homogenität des Einbaus der Sr²⁺-Ionen, insbesondere bei höheren Dotierungen die Sauerstoffstöchiometrie, die Temperatur während der Präparation oder auch die anschließende Abkühlrate heraus [218, 219, 223, 225, 236, 240, 245, 254, 257]. Dies vermag einige sich widersprechende experimentelle Ergebnisse an nominell gleich dotierten Proben zu erklären.

Goodenough schlug 1958 [48] ein Superaustauschmodell zur Erklärung der magnetischen Eigenschaften von La_{1-x}Sr_xCoO₃ vor. Es basiert auf der Annahme, daß die Co⁴⁺-Ionen im LS-Zustand vorliegen und es einerseits zu einer antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen HS-Co³⁺-Ionen und andererseits zu einer ferromagnetischen Wechselwirkung zwischen LS-Co⁴⁺- und HS-Co³⁺-Ionen kommt. Dies führt zu einer Ausbildung von zwei Untergittern, die jeweils aus (111)-Ebenen bestehen. Das eine Untergitter weist in diesem Modell überwiegend LS-Ionen, das andere überwiegend HS-Ionen auf. In LaCoO₃ induzierte LS-Co⁴⁺-Ionen sorgen in diesem Modell auf Grund ihrer höheren elektrischen Ladung für eine Verstärkung des Kristallfelds auf den benachbarten Co³⁺-Plätzen. Die leeren e_g-Orbitale der LS-Co⁴⁺-Ionen überlappen mit den O²⁻-2p-Orbitalen, was zu stärkeren Kovalenzeffekten führt. Dies verschiebt die negativen Ladungen auf den Sauerstoffplätzen hin zu den induzierten LS-Co⁴⁺-Ionen, was wiederum das Kristallfeld auf den Co³⁺-Plätzen hinter den betreffenden O²⁻-Ionen reduziert. Goodenough argumentiert, daß die durch die höhere Ladung der LS-Co⁴⁺-Ionen verursachte Verstärkung des Kristallfelds durch die gleichzeitige Erhöhung der Kovalenz überkompensiert wird. Der HS-Zustand der nächsten Co³⁺-Nachbarionen wird somit stabilisiert. Gleichzeitig werden die übernächsten Nach-

barn in den LS-Zustand gezwungen, da hier nun die Erhöhung des Kristallfelds nicht mehr in einem ausreichenden Maße kompensiert wird. Die beiden Untergitter bilden sich aus. Sind wenige LS- Co^{4+} -Ionen vorhanden, bilden diese mit den von ihnen beeinflussten sechs nächste Nachbarn-HS- Co^{3+} -Ionen (ferro-) magnetisch isolierte Cluster. Wird die Zahl der LS- Co^{4+} -Ionen groß genug, kommt es zu einer Wechselwirkung der LS- Co^{4+} -Ionen untereinander. Die ferromagnetischen Cluster koppeln, und es bildet sich ein resultierendes magnetisches Gesamtmoment aus. Zu diesem Modell gab es im Laufe der Zeit verschiedene Modifikationen [213, 214, 293].

Asai *et al.* [144] gewinnen aus Neutronenstreuexperimenten erstmals Hinweise auf das Vorliegen einer Spinglasphase, resultierend aus der Konkurrenz von ferro- und antiferromagnetischer Wechselwirkung. Da für die Ausgangssubstanz $LaCoO_3$ lediglich eine leichte ferromagnetische Wechselwirkung festgestellt werden konnte, muß die Sr^{2+} -Dotierung nicht nur ferromagnetische, sondern auch antiferromagnetische Wechselwirkungen in das System induzieren. Die Autoren erklären dies durch starke aber kurzreichweitige ferromagnetische Korrelationen und schwache aber langreichweitige antiferromagnetische Wechselwirkungen. Diese zwingen die ferromagnetisch gekoppelten Momente in die Spinglasphase. Der Ferromagnetismus wird in diesem Bild durch Doppelaustausch zwischen benachbarten Co^{3+} - und Co^{4+} -Ionen erklärt, die langreichweitige Wechselwirkung durch antiferromagnetische Interaktion der Co^{4+} -Ionen untereinander. Weitere Veröffentlichungen argumentieren ebenfalls im Rahmen eines Doppelaustauschmodells und einer Konkurrenz zu antiferromagnetischer Wechselwirkung; vgl. z. B. [224, 225, 227, 230, 234, 249, 257, 266, 267], wobei die Meinungen über den vorliegenden Spinzustand bzw. einen möglichen Spinübergang der drei- und vierwertigen Co-Ionen auseinander gehen. Die Wechselwirkung zwischen Co-Ionen gleicher Valenz (und gleichem Spinzustand) wird zumeist als antiferromagnetisch, die zwischen denen unterschiedlicher Valenz als ferromagnetisch diskutiert. Mit der ferromagnetischen Wechselwirkung geht zunehmende Metallizität einher.

Ganguly *et al.* [218] interpretieren das magnetische Verhalten für Dotierungen mit $x < 0.3$ als das Einfrieren von superparamagnetischen Clustern („Clusterglas“). Für $x \geq 0.3$ sehen sie langreichweitige ferromagnetische Ordnung vorliegen. Superparamagnetisch meint, daß die einzelnen ferromagnetischen Bereiche des Kristalls sich untereinander paramagnetisch verhalten. Die Co^{3+} - (Co^{4+} -) Ionen befinden sich im IS- (LS-) Zustand. Die Co^{3+} -Ionen sind ferromagnetisch über einen Doppelaustauschmechanismus gekoppelt.

Ein erstes Phasendiagramm wurde 1994 von Itoh *et al.* [219–221] präsentiert. Die Substanz durchläuft mit steigender Dotierung x einen Übergang von unmagnetisch über eine Spinglasphase $0 < x \leq 0.18$ in eine Clusterglasphase $0.18 < x \leq 0.5$. In der Spinglasphase wird Frustration durch konkurrierende Austauschwechselwirkungen verursacht. Ferromagnetischer Doppelaustausch zwischen LS- Co^{3+} - und HS- Co^{4+} -Ionen und antiferromagnetischer Superaustausch zwischen Ionen gleicher Valenz kämpfen gegeneinander an.

Hier ist anzumerken, daß ein Doppelaustauschmechanismus zwischen LS- Co^{3+} - und HS- Co^{4+} -Ionen unwahrscheinlich ist. Zum einen handelt es sich um ein t_{2g} -Hüpfen. Zum anderen müssen sich die Spinzustände beider beteiligten Ionen ändern. In Abschnitt 6.4.7 wird ein auf eigenen Messungen beruhendes wahrscheinlicheres Szenario für den Doppelaustausch in den lochdotierten Kobaltaten vorgeschlagen.

Itoh *et al.* argumentieren jedenfalls, daß die Frustration des magnetischen Systems zu einer Relaxation in der Magnetisierung M_{ZFC} führt, wenn die Probe im Nullfeld auf eine Temperatur unterhalb einer kritischen Temperatur abgekühlt wird. Diese kritische Temperatur ist über das Einsetzen des glasartigen Einfrierens definiert. Wird nach einer Wartezeit t_W ein magnetisches Feld eingeschaltet, so weist $dM_{ZFC}/d \ln(t)$ bei $t = t_W$ ein charakteristisches

Maximum auf. Diese Eigenschaft wird als Alterungseffekt bezeichnet und rührt vom thermisch aktivierten Anwachsen der Spinglasdomänen her. Die Clusterglasphase tritt dann auf, wenn die ferromagnetischen die antiferromagnetischen Wechselwirkungen überwiegen ($x > 0.18$). Gleichzeitig sorgt der Doppelaustauschmechanismus für metallische Leitfähigkeit. Da das System in diesem Dotierungsbereich zwar keinen Alterungseffekt mehr zeigt, aber immer noch ein Relaxationsverhalten der Magnetisierung, argumentieren Itoh *et al.*, daß es sich nicht um langreichweitige ferromagnetische Ordnung handeln könne.

Weitere Gruppen diskutieren ebenfalls das Auftreten einer Spin- bzw. Clusterglasphase [229, 252, 254]. Ein weiteres Phasendiagramm wurde 1995 von Señarís-Rodríguez und Goodenough vorgeschlagen. Das System teilt sich in lochreiche metallische und ferromagnetische Kristallregionen auf, eingebettet in eine LaCoO_3 -ähnliche locharme Matrix [223, 243, 244, 247, 248]. Es wird eine Vielzahl von Übergangstemperaturen definiert. Die den Übergängen zugrunde liegenden Anomalien in den dort vorgestellten experimentellen Daten sind jedoch wahrscheinlich auf eine schlechte Probenqualität zurückzuführen; vgl. beispielsweise [236].

Hochdruckexperimente [268] an einer Probe mit $x = 0.18$ zeigen einen deutlichen Anstieg des elektrischen Widerstands bis etwa 5.7 GPa und einen leichten Abfall bei tiefen Temperaturen mit weiter steigendem Druck bis 14 GPa. Die magnetische Übergangstemperatur verringert sich unter Druck, und die Gitterstruktur bleibt bis 14 GPa unverändert. Dies wird durch einen druckinduzierten Spinübergang der Co^{3+} -Ionen vom IS- zurück in den LS-Zustand erklärt. Oberhalb von 5.7 GPa wird dieser Effekt durch die durch den hohen Druck gleichzeitig stattfindende Vergrößerung der effektiven Bandbreite überkompensiert. Der Widerstand fällt wieder. Die zu dieser Untersuchung genutzte Probe stammt aus der gleichen Kristallzucht, wie die entsprechend dotierte Probe, an der die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse gemessen wurden.

Neben den hier vorgestellten Modellen werden in Analogie zur Diskussion der undotierten Substanz das 3-Spinzustandsmodell [259], gemischte Spinzustände der verschiedenen Co-Ionen [191, 253] und ein nicht vernachlässigbares orbitales Moment [258] diskutiert.

$\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$, $\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}$

Ähnlich wie bei den zuvor aufgeführten Vorschlägen zur Erklärung der magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Sr-Mischreihe, gibt es auch für $\text{A} = \text{Ca}$ und Ba Erklärungsansätze [269, 278, 280] im Rahmen des von Raccah und Goodenough [213] vorgeschlagenen Modells. Einigkeit herrscht darüber, daß auch diese beiden Systeme mit der Dotierung x magnetische Ordnung realisieren.

Für $\text{A} = \text{Ca}$ werden verschiedene Spinzustände und Spinglasverhalten diskutiert [271]. Muta *et al.* [275] zufolge durchlaufen die niedrig dotierten Substanzen eine Spinglasphase, was sich allerdings nicht mit eigenen Ergebnissen deckt. Beide Ionen, Co^{3+} und Co^{4+} , werden als Ionen im IS-Zustand interpretiert. Mit zunehmendem x wächst die ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den IS-Ionen an, und es kommt zu einer langreichweitigen Ordnung. Weiter durchläuft das System einen dotierungsgetriebenen ($x \geq 0.4$) Metall-Isolator-Übergang.

Burley *et al.* [277] zufolge wird der LS-Grundzustand der Ausgangssubstanz für $\text{A} = \text{Ca}$ mit zunehmender Dotierung x destabilisiert. Als Übergangsszenario schlagen die Autoren ausgehend vom LS-Grundzustand die Ausbildung einer inhomogen gemischten LS- IS -Grundzustandskonfiguration für einen Dotierungsgrad $x = 0.1$ vor. Darüber wäre ein überwiegend oder möglicherweise sogar vollständiger IS-Grundzustand realisiert.

Im Fall von $\text{A} = \text{Ba}$ wird der Beginn des ferromagnetischen Verhaltens ab einer Dotierung $x = 0.2$ diskutiert [278, 279]. Für $x = 0.3$ wird eine maximale Sättigungsmagnetisierung berichtet, höher dotierte Substanzen zeigen geringere Werte. Metallische Leitfähigkeit stellt sich bei $x = 0.5$ ein.

Genau wie in der Sr-Mischreihe wird auch hier die Frage nach der Art der ferromagnetischen Wechselwirkung unterschiedlich beantwortet. Statt einer Clusterglasphase wird ferromagnetisches Verhalten mit starker Anisotropie der Austauschwechselwirkung für das Verhalten der nur mäßig Ba- (und Ca-) dotierten Substanzen verantwortlich gemacht [288]. In der Substanz mit $x = 0.3$ Ba-Gehalt wird ein Widerstandsminimum um etwa 100 K gefunden [291]. Eine kürzlich erschienene Untersuchung [282] der Ba-Mischreihe findet gleichzeitiges Einsetzen von ferromagnetischer Ordnung und metallischer Leitfähigkeit bei $x = 0.2$. Für $x < 0.2$ wird eine Spin- oder Clusterglasphase diskutiert. Das maximale T_c und die beste Leitfähigkeit werden für $x = 0.3$ beobachtet.

Fazit

Für die Sr-Mischreihe existiert eine Vielzahl an Vorschlägen, die aber keine endgültige Klärung oder ein Verständnis der mikroskopischen Zusammenhänge liefern. Insbesondere die Qualität der untersuchten Proben sorgt für teilweise widersprüchliche Ergebnisse. In Kapitel 6 wird diese Mischreihe anhand von Untersuchungen an Einkristallen charakterisiert. Für die beiden anderen Mischreihen sind in der Literatur außer wenigen neueren Veröffentlichungen keine systematischen Studien und insbesondere keine vergleichenden Untersuchungen der Mischreihen zu finden.

Alle drei Dotierungsreihen werden in Kapitel 6 in einem zusammenhängenden Bild analysiert.

5.3 Isovalente Dotierung: $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$

Eine weitere Möglichkeit, die physikalischen Eigenschaften gezielt zu beeinflussen, ist der Einbau isovalenter Elemente auf dem La-Platz in LaCoO_3 [138, 161, 189, 190, 209, 210, 283, 285, 286, 289–292, 294–310]. Hier bieten sich die ebenfalls dreiwertig vorkommenden Ionen der Seltenen Erden mit folgenden Konsequenzen an:

- Die formale Valenz der Co^{3+} -Ionen bleibt erhalten. Man induziert also keine magnetischen Momente in das Co-System. Die Möglichkeit eines unmagnetischen LS-Grundzustands des Co^{3+} -Ions ist weiterhin gegeben.
- Die Ionen der Seltenen Erden weisen im Vergleich zum La^{3+} -Ion systematisch kleinere Ionenradien auf; vgl. Tabelle 5.1. Daher findet eine Veränderung des chemischen Drucks in der Einheitszelle und ggf. der Kristallfeldsymmetrie statt. Man erzeugt Unordnung im System, Bindungslängen und -winkel ändern sich. Die Kristallfeldaufspaltung wird vergrößert, und es ist außerdem zu erwarten, daß der unmagnetische LS-Grundzustand der Co^{3+} -Ionen stabilisiert wird.
- Die meisten dreiwertigen Ionen der Seltenen Erden weisen eine nur teilweise gefüllte 4f-Schale auf. Wie in Kapitel 3 ausgeführt, sind die Eigenschaften dieser Elemente gut in einem atomaren Bild zu verstehen. Die teilweise gefüllten 4f-Schalen werden gemäß der Hundschen Regeln aufgefüllt und weisen somit fast alle ein eigenes magnetisches Moment auf. Dieses Moment ist vor der Analyse des interessierenden Co^{3+} -Paramagnetismus zu berücksichtigen.

5.3.1 Struktur, Widerstand und Magnetisierung

Die Substitution des La^{3+} -Ions durch Ionen der Seltenen Erden R^{3+} führt zu einer Änderung der Symmetrie. LaCoO_3 liegt in rhomboedrischer Symmetrie vor. Die Substitution der La^{3+} -Ionen durch die kleineren Ionen der Seltenen Erden führt zur Realisierung orthorhombischer Symmetrie [138, 190, 294–296, 305, 310] (Raumgruppe Pbnm / Pnma). Durch den erzeugten chemischen Druck in der Einheitszelle wird die Verzerrung der Kristallstruktur, d. h. der $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$ -Bindungswinkel verändert und damit die Kristallfeldaufspaltung Δ_{KF} vergrößert. Der in LaCoO_3 bei etwa $T_{\text{MI}} \approx 500 \text{ K}$ beobachtete Metall-Isolator-Übergang und die Aktivierungsenergie $\Delta_{\text{akt}} \approx 1200 \text{ K}$ werden mit der Ersetzung des La^{3+} -Ions durch die entsprechenden Seltenen Erden zu höheren Temperaturen bzw. Energien hin verschoben. Für GdCoO_3 werden $T_{\text{MI}} \approx 650 \text{ K}$ bzw. $\Delta_{\text{akt}} \approx 4000 \text{ K}$ berichtet [296]. Dabei wird der $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$ -Bindungswinkel von etwa 164° für $\text{R} = \text{La}$ [137] zu rund 150° für $\text{R} = \text{Gd}$ [296] verkleinert. In Referenz [296] wird die Veränderung der Mischung von $\text{Co}-3\text{d}$ - und $\text{O}-2\text{p}$ -Orbitalen durch die Substitution von La durch Gd auf etwa 10% abgeschätzt.

Die Vergrößerung der Kristallfeldaufspaltung hat die Stabilisierung des LS-Grundzustands der Co^{3+} -Ionen zur Folge [295, 297, 299–301, 310], d. h. die Energielücke Δ zwischen dem LS-Zustand und dem ersten anregbaren Zustand wächst mit kleiner werdendem Ionenradius an. In der Suszeptibilität sollte damit das im Fall von LaCoO_3 gut sichtbare charakteristische Maximum bei rund 100 K zu höheren Temperaturen hin verschoben werden. Zusätzlich erhält man allerdings durch das Auffüllen der 4f -Schale den Magnetismus dieser Schale sowie van Vleck-Beiträge, die insbesondere für $\text{R}^{3+} = \text{Sm}^{3+}$ und Eu^{3+} einen großen Anteil an der experimentell beobachteten Suszeptibilität liefern. Beide Zusatzbeiträge überdecken den durch den Spinübergang auftretenden Paramagnetismus der Co^{3+} -Ionen [297, 310]. Die Größe der Spinlücke wird für PrCoO_3 mit $\Delta \approx 1095 \text{ K}$ und für NdCoO_3 mit $\Delta \approx 2750 \text{ K}$ angegeben [310].

Darüber hinaus sind Untersuchungen von Mischreihen mit Seltenen Erden und Erdalkalitionen auf dem La -Platz ausgeführt worden. Allerdings sind auch hier kaum systematische Studien einer Dotierungsreihe zu finden. Hinzu kommt, daß die Untersuchungen zumeist an Polykristallen gemacht wurden und nur an ausgewählten Dotierungen. Erst in neuerer Zeit gibt es einige wenige sukzessive Untersuchungen an ganzen Mischreihen bzw. an RCoO_3 mit einer Seltenen Erde R auf dem La -Platz [209, 296, 298, 310].

Kapitel 6

Meßergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die eigenen Meßergebnisse der Magnetisierung, der thermischen Ausdehnung, der Magnetostriktion und der Wärmekapazität von iso- und heterovalent dotiertem LaCoO_3 vorgestellt [16, 188, 311]. Daneben werden auch Ergebnisse weiterer Messungen diskutiert, die von Dritten durchgeführt wurden: J. Baier (Magnetisierung [72, 189]), H. Hartmann und S. Jodlauk (Magnetisierung und Wärmekapazität [71, 99]), T. Lorenz und P. Becker (thermische Ausdehnung [188, 193]), H. Anapa, K. Berggold, A. Reichl, M. Zittartz und C. Zobel (elektrischer Widerstand [193, 312–315]) und M. Cwik, D. Senff, P. Steffens und O. Zabara (Struktur [311]). Die untersuchten Proben wurden hier im Hause bzw. am Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide, Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex, Frankreich von M. Benomar, V. Ganse, I. Simons, T. Lorenz, A. Reichl, M. Reuther, O. Zabara und C. Zobel präpariert. Die Stöchiometrie der Kristalle wurde mittels energiedispersiver Röntgenuntersuchung (EDX), die Phasenreinheit durch Röntgenpulverdiffraktometrie überprüft. Der einkristalline Charakter wurde durch Vergleich der Laue-Aufnahmen von beiden Enden eines potentiellen Einkristalls bzw. durch Neutronenstreuung festgestellt. Die Präparation der Ein- und Polykristalle ist ausführlich in [188, 189, 193, 311, 312, 316, 317] beschrieben.

Zum experimentellen Vorgehen bzw. dem apparativen Aufbau zur Bestimmung der Meßgrößen, die nicht in den Abschnitten 4.1, 4.2 und 4.3 beschrieben sind, sei auf die zuvor angegebenen Zitate verwiesen.

Die Anpassungen theoretischer Modelle an experimentelle Daten wurden mit Hilfe des nichtlinearen Levenberg-Marquardt-Algorithmus durchgeführt. Eine Darstellung des numerischen Problems und seine Umsetzung findet man z. B. in [318].

6.1 LaCoO_3 : Analyse in einem 2-Niveausystem

Im folgenden wird eine Analyse des Systems unterhalb von 400 K präsentiert. Diese basiert auf einem einfachen 2-Niveausystem Singulett–Triplet, wie es in Abschnitt 2.1.2 beschrieben ist.

6.1.1 Suszeptibilität

In Abbildung 6.1 ist die magnetische Suszeptibilität gegen die Temperatur dargestellt. Die gemessene Suszeptibilität χ setzt sich aus dem Anteil der magnetischen Verunreinigungen, die einem Curie-Weiss-Gesetz $\chi_{\text{CW}} = C/(T - \Theta)$ gehorchen, dem diamagnetischen Anteil

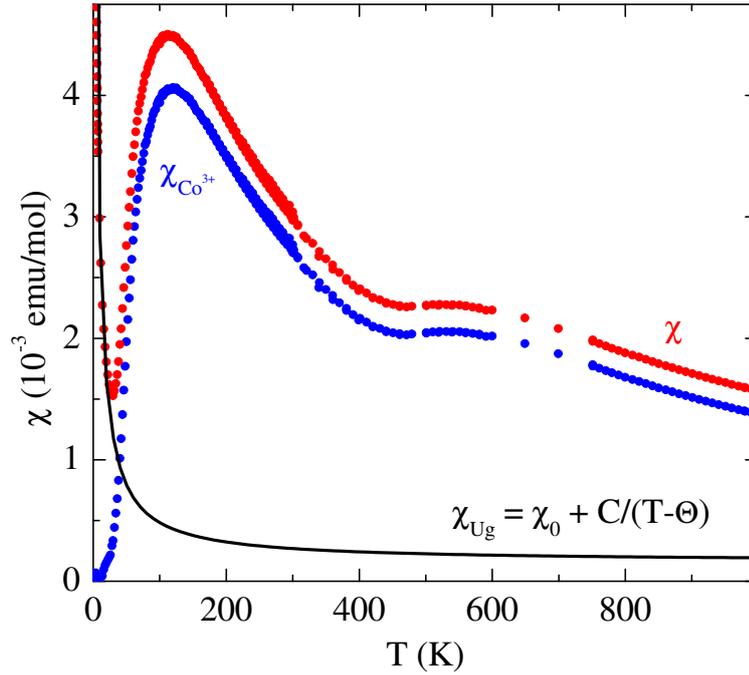


Abbildung 6.1: Magnetische Suszeptibilität von LaCoO_3 : Die experimentellen Daten sind rot eingezeichnet. Von diesen wurde die schwarze Kurve als Untergrund abgezogen. Das Ergebnis ist der hier blau eingezeichnete Anteil der Co^{3+} -Ionen an der Suszeptibilität; vgl. Text und [16, 188, 192].

der abgeschlossenen Schalen der beteiligten Ionen χ_{Dia} , dem van Vleck Anteil $\chi_{\text{vV}}^{\text{Co}}$ und dem paramagnetischen Anteil der Co^{3+} -Ionen χ_{Co} zusammen:

$$\chi = \chi_{\text{Ug}} + \chi_{\text{Co}} = \chi_{\text{CW}} + \chi_0 + \chi_{\text{Co}} = \frac{C}{T - \Theta} + \chi_{\text{Dia}} + \chi_{\text{vV}}^{\text{Co}} + \chi_{\text{Co}}. \quad (6.1)$$

Die beiden Anteile $\chi_{\text{Dia}} + \chi_{\text{vV}}^{\text{Co}}$ werden zu χ_0 zusammengefaßt. Zur weiteren Analyse der magnetischen Suszeptibilität ist von den experimentellen Daten der Untergrund $\chi_{\text{Ug}} = \chi_{\text{CW}} + \chi_0$ abzuziehen. Im Fall von LaCoO_3 wird χ_0 als temperaturunabhängig angenommen. Wegen der wenigen Datenpunkte unterhalb von 25 K wird χ_0 nicht durch eine Datenanpassung, sondern durch eine $M(B)$ -Messung bei 1.8 K bis 14 T bestimmt. In der Hochfeldregion $B = 11 \text{ T} - 14 \text{ T}$ sollte das Feld groß genug sein, um die Verunreinigungsbeiträge zum Untergrund χ_{Ug} abzusättigen ($\mu_B B / k_B T \geq 4$). Eine verbleibende Steigung dM/dB der Magnetisierungskurve entspricht dann χ_0 , das sich hier zu $1.6 \cdot 10^{-4} \text{ emu/mol}$ ergibt. Eine Anpassung für den Untergrund mit diesem χ_0 liefert $C = 0.033 \text{ emuK/mol}$ und $\Theta = -2.2 \text{ K}$. Durch Sauerstofffehlstellen kann es zur Bildung von „High Spin“-Polaronen mit $S \geq 10$ kommen. Die Größe von χ_{CW} läßt unter dieser Annahme eine Abschätzung des Anteils paramagnetischer Verunreinigungen zu kleiner 1 % zu; vgl. Abschnitt 5.1.2 und [188]. Der in Abbildung 6.1 eingezeichnete Gesamtuntergrund χ_{Ug} wird von den dort rot dargestellten experimentellen Daten abgezogen, was auf den blau dargestellten Datensatz führt. Dieser Anteil χ_{Co} der Co^{3+} -Ionen resultiert aus den Beiträgen zur Suszeptibilität, die auf der Besetzung eines energetisch höher liegenden Energieniveaus, dem IS- oder dem HS-Zustand, beruhen.

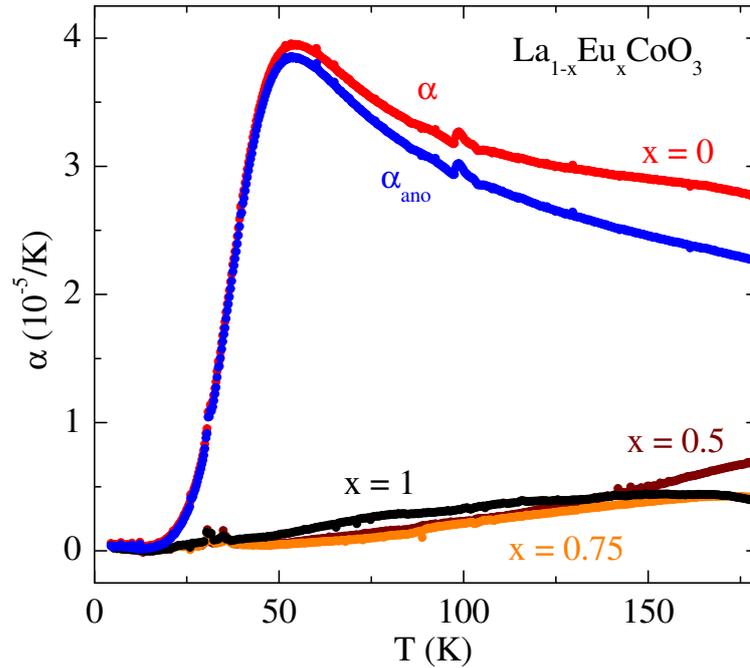


Abbildung 6.2: Thermische Ausdehnung von LaCoO_3 (rot) und hoch Eu-dotiertem $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.5, 0.75$ und 1): Die mit α_{ano} gekennzeichnete blaue Kurve entspricht dem durch den Spinübergang verursachten anomalen Beitrag zur thermischen Ausdehnung; vgl. Text und [189].

6.1.2 Thermische Ausdehnung

In Abbildung 6.2 ist die Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von LaCoO_3 und zusätzlich von $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ mit $x = 0.5, 0.75$ und 1 gezeigt. Der Spinübergang in LaCoO_3 setzt bei etwa 25 K ein und macht sich ähnlich wie in der Suszeptibilität durch ein deutliches Maximum bemerkbar. Dieses wird in $\alpha(T)$ bei etwa 50 K durchlaufen. Die thermisch populierte e_g -Orbitale zeigen in Richtung der negativ geladenen Sauerstoffionen. Diese stoßen sich ab, und es kommt neben der „normalen“ Gitterausdehnung eines Festkörpers zu einem zusätzlichen anomalen Ausdehnungseffekt des Gitters wie in Abschnitt 2.3.4 beschrieben. Im einfachsten Bild liegt dies an den unterschiedlichen Ionenradien, die ein Co^{3+} -Ion abhängig von der Zahl der Elektronen in seinen e_g -Orbitalen einnimmt: $r_{\text{Co}^{3+}}^{\text{LS}} < r_{\text{Co}^{3+}}^{\text{IS}} < r_{\text{Co}^{3+}}^{\text{HS}}$. Diese führen zu einer Veränderung der Co–O-Bindungslängen. Die in Abbildung 6.2 gezeigten thermischen Ausdehnungskoeffizienten von höher Eu-dotierten $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ -Proben dienen hier als Referenz für die zuvor erwähnte „normale“ Gitterausdehnung, da in diesen Substanzen unterhalb von Raumtemperatur kein Spinübergang stattfindet. Diese Meßkurven wurden gemittelt und von derjenigen für LaCoO_3 als Untergrund abgezogen. Das Ergebnis ist die mit $\alpha_{\text{ano}} = \alpha - \alpha_{\text{Referenz}}$ gekennzeichnete blaue Kurve, die den durch den Spinübergang verursachten Zusatzbeitrag repräsentiert.

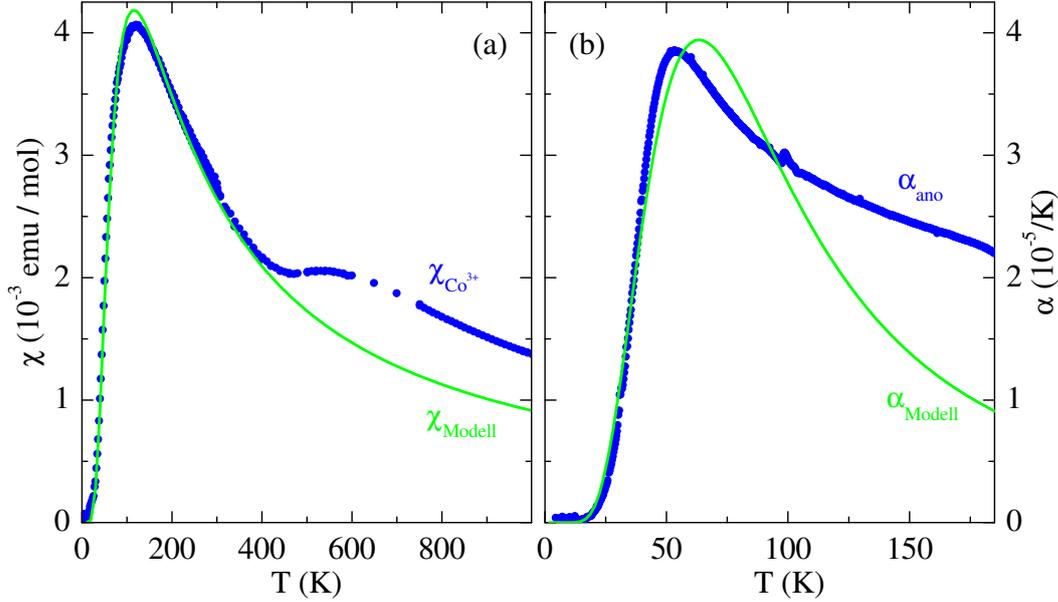


Abbildung 6.3: Analyse von magnetischer Suszeptibilität und thermischer Ausdehnung von LaCoO_3 : Die untergrundkorrigierten Daten sind blau eingezeichnet. Die grüne Kurve ist jeweils das Ergebnis der Modellrechnung im LS – IS-Übergangsszenario ohne zusätzliche orbitale Entartung ($S = 1$, $\nu = 1$); vgl. Text und [188, 189, 192].

6.1.3 Kombinierte Analyse von α und χ

In den Abschnitten 2.1.2 und 2.3.4 wurden Formeln für die Suszeptibilität und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten eines 2-Niveausystems hergeleitet:

$$\chi_{\text{Co}} = \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{3k_B T} \cdot \frac{S(S+1) \cdot \nu(2S+1) \cdot \exp(-\Delta/T)}{1 + \nu(2S+1) \cdot \exp(-\Delta/T)} \quad (6.2)$$

und

$$\alpha_{\text{ano}} = d \cdot \frac{\Delta}{T^2} \cdot \frac{\nu(2S+1) \cdot \exp(-\Delta/T)}{(1 + \nu(2S+1) \cdot \exp(-\Delta/T))^2}. \quad (6.3)$$

Beide Ausdrücke lassen sich mittels Gleichung 2.103

$$\frac{\partial(\chi_{\text{Co}} \cdot T)}{\partial T} = \mathcal{C} \cdot \alpha_{\text{ano}} \quad \text{mit} \quad \mathcal{C} = \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{3k_B} \cdot \frac{S(S+1)}{d} \quad (6.4)$$

aufeinander skalieren. Der Parameter d trägt den verschiedenen vom eingenommenen Spin-zustand abhängigen Bindungslängen Rechnung. Er ist ein Maß für die uniaxiale Druckabhängigkeit (Gleichung 2.94) der Energielücke Δ zwischen dem LS-Grundzustand und dem thermisch besetzten IS- bzw. HS-Zustand. Die jeweilige Gesamtentartung $\tau_{\text{ges}} = \nu(2S+1)$ der angeregten Spin-zustände setzt sich aus einer möglichen orbitalen Entartung ν und der Spin-entartung $2S+1$ zusammen. Im IS-Zustand beträgt die orbitale Entartung des t_{2g} -Orbitals $\nu_{t_{2g}} = 3$ und die des e_g -Orbitals $\nu_{e_g} = 2$, d. h. $\nu_{\text{IS}} = 6$. Für den HS-Zustand ergibt sich $\nu_{t_{2g}} = 3$ und $\nu_{e_g} = 1$, d. h. $\nu_{\text{HS}} = 3$. Im Fall des IS-Zustands spaltet der sechsfach entartete Orbitalzustand jedoch schon in kubischer Kristallfeldsymmetrie in zwei dreifach entartete energetisch mehr als 1 eV voneinander entfernte Niveaus auf [65]. Damit sind für den Spinübergang in LaCoO_3 folgende vier Szenarien denkbar:

	$S = 1$		$S = 2$	
	$\nu = 1$	$\nu = 3$	$\nu = 1$	$\nu = 3$
Δ (K)	185	235	206	262
g	2.26	1.93	1.20	1.06
$\Delta(g = 2.26)$ (K)	180	247	291	367

Tabelle 6.1: Ergebnisse der Modellrechnungen für die Co^{3+} -Suszeptibilität der verschiedenen denkbaren Spinübergangsszenarien: Für die Bestimmung der Werte der beiden oberen Zeilen sind die Daten im Temperaturbereich $0 \text{ K} < T \leq 400 \text{ K}$, für die der untersten Zeile im Temperaturbereich $0 \text{ K} < T \leq 75 \text{ K}$ benutzt worden. Außerdem wurde g dort konstant gehalten; vgl. Text.

- LS–IS-Übergang ohne orbitale Entartung ($S = 1$ und $\nu = 1 \Rightarrow \tau_{\text{ges}} = 3$),
- LS–IS-Übergang mit orbitaler Entartung ($S = 1$ und $\nu = 3 \Rightarrow \tau_{\text{ges}} = 9$),
- LS–HS-Übergang ohne orbitale Entartung ($S = 2$ und $\nu = 1 \Rightarrow \tau_{\text{ges}} = 5$),
- LS–HS-Übergang mit orbitaler Entartung ($S = 2$ und $\nu = 3 \Rightarrow \tau_{\text{ges}} = 15$).

Für Modellrechnungen anhand der Daten der Co^{3+} -Suszeptibilität und der anomalen thermischen Ausdehnung gemäß dieser Szenarien steht neben der Energielücke Δ noch jeweils ein weiterer Parameter zur Verfügung: $\chi = \chi(\Delta, g)$ bzw. $\alpha = \alpha(\Delta, d)$. Dabei ist zu beachten, daß die Werte für den g -Faktor in der Rechnung für die Suszeptibilität und für den Parameter d im Fall der thermischen Ausdehnung innerhalb sinnvoller Grenzen liegen sollten. Bei der Wahl des in die Rechnung eingehenden Temperaturintervalls ist zu beachten, daß der Metall-Isolator-Übergang die Suszeptibilität ebenfalls ändert. Die Ergebnisse für die Suszeptibilität sind in Tabelle 6.1 zusammengefaßt. Dort sind die Energielücken Δ und die g -Faktoren der Datenanpassung im Temperaturbereich $0 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$ aufgeführt. In der Zeile darunter sind die Energielücken angegeben, die man erhält, wenn der g -Faktor konstant auf 2.26 gehalten wird. Außerdem wurde dort, um den für den Spinübergang charakteristischen Tieftemperaturanstieg zu reproduzieren, das in die Modellrechnung eingehende Temperaturintervall auf $0 \text{ K} < T < 75 \text{ K}$ deutlich eingeschränkt. Dies war notwendig, da sich die Daten sonst nicht mehr sinnvoll anpassen ließen und die Energielücken deutlich größer wurden. Die Suszeptibilitätsdaten lassen sich bis etwa 400 K unter der Annahme eines LS–IS-Übergangsszenarios ohne orbitale Entartung ($\nu = 1$) mit einer Energielücke zwischen LS-Grundzustand und dem ersten anregbaren IS-Zustand von $\Delta \approx 185 \text{ K}$ und einem g -Faktor $g = 2.26$ gut beschreiben (Abbildung 6.3 (a)). Daß es bei höheren Temperaturen keine Übereinstimmung mehr gibt, kann mit dem Metall-Isolator-Übergang erklärt werden. Das System wird metallischer, und es ist fraglich, ob das angewandte Modell lokalisierter Elektronen unter diesen Umständen noch gültig ist. Mit der Einführung einer orbitalen Entartung ($\nu = 3$) lassen sich die experimentellen Daten ebenfalls beschreiben, allerdings verschlechtert sich die Qualität der Datenanpassung im Vergleich zum LS–IS-Szenario mit $\nu = 1$ etwas. Die Möglichkeit einer Beschreibung in einem LS–HS-Szenario mit oder ohne orbitale Entartung wird auf Grund der sehr kleinen unwahrscheinlichen Werte für den g -Faktor $g \approx 1$ ausgeschlossen. Hält man den g -Faktor auf dem Wert $g = 2.26$ des am besten passenden Modells fest, fallen die Ergebnisse für die beiden möglichen LS–HS-Szenarien sehr viel schlechter aus und auch der orbital entartete IS-Zustand beschreibt die Suszeptibilität allenfalls qualitativ. Auch durch Variation des der Rechnung zugrunde

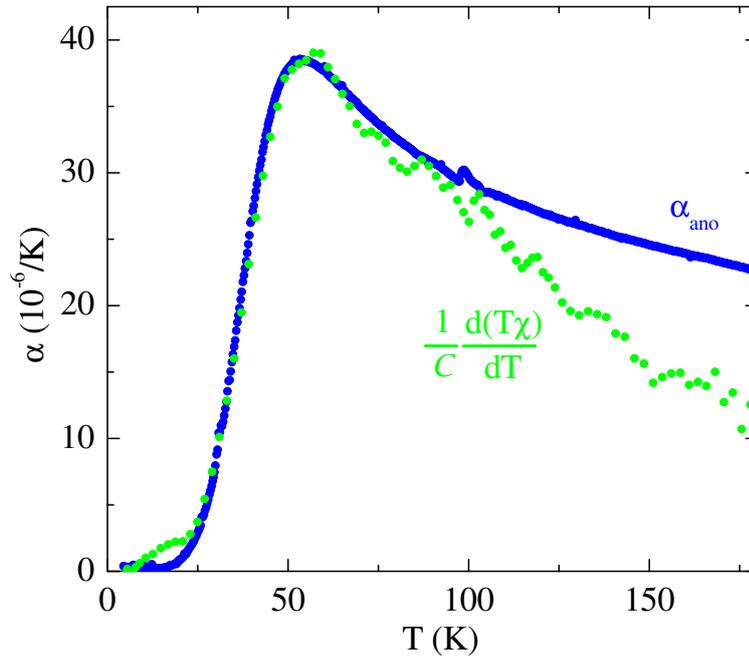


Abbildung 6.4: Anwendung der Skalierungsrelation 2.103 aus Abschnitt 2.3.4: Die Punkte (●) wurden gemäß $C \cdot \alpha_{\text{ano}} = \partial(\chi_{\text{Co}} \cdot T)/\partial T$ aus der Suszeptibilität der Co^{3+} -Ionen bestimmt; vgl. Text und [188, 189].

liegenden Temperaturintervalls läßt sich die schlechte Qualität der Datenanpassung nicht verbessern [188, 193]. Setzt man für das HS-Szenario die Energielücke auf 185 K fest, so wäre ebenfalls, um den Tieftemperaturanstieg der Co^{3+} -Suszeptibilität zu reproduzieren, ein sehr kleiner g -Faktor von etwa 1.1 und geringer erforderlich. Die auch denkbare Möglichkeit, das System durch das Einschalten einer antiferromagnetischen Wechselwirkung zu beschreiben, wird durch Neutronenstreuexperimente ausgeschlossen [144]. Die hier gefundene Größe der Energielücke entspricht den Ergebnissen von Kobayashi *et al.* [171, 172], die anhand von NMR-Untersuchungen die Energielücke mit $\Delta \approx 180$ K angeben.

Bei der Analyse der Daten der thermischen Ausdehnung wurde ähnlich vorgegangen. In die Modellrechnungen sind die Daten im Temperaturbereich $0 \text{ K} < T \leq 120 \text{ K}$ eingegangen. Es ergeben sich die in Tabelle 6.2 angegebenen Werte für die verschiedenen Szenarien. Wiederum liefert das LS–IS-Szenario mit $\nu = 1$ und einer Energielücke $\Delta \approx 180$ K die beste Beschreibung der experimentellen Daten. Der Wert für Δ paßt gut zu dem zuvor erhaltenen von $\Delta \approx 185$ K. Die vier diskutierten Szenarien weichen nicht so deutlich voneinander ab wie zuvor, und die quantitative Übereinstimmung ist weniger gut als bei der Suszeptibilitätsanalyse (Abbildung 6.3(b)). Dies könnte an der Tatsache liegen, daß der thermische Ausdehnungskoeffizient eine höhere Ableitung als die Magnetisierung ist¹. Unterschiede kommen in höheren Ableitungen deutlicher zum Vorschein, so daß der Vergleich mit gerechneten Modellen unter Umständen weniger gut gelingt. Der in Tabelle 6.2 angegebene Parameter d trägt den durch die unterschiedlichen Ionenradien der Co^{3+} -Ionen im LS- bzw. IS- oder HS-Zustand verursachten Veränderungen in der Einheitszelle Rechnung.

¹Der thermische Ausdehnungskoeffizient ergibt sich aus der gemischten zweiten Ableitung der freien Enthalpie (Gleichung 2.68) nach dem Druck und der Temperatur, die Magnetisierung aus der ersten Ableitung der freien Energie (Gleichung 2.4) nach dem Magnetfeld. Die hier als Suszeptibilität bezeichnete Größe ist die durch das bei der Messung anliegende Magnetfeld dividierte Magnetisierung.

	$S = 1$		$S = 2$	
	$\nu = 1$	$\nu = 3$	$\nu = 1$	$\nu = 3$
d (%)	0.69	0.45	0.56	0.39
Δ (K)	180	220	197	243
\mathcal{C} (emuK/mol)	184	282	688	977

Tabelle 6.2: Ergebnisse der Modellrechnungen der thermischen Ausdehnung für die vier verschiedenen Spinübergangsszenarien: In die Modellrechnungen sind die Daten im Temperaturbereich $0\text{ K} < T \leq 120\text{ K}$ eingegangen; vgl. Text. Die hier angegebenen Werte für den Skalierungsfaktor \mathcal{C} unterscheiden sich leicht von denen in [188, 193], da dort ein anderer g -Faktor zugrunde gelegt und andere Referenzdaten für den „normalen“ Ausdehnungsanteil des Gitters benutzt wurden. Hier ist der aus den Suszeptibilitätsdaten ermittelte g -Faktor von 2.26 in die Berechnung von \mathcal{C} eingegangen; vgl. [189, 319].

Dieser Unterschied wirkt sich auf die Co–O-Bindungslängen und dadurch indirekt auch auf die La–O-Bindungslängen aus. Letzterer Effekt wird bei einem direkten Vergleich der in Tabelle 6.2 angegebenen Werte für d mit der Co–O-Bindungslänge im LS- (1.895 \AA) und im HS-Zustand (1.96 \AA) allerdings vernachlässigt. Trotzdem sollte der ermittelte Wert für das Bindungslängenverhältnis zwischen dem der beiden anderen Zustände liegen. Im rein ionischen Bild (Tabelle 5.1) unterscheiden sich beide Bindungslängen um etwa 3.4%. Die aus der Datenanpassung hervorgegangenen Werte für den Parameter d sind deutlich kleiner, was ebenfalls eher für ein LS–IS-Szenario spricht. Mit dem hier bestimmten $d_{\text{IS}} = 0.69\%$ ergibt sich für den Ionenradius des IS–Co³⁺-Ions $r_{\text{Co}^{3+}}^{\text{IS}} = 0.560\text{ \AA}$. Dieser Wert paßt zu dem von Radaelli *et al.* angegebenen Ergebnis, das auf einer Messung der Co–O-Bindungslänge beruht; vgl. Abschnitt 5.1.3 und [177].

Berechnet man gemäß Gleichung 2.94 die relative uniaxiale Druckabhängigkeit der Energielücke, so ergibt sich für LaCoO₃ mit $V_0 = 56.04\text{ \AA}^3$, $\Delta = 185\text{ K}$ und $d = 0.69\%$

$$\frac{\partial \ln(\Delta)}{\partial p_i} = \frac{dV_0}{k_B \Delta} = \frac{15\%}{\text{GPa}}. \quad (6.5)$$

In Tabelle 6.2 sind auch die zu erwartenden Skalierungsfaktoren $\mathcal{C} = \mathcal{C}(g, S, d)$ der verschiedenen Szenarien angegeben (Gleichung 2.103). Die Skalierung der experimentellen Daten gemäß der in Abschnitt 2.3.4 angegebenen Relation liefert $\mathcal{C} \approx 180\text{ emuK/mol}$. Dieser Wert liegt nahe an dem für das LS–IS-Übergangsszenario ohne orbitale Entartung erwarteten von $\mathcal{C} = 184\text{ emuK/mol}$, während die Werte für \mathcal{C} der anderen drei Szenarien deutlich abweichen. Die Skalierung ist in Abbildung 6.4 gezeigt.

Wertet man Gleichung 2.89 aus, so ergibt sich, daß bei etwa 170 K bereits eine Gleichbesetzung der beiden Zustände LS und IS erreicht ist. Für hohe Temperaturen ergibt sich entsprechend der Entartungen der Gleichgewichtswert von 3/4 IS- zu 1/4 LS-Co³⁺-Ionen.

Magnetostriktion

In Abbildung 6.5 (a) ist die longitudinale Magnetostriktion von LaCoO₃ bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit vom Magnetfeld gezeigt. Alle Kurven wurden mit steigendem Feld gemessen. Da LaCoO₃ bei $T = 5\text{ K}$ im LS-Grundzustand und somit unmagnetisch ist und keine Magnetostriktion zeigen sollte, wurde von allen gezeigten Kurven die bei $T = 5\text{ K}$ aufgenommene Kurve als Leersignal² abgezogen. Die maximale feldinduzierte

²Das Leersignal wird hauptsächlich durch Wirbelströme in der Meßzelle verursacht [30, 320].

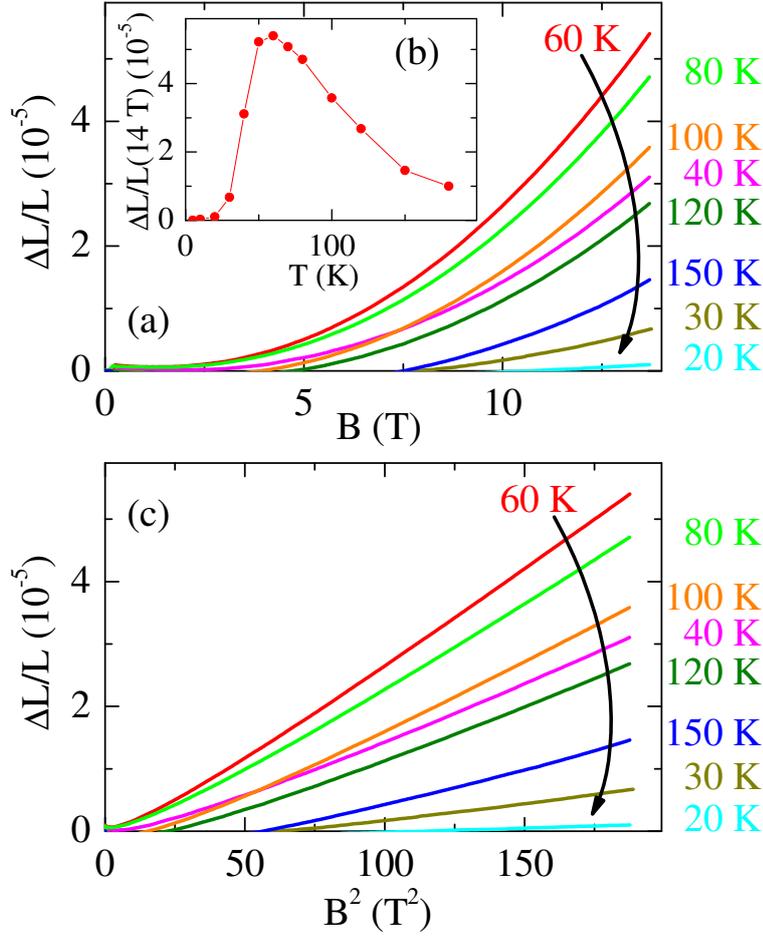


Abbildung 6.5: (a) Magnetostraktion von LaCoO_3 für verschiedene Temperaturen: Die bei $T = 5 \text{ K}$ aufgenommene Kurve wurde von den gezeigten Kurven als Untergrund abgezogen. In (b) sind die Werte von $\Delta L/L$ für $B = 14 \text{ T}$ aufgetragen. Es ergibt sich der gleiche qualitative Verlauf, den auch $\alpha(T)$ zeigt. (c) Die Proportionalität zu H^2 (Gleichung 2.74) ist erfüllt; vgl. Text.

Ausdehnung wird für $T = 60 \text{ K}$ beobachtet. Die Werte für $\Delta L/L$ für $B = 14 \text{ T}$ reproduzieren qualitativ den Verlauf von $\alpha(T)$ (Abbildung 6.5 (b)). In Abbildung 6.5 (c) sind die Magnetostraktionskurven gegen B^2 aufgetragen. Die Relation 2.74 ist erfüllt.

Gemäß Gleichung 2.100 läßt sich auch aus diesen Meßdaten die uniaxiale Druckabhängigkeit der Energielücke Δ_{Co} des 2-Niveausystems für LaCoO_3 berechnen. Die Co^{3+} -Suszeptibilität nimmt bei etwa 120 K ihr Maximum $\chi_{\text{max}} \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ emu/mol}$ an. Die relative Längenänderung beträgt für $T_{\text{max}} = 120 \text{ K}$ und $B = 14 \text{ T}$: $\Delta L_i/L_i \approx 27 \cdot 10^{-6}$. Da die Suszeptibilität in emu/mol angegeben ist, muß hier noch mit dem Molvolumen $V_{\text{mol}} := V_0 \cdot N_A \approx 33.75 \text{ cm}^3$ multipliziert werden. Es ergibt sich

$$\frac{\partial \ln(\Delta)}{\partial p_i} = 2 \cdot \frac{\Delta L_i/L_i}{H^2 \chi_{\text{max}}} \cdot V_{\text{mol}} = \frac{23\%}{\text{GPa}}. \quad (6.6)$$

Dieser Wert für die Druckabhängigkeit ist etwas größer als der aus der thermischen Ausdehnung ermittelte von $15\% / \text{GPa}$. Somit erhält man aus den Gleichungen 2.94 und 2.100 im Mittel eine uniaxiale Druckabhängigkeit von $19\% / \text{GPa}$. In Referenz [153] wird anhand von Suszeptibilitätsmessungen unter hydrostatischem Druck eine Druckabhängigkeit von

etwa 40 % / GPa ermittelt. Zum Vergleich ist die hier berechnete uniaxiale Druckabhängigkeit noch mit drei zu multiplizieren. Das eigene Ergebnis liegt mit knapp 60 % / GPa höher als das aus Referenz [153].

Fazit

Die experimentellen Daten der magnetischen Suszeptibilität und der thermischen Ausdehnung lassen sich gut unter der Annahme eines 2-Niveausystems Singulett–Tripletts ohne orbitale Entartung $S = 1$, $\nu = 1$ beschreiben. Es kann anhand der vorliegenden Analyse allerdings nicht geschlußfolgert werden, daß im mikroskopischen Bereich tatsächlich IS- Co^{3+} -Ionen vorliegen.

In Referenz [176] werden ESR-Daten präsentiert, die auf die Realisierung eines Spin-Bahngekoppelten HS-Zustands mit einem effektiven Drehimpulsmoment von $\tilde{J} = 1$ hindeuten; vgl. die Diskussion in Abschnitt 5.1.4. Dies bedeutet für den Spinsektor die Realisierung eines $S = 2$ -Zustands. Die ESR-Daten widersprechen somit der Möglichkeit des IS-Zustands mit $S = 1$ als erstes anregbares Niveau über dem Grundzustand. Da sich das Gesamtdrehimpulsmoment aber durch den Pseudobahndrehimpuls $g_l\tilde{\ell} = -1$ zusammen mit dem Spinnmoment zu $\tilde{J} = 1$ ergibt, bleibt die hier ausgeführte Analyse mit $\tilde{J} = 1$ anstelle von $S = 1$ unangetastet. Problematisch ist allerdings der dort angegebene g -Faktor von $g \approx 3.5$. Mit solch einem hohen g -Faktor läßt sich die experimentell ermittelte Suszeptibilität nicht reproduzieren, wie die Autoren selber zu bedenken geben. Irreführenderweise wird der soeben skizzierte Spin-Bahn-gekoppelte HS-Zustand dort als IS-Zustand bezeichnet. Dieser ist jedoch nicht mit dem in dieser Arbeit gemeinten identisch.

6.2 $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$

Wie bereits in Abschnitt 5.3 angedeutet, liegt es nahe, die La-Ionen durch isovalente Ionen der Seltenen Erden zu substituieren. Man erzeugt so chemischen Druck, vermeidet aber die zusätzliche Veränderung des elektronischen und magnetischen Systems, wie es beispielsweise bei der Substitution mit zweiwertigen Erdalkalielelementen auftritt, da dann Co^{4+} -Ionen erzeugt werden. Die Wahl fiel auf Eu^{3+} als Substituenten, da dieses $4f^6$ -Ion gemäß der Hund'schen Regeln kein magnetisches Moment aufweist ($L = 3$, $S = 3$ und $J = L - S = 0$). Was bleibt, ist die starke van Vleck-Suszeptibilität dieses Ions, die jedoch durch die in Abschnitt 2.1.2 vorgestellte Gleichung 2.30 gut beschrieben wird.

Von dieser Mischreihe sind die beiden Endsubstanzen LaCoO_3 bzw. EuCoO_3 als Einkristalle im Institut vorhanden. Von den Mischkristallen existieren Polykristalle mit den Dotierungen $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.5$ und 0.75 [312, 316].

6.2.1 Struktur

In Abbildung 6.6 ist die Veränderung des Volumens einer Einheitszelle abhängig vom Eu-Gehalt sowie für die rhomboedrisch kristallisierenden Substanzen die Entwicklung des rhomboedrischen Winkels α_{rhom} angegeben. Bei der sukzessiven Substitution der La^{3+} - durch die kleineren Eu^{3+} -Ionen kommt es zu einer Verkleinerung der rhomboedrischen Verzerrung des Systems. Röntgendiffraktionsuntersuchungen der isovalenten Mischreihe $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ ergeben einen strukturellen Phasenübergang von rhomboedrischer $\text{R}\bar{3}\text{c}$ - zu orthorhombischer Pnma -Symmetrie. Die Ergebnisse für die in Abschnitt 6.4 diskutierte Ca-Mischreihe ($0 \leq x \leq 0.3$) sind zum Vergleich ebenfalls in Abbildung 6.6 gezeigt.

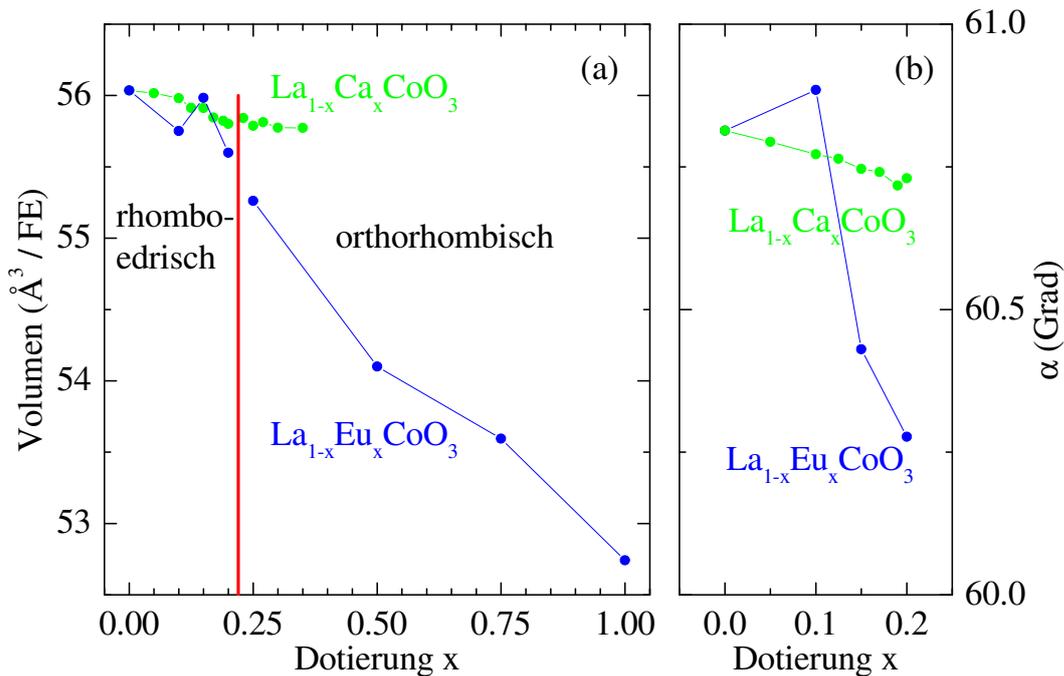


Abbildung 6.6: (a) Veränderung des Zellvolumens von $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$: Der rote Strich kennzeichnet die Grenze zwischen rhomboedrischer und orthorhombischer Symmetrie. Zum Vergleich ist das Verhalten der Ca-Mischreihe mit dargestellt; vgl. Abbildung 6.34. (b) Dotierungsabhängige Verringerung des rhomboedrischen Winkels α_{rhom} ; vgl. [189,311,312,321,322].

Für die Eu-Mischreihe findet dieser Übergang bei Raumtemperatur zwischen $x = 0.2$ und $x = 0.25$, für die Ca-Mischreihe zwischen $x = 0.19$ und $x = 0.2$ statt. Das Volumen der Einheitszelle sinkt in $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ annähernd linear mit x . Der Unterschied der Zellvolumina von LaCoO_3 zu EuCoO_3 beträgt etwa 6%. Das Zellvolumen im Fall der Ca-Reihe sinkt hingegen deutlich langsamer. Trotzdem vollzieht sich der Phasenübergang bereits bei einer kleineren Dotierung. Dies mag im prinzipiellen Unterschied zwischen beiden Dotierungsreihen begründet sein. Der Einbau von Eu^{3+} -Ionen vergrößert durch das veränderte Kristallfeld die Energielücke zwischen LS- und IS-Zustand der Co^{3+} -Ionen, während der Einbau von Ca^{2+} -Ionen zusätzlich eine gewisse Menge Co^{4+} -Ionen erzeugt.

Die experimentellen Werte für die Gitterparameter und das Volumen der Einheitszelle pro Formeleinheit sind in Anhang B in Tabelle B.3 auf Seite 210 zu finden.

6.2.2 Elektrischer Widerstand

Abbildung 6.7 zeigt den spezifischen elektrischen Widerstand der Eu-Mischreihe in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Substitution der La-Ionen durch isovalente Ionen der Seltenen Erden führt zu einem systematischen Anstieg des Widerstands mit x . Dies läßt sich mit Hilfe des Toleranzfaktors verstehen. Je kleiner der Ionenradius des eingebauten Ions ist, desto kleiner ist der Toleranzfaktor t und desto größer ist die Abweichung des Co–O–Co-Bindungswinkels von 180° für kubische Symmetrie. Die Hüpfwahrscheinlichkeit der Ladungsträger reduziert sich entsprechend mit diesem Winkel.

Die undotierte Substanz zeigt ein aktiviertes Verhalten. Die Aktivierungsenergie Δ_{akt} beträgt für LaCoO_3 etwa 1200 K, und der temperaturgetriebene Metall-Isolator-Übergang

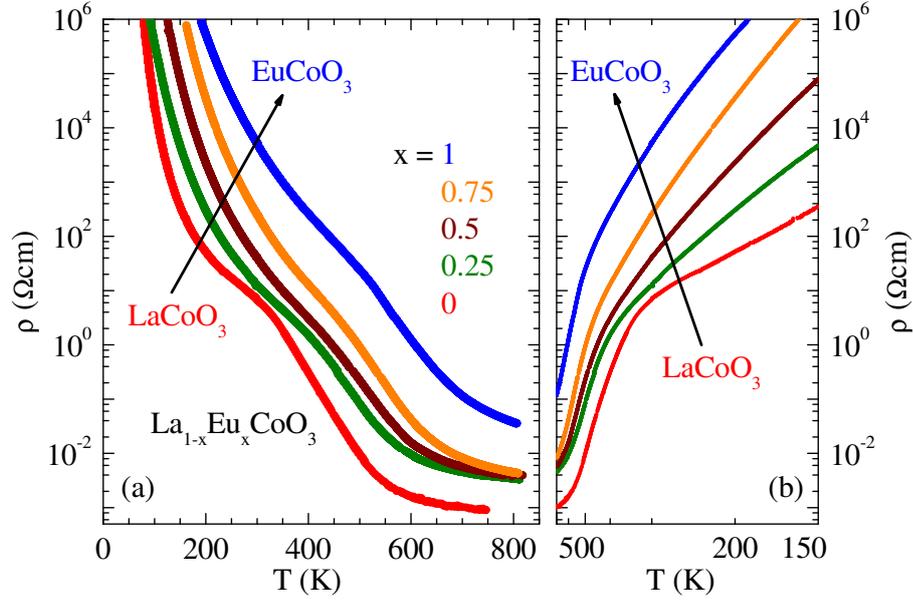


Abbildung 6.7: (a) Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands von $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$. In (b) ist der Widerstand gegen die inverse Temperatur gezeigt; vgl. Text und [189, 194, 312, 323].

findet um $T_{\text{MI}} \approx 480$ K statt; vgl. Abschnitt 5.1.2 und [152, 163, 175, 227]. Der charakteristische Abfall des elektrischen Widerstands oberhalb von Raumtemperatur zeigt sich auch in den Meßkurven der Eu-dotierten Substanzen. Das Einsetzen dieses zusätzlichen starken Abfalls und damit die Temperatur des Metall-Isolator-Übergangs³ schiebt allerdings mit x zu höheren Temperaturen. Abbildung 6.7 (b) zeigt den Widerstand in der Auftragung $\ln(\rho)$ gegen $1/T$. Es ist gut zu erkennen, daß auch die Steigung und damit die Aktivierungsenergie mit x stark anwächst. Es fällt auf, daß T_{MI} einer deutlich geringeren Veränderung mit x als Δ_{akt} unterworfen ist. Dies deckt sich mit Literaturdaten zu Untersuchungen an RCoO_3 mit verschiedenen Seltenen Erden R; vgl. Abschnitt 5.3 und [296].

6.2.3 Suszeptibilität

In Abbildung 6.8 (a) ist die magnetische Suszeptibilität der beiden reinen Substanzen LaCoO_3 und EuCoO_3 zusammen mit dem jeweils angepaßten Untergrund χ_{Ug} vergleichend dargestellt. Es fällt auf, daß die Suszeptibilität von EuCoO_3 auf Grund des van Vleck-Anteils der Eu^{3+} -Ionen über der von LaCoO_3 liegt. Der Untergrundanteil χ_{Ug} in Gleichung 6.1 ist daher um den Anteil $\chi_{\text{vV}}^{\text{Eu}}$ zu modifizieren:

$$\chi_{\text{Ug}} = \chi_0 + \chi_{\text{CW}} + x \cdot \chi_{\text{vV}}^{\text{Eu}}, \quad (6.7)$$

wobei für EuCoO_3 $x = 1$ zu setzen ist. Für $x = 0$ erhält man die in Abschnitt 6.1.1 zur Beschreibung von LaCoO_3 benutzte Formel. Die Gesamtsuszeptibilität der Mischreihe $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ sollte also durch

$$\chi = \chi_{\text{Ug}}(x) + \chi_{\text{Co}} \quad (6.8)$$

³Der Terminus Metall-Isolator-Übergang wird auch für die im Vergleich zu LaCoO_3 noch besser isolierenden Substanzen mit $x > 0$ angewendet, da dies in der Literatur allgemein üblich ist. Genauso könnte dieser Übergang aber auch als Isolator-Isolator-Übergang bezeichnet werden.

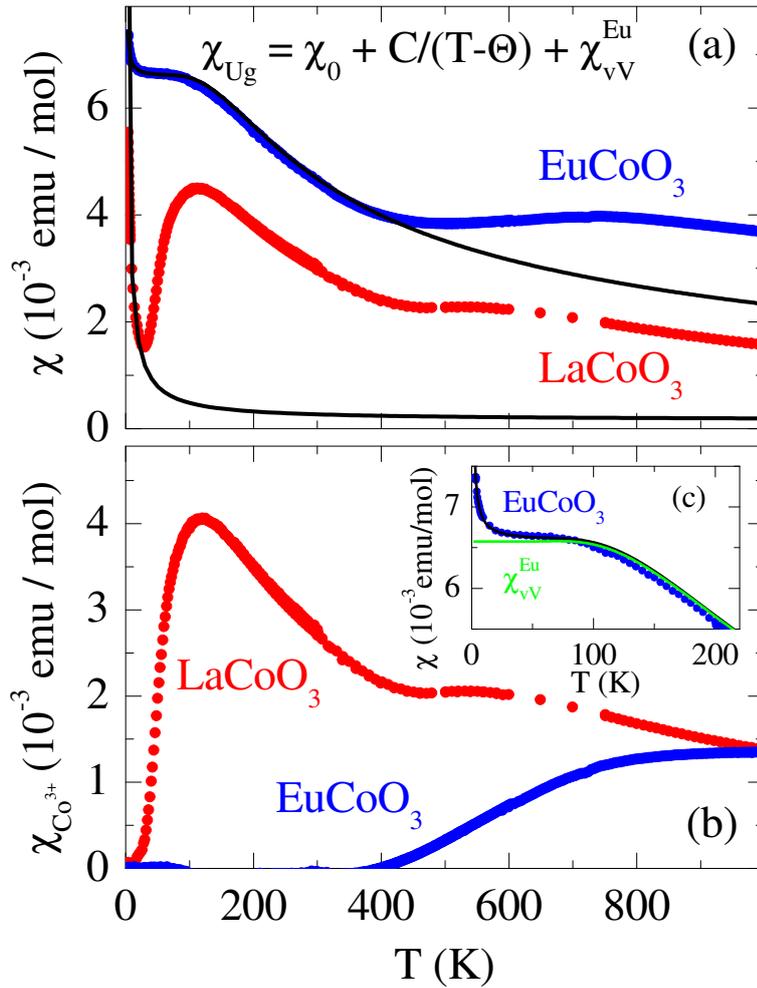


Abbildung 6.8: Magnetische Suszeptibilität von LaCoO_3 (rot) und EuCoO_3 (blau): (a) Die jeweilige schwarze Kurve stellt den Untergrund dar; vgl. Text. Zieht man diesen Untergrund von den experimentellen Daten ab, so gelangt man an die in (b) dargestellten Kurven, die den Anteil der Co^{3+} -Ionen an der gemessenen Suszeptibilität ausmachen. (c) In grün ist die reine van Vleck-Suszeptibilität der Eu^{3+} -Ionen dargestellt. Die Tieftemperatursuszeptibilität ist fast ausschließlich durch diesen Anteil bestimmt; vgl. Text und [72, 189, 192].

beschrieben werden. Dabei berücksichtigt $\chi_{\text{CW}} = C/(T - \Theta)$ den Beitrag magnetischer Verunreinigungen und $\chi_0 = \chi_{\text{Dia}} + \chi_{\text{vV}}^{\text{Co}}$ den Diamagnetismus abgeschlossener Elektronenschalen der beteiligten Ionen sowie den van Vleck-Magnetismus der Co^{3+} -Ionen. Während der durch die Co^{3+} -Ionen verursachte van Vleck-Anteil an der gemessenen Suszeptibilität⁴ und die diamagnetischen Beiträge als Konstante behandelt werden können, weist die auf die Eu^{3+} -Ionen zurückzuführende van Vleck-Suszeptibilität $\chi_{\text{vV}}^{\text{Eu}} = \chi_{\text{vV}}^{\text{Eu}}(\Delta_{\text{Eu}}, T)$ eine Temperaturabhängigkeit auf. Diese wird einzig von der Energielücke Δ_{Eu} zwischen dem $J = 0$ Grundzustand und dem ersten angeregten $J = 1$ Zustand des $4f^6$ -Multipletts des Eu^{3+} -Ions bestimmt; vgl. [23] und Abschnitt 2.1.2. Dort werden in Gleichung 2.30 zusätzlich noch die

⁴Der van Vleck-Beitrag der Co^{3+} -Ionen zur Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen ist um zwei Größenordnungen kleiner als der der Eu^{3+} -Ionen. Daher sollte $\chi_{\text{vV}}^{\text{Co}}$ im untersuchten Temperaturbereich wegen des kleineren Absolutwerts bis zu deutlich höheren Temperaturen konstant sein. Im Gegensatz dazu beginnt $\chi_{\text{vV}}^{\text{Eu}}(T)$ oberhalb von etwa 100 K abzufallen.

Eu-Gehalt x	χ_0 (10^{-4} emu/mol)	C (emuK/mol)	Θ (K)	Δ_{Eu} (K)	$T \in [T_1, T_2]$ (K)
0	1.6	0.033	-2.2	–	[0, 19]
0.10	0	0.035	-1.7	460	[0, 20]
0.15	1.0	0.021	-2.1	460	[0, 20]
0.20	1.0	0.014	-1.8	460	[0, 25]
0.25	0.8	0.011	-0.3	460	[0, 25]
0.50	0	0.010	0	462	[0, 50]
0.75	0	0.012	0	469	[0, 100]
1	0	0.003	0	453	[0, 100]

Tabelle 6.3: Ergebnisse der Modellrechnungen für den Untergrund χ_{Ug} der Suszeptibilität: Die kursiv gesetzten Werte wurden in der jeweiligen Rechnung festgehalten; vgl. Text.

Zustände mit $J = 2$ im Abstand $3\Delta_{Eu}$ und $J = 3$ im Abstand $6\Delta_{Eu}$ mitberücksichtigt. Die Energielücke Δ_{Eu} liegt typischerweise in der Größenordnung von 500 K [23, 78]. Zur weiteren Analyse der magnetischen Suszeptibilität ist den in Abbildung 6.8 (a) gezeigten Daten der Untergrund χ_{Ug} abzuziehen, was auf die in Abbildung 6.8 (b) gezeigten Kurven führt. Diese repräsentieren den durch den Spinübergang der Co^{3+} -Ionen verursachten Anteil χ_{Co} an der Gesamtsuszeptibilität χ . Abbildung 6.8 (c) zeigt, daß der Untergrund im Meßsignal der $EuCoO_3$ -Probe fast vollständig auf die van Vleck-Suszeptibilität der Eu^{3+} -Ionen zurückzuführen ist. Nun mag der Verdacht aufkommen, daß die untersuchten Proben Eu^{2+} -Ionen enthalten. Diese erzeugen auf Grund ihres nicht mehr verschwindenden magnetischen Moments Beiträge zur Suszeptibilität. Der hohe Spin $S = 7/2$ würde aber zu einem deutlichen Anstieg von χ_{CW} führen. Da dies nicht beobachtet wird, kann der Eu^{2+} -Anteil in den untersuchten Proben als verschwindend gering betrachtet werden.

Zur Anpassung von $\chi_{Ug} = \chi_{Ug}(C, \Theta, \chi_0, \Delta_{Eu})$ für $x > 0$ dürfen keine Daten aus einem Temperaturbereich genommen werden, in dem sich schon eine nennenswerte Anzahl von Co^{3+} -Ionen im angeregten Zustand befindet. Der benutzte Bereich ist in der letzten Spalte von Tabelle 6.3 angegeben. Da die Untergrundkorrektur die experimentellen Daten von $LaCoO_3$ bis etwa 25 K, die von $EuCoO_3$ bis ungefähr 400 K beschreibt, ist dies ein Indiz dafür, daß die Co^{3+} -Ionen bis zu diesen Temperaturen im LS-Zustand sind. Die Besetzung des magnetischen Zustands und damit die Entstehung eines Beitrags zur Suszeptibilität setzt erst oberhalb von 25 K bzw. 400 K ein. Die Ergebnisse der Modellrechnungen sind für alle Mischkristalle in Tabelle 6.3 zusammengefaßt.

In Abbildung 6.9 (a) sind die Suszeptibilitäten aller untersuchten Dotierungen der Mischreihe $La_{1-x}Eu_xCoO_3$, $0 \leq x \leq 1$, dargestellt. Mit steigendem Eu-Gehalt x verringert sich der Absolutwert des charakteristischen Maximums in der Suszeptibilität. Seine Position schiebt zu höheren Temperaturen, was als Indikator für die Vergrößerung der Energielücke zwischen dem LS-Grundzustand und dem angeregten magnetischen Zustand gesehen werden kann. Bei den höher dotierten Substanzen ($x \geq 0.5$) macht sich schließlich der van Vleck-Beitrag der Eu^{3+} -Ionen zur Gesamtsuszeptibilität so stark bemerkbar, daß er für einen Anstieg des Signals im gesamten Meßbereich sorgt. Die Bestimmung des Beitrags der Co^{3+} -Ionen zur Gesamtsuszeptibilität χ geschieht mittels Untergrundkorrektur genau wie zuvor beschrieben. Die Parameter für den Untergrund χ_{Ug} liegen für alle Dotierungen x im Bereich von $C \approx 0.02$ emuK/mol, $\Theta \approx -2$ K, $0 \leq \chi_0 \leq 1.6 \cdot 10^{-4}$ emuK/mol und $\Delta_{Eu} \approx 460$ K. Die Werte für C und Θ lassen wie im Fall von $LaCoO_3$ für die Eu-dotierten

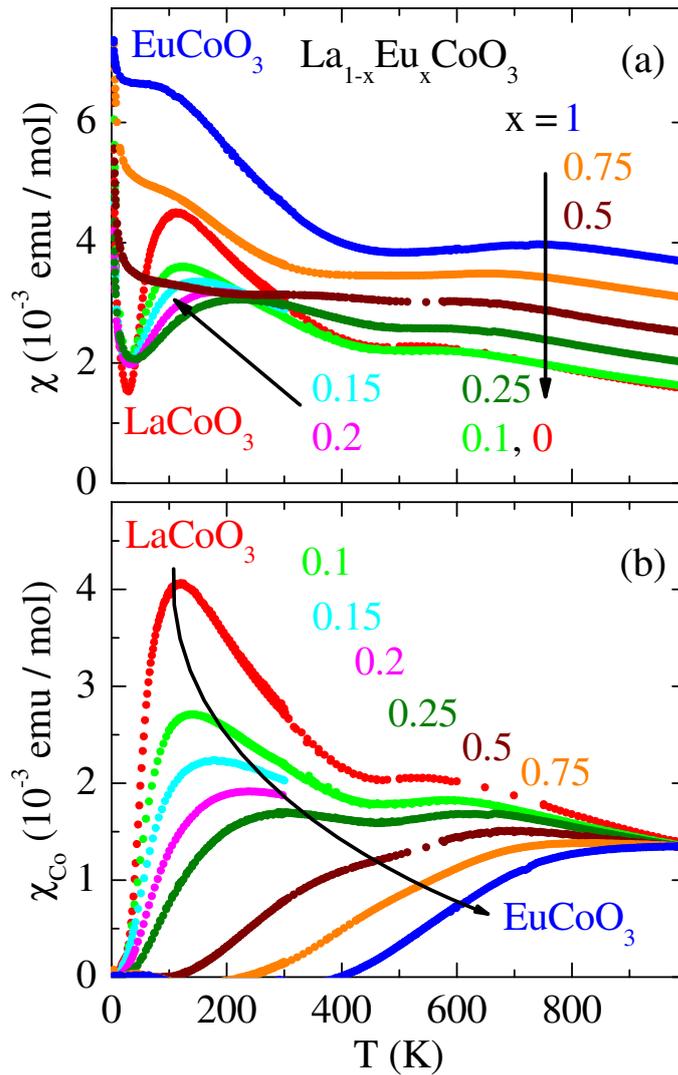


Abbildung 6.9: (a) Magnetische Suszeptibilität χ von $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$. (b) Nach Abzug des Untergrunds χ_{Ug} erhält man den durch den Spinübergang verursachten Beitrag χ_{Co} der Co^{3+} -Ionen zur Suszeptibilität; vgl. Text und [72, 189, 192].

Substanzen auf paramagnetische Verunreinigungen kleiner 1% mit einer schwachen anti-ferromagnetischen Wechselwirkung schließen.

Die Ergebnisse der Berechnungen hängen auf Grund des teilweise recht kleinen Temperaturintervalls, das zur Datenanpassung herangezogen werden kann, recht empfindlich vom gewählten Intervall wie auch von der Entscheidung, welche Parameter als veränderlich und welche als feststehend vom Algorithmus verarbeitet werden, ab. Bei den Modellrechnungen wurde daher darauf geachtet, daß sich „sinnvolle“ Parameterwerte ergaben. Im großen und ganzen sollte sich die ganze Mischreihe konsistent beschreiben lassen. „Sinnvoll“ meint daher, daß beispielsweise die Werte für χ_0 nicht von Probe zu Probe zu stark variieren sollten. Maßgebend war der Wert für das undotierte LaCoO_3 , der aus einer $M(B)$ -Messung ermittelt wurde; vgl. die Erläuterungen in Abschnitt 6.1.1. Die Datenanpassungen im Fall der höher Eu-dotierten Substanzen ($x \geq 0.5$) ergeben Werte für die Energielücke Δ_{Eu} im Bereich von $453 \text{ K} \leq \Delta_{\text{Eu}} \leq 469 \text{ K}$. Der Wert von Δ_{Eu} wurde in den Modellrechnungen

für $0 < x \leq 0.25$ auf Grund des eher einsetzenden Spinübergangs der Co^{3+} -Ionen und des dadurch schlechter davon zu separierenden van Vleck-Anteils der Eu^{3+} -Ionen auf 460 K festgesetzt.

Die untergrundkorrigierten Kurven sind in Abbildung 6.9 (b) gezeigt. Mit wachsendem x flacht das für den Spinübergang charakteristische Maximum ab und wird systematisch zu höheren Temperaturen hin verschoben. Im Bereich des Metall-Isolator-Übergangs durchläuft die Suszeptibilität der undotierten Substanz LaCoO_3 ein Plateau, welches genau wie die Temperatur des Metall-Isolator-Übergangs mit wachsendem x deutlich langsamer zu höheren Temperaturen wandert. Beide Anomalien bleiben in den Suszeptibilitätskurven bis $x = 0.5$ sichtbar. Darüber hat der Spinübergang den elektrischen Übergang „eingeholt“, und es ist nur noch das allmähliche Anwachsen der Suszeptibilität mit der Temperatur beobachtbar. Interessanterweise münden alle χ_{Co} -Kurven bei Annäherung an 1000 K in den gleichen Wert $\sim 1.35 \cdot 10^{-3}$ emu/mol ein. Dies ist als Indiz dafür zu werten, daß bei diesen sehr hohen Temperaturen die ganze Mischreihe den gleichen magnetischen Spinzustand aufweist. Die sukzessive Substitution der La^{3+} - durch die kleineren Eu^{3+} -Ionen führt auf Grund des erzeugten chemischen Drucks in der Einheitszelle und der damit einhergehenden Veränderung der Kristallfeldaufspaltung zur Stabilisierung des LS-Grundzustands. Das gleiche Phänomen wird auch beim Anlegen physikalischen Drucks beobachtet [153, 183]. Diese Aussage wird durch NMR-Messungen an RCoO_3 mit $\text{R} = \text{La}, \dots, \text{Eu}$ unterstützt [297, 300].

6.2.4 Thermische Ausdehnung

In Abschnitt 6.1.2 wurde die thermische Ausdehnung am Beispiel von LaCoO_3 als sehr empfindliche Sonde zur Untersuchung des Spinübergangs bzw. der damit verbundenen zusätzlichen anomalen Längenausdehnung vorgestellt. Entsprechend erwartet man bei den

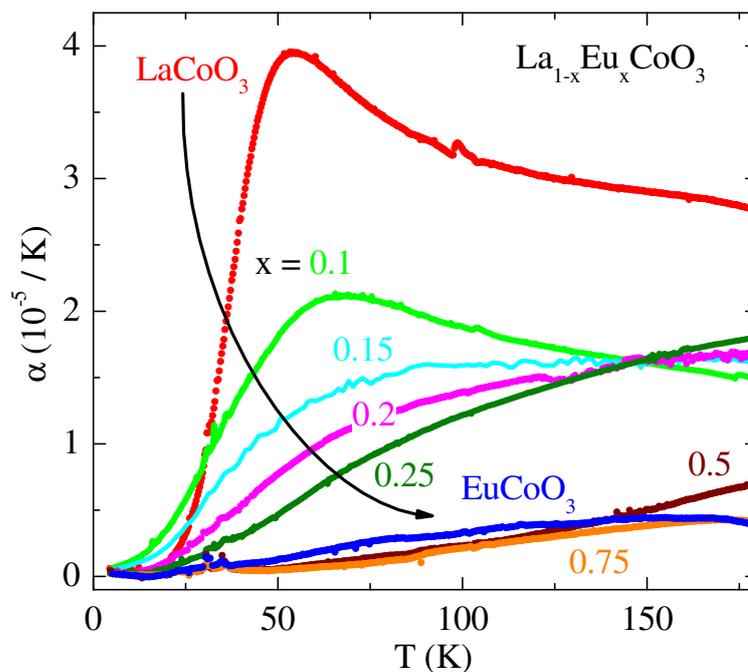


Abbildung 6.10: Thermische Ausdehnung von $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$; vgl. Text und [189].

Eu-dotierten Substanzen und dem mit x zu höheren Temperaturen hin verschiebenden Spinübergang ein ähnliches Verhalten wie bei der Suszeptibilität. Das charakteristische Maximum um etwa 50 K in $\alpha(T)$ für $x = 0$ sollte mit x abflachen und systematisch zu höheren Temperaturen wandern. Wie in Abbildung 6.10 ersichtlich, tritt genau dies ein. Im zugänglichen Meßbereich bis 180 K ist das Maximum bzw. der beginnende Anstieg in den Meßkurven der niedrig dotierten Substanzen $x \leq 0.25$ deutlich zu erkennen. Die höher dotierten Substanzen zeigen im untersuchten Temperaturbereich erwartungsgemäß keine Anomalie. Genau wie im Fall des undotierten LaCoO_3 wird auch von den Meßkurven der leicht Eu-dotierten Substanzen das Mittel der Meßergebnisse für $x \geq 0.5$ zur weiteren Analyse als Untergrundsignal abgezogen. Dieses Vorgehen führt auf die Kurven in Abbildung 6.13.

6.2.5 Kombinierte Analyse von α_{ano} und χ_{Co}

Suszeptibilität

In Abbildung 6.11 sind die Ergebnisse der Modellrechnungen gemäß des ersten ($S = 1$, $\nu = 1$) der vier in Abschnitt 6.1.3 vorgestellten möglichen Spinübergangsszenarien angewandt auf den entsprechenden Co^{3+} -Beitrag zur Suszeptibilität χ_{Co} aus Abbildung 6.9 gezeigt. Zum Vergleich ist auch das für die undotierte Substanz erzielte Ergebnis dargestellt. Für die höheren Dotierungen $x \geq 0.5$ sind zusätzlich die Ergebnisse der Modellrechnungen für das Modell $S = 1$, $\nu = 3$ angegeben. Die ermittelten Parameter sowie die in die Berechnungen eingegangenen Temperaturintervalle sind in Tabelle 6.4 zusammengestellt. Der g -Faktor wurde nicht als vollkommen freier Parameter behandelt, sondern nur innerhalb gewisser Grenzen nahe an zwei variiert bzw. festgesetzt. Für $x = 0, 0.1$ und 0.25 gelingen Datenanpassungen unter Variation des g -Faktors, so daß die dort erzielten Ergebnisse als „Richtschnur“ für die Wahl der g -Faktoren für die Berechnungen im Fall der anderen Dotierungen genommen wurden. Für $x = 0.15$ und 0.2 liegen nur Daten für $T < 300$ K vor, und die g -Faktoren nehmen für $S = 1$, $\nu = 1$ Werte von ≈ 1.93 an. Vermutlich würden sich bei einer größeren Datenbasis bis 400 K ähnliche Werte wie für die drei anderen Substanzen mit $x \leq 0.25$ ergeben. Dieser Umstand hat zur Wahl von $g = 2.1$ für $x = 0.15$ und 0.2 geführt.

Die Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Untergrunds der Suszeptibilitätsdaten übertragen sich bedingt auf die Modellrechnungen zur Bestimmung der jeweiligen Energielücke Δ_{Co} der Co^{3+} -Ionen, da diese vom zuvor von den Meßdaten abgezogenen Untergrund abhängen. Je nach Entscheidung für den „besten“ Untergrund variieren die anschließend ermittelten Ergebnisse für Δ_{Co} etwas. Darüber hinaus beschreiben die Ergebnisse der Berechnungen die Meßdaten der Eu-dotierten Substanzen nur einigermaßen gut. Im Fall des undotierten LaCoO_3 gelang die Beschreibung besser. Bereits die gerechnete blaue Kurve im Fall von $x = 0.1$ (Abbildung 6.11 (b)) weicht im Bereich des charakteristischen Anstiegs bei etwa 50 K um fast 10 K von den rot dargestellten Daten ab. Trotzdem ist eine Beschreibung für $x \leq 0.5$ teilweise bis fast 400 K möglich; vgl. Tabelle 6.5. Die anderen möglichen Spinübergangsmodelle liegen bei konstant gehaltenem g -Faktor für die Substanzen mit $x \leq 0.25$ jeweils deutlich weiter weg, so daß auch nicht mehr von einer qualitativen Beschreibung gesprochen werden kann. Wird der g -Faktor mit variiert, so ergeben sich häufig sehr kleine Werte für g . Die Modellrechnungen mit g -Faktoren nahe 1 wurden verworfen (vgl. Abschnitt 6.1.3). Für $x = 0.5$ (Abbildung 6.11 (f)) scheint jedoch auch eine Beschreibung unter der Annahme des LS–IS-Übergangsszenarios mit orbitaler Entartung $S = 1$, $\nu = 3$ möglich zu sein. Die Energielücke ist in diesem Fall mit $\Delta_{\text{Co}} \approx 1100$ K

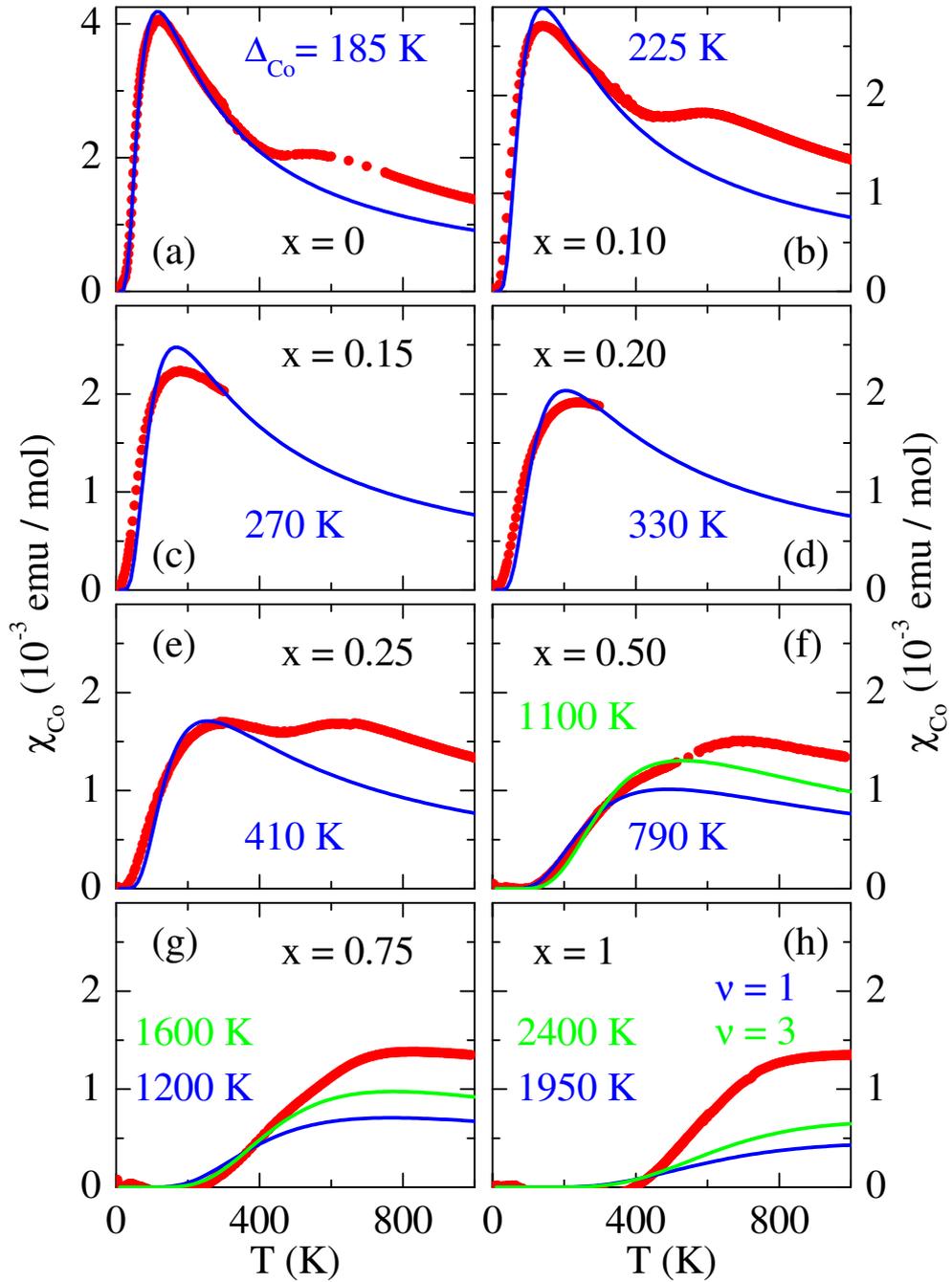


Abbildung 6.11: Ergebnisse der Modellrechnungen für das LS–IS-Spinübergangsszenario ohne zusätzliche orbitale Entartung: Die experimentellen Daten sind in rot und die Ergebnisse der Modellrechnung gemäß $S = 1$, $\nu = 1$ in blau dargestellt. Für $x \geq 0.5$ sind in grün zusätzlich die Ergebnisse gemäß $S = 1$, $\nu = 3$ eingezeichnet; vgl. Text und [72, 189, 192]. Man beachte, daß die y -Achse im Fall von $LaCoO_3$ eine andere Skalierung aufweist.

etwas größer als für $\nu = 1$ (≈ 800 K). Für die hohen Dotierungen $x = 0.75$ und $x = 1$ gelingt jedoch keine zufriedenstellende Beschreibung unter der Annahme $\nu = 1$ mehr. Die Modellrechnungen gemäß des LS–IS-Übergangsszenarios mit orbitaler Entartung ergeben wegen der Verwendung von $\nu = 3$ größere Werte für die Energielücke Δ_{Co} von $\gtrsim 1600$ K

Eu-Gehalt x	Δ_{akt} (K)	T_{MI} (K)	g	Δ_{Co} (K)	$T \in [T_1, T_2]$ (K)	$\langle \Delta_{\text{Co}}(T) \rangle$ (K)
0	1200	480	2.26	~ 185	[0, 400]	~ 230
0.10			2.07	~ 224	[0, 400]	~ 340
0.15			2.1	~ 269	[0, 300]	~ 380
0.20			2.1	~ 327	[0, 300]	~ 430
0.25	2000	510	2.15	~ 408	[0, 400]	~ 490
0.50	2900	540	2.3	~ 788 (~ 1115)	[0, 450]	~ 840 (~ 1060)
0.75	3200	570	2.4	~ 1228 (~ 1626)	[0, 500]	> 1750
1	3400	600	2.4	~ 1952 (~ 2401)	[0, 500]	> 2300

Tabelle 6.4: Ergebnisse der Modellrechnungen für die Co^{3+} -Suszeptibilität χ_{Co} sowie die Aktivierungsenergien Δ_{akt} und die Metall-Isolator-Übergangstemperaturen T_{MI} . Die kursiv gesetzten Werte wurden in den Berechnungen festgehalten. Die in Klammern angegebenen Werte für die Energielücke beziehen sich auf das Modell $S = 1, \nu = 3$; vgl. Text. In der letzten Spalte sind die mittleren Energielücken für $T < 400$ K angegeben. Für $x = 0.5$ sind die Werte für $S = 1, \nu = 1$ und $\nu = 3$, für $x \geq 0.75$ nur die für $\nu = 3$ angegeben; vgl. Text.

Eu-Dotierung x	Modell $S = 1$ und	T_{Abw} (K)
0	$\nu = 1$	~ 430
0.10	$\nu = 1$	~ 350
0.15	$\nu = 1$	> 300
0.20	$\nu = 1$	> 300
0.25	$\nu = 1$	~ 350
0.50	$\nu = 1, 3$	~ 370
0.75	$\nu = 1$	~ 410
0.75	$\nu = 3$	~ 490
1	$\nu = 1$	~ 460
1	$\nu = 3$	~ 490

Tabelle 6.5: Temperaturen, bis zu denen die jeweiligen Ergebnisse der Datenanpassungen die Daten beschreiben. Es wurden die Temperaturen abgelesen, bei denen die gerechneten Kurven beginnen, von den Daten in Abbildung 6.11 abzuweichen; vgl. Text.

($x = 0.75$) und $\gtrsim 2400$ K ($x = 1$) und damit eine etwas bessere Beschreibung. Dies legt den Verdacht nahe, daß die orbitale Entartung für $x \geq 0.5$ wieder hergestellt ist. In der Ausgangssubstanz wird die orbitale Entartung durch den Jahn-Teller-Effekt der sich im höheren Spinzustand befindlichen Co^{3+} -Ionen aufgehoben. Da der Spinübergang mit steigendem Eu-Gehalt zu sehr viel höheren Temperaturen hin verschoben wird, ist es denkbar, daß der Jahn-Teller-Effekt für $x \geq 0.5$ auf Grund des ebenfalls mit der Temperatur zunehmenden Einflusses thermischer Fluktuationen nurmehr eine untergeordnete Rolle spielt. Darüber hinaus rückt das Einsetzen des Spinübergangs mit x immer mehr in die Nähe des Metall-Isolator-Übergangs. Dieser stellt möglicherweise auch in der Ausgangssubstanz die orbitale Entartung durch die zunehmende Beweglichkeit freier Ladungsträger wieder her. Unabhängig von der konkreten Wahl von ν steigt die Energielücke zwischen dem LS-Grundzustand und dem angeregten Zustand drastisch mit dem Eu-Gehalt x an. Die Sub-

stitution der La^{3+} - durch die kleineren Eu^{3+} -Ionen sorgt für eine Verringerung des Volumens der Einheitszelle. Dies resultiert in einer Vergrößerung der Kristallfeldaufspaltung, was den LS-Grundzustand stabilisiert; vgl. die Diskussion in Abschnitt 5.3. Der IS-Zustand der Co^{3+} -Ionen kann nach [148, 150, 181] durch die Hybridisierung von Co-3d- und O-2p-Zuständen stabilisiert werden. Umgekehrt könnte hier die Verringerung dieses Hybridisierungseffekts mit zunehmendem Eu-Gehalt zu einer zusätzlichen Vergrößerung der Energielücke zwischen LS- und IS-Zustand führen. Dieser Effekt würde auch die mit x abnehmende elektrische Leitfähigkeit erklären. Die Abweichung vom kubischen Wert des Toleranzfaktors von $t = 1$ wird mit x größer, was zu einer größeren Abweichung des Co–O–Co-Bindungswinkels vom kubischen Wert von 180° führt. Mit zunehmendem Bindungswinkel sollte sich die Bandbreite verkleinern und der Widerstand entsprechend vergrößern.

Thermische Ausdehnung

Im Fall der thermischen Ausdehnung lassen die Modellrechnungen gemäß der vier in Abschnitt 6.1.3 vorgestellten möglichen Spinübergangsmodelle genau wie im Fall der Ausgangssubstanz keinen eindeutigen Schluß zu. In Abbildung 6.12 sind beispielhaft typische Ergebnisse für das Modell LS–IS-Übergang ohne orbitale Entartung ($S = 1$, $\nu = 1$) gezeigt. Die blauen Kurven sind Ergebnisse von Modellrechnungen mit den Daten der thermischen Ausdehnung. Die roten Kurven ergeben sich gemäß Gleichung 2.93, wenn die Energielücken benutzt werden, die sich aus den Anpassungen mittels der Suszeptibilitätsdaten ergeben haben. Zur Erstellung jeweils beider Kurven wurde der ebenfalls aus den Rechnungen hervorgehende Wert für den Parameter d benutzt. Keine der Kurven liefert eine überzeugende Beschreibung der vorliegenden Daten. Bei $\alpha_{\text{ano}}(x = 0.25)$ kommt hinzu, daß hier das Maximum der Meßkurve bereits außerhalb des Meßbereichs liegt. Modellrechnungen unter der Annahme der drei anderen Szenarien liefern ganz ähnliche Kurven. Die Veränderung der

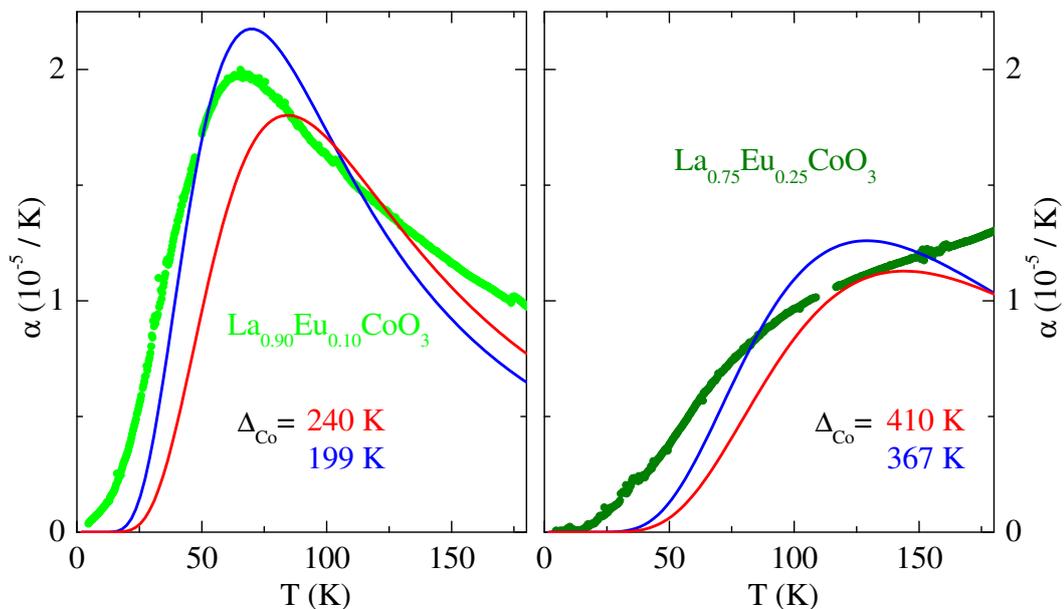


Abbildung 6.12: Typische Ergebnisse (blau) der Modellrechnungen an die anomale thermische Ausdehnung von $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$; vgl. Text. Die roten Kurven ergeben sich bei Benutzung der aus den Suszeptibilitätsdaten ermittelten Energielücken.

Eu-Dotierung x	d (%)	Δ_{Co} (K)	\mathcal{C} (emuK/mol)	\mathcal{C}_{exp} (emuK/mol)	$T \in [T_1, T_2]$ (K)
0	0.69	180	184	180	[0, 120]
0.10	0.42	199	261	205	[0, 180]
0.15	0.39	249	284	210	[0, 180]
0.20	0.40	303	277	210	[0, 185]
0.25	0.45	367	256	190	[0, 185]

Tabelle 6.6: Ergebnisse der Modellrechnungen der thermischen Ausdehnung für das LS–IS-Übergangsszenario ohne orbitale Entartung: Die den Modellrechnungen zugrunde liegenden Datenbereiche sind ebenfalls angegeben. Zur Ermittlung des Skalierungsfaktors \mathcal{C} wurde der aus den Suszeptibilitätsdaten ermittelte jeweilige g -Faktor benutzt; vgl. [189,319]. In der vorletzten Spalte ist der experimentell ermittelte Wert \mathcal{C}_{exp} angegeben; vgl. Text.

Parameter S und ν wird vom genutzten Algorithmus durch entsprechende Veränderung des Ergebnisses für die Parameter Δ_{Co} bzw. d kompensiert. In Tabelle 6.6 sind die Ergebnisse der Datenanpassungen für das LS–IS-Übergangsszenario ohne orbitale Entartung und die sich daraus ergebenden Skalierungsfaktoren \mathcal{C} zusammengefaßt. Das Ergebnis der undotierten Substanz ist das aus Tabelle 6.2 und ist hier der besseren Vergleichbarkeit wegen mit aufgeführt.

Skalierung: Suszeptibilität und thermische Ausdehnung

Die Anwendung der in Abschnitt 6.1.3 durchgeführten Skalierung von anomaler thermischer Ausdehnung α_{ano} und Co^{3+} -Suszeptibilität χ_{Co} gemäß Gleichung 2.103 auf die niedrig Eu-dotierten Substanzen mit $x \leq 0.25$ führt auf das in Abbildung 6.13 dargestellte Ergebnis. Die zum Vergleich mit der anomalen thermischen Ausdehnung gemäß $\partial(\chi_{\text{Co}} \cdot T)/\partial T$ berechneten Daten wurden geglättet. Die Skalierungsrelation 2.103 ist bei allen dargestellten Meßkurven gut erfüllt. Die experimentell ermittelten Skalierungsfaktoren \mathcal{C}_{exp} sind in der vorletzten Spalte in Tabelle 6.6 angegeben. Sie liegen mit $\mathcal{C} \approx 200$ emuK/mol in der Nähe des Ergebnisses, das für die undotierte Substanz LaCoO_3 ($\mathcal{C} = 180$ emuK/mol) erzielt wurde und damit nahe am für das LS–IS-Übergangsszenario ohne orbitale Entartung erwarteten Wert von $\mathcal{C}(d = 0.69\%) = 184$ emuK/mol. Da die Modellrechnungen für den Parameter d , der den unterschiedlichen Ionenradien der Co^{3+} -Ionen im LS- bzw. IS-Zustand Rechnung trägt, für $x > 0$ etwas kleinere Werte liefern, ergeben sich größere erwartete Werte für den Skalierungsfaktor \mathcal{C} . Diese sind in der vierten Spalte in Tabelle 6.6 aufgeführt. Da die Datenanpassungen aber allenfalls eine qualitative Beschreibung der experimentellen Daten liefern und es keinen Grund gibt, den Radius der IS- Co^{3+} -Ionen als dotierungsabhängig anzusetzen, sollten die erwarteten Skalierungsfaktoren in der gleichen Größenordnung liegen wie im Fall der undotierten Substanz. Was eine leichte Veränderung von d bewirken kann, ist der Einfluß des sich mit dem Spinzustand verändernden Ionenradius auf die Bindungslängen in der Einheitszelle. Allerdings sollte dieser nicht zu dramatisch ausfallen.

Bei den dotierten Substanzen gilt es auch zu bedenken, daß diese Mischkristalle auf Grund von möglichen Inhomogenitäten in der Zusammensetzung in verschiedenen Bereichen der jeweiligen Probe einen unterschiedlichen Eu-Gehalt aufweisen. Dies führt zu einer gewissen Verschmierung „der“ Energielücke und dementsprechend zu einer Verschlechterung der Datenanpassung.

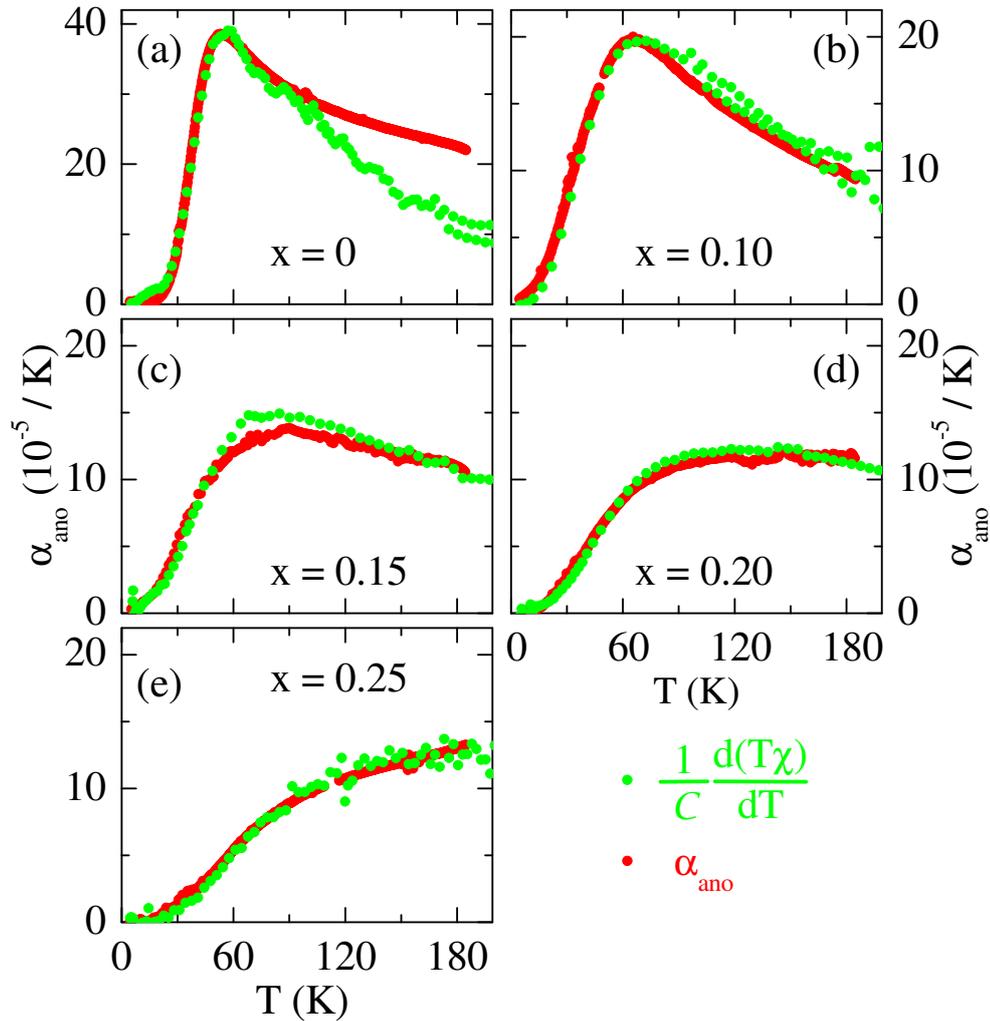


Abbildung 6.13: Skalierung von anomaler thermischer Ausdehnung (rot) und Co^{3+} -Suszeptibilität (grün) von $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$, $x \leq 0.25$; vgl. Text und [189]. Man beachte, daß die y -Achse im Fall von LaCoO_3 eine andere Skalierung aufweist.

Trotzdem läßt sich der Spinübergang in $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ für $x \leq 0.25$ genau wie in der Ausgangssubstanz mit $x = 0$ im Rahmen des LS- IS -Übergangsszenarios $S = 1$, $\nu = 1$ gut beschreiben. Ausgehend von einem Singulett wird ein darüber liegendes orbital nicht entartetes Triplett thermisch besetzt. Die Energielücke zwischen diesen beiden Zuständen wächst dabei kontinuierlich mit x an.

Widerstand und Suszeptibilität

In Abbildung 6.14 sind der elektrische Widerstand und die jeweils um den Untergrund korrigierte magnetische Suszeptibilität der Co^{3+} -Ionen für $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ und 1 vergleichend dargestellt. Die Widerstandsdaten sind dabei als Ableitung der Arrhenius-Auftragung $d(\ln \rho)/d(T^{-1})$ angegeben. Die Auftragung der Co^{3+} -Suszeptibilität ist die gleiche wie in Abbildung 6.11. Die dort gezeigten Ergebnisse der Datenanpassungen für die Modelle $S = 1$, $\nu = 1$ bzw. $\nu = 3$ sind hier mit abgebildet. Die Temperatur des Metall-Isolator-Übergangs ist jeweils markiert.

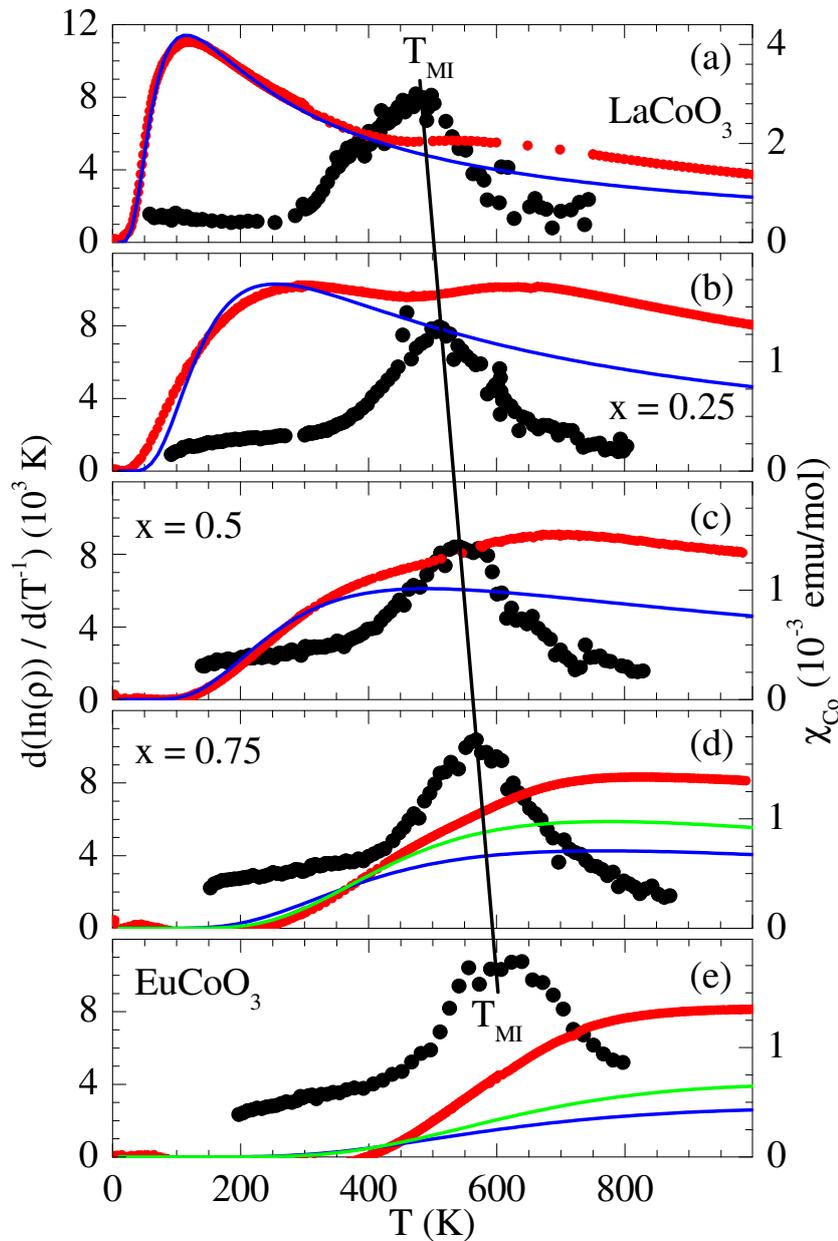


Abbildung 6.14: Kombinierte Darstellung von elektrischem Widerstand und magnetischer Suszeptibilität von $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$: Der Widerstand (schwarz, linke y -Achse) ist als Ableitung der Arrhenius-Auftragung $d(\ln(\rho))/d(T^{-1})$ dargestellt. Die Auftragung der Co^{3+} -Suszeptibilität ist die gleiche wie in Abbildung 6.11. Die untergrundkorrigierten Daten sind in rot, die Ergebnisse der Modellrechnungen in blau (Modell $S = 1, \nu = 1$) bzw. grün (Modell $S = 1, \nu = 3$) dargestellt (rechte y -Achse); vgl. Text und [189, 192, 194, 312, 323].

Ist die Ableitung der Arrhenius-Auftragung konstant, so folgt der elektrische Widerstand einem aktivierten Verhalten $\rho \sim \exp(\Delta_{\text{akt}}/T)$ mit einer konstanten Aktivierungsenergie $\Delta_{\text{akt}} = d(\ln(\rho))/d(T^{-1})$. Die Aktivierungsenergie entspricht der halben Ladungsanregungslücke, wie sie beispielsweise für die optische Leitfähigkeit angegeben wird. Für die Ausgangssubstanz LaCoO_3 zeigt sich unterhalb von Raumtemperatur ein konstantes Verhalten. Das in den Kurven mit steigender Temperatur beobachtete breite Maximum rührt

vom starken Abfall (zwei bis drei Größenordnungen) des Absolutwerts des elektrischen Widerstands im Bereich des Metall-Isolator-Übergangs her. Die Phasenübergangstemperatur T_{MI} wird als die Temperatur definiert, bei der das Maximum in der Auftragung $d(\ln(\rho))/d(T^{-1})$ gegen T auftritt. Es zeigt sich, daß T_{MI} fast linear mit x ansteigt (Abbildung 6.15 (b)), und zwar von etwa 480 K in $LaCoO_3$ auf etwa 600 K in $EuCoO_3$. Gut zu erkennen ist in Abbildung 6.14 auch die in Abschnitt 6.2.3 angesprochene Korrelation zwischen dem Auftreten eines Plateaus in den Suszeptibilitätsdaten und T_{MI} . Gleichzeitig führt, wie in den Meßkurven für $x < 0.75$ ersichtlich, der Metall-Isolator-Übergang offenbar zu einem Anstieg des Absolutwerts der Suszeptibilität. Für $x \geq 0.75$ sind die durch den Spin- bzw. den Metall-Isolator-Übergang verursachten Anstiege in $\chi(T)$ nicht mehr zu trennen.

Die Aktivierungsenergie für $x = 0$ ist unterhalb von Raumtemperatur fast konstant und liegt bei etwa 1200 K–1300 K. Mit zunehmendem Eu-Gehalt weicht Δ_{akt} für $T < T_{MI}$ jedoch mehr und mehr von diesem einfachen aktivierten Verhalten ab und weist eine Steigung ungleich null auf. Dies impliziert, daß sich der Ladungstransport innerhalb der Mischreihe $La_{1-x}Eu_xCoO_3$ mit steigendem x und steigendem Widerstand verändert. Möglicherweise handelt es sich um zufällige Hüpfprozesse. Eine genauere Aussage läßt sich auf Grund des aus experimentellen Gründen eingeschränkten zur Verfügung stehenden Temperaturbereichs für $T < T_{MI}$ jedoch nicht machen; vgl. [188, 189]. Ignoriert man die Abweichung vom einfach aktivierten Verhalten des Widerstands und nimmt man die Raumtemperaturwerte von $d(\ln(\rho))/d(T^{-1})$ als Maß für eine effektive Aktivierungsenergie, ergeben sich die in Tabelle 6.4 angegebenen Werte. Die Aktivierungsenergie steigt signifikant von etwa 1200 K für $LaCoO_3$ auf mehr als 3400 K für $EuCoO_3$. Damit zeigt sie einen sehr viel stärkeren Anstieg, als die Temperatur des Metall-Isolator-Übergangs. Diese Beobachtung wird auch bei anderen Seltenen Erden auf dem La-Platz gemacht [296]. Aus Messungen der optischen Leitfähigkeit ist bekannt, daß der temperaturinduzierte Metall-Isolator-Übergang in $LaCoO_3$ dem dotierungsinduzierten in $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ stark ähnelt [163]. Daher interpretieren die zitierten Autoren den Übergang in $LaCoO_3$ als Mott-Hubbard-Übergang eines stark korrelierten Elektronensystems; vgl. auch die Diskussion in den Abschnitten 5.1.2 und 5.2.2.

Diskussion

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die drei Energieskalen T_{MI} , Δ_{akt} und Δ_{Co} vorgestellt. Der dotierungsabhängige Verlauf dieser charakteristischen Größen ist in Abbildung 6.15 (a) dargestellt, (b) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt. Alle drei Energieskalen steigen mit x unterschiedlich stark an. Die Metall-Isolator-Übergangstemperatur T_{MI} wächst von $LaCoO_3$ bis $EuCoO_3$ um etwa 25 % linear an, die Aktivierungsenergie Δ_{akt} verdreifacht ihren Wert fast, und die Spinlücke Δ_{Co} nimmt im Modell $S = 1$, $\nu = 3$ für $x = 1$ sogar mehr als den zehnfachen $x = 0$ -Wert an. Damit ist der relative Anstieg von Δ_{Co} am größten.

Die deutliche Differenz zwischen Aktivierungsenergie und der Energie der Co-Spinlücke und deren unterschiedlich starkes Anwachsen sind qualitativ wie folgt einzusehen. Für die Größe von Δ_{Co} ist die Situation innerhalb der Sauerstoffoktaeder, d. h. die Größe der Kristallfeldaufspaltung relevant. Daher wird sich Δ_{Co} in etwa so stark verändern wie Δ_{KF} . Beim Ladungstransport muß zusätzlich beachtet werden, daß der Transport eines Elektrons von einem Sauerstoffoktaeder auf einen benachbarten bei ersterem die Elektronenzahl um eins verringert, beim letzteren diese um eins erhöht. Beim Ladungstransport ist somit neben der

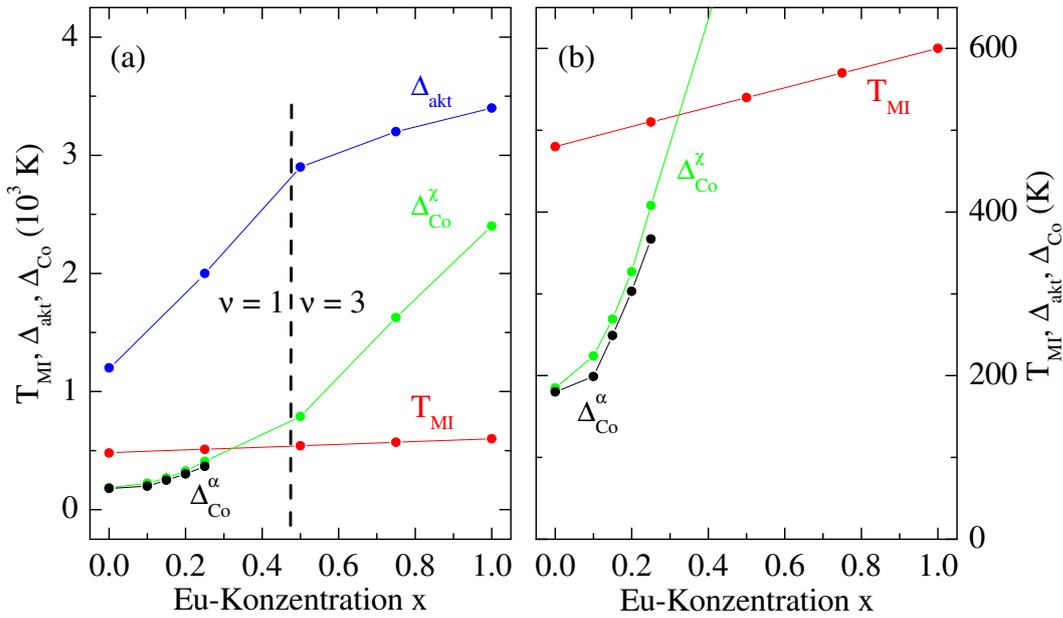


Abbildung 6.15: (a) Vergleichende Darstellung der Energielücken des Spinübergangs Δ_{Co} , der Anregungsenergien Δ_{akt} und der Temperatur des Metall-Isolator-Übergangs T_{MI} von $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$. Die Ergebnisse für die Energielücke Δ_{Co} aus der thermischen Ausdehnung ($\Delta_{\text{Co}}^\alpha$) sind zusätzlich zu denen aus der Suszeptibilität (Δ_{Co}^x) eingezeichnet. In Abbildung (b) ist der Temperaturbereich von T_{MI} vergrößert dargestellt; vgl. Text und [72, 189, 192, 194, 312, 323].

das Elektron beeinflussenden Kristallfeldaufspaltung eine zusätzliche Coulomb-Abstoßung U zu berücksichtigen. Damit ist die Aktivierungsenergie größer als die Kristallfeldaufspaltung. Bei konstantem U würde dies aber auch bedeuten, daß Δ_{akt} und Δ_{Co} in gleicher Weise von Δ_{KF} beeinflusst werden. Das Experiment liefert aber eine unterschiedliche Steigung für das Anwachsen der beiden Energielücken. Dies liegt an der sich durch die Eu-Dotierung verändernden Leitungsbandbreite W . Je größer diese ist, desto kleiner ist die Aktivierungsenergie. Die Dotierung x sorgt für eine Änderung der Hybridisierung zwischen den O-2p- und den Co- e_g -Orbitalen. Die Folge ist, daß die Bandbreite und damit die Leitfähigkeit mit x abnimmt. Somit ist ein unterschiedlich starkes Anwachsen der beiden Energieskalen qualitativ verständlich; vgl. [296, 312].

Außerdem ist das Auftreten des dotierungsgetriebenen Metall-Isolator-Übergangs und der Besetzung des IS-Zustands in $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ unabhängig voneinander und nicht durch einen einfachen Mechanismus gemeinsam beschreibbar. In Abbildung 6.16 sind der Verlauf der Besetzungszahlen für den LS- und den IS-Zustand gemäß Gleichung 2.14 für LaCoO_3 und EuCoO_3 dargestellt. Während in LaCoO_3 die Population des IS-Zustands bereits oberhalb von 25 K einsetzt, geschieht dies im Fall von EuCoO_3 erst bei etwa 400 K. Bei der Temperatur des Metall-Isolator-Übergangs von LaCoO_3 ($T_{\text{MI}} \simeq 480$ K) beträgt das Verhältnis von LS- zu IS- Co^{3+} -Ionen etwa 1 : 3, während in EuCoO_3 ($T_{\text{MI}} \simeq 600$ K) gerade gut 7 % der Co^{3+} -Ionen im IS-Zustand vorliegen. Diesen Wert erreicht LaCoO_3 bereits bei etwa 50 K, was eine vollständige Entkopplung von Spinübergang und Metall-Isolator-Übergang nahelegt. Bei der Präsentation der Co^{3+} -Suszeptibilitäten in Abschnitt 6.2.3 fiel auf, daß alle χ_{Co} -Kurven für $T \rightarrow 1000$ K in den gleichen Wert einmünden. Dies spricht dafür, daß weit oberhalb des jeweiligen Metall-Isolator-Übergangs alle untersuchten Dotierungen

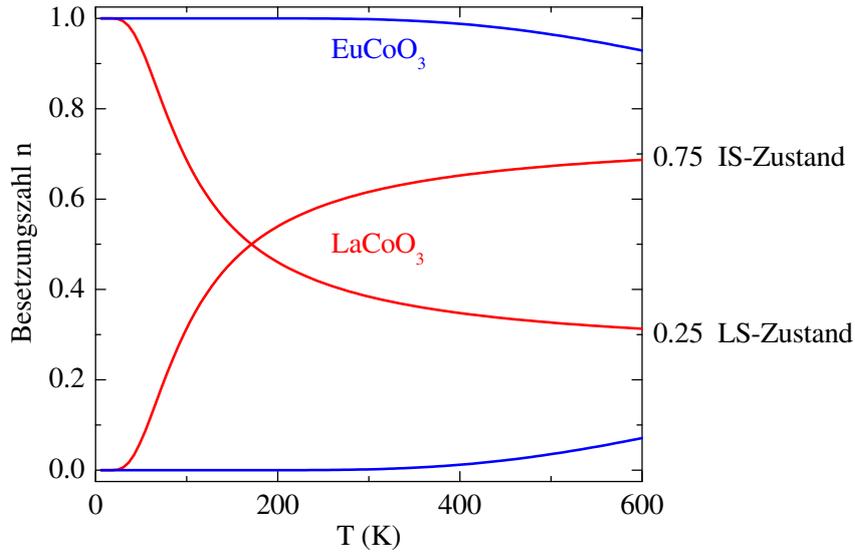


Abbildung 6.16: Besetzungszahlen nach Gleichung 2.14 für $LaCoO_3$ (rot) und $EuCoO_3$ (blau): Zu hohen Temperaturen hin nehmen die Besetzungszahlen von LS- und IS-Zustand entsprechend ihren Entartungen die Werte $1/4$ bzw. $3/4$ an.

$0 \leq x \leq 1$ den gleichen Spinzustand einnehmen.

Weiter fällt auf, daß die Beschreibung der Co^{3+} -Suszeptibilitäten im 2-Niveaumodell nur unterhalb von T_{MI} gelingt. Bei Annäherung daran weichen die berechneten Kurven von den untergrundkorrigierten Daten ab. Bei $T \rightarrow 1000$ K beträgt die Abweichung für alle berechneten Kurven ungefähr $\approx 5 \cdot 10^{-4}$ emu/mol. Diese Angabe gilt für $x < 0.75$ für $\nu = 1$ und für $x \geq 0.75$ für $\nu = 3$.

Der Metall-Isolator-Übergang ist im Gegensatz zur temperaturgetriebenen thermischen Besetzung eines höheren Energieniveaus ein wirklicher Phasenübergang, vgl. die in Abbildung 5.3 gezeigte spezifische Wärme [199]. Daher ist es denkbar, daß sich die das System beschreibenden Parameter unterhalb und oberhalb von T_{MI} deutlich unterscheiden. Möglicherweise reicht aber auch das angewandte Modell, das von lokalisierten Spins ausgeht, in der „metallischen“ Phase zur Beschreibung nicht mehr aus. Die Frage lautet also, was eine Erhöhung der Suszeptibilität für $T > T_{MI}$ verursachen kann.

Der Aufweichung der orbitalen Ordnung des IS-Zustands durch die freien Ladungsträger wird durch das Einführen einer orbitalen Entartung $\nu = 3$ Rechnung getragen. Obwohl zumindest die Beschreibung für $x = 0.75$ besser gelingt, reicht dies noch nicht aus, wie in Abbildung 6.14 zu sehen ist. Zusätzlich tragen die freien Ladungsträger durch ihre Pauli-Suszeptibilität zum Gesamtsignal bei, die allerdings typischerweise recht klein ist.

Weiter kann man über eine ferromagnetische Wechselwirkung oberhalb von T_{MI} spekulieren. In ladungsträgerdotiertem $La_{1-x}A_xCoO_3$ findet man gleichzeitig mit dem Eintritt in die metallische Phase Ferromagnetismus (Abschnitt 6.4). Ein direkter Vergleich ist auf Grund der Präsenz von Co^{4+} -Ionen in $La_{1-x}A_xCoO_3$ allerdings nicht möglich.

Als drittes zu nennen wäre die in der Literatur ebenfalls diskutierte zusätzliche Besetzung des HS-Zustands für $T > T_{MI}$ in einem 3-Niveaumodell, wie es z. B. in den Referenzen [155, 160, 177] ausgeführt ist; vgl. Abschnitt 5.1.3. Um die experimentellen Daten zu beschreiben, müssen die Energielücken zwischen den verschiedenen Spinzuständen $\Delta(LS - IS)$ und $\Delta(LS - HS)$ temperaturabhängig angesetzt werden. In Referenz [160] wird die LS- IS -Energielücke mit etwa 240 K nur als schwach, die LS- HS -Energielücke als stark

temperaturabhängig behandelt. Bei tiefen Temperaturen beträgt letztere ungefähr 1400 K. Im Bereich des Metall-Isolator-Übergangs sinkt sie deutlich ab und beträgt bei hohen Temperaturen nur noch gut 200 K. Unterhalb von T_{MI} ist der HS-Zustand also so gut wie nicht besetzt und das System wird im LS–IS-Übergangsszenario beschrieben. Darüber wird LaCoO_3 dann im LS–IS–HS-Szenario behandelt.

Eine Beschreibung der vorliegenden Daten im 3-Niveaumodell gelingt zwar, aber in diesem Modell stehen so viele freie Parameter zur Verfügung, daß eine Reihe von Annahmen gemacht werden müssen. Ohne weitergehende Kenntnis der Natur des Metall-Isolator-Übergangs sowie der Temperaturabhängigkeit der Energielücken ist dieses Vorgehen jedoch sehr spekulativ. Das Ziel einer konsistenten Beschreibung der gesamten Mischreihe ist so schwer zu erreichen. Ein weiterer Grund, der gegen das 3-Niveaumodell spricht, ist der äußerst geringe Energieunterschied zwischen LS- und IS-Zustand von nur rund 200 K in LaCoO_3 bis $\gtrsim 2000$ K in EuCoO_3 . Im Vergleich zu typischen Werten von $1 \text{ eV} \approx 12000 \text{ K}$ (Abschnitt 3.5 und [65]) für derartige Energieunterschiede ist im vorliegenden Fall eine diffizile Feinabstimmung von Kristallfeldaufspaltung, Hundscher Kopplung usw. erforderlich. Es ist daher höchst unwahrscheinlich, daß ein dritter Spinzustand ebenfalls nur einige 10 meV entfernt liegt. Aus diesen Gründen wird hier kein 3-Spinzustandsszenario mit zwei temperaturabhängigen Energielücken angewandt.

Um trotzdem eine mögliche Temperaturabhängigkeit der Energielücke Δ_{Co} zu berücksichtigen, wird der energetische Abstand des HS-Zustands als groß gegen die Temperatur angenommen und Gleichung 6.2 nach $\Delta_{\text{Co}}(T)$ aufgelöst:

$$\Delta_{\text{Co}}(T) = T \ln \left(\frac{N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T} \frac{\nu(2S+1)}{\chi_{\text{Co}}(T)} - \nu(2S+1) \right). \quad (6.9)$$

Bei der Anwendung dieser Gleichung auf die Co^{3+} -Suszeptibilitätsdaten wurden nicht die aus den Datenanpassungen der Suszeptibilität unterhalb von T_{MI} erhaltenen und in Tabelle 6.4 aufgeführten g -Faktoren benutzt, da das Argument des Logarithmus in Gleichung 6.9 dann bei höheren Temperaturen negativ wird. Statt dessen wurde zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit bei allen Dotierungen $g = 2.4$ gesetzt. Die vermutete Änderung des orbitalen Entartungsgrades am Metall-Isolator-Übergang wird durch die Benutzung von $\nu = 3$ für $x \geq 0.75$ anstatt $\nu = 1$ für $x \leq 0.5$ berücksichtigt. Die mit diesen Parametern erzielten Ergebnisse sind in Abbildung 6.17 (a) gezeigt. Für $x \leq 0.5$ ergibt sich eine moderate Temperaturabhängigkeit der Energielücke für $T \leq 400 \text{ K}$. Als Durchschnittswert $\langle \Delta_{\text{Co}}(T) \rangle$ für $T < 400 \text{ K}$ wurde der jeweilige Wert bei 200 K ($x \leq 0.5$), für $x = 0.75$ der Wert bei 275 K bzw. für $x = 1$ bei 465 K abgelesen. Diese sind in Tabelle 6.4 aufgeführt. Sie liegen in der Größenordnung der Energielücken, die aus der Datenanpassung gemäß Gleichung 6.2 erzielt wurden. Die Beschreibung der Tieftemperaturdaten mit einer temperaturunabhängigen Energielücke Δ_{Co} im LS–IS-Übergangsszenario ohne orbitale Entartung wird dadurch zusätzlich rechtfertigt.

Für $x \leq 0.25$ steigt die Energielücke bis etwa 400 K mit der Temperatur leicht an. Dies läßt sich wie folgt interpretieren. Hat ein Co^{3+} -Ion den Spinübergang vollzogen, so werden die entsprechenden O^{2-} -Ionen etwas in Richtung der benachbarten Co^{3+} -Ionen gedrückt. Diese spüren nun etwas mehr negative Ladung. Die Energiebarriere, die das jeweilige Ion zur Realisierung eines IS-Zustands zu überwinden hat, ist größer als die für das benachbarte Ion, das das e_g -Orbital mit einem Elektron besetzen konnte, als in direkter Nachbarschaft noch kein IS- Co^{3+} -Ion zugegen war.

Für $x = 0.5$ wurde Gleichung 6.9 für $\nu = 1$ und zusätzlich für $\nu = 3$ ausgewertet; vgl. Abbildung 6.17 (a). Während für $\nu = 1$ die Energielücke in keinem Temperaturbereich

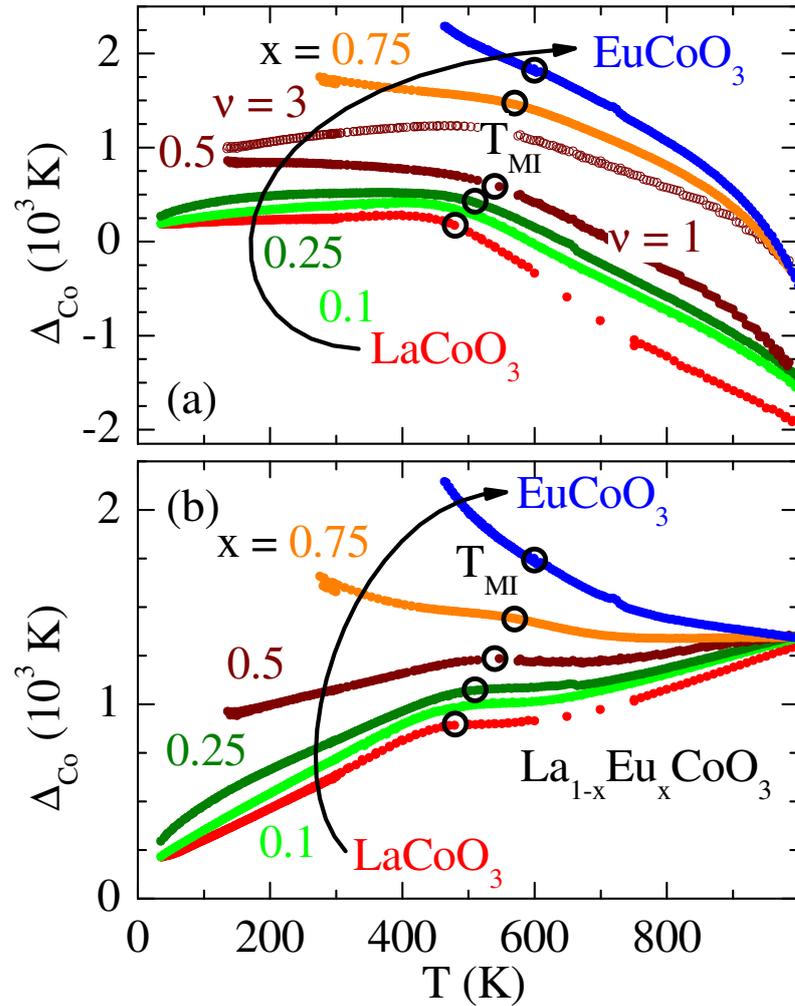


Abbildung 6.17: (a) Temperaturabhängigkeit der Energielücke Δ_{Co} zwischen LS- und IS-Zustand gemäß Gleichung 6.9: Für $x < 0.5$ ($x \geq 0.75$) wurde $\nu = 1$ ($\nu = 3$) gesetzt, für $x = 0.5$ sind beide Fälle gezeigt. Die schwarzen Kreise markieren die jeweilige Temperatur des Metall-Isolator-Übergangs. (b) Die gleiche Rechnung mit dem aus ESR-Daten bestimmten $g \approx 3.5$, $\tilde{J} = 1$ und $\nu = 1$; vgl. [176, 189].

ansteigt, gleicht das Verhalten für $\nu = 3$ dem der niedrigen Dotierungen. Dies ist ein weiterer Hinweis auf eine bessere Beschreibbarkeit der hohen Dotierungen im Modell $S = 1$, $\nu = 3$. Für $x \geq 0.75$ findet man jedoch auch in diesem Szenario für $\Delta_{Co}(T)$ keinen Anstieg mit der Temperatur mehr, allerdings ist bei T_{MI} noch eine Steigungsänderung erkennbar. Im Fall von $EuCoO_3$ ist schließlich keine Tendenz zur Sättigung bei T_{MI} mehr vorhanden. Daher sind in Tabelle 6.4 lediglich Untergrenzen für $\langle \Delta_{Co}(T) \rangle$ der Substanzen mit $x \geq 0.75$ angegeben. Allen untersuchten Dotierungen ist hingegen der bei Annäherung an T_{MI} einsetzende starke Abfall von $\Delta_{Co}(T)$ gemein, der sich bis zu den höchsten Temperaturen fortsetzt. Eine mögliche Erklärung dieses Verhaltens von $\Delta_{Co}(T)$ ist, daß durch den Metall-Isolator-Übergang der IS-Zustand in der Energie abgesenkt wird. Schließlich kommt er unter den LS-Zustand zu liegen und wird Grundzustand. Daß sich der kontinuierliche Abfall von $\Delta_{Co}(T)$ allerdings bis zu hohen Temperaturen hin fortsetzt, wird in diesem Bild nicht erwartet. Man bedenke, daß die Gleichungen 6.2 bzw. 6.9 unter der Annahme lokaler

Momente hergeleitet wurden und ihre Anwendung in der „metallischen“ Phase fragwürdig ist.

Bei der Diskussion der undotierten Substanz in Abschnitt 6.1.3 wurde auf die Problematik der Ergebnisse aus ESR-Untersuchungen hingewiesen. Diese legen nahe, daß der thermisch besetzte Zustand in LaCoO_3 ein Spin-Bahn-gekoppelter HS-Zustand mit $\tilde{J} = 1$, $\nu = 1$ und $g \approx 3.5$ ist [176]. Die experimentelle Suszeptibilität läßt sich mit einem solch hohen g -Faktor und einer temperaturunabhängigen Energielücke jedoch nicht beschreiben. Man mag nun spekulieren, daß dieses Problem durch die Annahme einer temperaturabhängigen Energielücke zwischen dem LS-Grundzustand und dem ersten anregbaren Niveau gelöst werden könnte. Daher wurde Gleichung 6.9 auch für dieses Szenario ausgewertet. Die für $\tilde{J} = 1$, $\nu = 1$ und $g \approx 3.5$ resultierende Temperaturabhängigkeit von $\Delta_{\text{Co}}(T)$ ist in Abbildung 6.17 (b) gezeigt.

Für LaCoO_3 findet man ein kontinuierliches Anwachsen der Energielücke von ungefähr $\Delta_{\text{Co}}(T \leq 40 \text{ K}) \approx 200 \text{ K}$ bei tiefen Temperaturen bis auf $\Delta_{\text{Co}}(1000 \text{ K}) \approx 1300 \text{ K}$ bei hohen Temperaturen. Das Plateau in der Suszeptibilität um 500 K findet sich hier wieder. Mit steigendem Eu-Gehalt bleibt $\Delta_{\text{Co}}(1000 \text{ K})$ erhalten, da die Suszeptibilität hier für alle Dotierungen einen ähnlichen Wert annimmt. Die Temperaturabhängigkeit wird mit x zunehmend unterdrückt. Im Bereich $0.5 < x < 0.75$ ist $\Delta_{\text{Co}}(T)$ grob gesagt konstant. Für $x = 1$ fällt die Energielücke stark mit der Temperatur ab. Da es keinen Grund für eine solch starke Änderung der Temperaturabhängigkeit von $\Delta_{\text{Co}}(T)$ mit dem Eu-Gehalt x gibt, löst der Ansatz $\Delta_{\text{Co}} = \Delta_{\text{Co}}(T, x)$ das geschilderte Problem nicht auf.

Der in Referenz [179] (vgl. Abschnitt 5.1.3) vorgeschlagene negative kooperative Effekt, daß die Energielücke Δ_{Co} mit der Besetzung des höheren Energieniveaus zunimmt, kann bei alleiniger Betrachtung der undotierten Substanz durchaus diskutiert werden. Die Dotierungsreihe als Ganzes läßt sich damit aber nicht beschreiben. Es gibt keinen ersichtlichen Grund, warum die Energielücke für $x \rightarrow 0$ mit der Temperatur steigen, für $x \rightarrow 1$ aber mit T abfallen sollte.

Fazit

$\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ mit $x \leq 0.5$ läßt sich genau wie die Ausgangssubstanz unterhalb des Metall-Isolator-Phasenübergangs konsistent unter der Annahme eines LS–IS–Übergangsszenarios ohne orbitale Entartung beschreiben. Für die höher dotierten Substanzen, die den Spinübergang erst für $T > T_{\text{MI}}$ vollziehen, gelingt dies nur bei Berücksichtigung einer orbitalen Entartung, d. h. durch das Setzen von $\nu = 3$. Der Metall-Isolator-Übergang macht sich in der Suszeptibilität für $x \leq 0.5$ als Plateau bzw. Schulter bemerkbar. Mit x wachsen die Spinlücke Δ_{Co} , die Aktivierungsenergie Δ_{akt} und die Temperatur des Metall-Isolator-Übergangs T_{MI} an, allerdings mit deutlich unterschiedlichen Steigungen (10 : 3 : 0.25). Dies impliziert, daß der Metall-Isolator-Übergang unabhängig von der Population des angeregten Spinzustands auftritt.

Die Berücksichtigung einer temperaturabhängigen Energielücke hat nicht zu einer Verbesserung der Beschreibung geführt. Diese steigt für kleine x mit T an und fällt für große x mit T ab. Eine einheitliche Beschreibung der ganzen Mischreihe gelingt unter der Annahme von $\Delta = \Delta(T)$ nicht.

Allen Dotierungen ist gemein, daß der Metall-Isolator-Übergang für einen Zusatzbeitrag von etwa $5 \cdot 10^{-4} \text{ emu/mol}$ zur Suszeptibilität sorgt. Dieser Zusatzbeitrag zeigt entweder eine starke Absenkung der Energie des IS-Zustands an, oder er signalisiert, daß das zugrunde gelegte Modell lokalisierter Momente in der „metallischen“ Phase seine Gültigkeit verliert.

Wie χ_{Co} oberhalb von T_{MI} zu beschreiben ist, ob ein definierter Spinzustand vorliegt oder auch verschiedene Spinzustände koexistieren, kann auf Grund der vorliegenden Daten nicht endgültig entschieden werden und bedarf weiterer Klärung.

6.2.6 Spezifische Wärme

LaCoO₃

In Abbildung 6.18 (a) und (b) ist die spezifische Wärme von LaCoO₃ in der Auftragung $c_p(T)$ bzw. $c_p(T)/T$ gegen T gezeigt. Der Spinübergang macht sich hier durch eine breite Schottky-Anomalie bemerkbar. Zum Vergleich ist die spezifische Wärme von EuCoO₃ ebenfalls gezeigt. Es liegt nahe, EuCoO₃ wieder als Referenzsubstanz für den normalen phononischen Gitteranteil am Meßsignal zu benutzen. Die Extraktion des durch den Spinübergang verursachten Zusatzbeitrags zur spezifischen Wärme Δc_p aus den Meßdaten gestaltet sich hier aber deutlich schwieriger als im Fall von Suszeptibilität und thermischer Ausdehnung. In der Suszeptibilitätsanalyse wurden die experimentellen Daten auf Grund des van Vleck-Paramagnetismus entsprechend der Energielücke von etwa $\Delta_{Eu} \approx 460$ K korrigiert. Die thermisch besetzbaren J -Multipletts der Eu^{3+} -Ionen werden in der spezifischen Wärme ebenfalls einen Schottky-Zusatzbeitrag liefern. Dieser ist von den experimentellen Daten der spezifischen Wärme von EuCoO₃ abzuziehen, bevor diese als Referenz genutzt werden kann. Bei der Analyse der thermischen Ausdehnung war dies nicht notwendig. Wertet man Gleichung 2.93 für eine Energielücke von 460 K aus, so zeigt die entsprechen-

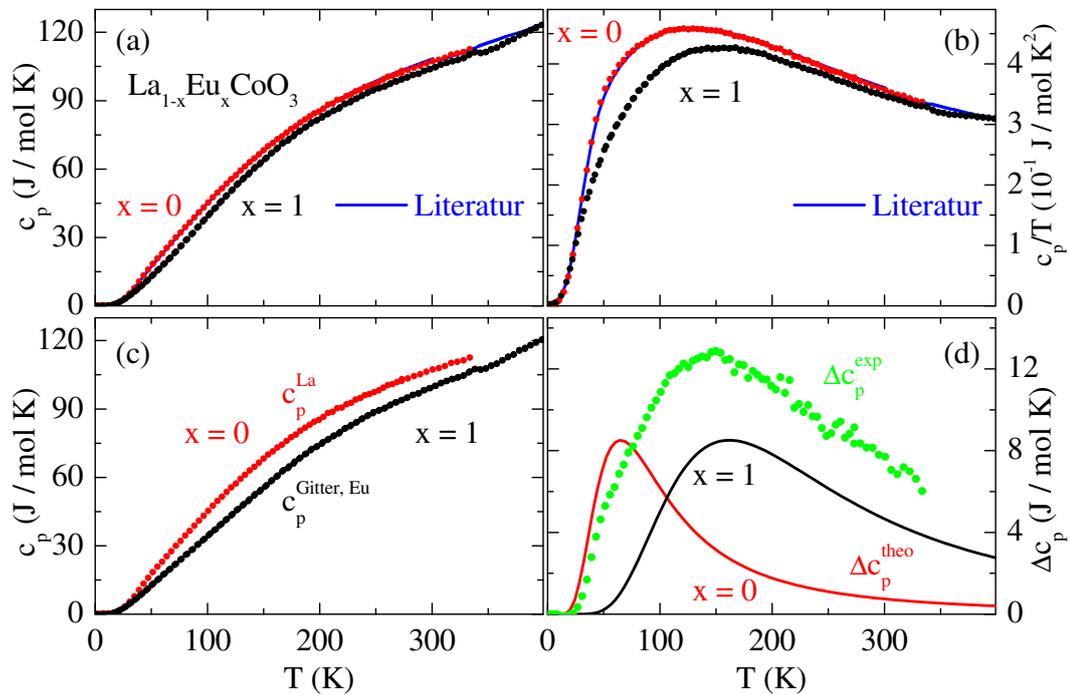


Abbildung 6.18: (a), (b) Spezifische Wärme von LaCoO₃ (rot) und EuCoO₃ (schwarz): Zum Vergleich sind für LaCoO₃ auch die Literaturdaten (blau) aus Abbildung 5.3 dargestellt [199]. (c) Spezifische Wärme von LaCoO₃ und untergrundkorrigierte Daten von EuCoO₃; vgl. Text. (d) Differenz Δc_p der Meßdaten von LaCoO₃ und EuCoO₃ (grün) sowie zum Vergleich der erwartete Verlauf des Zusatzbeitrags zur spezifischen Wärme von LaCoO₃ ($\Delta_{Co} \approx 185$ K) und EuCoO₃ ($\Delta_{Eu} \approx 460$ K).

de Kurve ein Maximum bei etwa 160 K. Lieferten Übergänge in den Eu^{3+} - J -Multipletts Beiträge zur thermischen Ausdehnung, so sollte sich in der Kurve $\alpha_{\text{ano}}(T)$ bei eben dieser Temperatur eine Anomalie zeigen. Dies wird in den experimentellen Daten (Abbildung 6.10) nicht beobachtet. Die thermische Ausdehnung mißt die Druckabhängigkeit der Energielücken. Die Energielücke $\Delta_{\text{Eu}} \approx 460$ K betrifft aber die Aufspaltung zwischen den J -Multipletts der Eu^{3+} -Ionen durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung. Diese sollte wenn überhaupt nur eine sehr geringe Druckabhängigkeit zeigen. Eine Kristallfeldaufspaltung spielt für das 4f-Grundzustandsniveau keine Rolle, da es sich um ein Singulett $J = 0$ handelt. Die Niveaus mit $J > 0$ können eine leichte Kristallfeldaufspaltung zeigen, doch diese und die Druckabhängigkeit der Niveauabstände in der 4f-Schale sollten wegen der Lage tief im Inneren der Atomhülle ebenfalls sehr gering sein. Die Annahme wird von den Meßdaten der thermischen Ausdehnung der lochdotierten Substanz $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ gestützt (Abbildung 6.48 (a)). Diese zeigen keine Anzeichen eines Spinübergangs und keines der beteiligten Elemente besitzt eine teilweise gefüllte 4f-Schale. Die thermische Ausdehnung von $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ zeigt eine ganz ähnliche Temperaturabhängigkeit wie die von EuCoO_3 . Damit ist ein nennenswerter Zusatzbeitrag auf Grund von Übergängen in den 4f-Niveaus in EuCoO_3 auszuschließen.

Abbildung 6.18 (c) zeigt die Meßdaten c_p^{La} von LaCoO_3 sowie den um den Schottky-Beitrag der J -Multipletts korrigierten Datensatz $c_p^{\text{Gitter, Eu}}$ für EuCoO_3 . Die Differenz der beiden Datensätze Δc_p^{exp} ist in (d) zu sehen. Zusätzlich sind dort auch die erwarteten Kurven für den jeweiligen Schottky-Beitrag gemäß der Energielücken $\Delta_{\text{Co}} \approx 185$ K ($x = 0$) bzw. $\Delta_{\text{Eu}} \approx 460$ K ($x = 1$) gezeigt. Dabei wurde für LaCoO_3 das Szenario $S = 1$, $\nu = 1$ zugrunde gelegt. Der erste angeregte Zustand über dem Grundzustand $J = 0$ ist für EuCoO_3 ein Triplet $J = 1$. Somit wurde Gleichung 2.66 ebenfalls mit $J = 1$ und $\nu = 1$ ausgewertet. Die Differenz zwischen c_p^{La} und $c_p^{\text{Gitter, Eu}}$ fällt deutlich größer aus als im 2-Niveaumodell für $\Delta_{\text{Co}} = 185$ K erwartet. Offensichtlich ist EuCoO_3 nicht als Untergrund für das System LaCoO_3 geeignet. EuCoO_3 kristallisiert in einer anderen Struktur als LaCoO_3 . Die Mischreihe $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ durchläuft mit x einen strukturellen Phasenübergang von rhomboedrisch $x \leq 0.2$ nach orthorhombisch $x \geq 0.25$ (Abbildung 6.6). Daher werden die Phononenzweige beider Substanzen deutliche Unterschiede aufweisen.

$\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$

In Abbildung 6.19 ist die spezifische Wärme der Mischreihe $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ in der Auftragung $c_p(T)/T$ gegen T gezeigt. Die Meßkurve von LaCoO_3 weist bei tiefen Temperaturen den höchsten Absolutwert auf. Dann folgen die Dotierungen, bei denen der Spinübergang schon unterhalb von Raumtemperatur einsetzt $0 < x \leq 0.25$. Die Meßkurven der höher dotierten Substanzen weisen kleinere Absolutwerte auf, passend zu den bisherigen Ergebnissen, daß noch kein nennenswerter durch den Spinübergang verursachter Zusatzbeitrag existiert. Die Meßkurve von LaCoO_3 kommt bei höheren Temperaturen dementsprechend unter denen der anderen Dotierungen zu liegen, der Spinübergang ist mehrheitlich vollzogen⁵. Bei einem genaueren Hinschauen fallen jedoch weitere Feinheiten auf. Die Meßkurven der drei hohen Dotierungen liegen bei tieferen Temperaturen zwar zusammen, aber eben doch nicht ganz aufeinander. Hier macht sich möglicherweise ein apparatives Problem bemerkbar. Der Unterschied der einzelnen Meßkurven ist so klein, daß die Auflösungsgrenze der benutzten Meßapparatur sowie die Probenqualität und die Probenankopplung an die Plattform mit Heizer und Thermometer ins Spiel kommen. Bei Messungen an verschiede-

⁵Bei $T = 300$ K liegen in LaCoO_3 knapp 62% der Co^{3+} -Ionen im IS-Zustand vor.

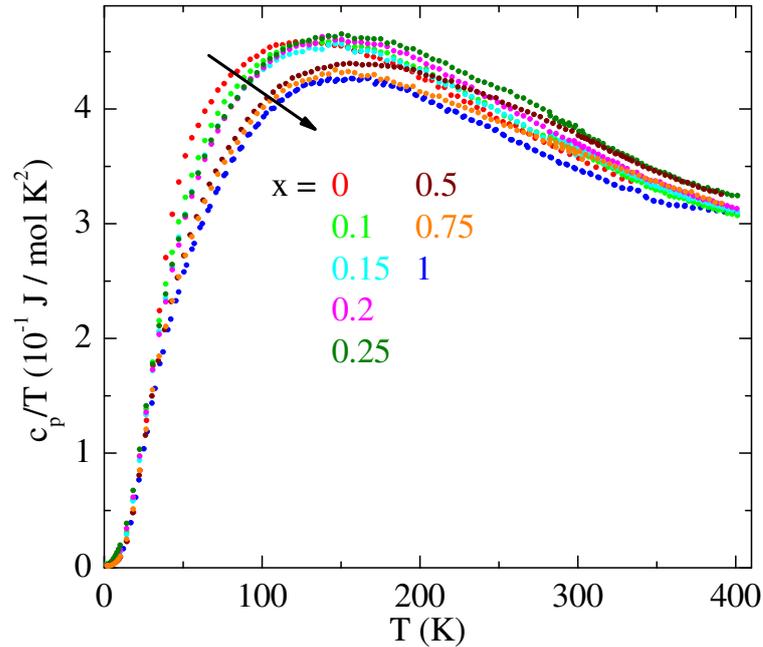


Abbildung 6.19: Spezifische Wärme von $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$; vgl. Text und [71, 324].

nen EuCoO_3 -Proben wurden Schwankungen in der Reproduzierbarkeit des Absolutwerts im Bereich von 3% beobachtet [71].

Die durch die thermische Besetzung energetisch höher liegender Niveaus der Co^{3+} - und der Eu^{3+} -Ionen erwarteten Zusatzbeiträge wurden von den Meßdaten abgezogen. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.20 zu sehen. In (a) wurde der erwartete Beitrag des Anteils x der Eu^{3+} -Ionen berücksichtigt. Die Energielücke zwischen dem $J = 0$ Grundzustandsniveau und dem ersten angeregten Zustand mit $J = 1$ der Eu^{3+} -Ionen wurde für alle Dotierungen auf $\Delta_{\text{Eu}} = 460 \text{ K}$ gesetzt. Es zeigt sich der erwartete Verlauf. Die niedrig dotierten Substanzen $x \leq 0.25$ zeigen bei tiefen Temperaturen auf Grund des Zusatzbeitrags durch den Spinübergang die höchsten und die Dotierungen mit $x \geq 0.5$ entsprechend geringere Absolutwerte. Zu höheren Temperaturen hin ändert sich dies. Die Meßkurve für $x = 0.25$ liegt am höchsten und die der drei hoch dotierten $x \geq 0.5$ laufen entsprechend ihrer unterschiedlichen Energielücken auseinander. Hier fällt noch deutlicher als zuvor auf, daß dieses Auseinanderlaufen schon unterhalb von 100 K beginnt. In diesem Temperaturbereich trägt Gleichung 2.66 selbst für $\Delta_{\text{Co}}(x = 0.5) \approx 800 \text{ K}$ und $\nu = 3$ weniger als 2 J/mol K zum Gesamtsignal bei, so daß der Spinübergang nicht für den Unterschied in den Daten verantwortlich ist. Insbesondere die Absolutwerte der Meßkurve für $x = 0.5$ erscheinen zu hoch.

In Abbildung 6.20 (b) ist auch der auf Grund des Spinübergangs erwartete Beitrag abgezogen worden. Zur Berücksichtigung des Beitrags der Co^{3+} -Ionen wurde der jeweilige Wert für Δ_{Co} aus Tabelle 6.4 zugrunde gelegt. Der Entartungsgrad wurde wie zuvor für $x \leq 0.5$ durch $\nu = 1$ und für $x \geq 0.75$ durch $\nu = 3$ berücksichtigt. Die resultierende spezifische Wärme sollte daher einzig durch phononische Anregungen verursacht sein. Einige der Meßkurven weisen bei Raumtemperatur deutliche Unterschiede auf. Die Daten der Dotierungen mit $x \leq 0.2$, die alle noch rhomboedrisch kristallisieren, liegen allerdings bei Raumtemperatur innerhalb weniger Prozent aufeinander. Dies liegt im Rahmen des Auf-

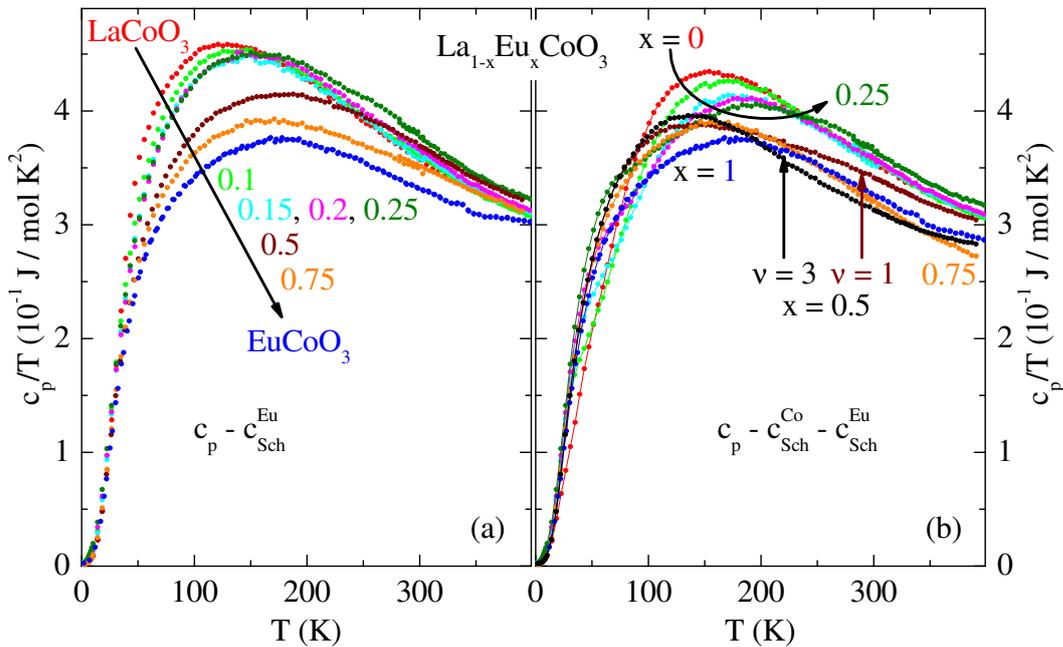


Abbildung 6.20: Spezifische Wärme von $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ in $c_p(T)/T$ gegen T Auftragung: In (a) wurde nur der Anteil der Eu^{3+} -Ionen, in (b) zusätzlich der des Spinübergangs der Co^{3+} -Ionen vom Meßsignal abgezogen. Dabei wurde für alle Dotierungen $\Delta_{\text{Eu}} = 460 \text{ K}$ gesetzt. Für den Beitrag des Spinübergangs wurde der jeweilige Wert für Δ_{Co} aus Tabelle 6.4 zugrunde gelegt und für $x \leq 0.25$ $\nu = 1$ bzw. für $x \geq 0.75$ $\nu = 3$ gesetzt. Für $x = 0.5$ sind beide Fälle gezeigt; vgl. Text und [71, 324].

lösungsvermögens der benutzten Apparatur. In diesem Temperaturbereich überlappen der jeweils aufgenommene Hochtemperatur- und Tieftemperaturdatensatz; vgl. die Diskussion in Abschnitt 4.3.2. Diese liegen ebenfalls nur in der genannten Schwankungsbreite aufeinander. Der phononische Beitrag zur spezifischen Wärme unterscheidet sich nicht allzusehr. Für $x = 0.25$ überwiegt bereits die orthorhombische Phase. Die spezifische Wärme des Gitters dieser Substanz fügt sich noch am ehesten in die Systematik der niedrigeren Dotierungen ein, auch wenn oberhalb von Raumtemperatur recht hohe Absolutwerte beobachtet werden. Die drei anderen orthorhombisch kristallisierenden Substanzen zeigen keine Systematik mehr. Bei hohen Temperaturen liegen die Absolutwerte in der Reihenfolge $c_{\text{Gitter}}(x = 0.5) > c_{\text{Gitter}}(x = 1) > c_{\text{Gitter}}(x = 0.75)$. Legt man für $x = 0.5$ bei der Berücksichtigung des Spinanteils an der spezifischen Wärme genau wie für die beiden höheren Dotierungen $\nu = 3$ zugrunde, ergibt sich ein systematischeres Bild. Die Daten bei hohen Temperaturen werden herunter gezogen, und die Kurven der hohen Dotierungen $x \geq 0.5$ unterscheiden sich nur im Prozentbereich des Auflösungsvermögens⁶. Somit gruppieren sich die rhomboedrisch und die orthorhombisch kristallisierenden Substanzen bzgl. des phononischen Anteils an der spezifischen Wärme.

Das La^{3+} -Ion ist um etwa 10% leichter als das Eu^{3+} -Ion. Daher erwartet man, daß die energetisch niedrigsten optischen Phononen in LaCoO_3 erst bei etwas höheren Temperaturen als die entsprechenden Phononen in der Eu-Mischreihe angeregt werden. Zumindest für LaCoO_3 zeigt sich dies in den Daten. Bei sehr tiefen Temperaturen liegen die Datensät-

⁶Benutzt man für die Meßkurve von EuCoO_3 $\nu = 1$ anstelle von $\nu = 3$, so kommt der Datensatz zwar höher zu liegen, bleibt aber deutlich unter dem für $x = 0.5$ und $\nu = 1$.

ze relativ eng beieinander. Die Kurve für $LaCoO_3$ liegt mit steigender Temperatur unter denen der anderen Dotierungen. Im Bereich um 150 K zeigt sich jedoch ein anderes Bild. Bei einer festen Temperatur sinkt die spezifische Wärme des Gitters systematisch mit x . Hier mag man einwenden, daß der Unterschied zwischen den einzelnen Datensätzen ebenfalls im Bereich des Auflösungsvermögens liegt. Trotzdem fällt die Systematik auf, und der Unterschied zwischen den Kurven für $x = 0$ und $x = 0.2$ beträgt bei 150 K gut 8 %.

Fazit

Die Extraktion des durch den Spinübergang verursachten Anteils der Co^{3+} -Ionen am Gesamtsignal der spezifischen Wärme gelingt nicht so ohne weiteres. $EuCoO_3$ stellt für diese Meßgröße keine geeignete Referenzsubstanz dar, da die Dotierungsreihe mit x einen strukturellen Phasenübergang durchläuft und die Phononen nicht vergleichbar sind. Eine Lösungsmöglichkeit wäre, eine Substanz zu finden, die zum einen keinen thermisch getriebenen Spinübergang zeigt und zum anderen die selbe Gittersymmetrie und ggf. vergleichbare Phononen aufweist. In den Referenzen [179,187] wurde eine Mischung von $1/3 c_p(LaAlO_3)$ und

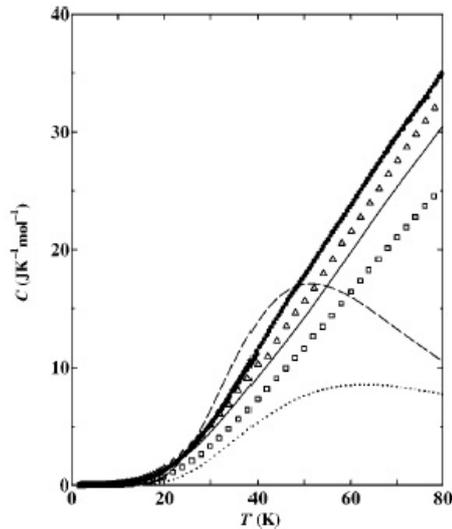


Abbildung 6.21: Spezifische Wärme von $LaCoO_3$ (\bullet), $LaAlO_3$ (\square) und $LaGaO_3$ (\triangle): Die durchgezogene Linie stellt den von Kyômen *et al.* angenommenen phononisch verursachten Anteil an der spezifischen Wärme von $LaCoO_3$ dar. Die nicht durchgezogenen Linien geben den Verlauf von Modellrechnungen verschiedener Schottky-Anomalien an (aus [187]); vgl. Text.

$2/3 c_p(LaGaO_3)$ als Untergrundsignal gewählt⁷. Die spezifischen Wärmen sind in Abbildung 6.21 gezeigt (aus [187]). $LaAlO_3$ kristallisiert ebenfalls rhomboedrisch [179] und wird auch in anderen Fällen für $RCoO_3$ -Systeme mit einer Seltenen Erde R zur Untergrundkorrektur genutzt [310,325]. $LaGaO_3$ kristallisiert genau wie $EuCoO_3$ orthorhombisch [179]. Die unkorrigierten spezifischen Wärmen von $LaAlO_3$ und $LaGaO_3$ liegen nach [187] bis 80 K unterhalb der von $LaCoO_3$. Bei 80 K beträgt die Differenz $c_p^{La} - c_p^{Ga} \approx 3 \text{ J/mol K}$ und $c_p^{La} - c_p^{Al} \approx 10 \text{ J/mol K}$. Die Differenz der eigenen Meßkurven bei etwa 80 K aus Abbildung 6.18 (a) liegt mit $c_p^{La} - c_p^{Eu} \approx 6 \text{ J/mol K}$ in der gleichen Größenordnung⁸. Wie in Abbildung 6.18 (d) gezeigt, beträgt der erwartete Beitrag für den Spinübergang im Modell $S = 1$, $\nu = 1$ bei $T \approx 65 \text{ K}$ etwa 8.5 J/mol K und ist damit genauso groß, wie die Differenz der hier und in [179,187] zu vergleichenden spezifischen Wärmen. Somit erscheint

⁷In den Referenzen [179,187] wird als Kriterium für die Wahl der Zusammensetzung $1/3:2/3$ die Übereinstimmung des so erzeugten Datensatzes mit der spezifischen Wärme von $LaCoO_3$ für $T \leq 10 \text{ K}$ angegeben.

⁸Die eigene Messung an $LaCoO_3$ und die in [187] gezeigte weisen ebenfalls vergleichbare Absolutwerte auf.

die Wahl der Kombination der spezifischen Wärmen von LaAlO_3 und LaGaO_3 recht willkürlich. Außerdem liegen die Absolutwerte von c_p beider Substanzen ähnlich weit unter denen von c_p^{La} wie die von c_p^{Eu} . Das Problem der Unsicherheit in der Bestimmung des phononischen Anteils am Gesamtsignal bleibt bestehen. Daher ist eine direkte Aussage über den Spinzustand anhand der spezifischen Wärme ohne weitergehende Kenntnis der Phononenmoden nicht möglich.

Für $x \geq 0.5$ liegen die phononischen spezifischen Wärmen bei hohen Temperaturen bis auf wenige Prozent aufeinander, wenn beim Abzug des durch den Spinübergang verursachten Anteils am Gesamtsignal der orbitale Entartungsgrad auf $\nu = 3$ gesetzt wird. Dies kann als indirekter Hinweis auf eine bessere Beschreibung der hohen Dotierungen in einem Modell mit orbitaler Entartung betrachtet werden.

6.3 PrCoO_3 und NdCoO_3

In der Mischreihe $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ wurden die physikalischen Eigenschaften über die sukzessive Substitution der La^{3+} - durch die einen kleineren Ionenradius aufweisenden Eu^{3+} -Ionen gezielt beeinflusst. Eine andere Möglichkeit, einen ähnlichen Effekt zu erzielen, ist die vollständige Ersetzung der La^{3+} -Ionen durch Ionen der Seltenen Erden, die im Periodensystem zwischen La und Eu stehen; vgl. Abschnitt 5.3. Eine Komplikation bedeutet dabei der 4f-Magnetismus der Selten Erd-Ionen, welcher insbesondere als „Untergrund“ die Co^{3+} -Suszeptibilität deutlich übersteigt.

PrCoO_3 und NdCoO_3 kristallisieren genau wie EuCoO_3 in orthorhombischer Symmetrie und lassen sich in der Raumgruppe Pbnm / Pnma beschreiben [295,296,305,310]; vgl. auch Abschnitt 5.3.

6.3.1 Elektrischer Widerstand

Abbildung 6.22 zeigt den spezifischen elektrischen Widerstand der vier untersuchten Kobaltatverbindungen RCoO_3 , $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ und Eu , in Abhängigkeit von der Temperatur. Wie erwartet liegen die Widerstände von PrCoO_3 und NdCoO_3 gemäß der zuvor schon beobachteten monotonen Abhängigkeit vom Ionenradius zwischen den Meßkurven der beiden Substanzen LaCoO_3 und EuCoO_3 . Die Diskussion aus Abschnitt 6.2.2 bleibt hier unverändert gültig. In Abbildung 6.22 (b) ist der Widerstand gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Man erkennt deutlich die Steigungsänderung von $\text{R} = \text{La}$ zu $\text{R} = \text{Eu}$. Die Aktivierungsenergie steigt mit sinkendem Ionenradius an; vgl. Tabelle 6.10. Dies entspricht dem in der Literatur beschriebenen Verhalten [296].

6.3.2 Suszeptibilität

In Abbildung 6.23 sind die magnetischen Suszeptibilitäten von (a) PrCoO_3 χ^{Pr} und (b) NdCoO_3 χ^{Nd} gezeigt. Unterhalb von etwa 40 K wird die Steigung der Meßkurve für $\text{R} = \text{Pr}$ kleiner. Das Abflachen der Meßkurve kann durch das im Atom neunfach ($J = 4$) entartete 4f-Multiplett verstanden werden. Das Kristallfeld im Festkörper hebt diese Entartung auf. Wird die Temperatur kleiner als diese Aufspaltung, so wird das Moment entsprechend geringer. Die angeregten Elektronen „fallen“ mit sinkender Temperatur nach und nach in den Grundzustand zurück. Der unterhalb von etwa 10 K zu beobachtende Wiederanstieg wird wahrscheinlich durch paramagnetische Verunreinigungen verursacht.

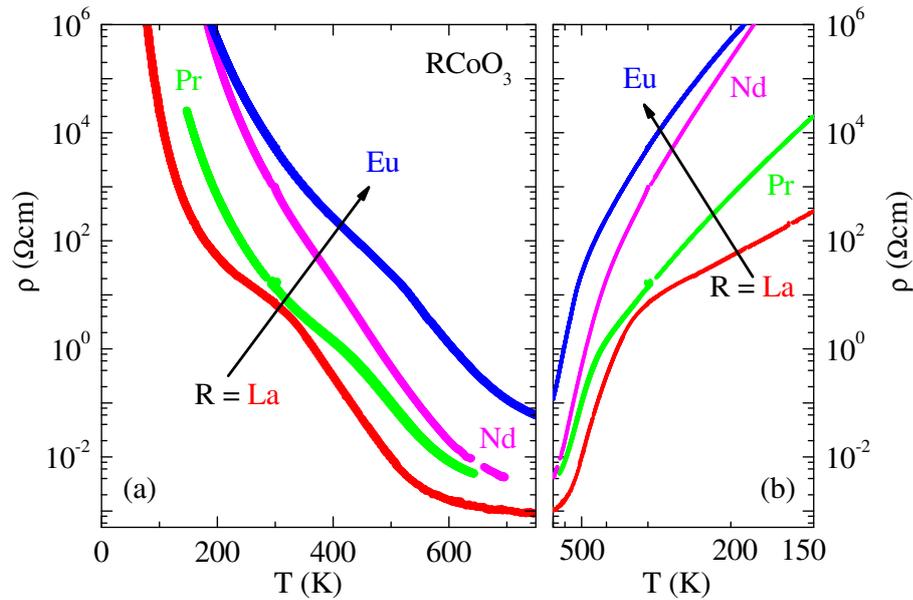


Abbildung 6.22: (a) Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands von RCoO_3 , $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ und Eu . In (b) ist der Widerstand gegen die inverse Temperatur aufgetragen; vgl. Text und [194, 315, 323, 326].

Für $\text{R} = \text{Nd}$ steigen die experimentellen Daten im Gegensatz dazu im gesamten untersuchten Temperaturbereich mit sinkender Temperatur stark an.

Die in Abbildung 6.23 schwarz dargestellten Kurven stellen den jeweils angepaßten Untergrund χ_{Ug} dar. Der Untergrund wird im Fall von Pr^{3+} bzw. Nd^{3+} hauptsächlich vom Magnetismus der teilweise gefüllten 4f-Schale bestimmt. Weitere mögliche Untergrundbeiträge werden hierdurch dominiert, so daß diese vernachlässigt werden können. Der Untergrund wurde anhand der inversen Auftragung der Suszeptibilität bestimmt (Abbildung 6.23 (d)). Für PrCoO_3 (NdCoO_3) zeigt $\chi^{-1}(T)$ zwischen ~ 80 K und ~ 170 K (~ 100 K und ~ 190 K) ein lineares Verhalten. In diesem Bereich wurde an die Meßdaten eine Gerade angepaßt. Das Reziproke dieser Geraden wurde unter der Annahme, daß der lineare Bereich alleine vom Selten Erd-Magnetismus herrührt, als Untergrund von den experimentellen Daten abgezogen. Anhand der aus der Steigung dieser Geraden erhaltenen Werte für die effektive Zahl Bohrscher Magnetonen $p_{\text{eff}} = g \cdot \sqrt{J(J+1)}$ kann überprüft werden, ob die Annahme gerechtfertigt ist. Die erwarteten Werte der freien Ionen für p_{eff} lauten 3.58 für Pr^{3+} und 3.62 für Nd^{3+} [24], was gut zu den hier ermittelten Werten von 3.74 bzw. 3.63 paßt. Die Ergebnisse der so ausgeführten Untergrundkorrektur sind die in Abbildung 6.23 (a) bzw. (b) dargestellten Kurven $\chi_{\text{Co}}^{\text{Pr}}$ bzw. $\chi_{\text{Co}}^{\text{Nd}}$. Das Einsetzen der Population des IS-Zustands wird mit sinkendem Ionenradius auf dem La-Platz der Einheitszelle kontinuierlich zu höheren Temperaturen verschoben. Während für $\text{R} = \text{La}$ der Anstieg schon bei etwa 25 K einsetzt, geschieht dies für $\text{R} = \text{Pr}$ erst um die 200 K, für $\text{R} = \text{Nd}$ bei etwas darüber liegenden Temperaturen und für $\text{R} = \text{Eu}$ oberhalb von 400 K. In Abbildung 6.24 sind die Co^{3+} -Beiträge zur Suszeptibilität aller vier untersuchten Kobaltate RCoO_3 und die zugehörigen experimentellen Suszeptibilitäten vergleichend dargestellt. Die 4f-Suszeptibilität der beiden Selten Erd-Ionen Pr^{3+} und Nd^{3+} übersteigt nicht nur die Suszeptibilität der Co^{3+} -Ionen (LaCoO_3), sondern auch den van Vleck-Beitrag der Eu^{3+} -Ionen in EuCoO_3 . Der Co^{3+} -Beitrag zur Suszeptibilität ist um eine Größenordnung schwächer als die je-

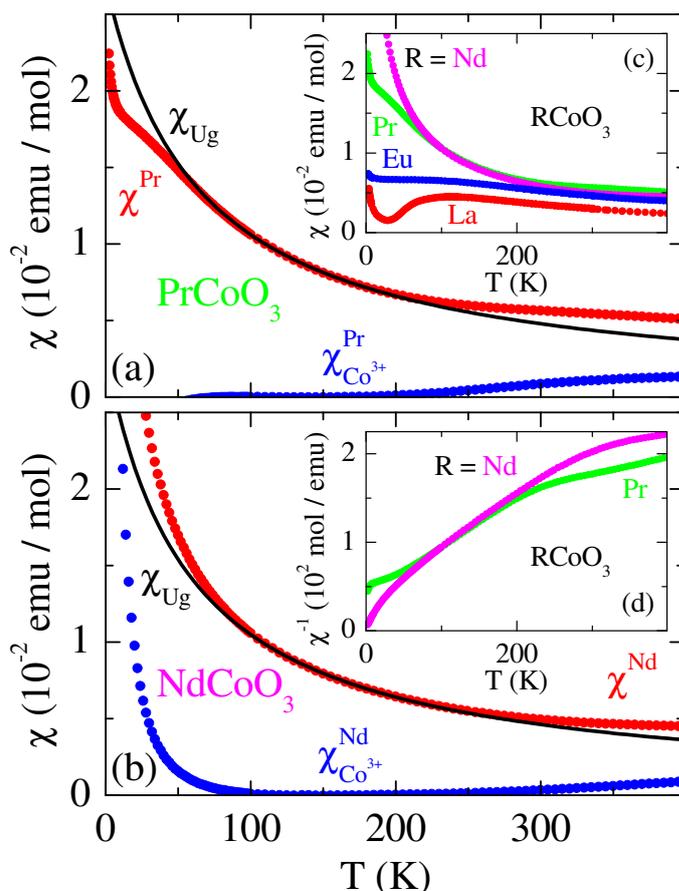


Abbildung 6.23: Magnetische Suszeptibilität χ von (a) PrCoO_3 und (b) NdCoO_3 : Die experimentellen Daten sind rot dargestellt. Die jeweilige schwarze Kurve stellt den Untergrund dar. Zieht man diesen Untergrund von den experimentellen Daten ab, so gelangt man an die in blau dargestellten Kurven, die den Anteil der Co^{3+} -Ionen an der Suszeptibilität ausmachen. In (c) sind zum Vergleich zusätzlich die Suszeptibilitäten von LaCoO_3 und EuCoO_3 sowie in (d) die zur Bestimmung des Untergrundsignals benutzten inversen Suszeptibilitäten gezeigt; vgl. Text und [71, 72, 189, 192, 327].

weiligen 4f-, „Untergrundsignale“. In Abbildung 6.24 (b) ist der Tieftemperaturanstieg für NdCoO_3 in den um das Untergrundsignal korrigierten Daten nicht gezeigt.

6.3.3 Thermische Ausdehnung

Abbildung 6.25 zeigt die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der untersuchten Kobaltate RCoO_3 im Temperaturbereich (a) $T < 180$ K und (b) $T < 680$ K für $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ und Eu . Für $\text{R} = \text{La}$ und Eu sind hier Messungen an Probenstücken aus einer neueren Kristallzucht als bei der Analyse der thermischen Ausdehnung von $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ in Abschnitt 6.2.5 verwendet worden. Dies war notwendig, da zur Hochtemperaturmessung Kristalle in einer Länge von etwa 6 mm vorliegen mußten; vgl. die Diskussion der verwandten Meßapparatur in Abschnitt 4.2. Für beide Substanzen, LaCoO_3 und EuCoO_3 , zeigen die Messungen an den neueren Kristallen etwas höhere Absolutwerte als zuvor (Abbildung 6.26). Im Fall von LaCoO_3 liegt der Wert des Maximums um etwa 4% höher. Oberhalb von 100 K laufen beide Meßkurven aufeinander. Für EuCoO_3 liegen die Kurven erst aufeinander und weichen

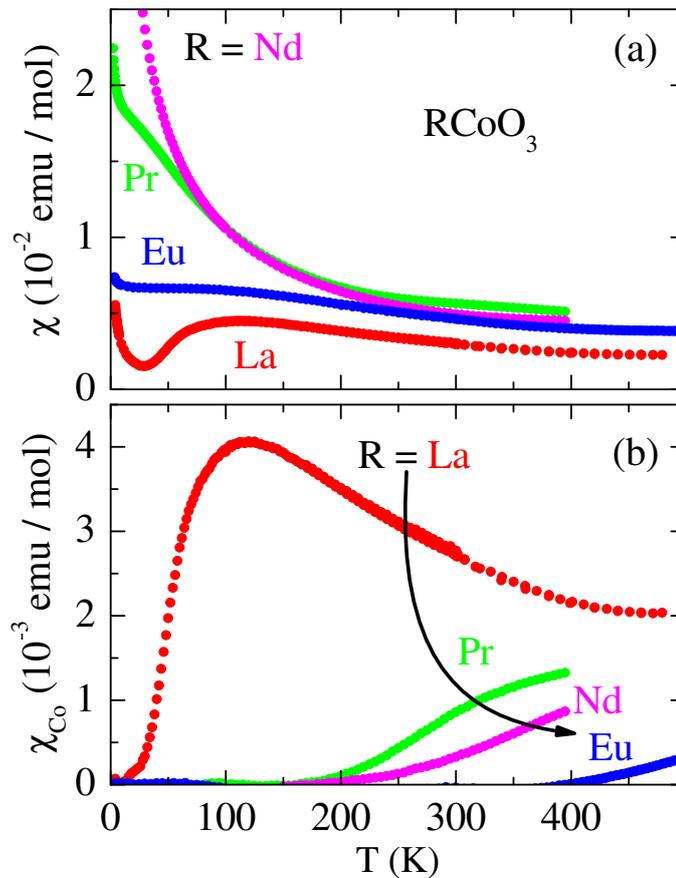


Abbildung 6.24: (a) Magnetische Suszeptibilität χ und (b) der Co^{3+} -Beitrag zur Suszeptibilität von RCoO_3 , $\text{R} = \text{La}$ (rot), Pr (grün), Nd (magenta) und Eu (blau); vgl. Text und [71, 72, 189, 192, 327]. In (b) ist der starke Anstieg des Datensatzes für NdCoO_3 zu tiefen Temperaturen hin nicht gezeigt.

oberhalb von etwa 90 K voneinander ab. Die in Abschnitt 6.2.5 gezogenen Schlüsse bleiben davon allerdings unberührt. Als Untergrund wurde dort das Mittel aus den Meßdaten für $x \geq 0.5$ der Eu-Mischreihe angenommen. Im Bereich des Maximums von LaCoO_3 ist der als Untergrund abzuziehende Wert kaum verändert. Bei höheren Temperaturen wird ein etwas höherer Wert abgezogen als zuvor, da die Kurve für $x = 1$ nun bei der für $x = 0.5$ liegt, was deren Absolutwert etwas mehr Gewicht verleiht.

Während NdCoO_3 und EuCoO_3 im Tieftemperaturbereich noch keinen durch den Spinübergang verursachten Zusatzbeitrag aufweisen, deutet sich dieser für PrCoO_3 bereits an. Oberhalb von 100 K beginnt die Meßkurve erst allmählich, dann stärker anzusteigen und damit genau wie bei LaCoO_3 eher als in der zuvor diskutierten Suszeptibilität. Die thermische Ausdehnung erweist sich erneut als die empfindlichere Sonde zur Untersuchung des Spinübergangs. Bei etwa 300 K flacht der Anstieg deutlich ab. Das kleinere Maximum bei etwa 30 K in der Meßkurve von PrCoO_3 wird durch Übergänge innerhalb der 4f-Multipletts verursacht. In Abschnitt 6.2.6 wurden die unterschiedlichen Druckabhängigkeiten der verschiedenen vorkommenden Energielücken angesprochen. Die Druckabhängigkeit der durch die Spin-Bahn-Kopplung verursachten Aufspaltung des J -Multipletts der 4f-Schale sollte sehr klein sein. Folglich sieht man in der thermischen Ausdehnung von EuCoO_3 keine Anomalie, die auf die Druckabhängigkeit von Δ_{Eu} zurückzuführen wäre. Die schwache Kri-

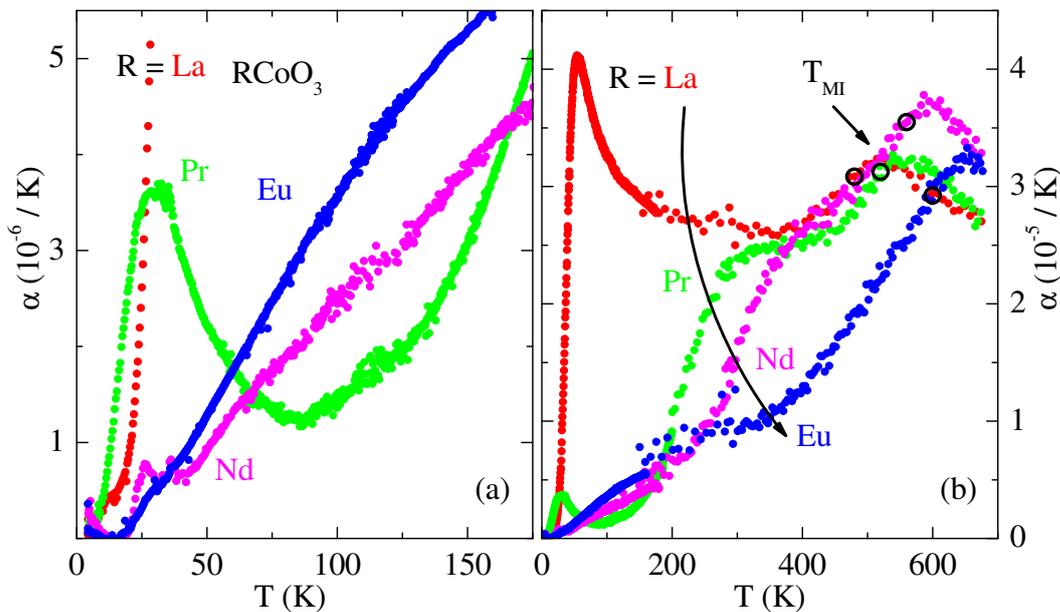


Abbildung 6.25: (a) Thermische Ausdehnung von RCoO_3 , $\text{R} = \text{La}$ (rot), Pr (grün), Nd (magenta) und Eu (blau) im Temperaturbereich $T < 180 \text{ K}$ und (b) $T < 680 \text{ K}$; vgl. Text und [328]. Die offenen schwarzen Kreise markieren die Temperatur des jeweiligen Metall-Isolator-Übergangs.

stallfeldaufspaltung der einzelnen J -Multipletts spielt für das Pr^{3+} -Ion⁹ mit seinem im Ion neunfach entarteten $J = 4$ -Grundzustandsniveau aber offensichtlich eine etwas größere Rolle. Deren Druckabhängigkeit Δ_{Pr} ist in $\alpha(T)$ gut zu erkennen. Im Vergleich zur Druckabhängigkeit Δ_{Co} der Co^{3+} -Ionen ist Δ_{Pr} aber immer noch deutlich kleiner. Im Fall des Pr^{3+} -Ions betrifft die Druckabhängigkeit die 4f-Schale, die weit im Inneren des Ions liegt. Im Gegensatz dazu liegt die im Co^{3+} -Ion relevante stark vom Kristallfeld beeinflusste 3d-Schale außen.

Für NdCoO_3 beginnt der Anstieg von $\alpha(T)$ erst bei rund 200 K. Bei knapp 400 K flacht die Kurve genau wie für $\text{R} = \text{Pr}$ ab. EuCoO_3 zeigt bei etwa 400 K einen allmählichen Anstieg. Zusätzlich fällt in allen Meßkurven auf, daß oberhalb von 450 K eine weitere Anomalie auftritt. Diese ist wohl der Grund dafür, daß die Meßkurven für $\text{R} = \text{Pr}$, Nd und Eu kein Maximum durchlaufen, sondern der Anstieg lediglich abflacht. Der Metall-Isolator-Übergang macht sich hier durch ein zusätzliches breites Maximum bemerkbar. Die aus der Analyse des spezifischen Widerstands ermittelten Werte für die jeweilige Übergangstemperatur sind in den Abbildungen 6.25 und 6.27 durch offene schwarze Kreise markiert. Zur weiteren Analyse wird den experimentellen Daten α wieder der Anteil der „normalen“ thermischen Gitterausdehnung abgezogen. Da sich für EuCoO_3 ab etwa 400 K der Spinübergang bemerkbar macht, kann diese Meßkurve nicht mehr als Referenzsubstanz zur Korrektur herangezogen werden. In [156] wird für LaCoO_3 eine Debye-Temperatur von $\Theta_{\text{D}} = 600 \text{ K}$ angegeben. Die zu dieser Temperatur berechnete Debye-Funktion wurde auf die experimentellen Tieftemperaturdaten von RCoO_3 , $\text{R} = \text{Pr}$, Nd und Eu , die noch keinen Zusatzbeitrag auf Grund des Spinübergangs zeigen, skaliert. Die so erhaltenen Debye-Funktionen sind in Abbildung 6.27 (a) gezeigt. Unter der Annahme, daß diese Substanzen vergleichbare Debye-

⁹Im kubischen Kristallfeld spaltet das neunfach entartete $J = 4$ -Multiplett in ein Singulett, ein Dublett und zwei Triplets auf [329].

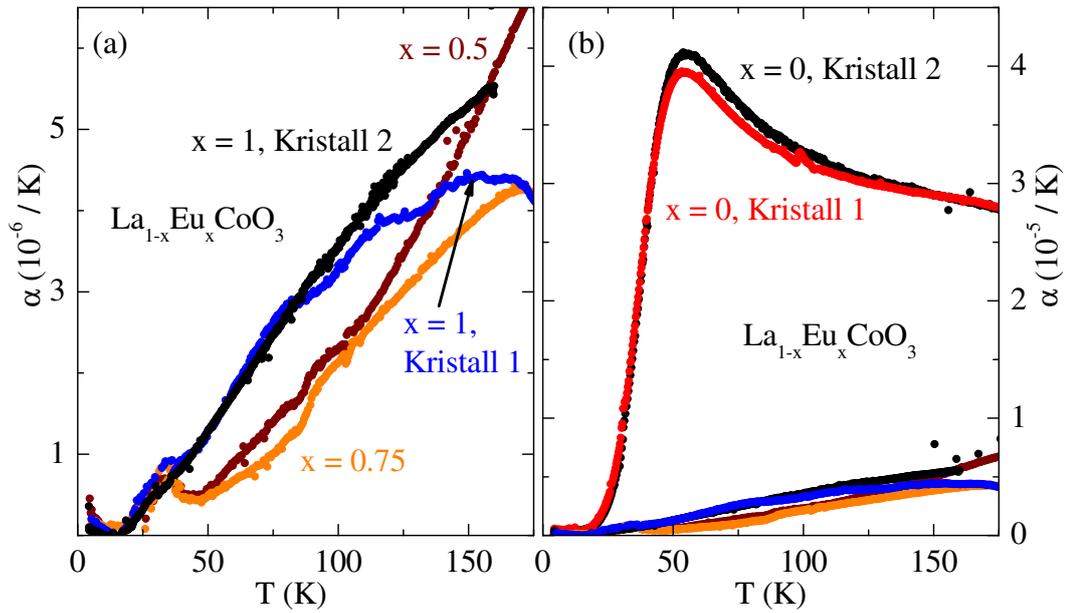


Abbildung 6.26: Vergleich der Messungen der thermischen Ausdehnung an den Einkristallen für (a) LaCoO_3 und (b) EuCoO_3 aus der älteren (Kristall 1) und der neueren Kristallzucht (Kristall 2); vgl. Text und [328].

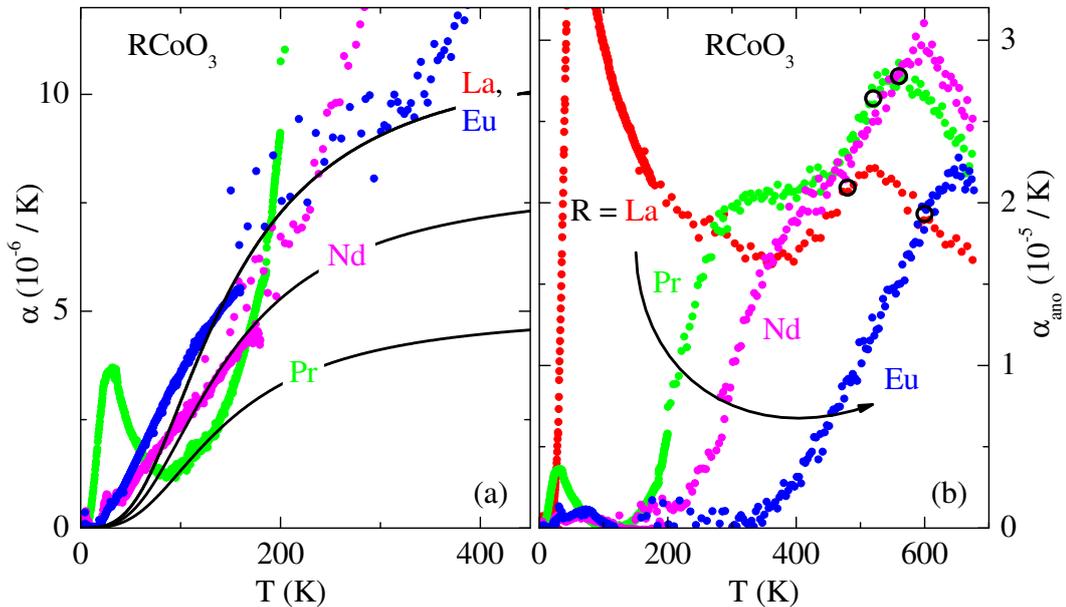


Abbildung 6.27: Thermische Ausdehnung von RCoO_3 , $\text{R} = \text{La}$ (rot), Pr (grün), Nd (magenta) und Eu (blau): In (a) sind die als Untergrund angenommenen Debye-Funktionen eingezeichnet. Für La und Eu wurde die gleiche Untergrundkorrektur angesetzt. In (b) ist die nach dem Abzug des jeweiligen Untergrunds resultierende anomale thermische Ausdehnung zu sehen; vgl. Text und [328]. Die offenen schwarzen Kreise markieren die Temperatur des jeweiligen Metall-Isolator-Übergangs.

Temperaturen haben, wurde die jeweilige Debye-Funktion von den experimentellen Daten abgezogen. Im Fall von LaCoO_3 wurde hier zur Untergrundkorrektur der Hochtemperatur-

daten die gleiche Debye-Funktion wie für EuCoO_3 verwendet. Das ausgeprägte Maximum in $\alpha(T)$ wird daher etwas weniger im Absolutwert vermindert als bei der Analyse in Abschnitt 6.2.5. Die Modellrechnung für das Maximum in LaCoO_3 um 50 K führt auf fast identische Parameter wie die in Abschnitt 6.2.5 diskutierten.

Die so ermittelten anomalen thermischen Ausdehnungen von RCoO_3 , $\text{R} = \text{La, Pr, Nd}$ und Eu sind in Abbildung 6.27 (b) gezeigt.

6.3.4 Diskussion

In Abbildung 6.28 sind die durch den einsetzenden Spinübergang verursachten Zusatzbeiträge der Co^{3+} -Ionen zur Suszeptibilität (linke Spalte) und zur thermischen Ausdehnung (rechte Spalte) für RCoO_3 mit (a), (b) $\text{R} = \text{La}$ (c), (d) Pr , (e), (f) Nd und (g), (h) Eu gezeigt. Zusätzlich sind außer für LaCoO_3 die aus Modellrechnungen unter der Annahme eines LS- IS -Übergangsszenarios $S = 1$ hervorgegangenen Kurven für die beiden möglichen Entartungsgrade $\nu = 1$ (blau) und $\nu = 3$ (grün) gezeigt.

Suszeptibilität

Die Ergebnisse der Datenanpassungen aller vier Modelle sind in Tabelle 6.7 zu finden. Variiert man im Fall von $\text{R} = \text{Pr}$ und Nd die Energielücke Δ_{Co} und den g -Faktor gleichzeitig, so gelingt wie zuvor eine Beschreibung der experimentellen Daten in allen vier Spinübergangsmodellen. Der g -Faktor nimmt dabei teilweise deutlich von zwei abweichende Werte an. Diese Problematik wurde auch in [310] thematisiert. Um eine Aussage über die Anwendbarkeit der verschiedenen Modelle zu treffen, können neben dem g -Faktor bzw. dessen Abweichung von zwei als weitere Kriterien die Lage des Maximums in der gerechneten Kurve der Datenanpassung sowie der Absolutwert der gerechneten Kurve für $T \rightarrow 1000$ K hinzugenommen werden. Die Hochtemperaturdaten der Suszeptibilität von $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ laufen für $T \rightarrow 1000$ K alle gegen den gleichen Absolutwert (Abbildungen 6.9 (b) und 6.29). Es gibt anhand der experimentellen Daten keinen Grund anzunehmen, daß das Verhalten hier signifikant anders wäre. Außerdem ist zu bedenken, daß die Bestimmung der Co^{3+} -Suszeptibilität für PrCoO_3 und NdCoO_3 mit einem größeren Fehler behaftet ist als in der Eu -Mischreihe. Der 4f-Magnetismus hat den mit Abstand größten Anteil am Meßsignal, d. h. der hier analysierte Absolutwert der Co^{3+} -Suszeptibilität hängt empfindlich von der Untergrundkorrektur ab.

Aus den genannten Gründen werden die beiden Szenarien im $S = 2$ -Sektor bei der folgenden Analyse außer acht gelassen. Die genauen Ergebnisse sind der Vollständigkeit halber in Tabelle C.3 auf Seite 213 festgehalten.

Substanz	g	$S = 1$		$S = 2$	
		$\nu = 1$	$\nu = 3$	$\nu = 1$	$\nu = 3$
$\Delta_{\text{Co}}(\text{PrCoO}_3)$ (K)	2.3	789	1097	1321	1700
$\Delta_{\text{Co}}(\text{NdCoO}_3)$ (K)	2.3	1026	1367	1573	1959

Tabelle 6.7: Ergebnisse der Datenanpassungen für die Co^{3+} -Suszeptibilität der verschiedenen denkbaren Spinübergangsmodelle für PrCoO_3 und NdCoO_3 : In die jeweilige Rechnung ist für $\text{R} = \text{Pr}$ der Datenbereich $100 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$ und für $\text{R} = \text{Nd}$ $150 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$ eingegangen. Der g -Faktor wurde konstant gehalten; vgl. Text.

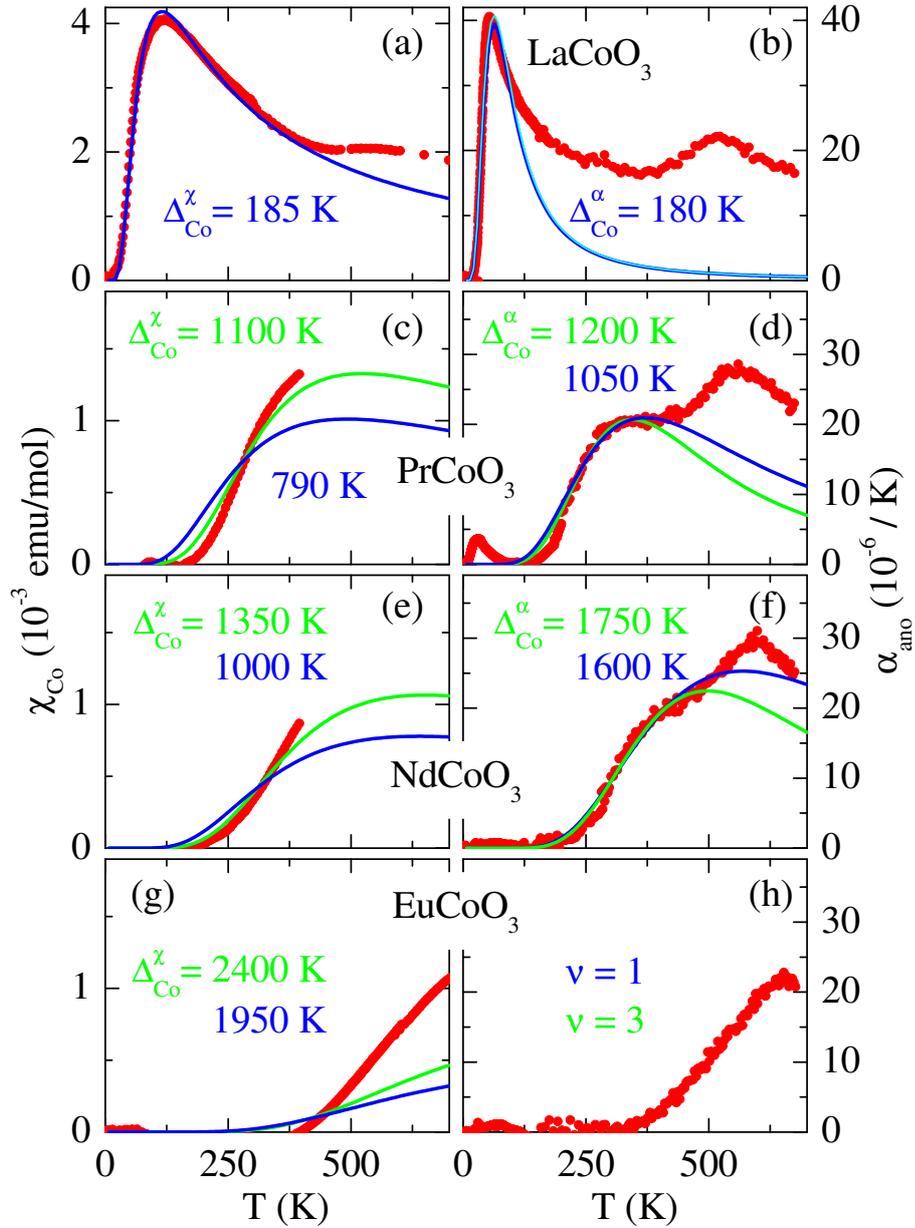


Abbildung 6.28: Ergebnisse der Datenanpassungen an die Beiträge der Co^{3+} -Ionen (rot) zur Suszeptibilität (linke Spalte) und zur thermischen Ausdehnung (rechte Spalte) von RCoO_3 , $\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ und Eu : Die blauen Kurven beziehen sich wieder auf das Modell $S = 1$, $\nu = 1$, die grünen auf $S = 1$, $\nu = 3$. Die Energielücken sind jeweils angegeben. Die in (b) zusätzlich eingezeichnete hellblaue Kurve ist das Ergebnis der Modellrechnung gemäß $S = 1$, $\nu = 1$ für $\alpha_{\text{ano}}(T)$ des LaCoO_3 -Kristalls aus der neuen Kristallzucht. Die Analyse in Abschnitt 6.2.5 bleibt von der Veränderung des Absolutwerts im Maximum unberührt. Man beachte, daß für LaCoO_3 für beide Meßgrößen die y -Achse eine andere Skalierung aufweist; vgl. Text und [71, 72, 189, 192, 327, 328].

Der g -Faktor wurde auf 2.3 festgesetzt, da dieser Wert auch für $\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{CoO}_3$ genutzt wurde. PrCoO_3 und NdCoO_3 weisen einen ähnlichen Ionenradius auf dem La-Platz auf wie die Verbindung mit $x = 0.5$ der Eu-Mischreihe. Das beste Resultat liefert dann für beide Selten Erd-Kobaltate jeweils das Modell $S = 1$, $\nu = 3$.

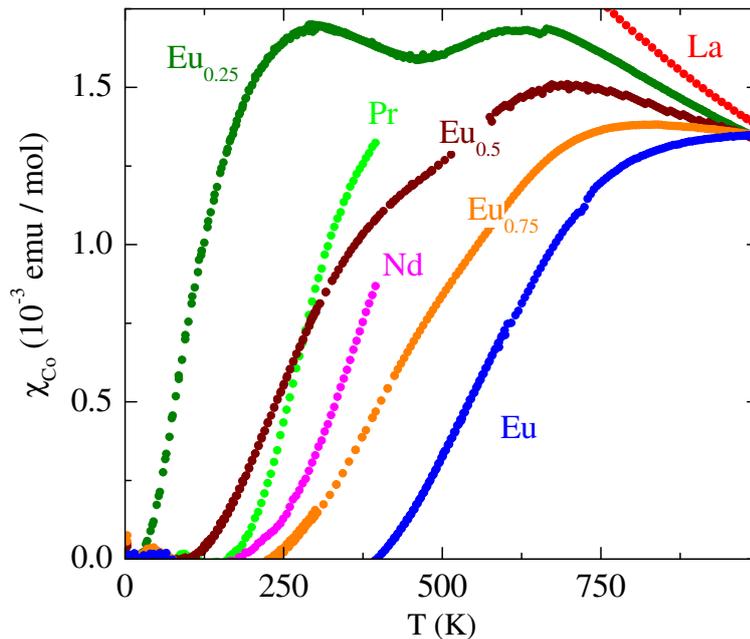


Abbildung 6.29: Beitrag der Co^{3+} -Ionen zur Suszeptibilität von RCoO_3 , $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ und Eu , im Vergleich mit der Mischreihe $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$; vgl. Text und [71, 72, 189, 192, 327].

Für PrCoO_3 und NdCoO_3 ist anzumerken, daß die Suszeptibilität jeweils nur bis 400 K gemessen wurde. Die Datenbasis zur Untersuchung des Spinübergangs, der bei dieser Temperatur erst zu $\sim 15\%$ (PrCoO_3) bzw. $\lesssim 5\%$ (NdCoO_3) abgeschlossen ist, ist damit recht klein ($100 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$). Dies macht die etwas geringere Aussagekraft in diesen beiden Fällen plausibel. Die Energielücken ergeben sich zu $\Delta_{\text{Co}}^{\text{Pr}} \approx 1100 \text{ K}$ und $\Delta_{\text{Co}}^{\text{Nd}} \approx 1350 \text{ K}$. In [310] werden Werte von $\Delta_{\text{Co}}^{\text{Pr}} \approx 1095 \text{ K}$ und $\Delta_{\text{Co}}^{\text{Nd}} \approx 2750 \text{ K}$ angegeben. Letzteres weicht deutlich vom hier erzielten Ergebnis ab. Da dort ebenfalls Gleichung 6.2 zur Modellrechnung verwendet wurde, liegt dies wohl in der unterschiedlichen Untergrundkorrektur begründet. Daß sich das nur für $\text{R} = \text{Nd}$ auswirkt, kann an den auch dort nur bis 400 K vorhandenen Daten liegen. Dieser Temperaturbereich ist im Fall von NdCoO_3 zu klein, um eine gefestigte Aussage treffen zu können. In die Modellrechnung geht nur die Anfangssteigung der Co^{3+} -Suszeptibilität ein. Wesentliche Informationen wie Höhe und Lage des Maximums stehen nicht zur Verfügung.

In Abbildung 6.29 sind zusätzlich zu den in Abbildung 6.24 gezeigten Co^{3+} -Suszeptibilitäten der Verbindungen RCoO_3 die der Mischreihe $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ für $x = 0.25, 0.5$ und 0.75 gezeigt. Der Ionenradius der Pr^{3+} -Ionen beträgt in neunfacher Koordination 1.179 \AA (vgl. Tabelle 5.1). Diesen Wert erreicht der mittlere Ionenradius auf dem $\text{R} = \text{La}$ -Platz $\langle r_{\text{R}} \rangle = (1-x) \cdot r_{\text{La}} + x \cdot r_{\text{Eu}}$ der Mischreihe $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ für eine Eu-Dotierung von etwa $x \approx 0.39$. Der Radius des Nd^{3+} -Ions beträgt 1.163 \AA , welcher für eine Eu-Dotierung von etwa $x \approx 0.55$ erreicht wird. Bei höheren Temperaturen fügen sich somit die für $\text{R} = \text{Pr}$ und Nd ermittelten durch den Spinübergang verursachten Zusatzbeiträge zur Suszeptibilität in die Ergebnisse der Eu-Mischreihe ein. Allerdings beginnt die Population des e_g -Orbitals in PrCoO_3 in diesem Bild zu spät. Die experimentelle Kurve schneidet die der Substanz mit $x = 0.5$. Möglicherweise liegt dies an der größeren Unsicherheit der Untergrundkorrektur des 4f-Magnetismus des Pr^{3+} -Ions. Der van Vleck-Beitrag für das Eu^{3+} -Ion ist einfacher zu beherrschen.

Substanz		$S = 1$		$S = 2$	
		$\nu = 1$	$\nu = 3$	$\nu = 1$	$\nu = 3$
PrCoO_3	Δ_{Co} (K)	1055	1204	1117	1293
	d (%)	2.16	1.21	1.61	0.98
NdCoO_3	Δ_{Co} (K)	1622	1742	1669	1824
	d (%)	4.01	1.90	2.76	1.44

Tabelle 6.8: Ergebnisse der Modellrechnungen für die thermische Ausdehnung der verschiedenen denkbaren Spinübergangsmodelle für PrCoO_3 und NdCoO_3 : Den Rechnungen liegt für $\text{R} = \text{Pr}$ der Datenbereich $200 \text{ K} \leq T \leq 380 \text{ K}$ bzw., um dem bei etwas höheren Temperaturen einsetzenden Anstieg der Meßkurve Rechnung zu tragen, für $\text{R} = \text{Nd}$ $250 \text{ K} \leq T \leq 440 \text{ K}$ zugrunde; vgl. Text.

Thermische Ausdehnung

Die Ergebnisse aller Modellrechnungen für $\text{R} = \text{Pr}$ und Nd sind in Tabelle 6.8 zu finden. Da auch hier zwei Parameter (d und Δ_{Co}) variiert werden, fällt die Beschreibung der thermischen Ausdehnungsdaten in allen vier Modellen nicht sehr unterschiedlich aus. Eine klare Unterscheidung zwischen den Modellen ist weder für $\text{R} = \text{Pr}$ noch für Nd möglich. Für $\text{R} = \text{Pr}$ unterscheiden sich auch die Höhe der Maxima der gerechneten Kurven nur wenig. Für beide Ionen ist es jedoch wieder so, daß die mit $\nu = 3$ gerechneten Kurven einen etwas geringeren Maximalwert als die mit $\nu = 1$ annehmen und auch eher wieder abfallen. Im Fall der thermischen Ausdehnung kann zur Entscheidungsfindung als zusätzliches Kriterium anstelle des g -Faktors der Wert für d genommen werden. Dieser sollte nicht zu groß werden. Der relative Unterschied der Co–O-Bindungslängen beträgt zwischen LS- und HS- Co^{3+} -Ionen etwa 3.4 %, was in beiden Verbindungen, PrCoO_3 und NdCoO_3 , für eine Beschreibung mit $\nu = 3$ spricht.

Die Energielücken ergeben sich in den vier Modellen zu $\Delta_{\text{Co}}^{\text{Pr}} \approx 1100 \text{ K} - 1300 \text{ K}$ bzw. $\Delta_{\text{Co}}^{\text{Nd}} \approx 1600 \text{ K} - 1800 \text{ K}$ und passen damit für $\text{R} = \text{Pr}$ zu den zuvor erhaltenen Werten. Für $\text{R} = \text{Nd}$ liegen sie weiter weg. Die Ergebnisse für den Parameter d fallen fast alle deutlich höher aus als für LaCoO_3 ($d \approx 0.69 \%$). Festsetzen von d auf diesen Wert liefert allerdings deutlich schlechtere Reproduktionen der Daten. Daß sich der Wert für den Parameter d etwas verändert, ist zu erwarten. Er trägt der Veränderung der verschiedenen Bindungslängen in RCoO_3 Rechnung. Die vollständige Substitution der La^{3+} - durch deutlich kleinere Selten Erd-Ionen R^{3+} führt zu einer Veränderung der R–O-Bindungslängen. Diese geschieht zusätzlich zu der temperaturabhängigen Veränderung der Co–O-Bindungslängen durch den Spinübergang. Somit erscheinen die Werte für d in den Szenarien für $\nu = 3$ realistisch.

Zu beachten ist, daß der Spinübergang mit abnehmendem Ionenradius auf dem La-Platz von der Temperatur her allmählich in die Nähe des Metall-Isolator-Übergangs rückt. Insbesondere für $\text{R} = \text{Nd}$ liegen das auf den Spinübergang und das auf den Metall-Isolator-Übergang zurückzuführende Maximum schon sehr nahe beieinander, was die Analyse erschwert.

Aus den selben Gründen konnte zuvor keine eindeutige quantitative Aussage über die Größe der Energielücke für EuCoO_3 getroffen werden, sondern lediglich eine Untergrenze angegeben werden. Modellrechnungen gelingen in allen vier Szenarien. Allerdings steht nur der Beginn des Anstiegs als Datenbasis zur Verfügung und der Metall-Isolator-Übergang begrenzt diese zusätzlich.

Berechnet man gemäß Gleichung 2.94 wieder die relative uniaxiale Druckabhängigkeit der Energielücke, so ergibt sich für PrCoO_3 mit $V_0 = 54.36 \text{ \AA}^3$ (aus [209]), $\Delta = 1097 \text{ K}$ und $d = 1.21 \%$

$$\frac{\partial \ln(\Delta)}{\partial p_i} = \frac{dV_0}{k_B \Delta} = \frac{4.3\%}{\text{GPa}} \quad (6.10)$$

und für NdCoO_3 mit $V_0 = 54.00 \text{ \AA}^3$ (aus [295]), $\Delta = 1367 \text{ K}$ und $d = 1.90 \%$

$$\frac{\partial \ln(\Delta)}{\partial p_i} = \frac{dV_0}{k_B \Delta} = \frac{5.4\%}{\text{GPa}}. \quad (6.11)$$

Diese Werte sind deutlich kleiner als der für LaCoO_3 , für das 15% /GPa ermittelt wurde. Dies liegt an den deutlich größeren Energielücken für $R = \text{Pr}$ und Nd . Für die absoluten Druckabhängigkeiten $\partial \Delta / \partial p_i = dV_0 / k_B$ ergibt sich für $\text{LaCoO}_3 \sim 28 \text{ K/GPa}$, für $\text{PrCoO}_3 \sim 48 \text{ K/GPa}$ und für $\text{NdCoO}_3 \sim 74 \text{ K/GPa}$. Damit wächst die absolute Druckabhängigkeit der Energielücke mit abnehmendem Ionenradius, d. h. mit der Vergrößerung des Kristallfelds Δ_{KF} durch chemischen Druck in der Einheitszelle, an. Eine Vergrößerung von Δ_{KF} kann auch durch externen physikalischen Druck erzeugt werden. Die Abhängigkeit der Energielücke zwischen dem LS-Grundzustand und dem thermisch angeregten Zustand von externem Druck wurde in Referenz [153] an der Ausgangssubstanz LaCoO_3 untersucht. Dort wurde gefunden, daß die Energielücke quadratisch mit dem angelegten physikalischen Druck anwächst.

Orbitale Entartung

Die Frage nach der orbitalen Entartung konnte für die Mischreihe $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ mit $x \geq 0.5$ in Abschnitt 6.2 nicht eindeutig beantwortet werden. Die Beschreibung der Suszeptibilität gelingt dort für $x = 0.5$ mit $\nu = 3$ ähnlich gut wie mit $\nu = 1$ (Abbildung 6.11 (f)). Die Daten für einen Eu-Gehalt von $x = 0.75$ lassen sich mit $\nu = 3$ besser beschreiben (Abbildung 6.11 (g)). Die Beschreibung der Meßdaten für $R = \text{Pr}$ und Nd gelingt für beide Meßgrößen, Suszeptibilität und thermische Ausdehnung, mit $\nu = 3$ besser als mit $\nu = 1$, wenngleich auch die Eindeutigkeit der Aussage im Vergleich zur Analyse von LaCoO_3 auf einem schwächeren Fundament steht. Dies legt den Verdacht nahe, daß sich der Entartungsgrad im Bereich der Ionenradien von Pr^{3+} (1.179 \AA), $\text{La}_{0.5}^{3+}\text{Eu}_{0.5}^{3+}$ (1.168 \AA) und Nd^{3+} (1.163 \AA) ändert. Die orbitale Entartung wird mit abnehmendem Ionenradius auf dem La-Platz wiederhergestellt. Der die Entartung ($\nu = 3$) aufbrechende Jahn-Teller-Effekt der IS-Co^{3+} -Ionen setzt durch die Verschiebung des Spinübergangs erst bei deutlich höheren Temperaturen ein. Entweder spielt dieser wegen zusätzlicher thermischer Fluktuationen bei diesen höheren Temperaturen nur eine untergeordnete Rolle oder die Nähe zum Metall-Isolator-Übergang mit der einhergehenden größer werdenden Beweglichkeit der Ladungsträger sorgt für die Wiederherstellung der Entartung. Der kritische Ionenradius, bei dem die orbitale Entartung wieder hergestellt wird, läßt sich auf Grund dieser Ergebnisse mit etwa $r_R \approx 1.18 \text{ \AA}$ bzw. $x \approx 0.375$ angeben.

Skalierung: Suszeptibilität und thermische Ausdehnung

Die Ergebnisse der Anwendung der Skalierungsrelation 2.103 auf die vorgestellten Daten sind in Abbildung 6.30 gezeigt. Diese ist für beide Verbindungen gut erfüllt. Die erwarteten sowie die experimentell ermittelten Skalierungsfaktoren sind in Tabelle 6.9 aufgeführt. Zur Berechnung der Skalierungsfaktoren \mathcal{C} wurden die aus den Suszeptibilitätsdaten ermittelten

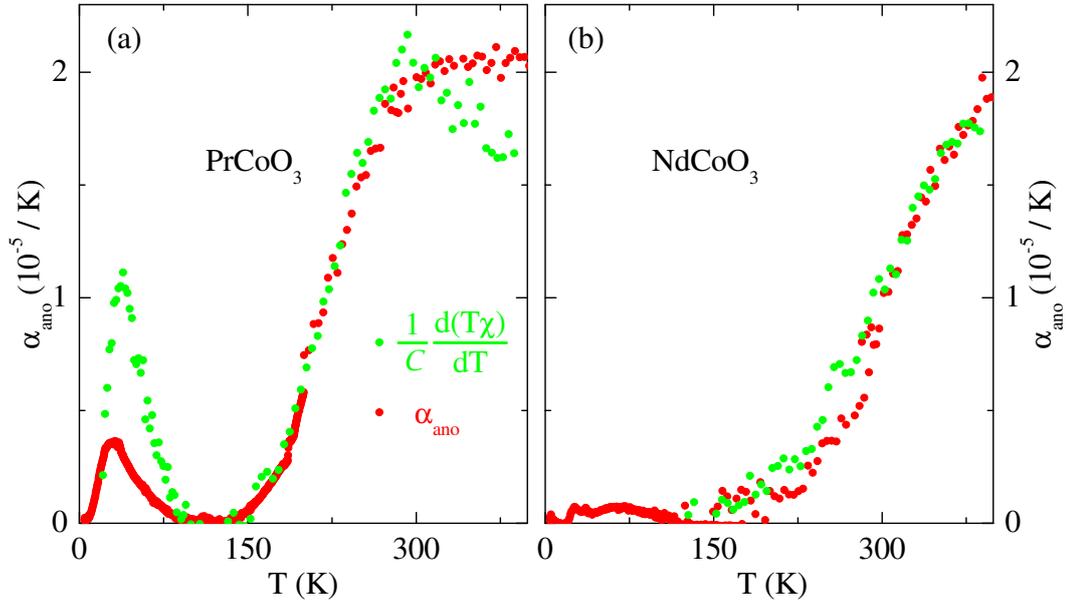


Abbildung 6.30: Skalierung von anomaler thermischer Ausdehnung (rot) und Co^{3+} -Suszeptibilität (grün) von RCoO_3 , $\text{R} = \text{Pr}$ und Nd ; vgl. Text und [328].

Substanz		$S = 1$		$S = 2$		Experiment
		$\nu = 1$	$\nu = 3$	$\nu = 1$	$\nu = 3$	
PrCoO_3	\mathcal{C} (emuK/mol)	61	109	247	403	155
NdCoO_3	\mathcal{C} (emuK/mol)	33	70	144	275	170

Tabelle 6.9: Erwartete und experimentell ermittelte Skalierungsfaktoren für die verschiedenen Modelle von PrCoO_3 und NdCoO_3 : Für beide Substanzen ergeben sich Skalierungsfaktoren, die in etwa mit dem für LaCoO_3 übereinstimmen. Erwartet wird $\mathcal{C} = 184$ emuK/mol (Tabelle 6.2) und experimentell hat sich $\mathcal{C}_{\text{exp}} \approx 180$ emuK/mol ergeben; vgl. Text.

g -Faktoren sowie die aus der thermischen Ausdehnung erhaltenen Werte für den Parameter d benutzt.

Für $\text{R} = \text{Pr}$ liegt der experimentelle Wert von $\mathcal{C}_{\text{exp}} \approx 155$ emuK/mol dem erwarteten für das Modell $S = 1$, $\nu = 3$ am nächsten.

Für $\text{R} = \text{Nd}$ liegt \mathcal{C}_{exp} mit 170 emuK/mol im $S = 2$ -Sektor, was nicht verwundert, da der festgesetzte Wert des g -Faktors nahe an dem Wert liegt, der bei einer Modellrechnung unter Variation von g und Δ_{Co} für $S = 2$, $\nu = 1$ herauskommt.

Auch hier ergeben sich wie für die Eu-Mischreihe für beide Substanzen experimentelle Skalierungsfaktoren, die nahe am für LaCoO_3 erwarteten Wert $\mathcal{C} = 184$ emuK/mol liegen. Die Skalierung unterstützt für $\text{R} = \text{Pr}$ die zuvor erzielten Ergebnisse. Für $\text{R} = \text{Nd}$ müssen zur Entscheidungsfindung über das adäquate Modell letztendlich die Ergebnisse der verschiedenen Datenanpassungen berücksichtigt werden: Abweichung der g -Faktoren von zwei, Abweichung der Parameter d vom Wert, der für LaCoO_3 ermittelt wurde, und die Abschätzung, wie realistisch der tatsächliche Verlauf der gerechneten Kurven ist. Folgt man hier jedoch der Argumentation in Abschnitt 6.2.5, daß die Skalierungsfaktoren nahe an dem für LaCoO_3 erwarteten liegen sollten, so sprechen die Werte der beiden experimentellen Skalierungsfaktoren für eine Beschreibung im $S = 1$ -Sektor.

Anzumerken ist noch, daß die skalierten Daten die zusätzliche Anomalie bei tiefen Temperaturen für $R = \text{Pr}$ ebenfalls reproduzieren, auch wenn die Höhe nicht richtig getroffen wird. Für $R = \text{Nd}$ zeigt die Suszeptibilität nach der Untergrundkorrektur unterhalb von 100 K immer noch einen sehr starken Anstieg zu tieferen Temperaturen hin, was die Ableitung $\partial(\chi_{\text{Co}} \cdot T)/\partial T$ negativ werden läßt.

Widerstand und Suszeptibilität

In Abbildung 6.31 sind der elektrische Widerstand als Ableitung der Arrhenius-Auftragung $d(\ln(\rho))/d(T^{-1})$ zusammen mit den untergrundkorrigierten Suszeptibilitätsdaten der Co^{3+} -Ionen von RCoO_3 , $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ und Eu , vergleichend dargestellt. Zusätzlich sind die Ergebnisse der Datenanpassungen im LS- IS -Übergangsszenario ohne orbitale Entartung

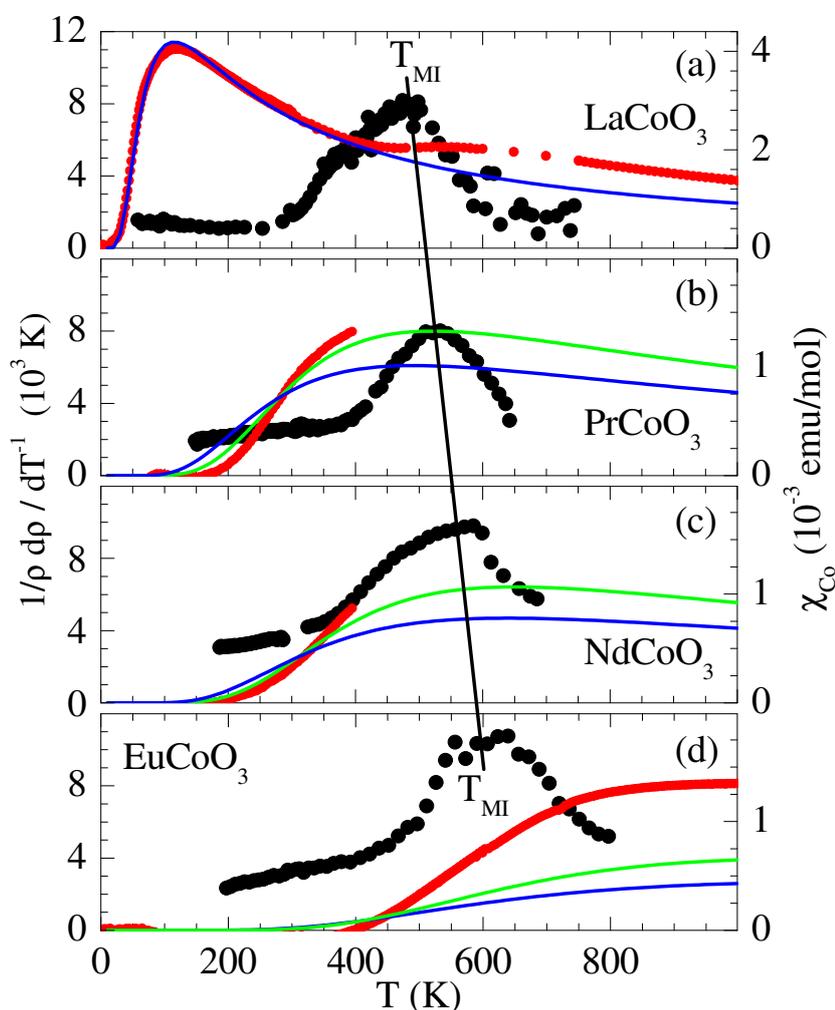


Abbildung 6.31: Kombinierte Darstellung von elektrischem Widerstand und magnetischer Suszeptibilität von RCoO_3 , $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ und Eu : Der Widerstand (schwarz, linke y -Achse) ist als Ableitung der Arrhenius-Auftragung $d(\ln(\rho))/d(T^{-1})$ dargestellt. Die Auftragung der Co^{3+} -Suszeptibilität (rechte y -Achse) ist die gleiche wie in den Abbildungen 6.11 (a), (h) und 6.28 (c), (e). Die untergrundkorrigierten Daten sind in rot, die Ergebnisse der Modellrechnungen in blau (Modell $S = 1$, $\nu = 1$) bzw. grün (Modell $S = 1$, $\nu = 3$) dargestellt; vgl. Text und [71, 72, 189, 192, 194, 315, 326, 327].

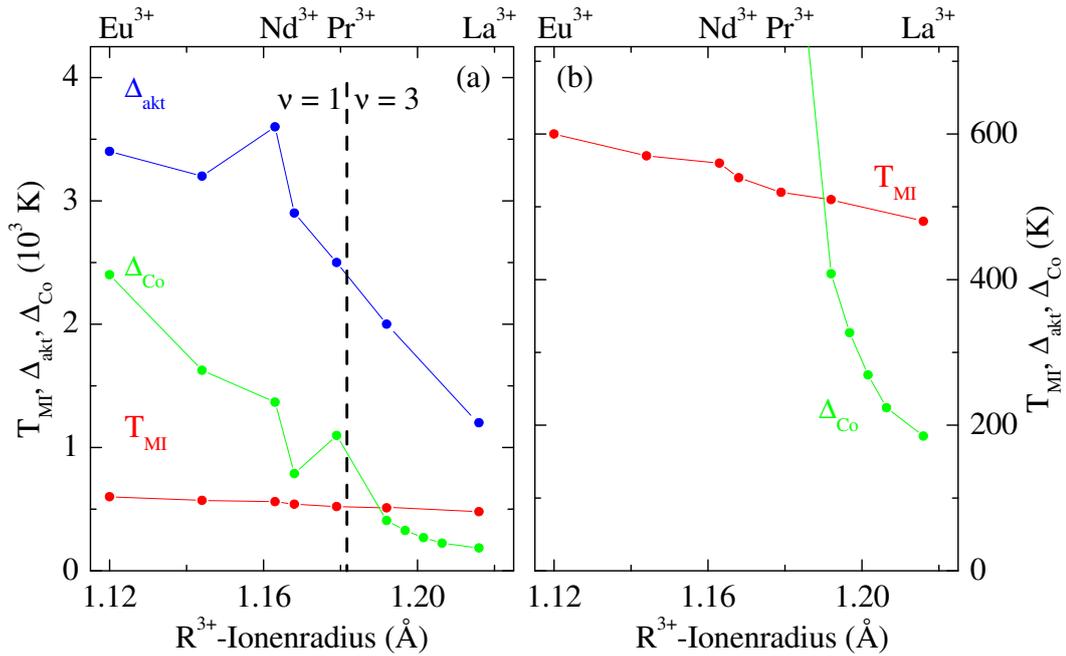


Abbildung 6.32: (a) Vergleichende Darstellung der Energielücken des Spinübergangs Δ_{Co} , der Anregungsenergien Δ_{akt} und der Temperaturen des Metall-Isolator-Übergangs T_{MI} von $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$, PrCoO_3 und NdCoO_3 . In Abbildung (b) ist der Temperaturbereich von T_{MI} vergrößert dargestellt; vgl. Text und [71, 72, 189, 192, 194, 312, 323, 326, 327].

$\nu = 1$ für $R = \text{La}$ bzw. im Fall von $R = \text{Pr}$, Nd und Eu für $\nu = 1$ und $\nu = 3$ gezeigt. Die Temperatur des Metall-Isolator-Übergangs T_{MI} ist gekennzeichnet. Wie schon die Mischreihe $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ für $x > 0$ zeigen auch PrCoO_3 und NdCoO_3 kein einfach aktiviertes Verhalten. Die Ableitungen der jeweiligen Arrhenius-Auftragung zeigen eine endliche Steigung. Die Kurven weisen ebenfalls ein breites Maximum auf, welches die Temperatur T_{MI} des Metall-Isolator-Übergangs angibt. Die Übergangstemperaturen von PrCoO_3 und NdCoO_3 fügen sich mit $\sim 520 \text{ K}$ bzw. $\sim 560 \text{ K}$ nahtlos in die Reihe der fast linear ansteigenden Übergangstemperaturen der Eu -Mischreihe ein. Als zugehörige Aktivierungsenergien Δ_{akt} wurden wie in Abschnitt 6.2.5 die Raumtemperaturwerte von $d(\ln(\rho))/d(T^{-1})$ als Maß für eine effektive Aktivierungsenergie abgelesen. Diese sind zusammen mit den Ergebnissen der Suszeptibilitätsanalyse in Tabelle 6.10 angegeben. Für $R = \text{Nd}$ fällt auf, daß sich hier ein Wert für Δ_{akt} ergibt, der leicht größer ist als der für $R = \text{Eu}$. Ein Vergleich mit [296] liefert für T_{MI} und Δ_{akt} im Fall von LaCoO_3 und EuCoO_3 jeweils fast übereinstimmende Werte. Im Fall von PrCoO_3 und NdCoO_3 liegen die hier angegebenen Werte hingegen deutlich höher.

Der Verlauf der drei Energieskalen T_{MI} , Δ_{akt} und Δ_{Co} von RCoO_3 , $R = \text{La}$, Pr , Nd und Eu , ist zusammen mit den Ergebnissen der Mischreihe $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ aus Abschnitt 6.2.5 in Abbildung 6.32 in Abhängigkeit vom Ionenradius dargestellt. Der kritische Ionenradius, bei dessen Unterschreitung eine Beschreibung mit orbitaler Entartung bessere Resultate liefert, ist ebenfalls kenntlich gemacht. Anders als die sich in den linearen Verlauf der T_{MI} der Mischreihe einfügenden Übergangstemperaturen für $R = \text{Pr}$ und Nd , weichen der Wert für Δ_{akt} für $R = \text{Nd}$ und die Werte für Δ_{Co} für beide Selten Erd-Ionen etwas vom in der Eu -Mischreihe beobachteten Verlauf ab.

Substanz	Δ_{akt} (K)	T_{MI} (K)	g	Δ_{Co} (K)	ν
LaCoO ₃	1200	480	2.26	~ 185	1
PrCoO ₃	2500	520	2.3	~ 1100	3
NdCoO ₃	3600	560	2.3	~ 1350	3
EuCoO ₃	3400	600	2.4	~ 1900	3

Tabelle 6.10: Aktivierungsenergien Δ_{akt} und Metall-Isolator-Übergangstemperaturen T_{MI} von RCoO₃, R = La, Pr, Nd und Eu: Die Ergebnisse der Modellrechnungen für die Co³⁺-Suszeptibilität χ_{Co} sind zum Vergleich mit aufgeführt. In der letzten Spalte ist der orbitale Entartungsgrad angegeben, mit dem die Beschreibung im $S = 1$ -Sektor am besten gelingt; vgl. Text.

Fazit

Die Beschreibung der durch den Spinübergang verursachten Zusatzbeiträge zur magnetischen Suszeptibilität χ_{Co} und zur thermischen Ausdehnung α_{ano} gelingt unter der Annahme eines LS – IS-Spinübergangsszenarios ohne (LaCoO₃: $\nu = 1$) bzw. mit (RCoO₃, R = Pr, Nd, Eu: $\nu = 3$) orbitaler Entartung. Allerdings ist anzumerken, daß die quantitativen Aussagen für die Verbindungen RCoO₃, R = Pr, Nd, Eu, bei weitem nicht so stichhaltig sind wie die für die Ausgangssubstanz LaCoO₃:

- Die Beschreibung der Suszeptibilität, Abbildungen 6.28 (c) und (e), liefert Energielücken von $\Delta_{\text{Co}} \approx 1100$ K für PrCoO₃ bzw. ≈ 1350 K für NdCoO₃. Die g -Faktoren wurden im Einklang mit der Analyse der Mischreihe La_{1-x}Eu_xCoO₃ auf $g = 2.3$ festgesetzt. Problematisch ist der kleine Temperaturbereich $T \leq 400$ K, der für die Datenanpassungen zur Verfügung steht. Dies birgt insbesondere für R = Nd einen entscheidenden Nachteil in der Analyse, da nur der beginnende Anstieg von $\chi_{\text{Co}}(T)$ untersucht werden kann.
- Die thermische Ausdehnung, Abbildungen 6.28 (d) und (f), liefert Energielücken von $\Delta_{\text{Co}} \approx 1200$ K für PrCoO₃ bzw. ≈ 1750 K für NdCoO₃. Die Parameter d liegen bei 1.21 % bzw. 1.90 % und sind damit deutlich größer als im Fall von LaCoO₃ mit $d \approx 0.69$ %. Dies spricht dafür, daß die Druckabhängigkeit der Energielücke Δ_{Co} mit sinkendem Ionenradius auf dem La-Platz größer wird. Ähnlich wie in der Mischreihe La_{1-x}Eu_xCoO₃ kann anhand der thermischen Ausdehnung keine eindeutige Aussage über das zu verwendende Modell gemacht werden. Der Spinübergang schiebt mit sinkendem Ionenradius auf dem La-Platz zu höheren Temperaturen und gerät damit in den Bereich des Metall-Isolator-Übergangs, der sich in der thermischen Ausdehnung ebenfalls durch ein breites Maximum bemerkbar macht. Ähnlich wie im korrespondierenden Dotierungsbereich der Eu-Mischreihe lassen sich beide Effekte nicht mehr so gut voneinander separieren.
- Die Skalierungsrelation ist für beide Selten Erd-Ionen gut erfüllt, allerdings fügt sich nur für R = Pr der aus den experimentellen Daten ermittelte Skalierungsfaktor in das Szenario $S = 1$, $\nu = 3$ ein. Die Entscheidung für eine Beschreibung von NdCoO₃ im Modell $S = 1$, $\nu = 3$ kann nur unter Betrachtung aller Ergebnisse getroffen werden. Zu hohe oder niedrige g -Faktoren schließen Modelle aus, die qualitativ eine gute Beschreibung der Daten liefern, zu große Werte für den Parameter d , die auf

eine Co–O-Bindungslänge hindeuten, die größer als die im HS-Zustand wäre, müssen ebenfalls verworfen werden.

Die Diskussion in Abschnitt 6.2.5 kann somit bedingt auf RCoO_3 mit $\text{R} = \text{Pr}$ und $\text{R} = \text{Nd}$ übertragen werden. Zur weiteren Klärung wären Messungen der Suszeptibilität an den Selten Erd-Kobaltaten bis 1000 K sinnvoll, um beispielsweise zu klären, ob auch die Suszeptibilitäten der Verbindungen PrCoO_3 und NdCoO_3 in den gleichen Wert für $T \rightarrow 1000$ K einmünden wie die der Mischreihe $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$. Sinnvoll wären auch Messungen der Magnetostriktion an RCoO_3 . Hieraus würde man zusätzliche Informationen über die Druckabhängigkeit der Energielücke bekommen.

6.3.5 Spezifische Wärme

Für die in Abbildung 6.33 (a) in $c_p(T)/T$ -Auftragung gezeigte spezifische Wärme von RCoO_3 ergibt sich ein ganz ähnliches Bild wie für die Mischreihe $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ (Abschnitt 6.2.6). Die Schottky-Anomalie in der Meßkurve von LaCoO_3 verschiebt mit sinkendem Radius des Ions auf dem La-Platz zu höheren Temperaturen hin. Auffällig ist, daß im Fall von $\text{R} = \text{Pr}$ im Vergleich zu LaCoO_3 bei tiefen Temperaturen mehr Entropie frei wird. Genau wie in der Suszeptibilität und der thermischen Ausdehnung machen sich auch hier die Kristallfeldanregungen des Pr^{3+} -Ions bzw. die darin enthaltene Entropie bemerkbar. Für NdCoO_3 findet man zu tiefsten Temperaturen hin sogar einen Wiederanstieg der spezifischen Wärme. Möglicherweise kommt es unterhalb des zugänglichen Meßbereichs bis 1.8 K zu einer Schottky-Anomalie der 4f-Niveaus. Allerdings scheint sich hier die bereits bei der Diskussion der Mischreihe $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ problematisierte Thematik der apparativen Schwierigkeiten stärker auszuwirken. So fällt beispielsweise die Meßkurve von NdCoO_3 um 200 K mit der von EuCoO_3 zusammen, während sie bei hohen Temperaturen nach oben

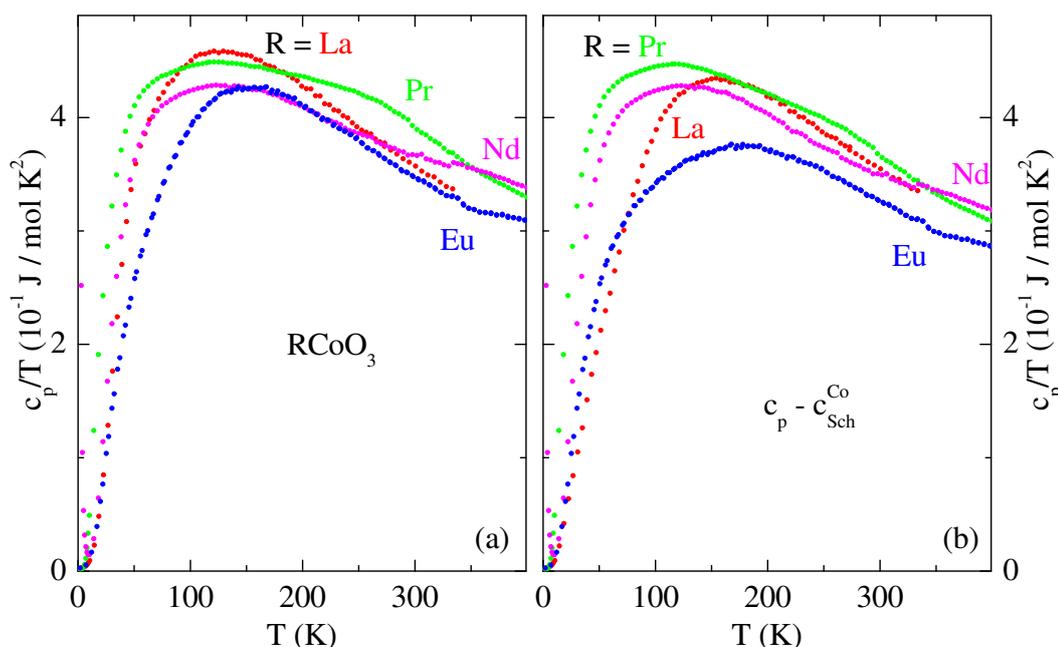


Abbildung 6.33: Spezifische Wärme von RCoO_3 , $\text{R} = \text{La}$ (rot), Pr (grün), Nd (magenta) und Eu (blau); vgl. Text und [71, 330].

wegdriftet und sogar über derjenigen von PrCoO_3 zu liegen kommt. Diese zeigt selber bereits recht hohe Absolutwerte.

In Abbildung 6.33 (b) ist für LaCoO_3 und EuCoO_3 der Gitteranteil an der spezifischen Wärme gezeigt. Für PrCoO_3 und NdCoO_3 wurde nur der gemäß der Energielücken aus Tabelle 6.7 erwartete Zusatzbeitrag des Spinübergangs mit $\nu = 3$ von den Meßdaten abgezogen. Die Kristallfeldaufspaltung der Grundzustandsmultipletts in RCoO_3 ist nicht bekannt und konnte daher nicht korrigiert werden. Die darin liegende Entropie ist in Abbildung 6.33 (b) gut zu sehen. Bei tiefen Temperaturen weisen PrCoO_3 und NdCoO_3 eine signifikant höhere spezifische Wärme als LaCoO_3 oder EuCoO_3 auf. Bei EuCoO_3 fehlt dieser Entropiebeitrag, da dessen Grundzustandsmultiplett ein Singulett $J = 0$ ist, und LaCoO_3 hat keine 4f-Elektronen.

Die großen Absolutwerte bei höheren Temperaturen machen sich für $\text{R} = \text{Nd}$ auch in dieser Auftragung bemerkbar. Während der Datensatz von NdCoO_3 über einen weiten Temperaturbereich unter dem von PrCoO_3 verläuft, liegt er oberhalb von Raumtemperatur darüber. Beiden Datensätzen ist gemein, daß sie deutlich über dem von EuCoO_3 liegen. Überträgt man die Diskussion der Mischreihe $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ aus Abschnitt 6.2.6 auf die ebenfalls orthorhombisch kristallisierenden Substanzen PrCoO_3 und NdCoO_3 , so sollten deren phononische spezifische Wärmen mit der von EuCoO_3 zusammenfallen. Der Zusatzbeitrag bei hohen Temperaturen wird durch Übergänge innerhalb des durch das Kristallfeld aufgespaltenen Grundzustandsmultipletts sowie durch Übergänge zu höheren J -Multipletts verursacht.

Eine weitergehende Analyse des Anteils der Co^{3+} -Ionen an der spezifischen Wärme kann daher nicht ausgeführt werden.

6.4 $La_{1-x}A_xCoO_3$, $A = Ca, Sr, Ba$

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden im Fall von $A = Sr$ an Einkristallen, im Fall von $A = Ca$ (außer $x = 0.03$) bzw. Ba an Polykristallen gemessen. Folgende Dotierungen wurden untersucht: Ca : $x = 0.03, 0.05, 0.1, 0.125, 0.15, 0.17, 0.19, 0.2, 0.21, 0.23, 0.25, 0.27$ und 0.3 ; Sr : $x = 0.002, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.125, 0.15, 0.18, 0.25$ und 0.3 ; Ba : $x = 0.05, 0.1, 0.125, 0.15, 0.2, 0.25$ und 0.3 . Darüber hinaus gab es für die Ca - bzw. Ba -Mischreihe Präparationsversuche zur Herstellung von Einkristallen, was allerdings im Fall von $A = Ca$ lediglich für $x_{\max} = 0.03$ und im Fall von $A = Ba$ für $x_{\max} = 0.13$ gelang, vgl. [193,312]. Unter den hier angewandten Züchtungsbedingungen sind diese Dotierungen offenbar die Löslichkeitsgrenzen. Ergebnisse an polykristallinen Sr -dotierten Proben findet man in [16].

6.4.1 Struktur

In Abbildung 6.34 ist der rhomboedrische Winkel α_{rhom} und das Volumen pro Formeleinheit $La_{1-x}A_xCoO_3$ mit $A = Ca, Sr, Ba$ abhängig vom A -Gehalt x dargestellt. Die Werte für das Volumen sind zur besseren Vergleichbarkeit pro Formeleinheit $LaCoO_3$ angegeben. Der rhomboedrische Winkel sinkt mit steigendem x für alle drei Dotierungsreihen in Richtung des kubischen Werts $\alpha_{\text{kub}} = 60^\circ$. Das größte hier in $LaCoO_3$ eingebaute Ion ist das Ba^{2+} -Ion, welches daher auch zur größten Aufweitung des ursprünglichen $LaCoO_3$ -Gitters führt. Das Volumen der Einheitszelle pro Formeleinheit steigt mit x für $A = Ba$ am stärksten an, während man im Fall von Sr -Gabe nur einen moderaten Anstieg beobachtet. Extrapoliert man die Daten, so erhält man im Fall von Ba -Dotierung $x = 0.37$ und im Fall von Sr -Dotierung $x = 0.67$ als kritische Dotierung, bei der $\alpha_{\text{rhom}} = 60^\circ$ und damit

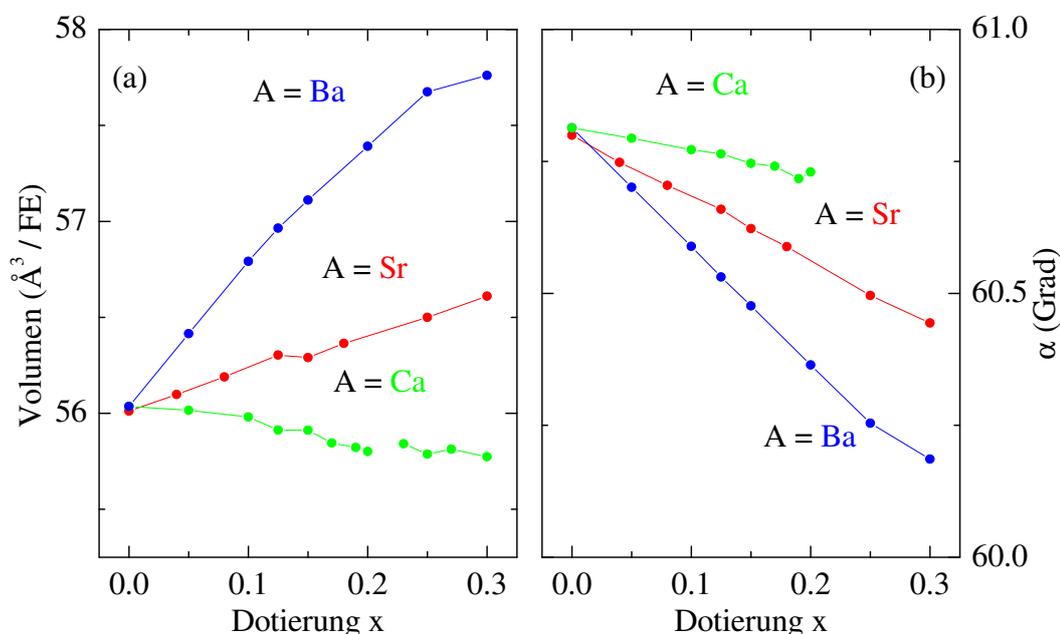


Abbildung 6.34: Änderung der Gitterparameter von $La_{1-x}A_xCoO_3$ mit $A = Ca, Sr, Ba$: (a) Dargestellt ist das auf eine Formeleinheit normierte Volumen der Einheitszelle in rhomboedrischer (Ca : $x < 0.2$, Sr, Ba) bzw. orthorhombischer (Ca : $x \geq 0.2$) Aufstellung; vgl. Text und [311, 322]. (b) Dotierungsabhängige Veränderung des rhomboedrischen Winkels α_{rhom} .

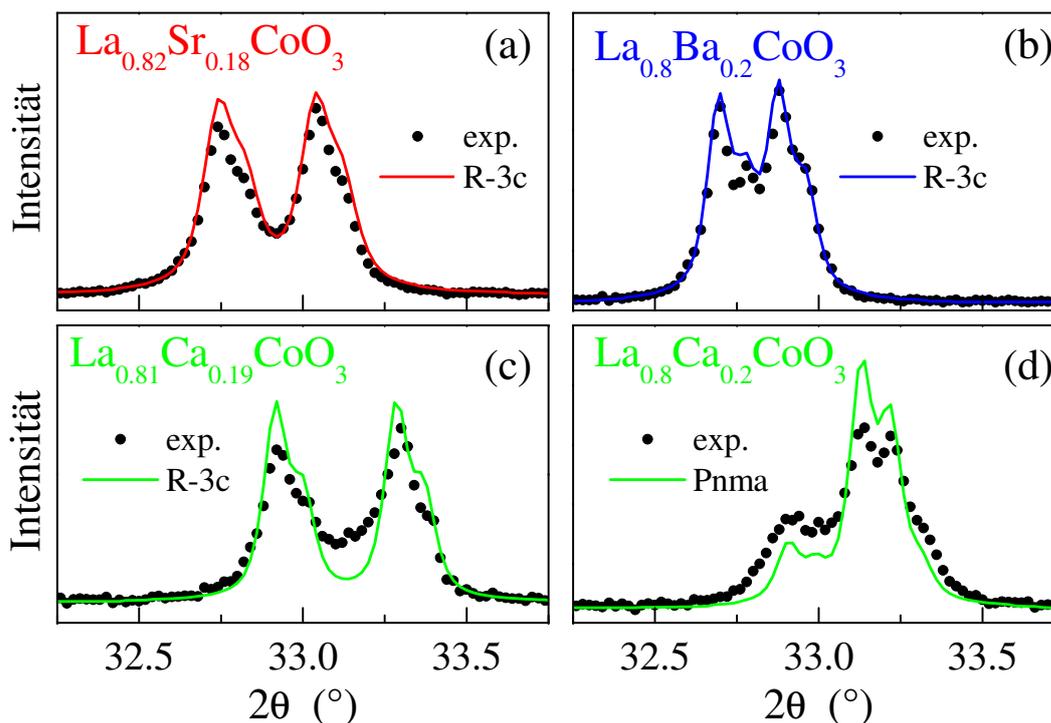


Abbildung 6.35: Diffraktogramme von $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ mit $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ bei einer Dotierung von etwa $x = 0.2$: Für $\text{A} = \text{Ca}$ durchläuft das System einen dotierungsgetriebenen Phasenübergang von rhomboedrischer $\text{R}\bar{3}\text{c}$ - hin zu orthorhombischer Pnma -Symmetrie [311, 322].

das System kubisch wird. Im letzteren Fall liegt das Ergebnis über dem aus der Literatur bekannten. Dort wird von der Realisierung einer kubischen Symmetrie bereits für $x = 0.5$ gesprochen (Abschnitt 5.2). Bei Ba-Dotierung decken sich die eigenen Ergebnisse mit den in [279] und [282] präsentierten. Die Mischreihe mit dem kleinsten hier eingebauten Ion (Ca^{2+}) hat erwartungsgemäß den geringsten Effekt auf das Einheitszellvolumen. Dieses schrumpft sogar etwas mit zunehmendem Ca-Gehalt. Das Ca-System durchläuft im Gegensatz zu den beiden anderen einen dotierungsgetriebenen strukturellen Phasenübergang von rhomboedrischer $\text{R}\bar{3}\text{c}$ - hin zu orthorhombischer Pnma -Symmetrie. Damit stützen die eigenen Ergebnisse die in Referenz [277], während die in [269, 271, 275, 288] publizierten zu verwerfen sind.

Bei Raumtemperatur findet der strukturelle Phasenübergang bei etwa $x = 0.2$ statt. Dies läßt sich anhand der in Abbildung 6.35 exemplarisch dargestellten Diffraktogramme für die entsprechende Dotierung der drei Mischreihen gut verfolgen. Während sich die hier diskutierten Sr- und Ba-dotierten Substanzen (jeweils bis $x = 0.3$) alle in rhomboedrischer $\text{R}\bar{3}\text{c}$ -Symmetrie mit einer aus zwei Formeleinheiten bestehenden Einheitszelle beschreiben lassen (Abbildung 6.35 (a) und (b)), ändert sich dies zwischen einem Ca-Gehalt von $x = 0.19$ (Abbildung 6.35 (c)) und $x = 0.2$ (Abbildung 6.35 (d)). Für $x \geq 0.2$ liefert die Annahme der Raumgruppe Pnma eine deutlich bessere Beschreibung. Die experimentellen Werte für die Gitterparameter und das Volumen der Einheitszelle pro Formeleinheit sind in Anhang B in den Tabellen B.1 und B.2 zu finden.

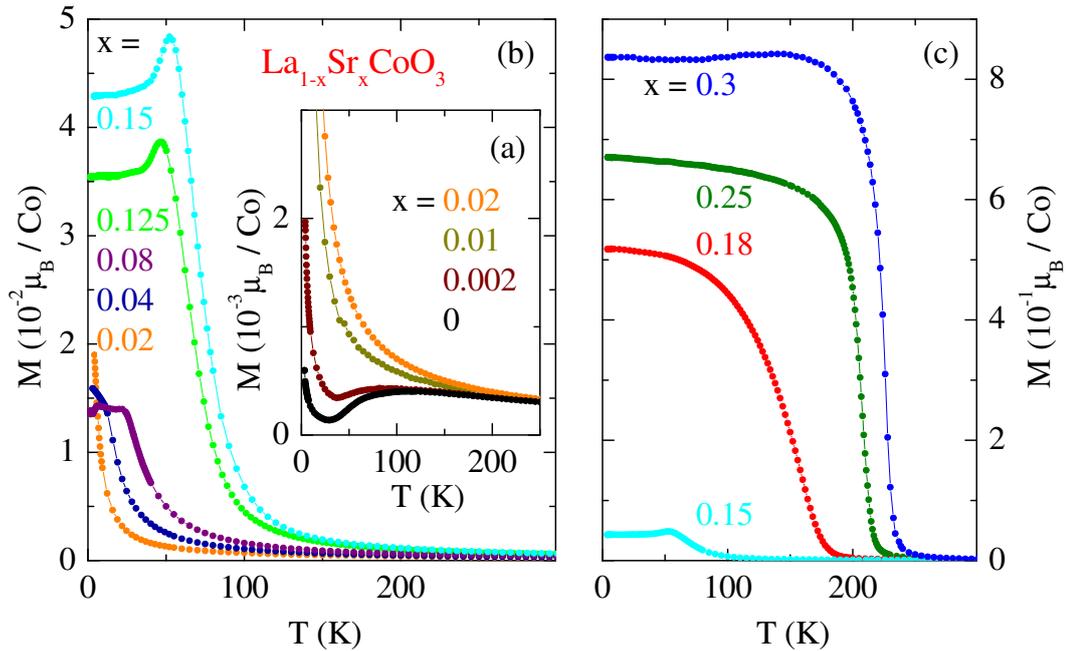


Abbildung 6.36: Magnetisierung von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$: Die gezeigten Daten wurden in einem anliegenden Feld von 50 mT FC gemessen. Man beachte die unterschiedlichen Skalierungen der y -Achsen; vgl. Text und [16, 311].

6.4.2 Magnetisierung und Widerstand

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung der Sr-Mischreihe ist in Abbildung 6.36 gezeigt. Das durch den Spinübergang verursachte charakteristische Maximum der Magnetisierung der undotierten Substanz ist lediglich für einen Sr-Gehalt von $x = 0.002$ noch erkennbar. Im Fall aller anderen Substanzen macht sich der Spinübergang in der Magnetisierung nicht mehr bemerkbar. Statt dessen weisen die $M(T)$ -Kurven für $0.04 \leq x \leq 0.15$ einen Knick ($x = 0.04$ und 0.08) bzw. ein Maximum ($x = 0.125$ und 0.15) auf, was auf eine Spinglasphase hindeutet. Das magnetische Moment ist in diesem Bereich ($\sim 10^{-2} \mu_B/\text{Co}$) um eine Größenordnung höher als bei der undotierten Substanz. Mit weiter steigendem Sr-Gehalt $x \geq 0.18$ bildet sich unterhalb einer kritischen Temperatur T_c ein spontanes magnetisches Moment aus ($\sim 10^{-1} \mu_B/\text{Co}$). Die kritische Temperatur und der Absolutwert von M bei tiefen Temperaturen wachsen mit steigendem x an. Die an diesen Proben durchgeführten ZFC-Messungen weichen unterhalb von T_c von den hier gezeigten FC-Kurven ab, was in der Literatur häufig als Indiz für die Existenz einer spin- oder clusterglasartigen Phase angeführt wird. Dieser Umstand alleine reicht aber nicht aus, da auch die Domänenstruktur eines Ferromagneten einen solchen Effekt bewirken kann. Die Substanzen müssen zusätzlich ein charakteristisches Relaxationsverhalten der Magnetisierung aufweisen [331]. Der mikroskopische magnetische Wechselwirkungsmechanismus wird in der Literatur kontrovers diskutiert (Abschnitt 5.2.2). Die hier vorgestellten Ergebnisse sind mit der Annahme einer Spinglasphase für $0.04 \leq x < 0.18$ und einer sich daran anschließenden Clusterphasenphase [219] verträglich und bestätigen das dort vorgeschlagene Phasendiagramm. Der Einfachheit halber wird in dieser Arbeit jedoch im folgenden für $x \geq 0.18$ von ferromagnetischer Ordnung gesprochen.

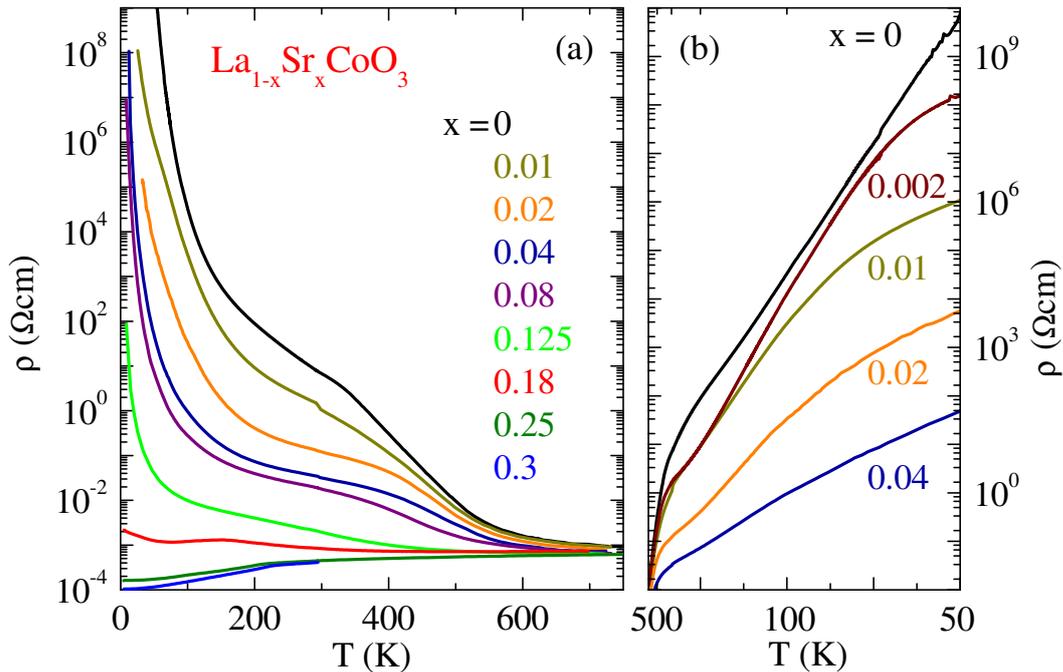


Abbildung 6.37: (a) Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. In (b) ist zusätzlich der Widerstand gegen die inverse Temperatur der gering Sr-dotierten Proben gezeigt; vgl. Text und [193, 194, 311].

Abbildung 6.37 zeigt den spezifischen elektrischen Widerstand ρ in Abhängigkeit von der Temperatur. Ausgehend vom isolierenden Verhalten von LaCoO_3 für $T \rightarrow 0$ sinkt der Absolutwert von ρ mit der Dotierung x . Obwohl der qualitative Verlauf der Widerstandskurven der Substanzen mit einem geringen Sr-Gehalt ($x \leq 0.04$) dem der undotierten Substanz ähnelt, zeigt sich in der Auftragung $\ln(\rho)$ gegen $1/T$ eine Abweichung vom für LaCoO_3 beobachteten einfachen linearen Verhalten (Abbildung 6.37 (b)). Ab $x > 0.18$ weist der Widerstand über den gesamten dargestellten Temperaturbereich eine metallische Charakteristik auf. Damit durchläuft LaCoO_3 zum einen mit der Temperatur und zum anderen mit Lochdotierung einen Metall-Isolator-Übergang (Abbildung 6.37 (a)).

$\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$, $\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}$

Abbildung 6.38 zeigt die temperaturabhängige Magnetisierung der beiden Mischreihen $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ mit $\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}$. Die mit Ca dotierte Mischreihe zeigt bereits für die niedrigste untersuchte Dotierung $x = 0.05$ eine spontane Magnetisierung und eine Temperaturabhängigkeit, wie man sie für einen Ferromagneten erwartet (Abbildung 6.38 (a)). Das Moment liegt in der gleichen Größenordnung wie das der hoch Sr-dotierten Substanzen ($\sim 10^{-1} \mu_{\text{B}}/\text{Co}$). Die in [277] diskutierten Hinweise auf ein Spinglasverhalten können anhand der hier gezeigten Daten nicht bestätigt werden.

Die kritische Temperatur T_c steigt mit der Dotierung bis $x = 0.2$ an, wenngleich diese aber bei allen untersuchten Dotierungen deutlich unter denen der vergleichbar Sr-dotierten Substanzen bleibt. Die höher Ca-dotierten Substanzen mit $0.2 \leq x \leq 0.3$ weisen fast identische Werte für T_c und für die Magnetisierung bei tiefen Temperaturen $M(4\text{K})$ auf. Daß letztere nicht monoton von x abhängt, läßt sich durch Probleme bei der exakten Massenbestimmung der verwendeten Probenstücke erklären. Diese mußten aus seinerzeit

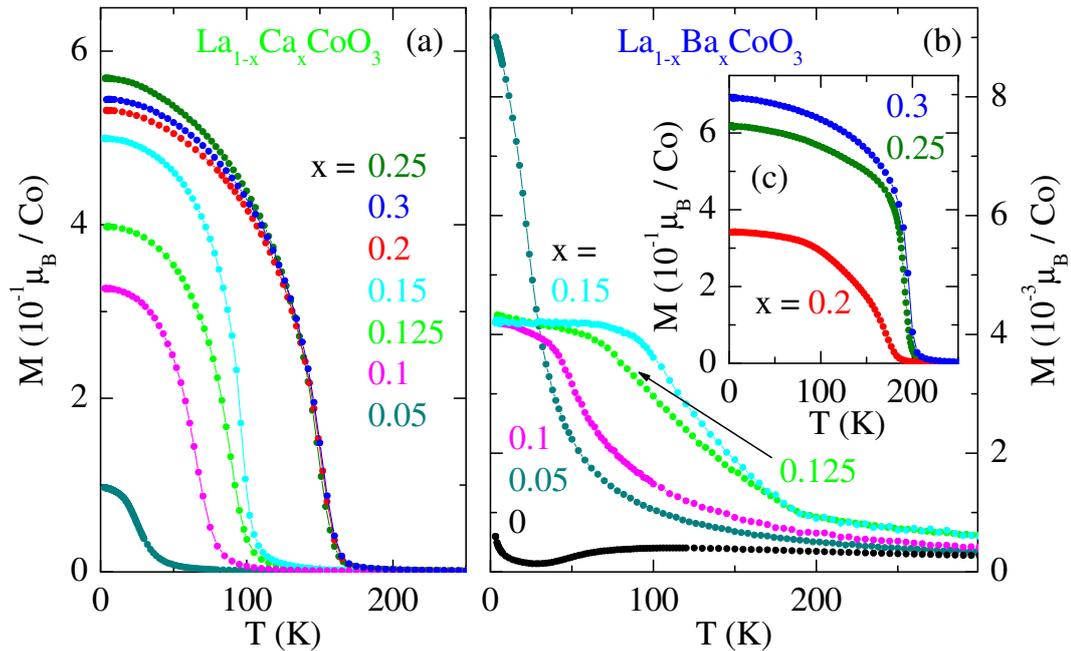


Abbildung 6.38: Magnetisierung von $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ mit $\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}$: Die gezeigten Daten wurden in einem anliegenden Feld von 50 mT FC gemessen; vgl. Text und [16, 311].

gegebenen apparativen Gründen sehr klein sein, so daß der Massefehler größer als der Unterschied der Absolutwerte von $M(4\text{K})$ ist; vgl. [16].

Im Fall von $\text{A} = \text{Ba}$ ähnelt das Bild wieder mehr dem bei Sr-Dotierung beobachteten (Abbildung 6.38 (b)). Die niedrig dotierten Proben mit $x = 0.05$ und 0.1 zeigen einen Anstieg mit fallender Temperatur bis sie schließlich bei Unterschreiten einer bestimmten Temperatur abflachen, wie es in der inversen Auftragung in Abbildung 6.39 gut zu erkennen ist. Dieses Verhalten ähnelt dem der mit $x = 0.04$ und 0.08 Sr-dotierten Substanzen [16], was vermuten läßt, daß sich für diese Mischreihe ebenfalls ein Spinglasverhalten ausbildet. Die Proben im mittleren Dotierungsbereich $x = 0.125$ und 0.15 weisen darüber hinaus einen weiteren Knick bei etwa 200 K auf. Die Absolutwerte der Magnetisierung bei tiefen Temperaturen sind, anders als für Sr-Dotierung, für $0.1 \leq x \leq 0.15$ praktisch identisch. Sie liegen im Bereich des Absolutwerts der undotierten Substanz ($\sim 10^{-3} \mu_B/\text{Co}$), d. h. noch eine Größenordnung unterhalb derjenigen der vergleichbar Sr-dotierten Substanzen. Außerdem zeigt keine der untersuchten Proben der Ba-Mischreihe ein charakteristisches Maximum

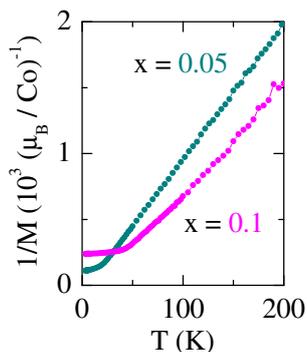


Abbildung 6.39: Inverse Darstellung der $M(T)$ -Kurven für die niedrig Ba-dotierten Substanzen [16, 311].

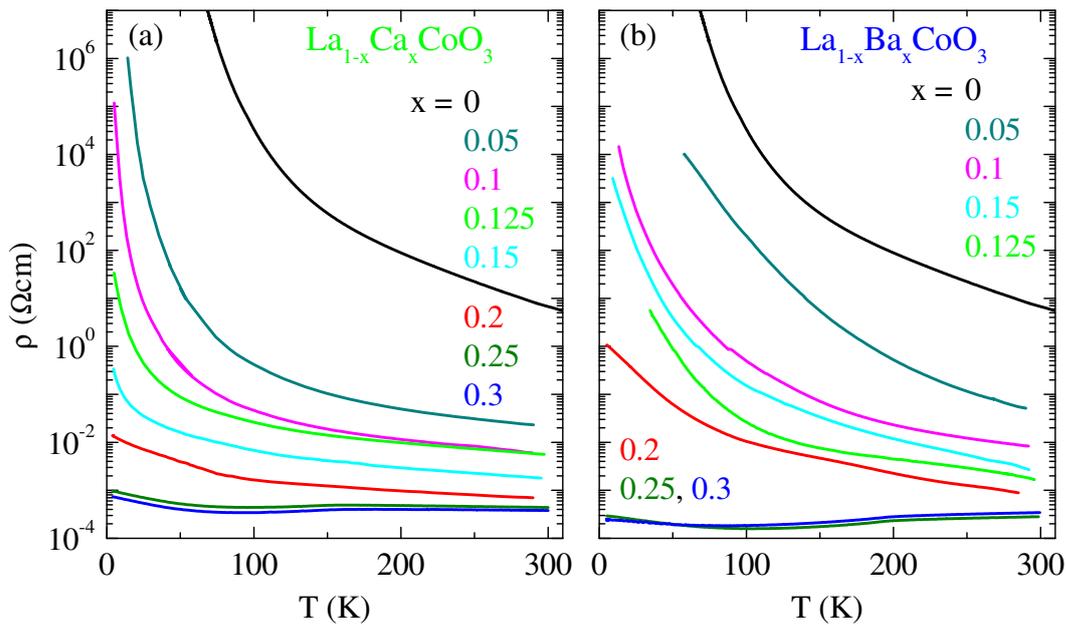


Abbildung 6.40: Spezifischer Widerstand von $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ mit $\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}$; vgl. Text und [193, 194, 311].

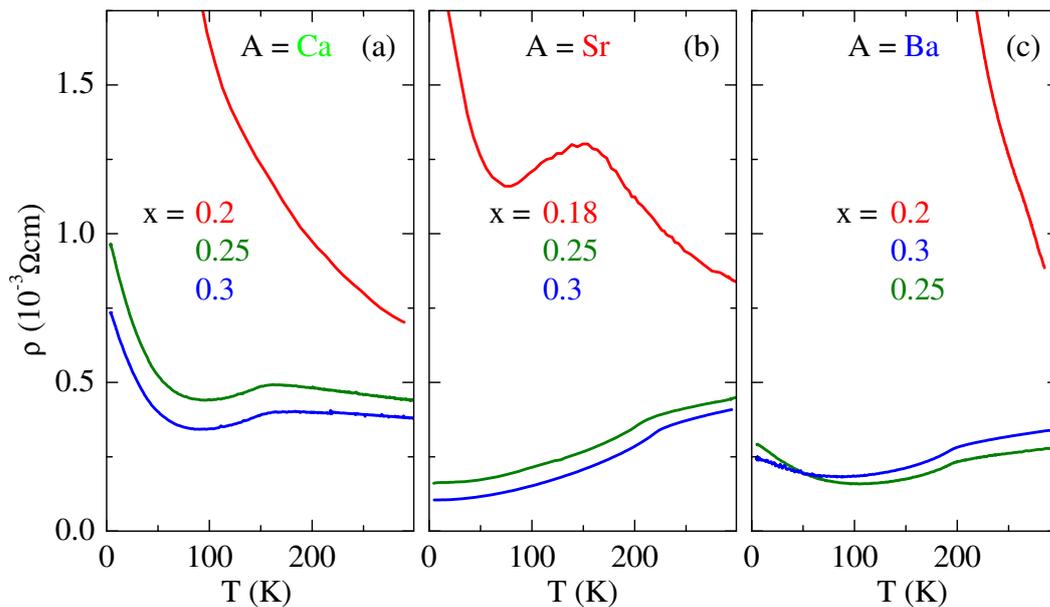


Abbildung 6.41: Vergleichende Darstellung des spezifischen Widerstands von $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ mit (a) $\text{A} = \text{Ca}$, (b) Sr und (c) Ba für die Dotierungen $x = 0.2, 0.25$ und 0.3 : Da für Sr-Dotierung keine Probe mit $x = 0.2$ zur Verfügung stand, sind die Meßdaten der Probe mit $x = 0.18$ gezeigt; vgl. Text und [193, 194, 311].

in der $M(T)$ -Kurve. Die höher Ba-dotierten Substanzen mit $x \geq 0.2$ weisen unterhalb einer kritischen Temperatur eine spontane Magnetisierung auf, welche mit x kontinuierlich ansteigt. Genauso wachsen die Werte für $M(4\text{K})$ mit x . Sie liegen in der gleichen Größenordnung wie zuvor im Fall von Ca- oder Sr-Dotierung ($\sim 10^{-1}\mu_{\text{B}}/\text{Co}$). Oberhalb von $x \approx 0.2$ weisen also alle drei Mischreihen ferromagnetische Ordnung auf.

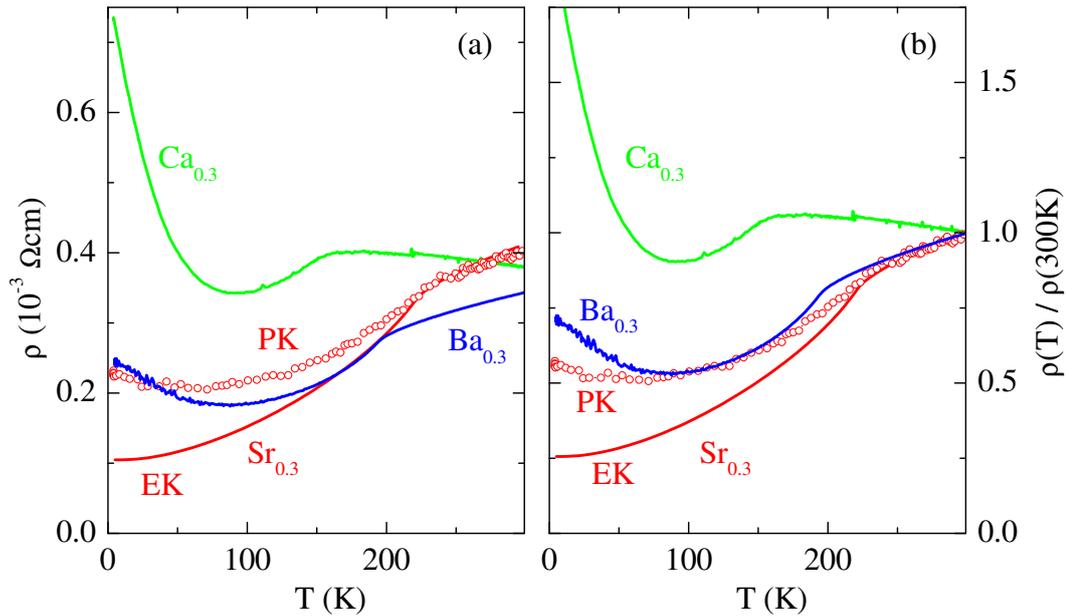


Abbildung 6.42: Vergleichende Darstellung des spezifischen Widerstands von $La_{0.7}A_{0.3}CoO_3$ mit $A = Ca$ (grün), Sr (rot) und Ba (blau): Zusätzlich zu den an einem $Sr_{0.3}$ -Einkristall ermittelten Daten (—) sind auch welche gezeigt, die an einem Polykristall der gleichen Dotierung aufgenommen wurden (\circ); vgl. Text und [193, 194, 311]. In Bild (a) sind die Absolutwerte aufgetragen, Bild (b) zeigt die auf den 300 K-Wert normierten Daten.

Abbildung 6.40 zeigt die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands der Mischreihen $La_{1-x}A_xCoO_3$ mit $A = Ca, Ba$. Der Widerstand sinkt genau wie zuvor für $A = Sr$ deutlich mit x . Allerdings weist keine der untersuchten Proben, weder für Ca - noch für Ba -Dotierung, über den gesamten dargestellten Temperaturbereich metallisches Verhalten auf. Im Fall von Ca -Dotierung zeigen die höher dotierten Substanzen mit $x \geq 0.25$ eine von 300 K ausgehend mit fallender Temperatur schwach ansteigende Widerstandscharakteristik. Erst um etwa 150 K, dem Bereich, in dem ferromagnetische Ordnung einsetzt, fällt der Widerstand bis etwa 80 K metallisch ab. Zu noch tieferen Temperaturen hin zeigt dieser einen deutlichen Wiederanstieg. Bei Ba -Dotierung zeigt sich für $x \geq 0.25$ bereits bei Raumtemperatur ein metallisches Verhalten des Widerstands. Aber auch hier beobachtet man zu tieferen Temperaturen hin ab etwa 100 K einen Wiederanstieg, wenn auch weitaus weniger ausgeprägt als bei Ca -Dotierung. Allen drei Mischreihen ist gemein, daß sich das Einsetzen ferromagnetischer Ordnung in den höher dotierten Substanzen $0.18 \leq x \leq 0.3$ durch eine Steigungsänderung in den Widerstandskurven bemerkbar macht.

In Abbildung 6.41 sind die $\rho(T)$ -Kurven der höher dotierten Substanzen vergleichend dargestellt. Die Absolutwerte der Widerstände liegen im Bereich $\leq m\Omega cm$ und damit um mehr als 12 Größenordnungen unter den Tieftemperaturwerten für $LaCoO_3$. Da es sich im Fall von Ca - bzw. Ba -Dotierung bei den untersuchten Kristallen ausschließlich um Polykristalle, bei der Sr -Mischreihe aber um Einkristalle handelt, liegt der Verdacht nahe, daß der Wiederanstieg des Widerstands bei $A = Ca$ oder Ba dadurch bedingt sein könnte. In Abbildung 6.42 ist am Beispiel des Dotierungsgrades $x = 0.3$ zum Vergleich zusätzlich auch eine Widerstandsmessung an einem $x = 0.3$ Sr -dotierten Polykristall gezeigt (offene rote Kreise). Diese Substanz zeigt zwar ebenfalls einen Wiederanstieg zu tiefen Temperaturen hin, aber dieser ist weitaus weniger ausgeprägt als im Fall der beiden anderen Dopanden.

Die auf den Raumtemperaturwert $\rho(300\text{ K})$ normierte Auftragung in Abbildung 6.42 (b) legt vielmehr nahe, daß der polykristalline Charakter der verwendeten Proben den Tief-temperaturanstieg nicht alleine verursacht, da der Widerstand der mit A = Ca bzw. Ba dotierten Proben bei tiefen Temperaturen intrinsisch höher zu liegen scheint. Bei Raumtemperatur weist allerdings die Ba-dotierte Substanz den geringsten Widerstand auf.

In Abbildung 6.43 sind ausgewählte Magnetisierungskurven der drei Mischreihen gezeigt. Diese wurden bei $T = 4\text{ K}$ gemessen, nachdem die Proben im Nullfeld (ZFC) abgekühlt worden waren.

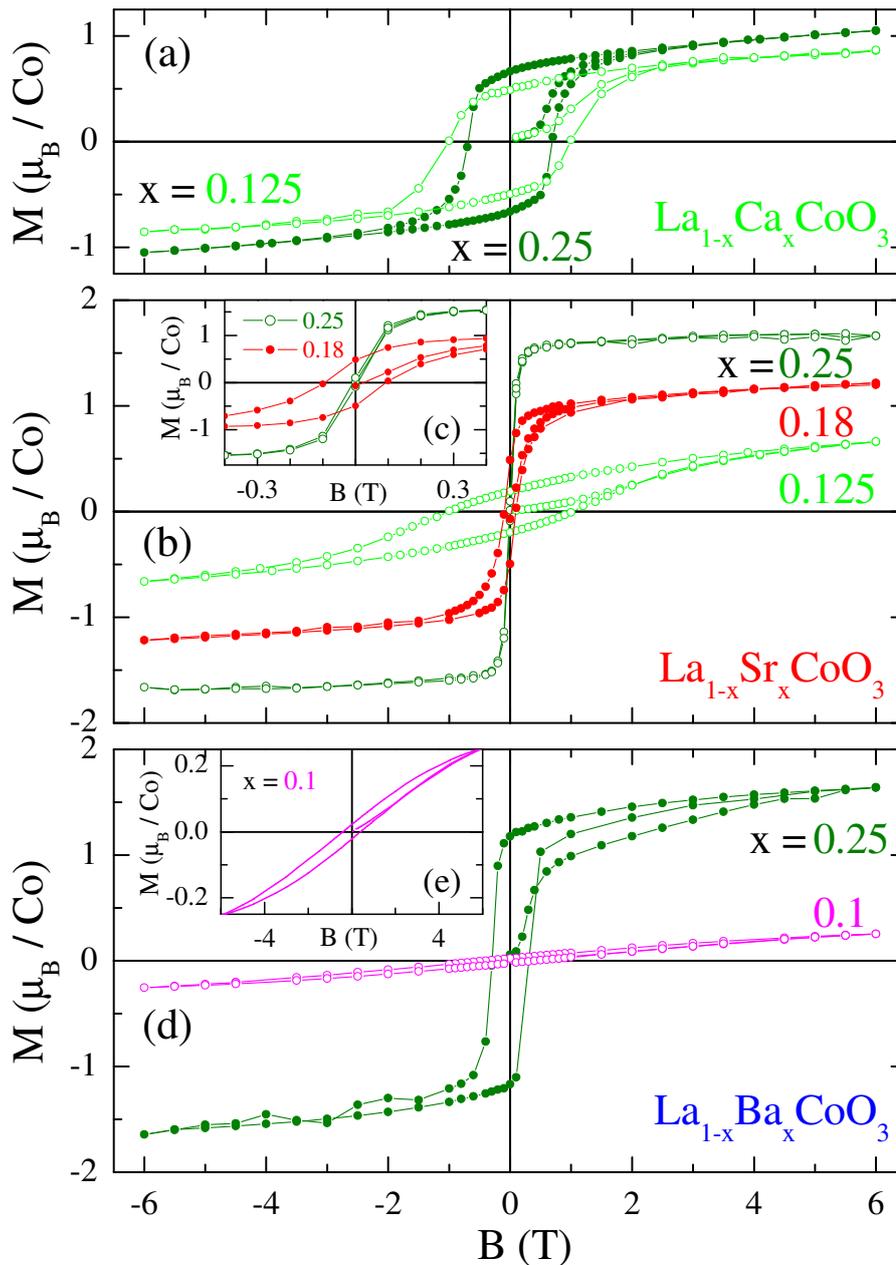


Abbildung 6.43: Magnetisierungskurven von $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ mit $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ und Ba für ausgewählte Dotierungen x und aufgenommen bei $T = 4\text{ K}$, nachdem die Proben im Nullfeld (ZFC) abgekühlt worden waren; vgl. Text und [16,311].

Für $A = Ca$ (Abbildung 6.43 (a)) zeigt sich das für einen Ferromagneten erwartete typische Verhalten mit einer breiten Hysterese und einem Koerzitivfeld von etwa $B_K \approx 1 \text{ T}$ ($x = 0.125$) bzw. 0.7 T ($x = 0.25$). Die Hysterese schrumpft mit steigendem Ca-Gehalt. Die Sättigung wird nicht ganz erreicht. Die Kurven weisen auch im höchsten angelegten Feld von $B = 6 \text{ T}$ noch eine endliche Steigung auf, während die Absolutwerte für $M(6 \text{ T}) \approx 0.87 \mu_B/Co$ ($x = 0.125$) bzw. $1.05 \mu_B/Co$ ($x = 0.25$) nur wenig mit x ansteigen.

Die $M(B)$ -Kurven der Sr-dotierten Substanzen (Abbildung 6.43 (b) und (c)) weisen in der Spinglasphase ebenfalls eine breite Hysterese ($B_K \approx 1 \text{ T}$ für $x = 0.125$) auf, wenn auch mit einem im Vergleich zur gleichen Ca-Dotierung etwas kleineren Moment im höchsten angelegten Feld $M(6 \text{ T}) \approx 0.66 \mu_B/Co$ ($x = 0.125$). Allerdings wird das maximale Signal deutlich langsamer erreicht als im Fall von entsprechender Ca-Dotierung, was als Indiz für die Realisierung eines Spinglases für $A = Sr$ anstelle langreichweitiger ferromagnetischer Ordnung für $A = Ca$ gewertet werden kann. Für die ferromagnetischen Proben zeigt sich hier jedoch ein qualitativ und quantitativ anderes Verhalten als für Ca-Dotierung. Die Hysteresen in den $M(B)$ -Kurven der höher dotierten Substanzen schrumpfen mit x beträchtlich, wie in Abbildung 6.43 (b) gut zu erkennen ist: $B_K \approx 0.1 \text{ T}$ ($x = 0.18$) bzw. fast 0 T ($x = 0.25$). Ob dies mehr für die Realisierung eines Clusterglases statt eines gewöhnlichen Ferromagneten spricht, kann anhand dieser Daten nicht entschieden werden. Die Absolutwerte für $M(6 \text{ T}) \approx 1.2 \mu_B/Co$ ($x = 0.18$) bzw. $1.66 \mu_B/Co$ ($x = 0.25$) wachsen deutlich mit x an. Für $x = 0.18$ ist noch eine geringe Steigung erkennbar, für $x = 0.25$ läuft die $M(B)$ -Kurve fast in die Sättigung.

Die Ba-Mischreihe (Abbildung 6.43 (d) und (e)) weist in der Spinglasphase ebenfalls eine recht breite Hysterese auf ($B_K \approx 0.4 \text{ T}$ für $x = 0.1$). Sättigung wird nicht erreicht. Die $M(B)$ -Kurve der höher dotierten Probe mit $x = 0.25$ zeigt $B_K \approx 0.3 \text{ T}$ und $M(6 \text{ T}) \approx 1.64 \mu_B/Co$. Die Breite der Hysterese liegt zwischen der der entsprechend dotierten Proben der Ca- bzw. Sr-Mischreihe. Die Kurve zeigt bei 6 T noch eine endliche Steigung und das Moment ist vergleichbar zum für die Sr-Mischreihe beobachteten. Auffällig ist allerdings das Herauslaufen der Neukurve aus der Hysteresekurve, was in der Literatur weder für gewöhnliche Ferromagnete noch für Spin- bzw. Clustergläser diskutiert wird.

Anhand der vorgestellten Ergebnisse wurden die in Abbildung 6.44 gezeigten Phasendiagramme für die drei Mischreihen aufgestellt [16, 311]. Die nach dem in Abschnitt 2.1.3 beschriebenen Verfahren bestimmten kritischen Temperaturen sind in Tabelle 6.11 angegeben.

6.4.3 Vergleichende Analyse der drei Mischreihen

Phasendiagramme

In Abbildung 6.44 sind die magnetischen und elektrischen Eigenschaften der drei untersuchten Dotierungsreihen in Phasendiagrammen zusammengefasst. Im Fall von Ca-Dotierung zeigen alle Proben einen Phasenübergang von para- nach ferromagnetisch. Die magnetische Übergangstemperatur steigt monoton mit x und sättigt für $x \geq 0.2$ um etwa $T_c \approx 150 \text{ K}$. Die eingezeichnete Grenze zwischen metallischem und isolierendem Verhalten gilt streng genommen nur für $A = Sr$. Für die beiden anderen Dopanden findet man auch für $x = 0.3$ jeweils noch Temperaturbereiche mit halbleitender Charakteristik. Da der Absolutwert von ρ für die hoch dotierten Substanzen ($x > 0.2$) aber im gesamten betrachteten Temperaturbereich weniger als $1 \text{ m}\Omega\text{cm}$ beträgt, also in der Größenordnung eines „schlechten“ Metalls liegt, wurde die Phasengrenze trotzdem entsprechend bezeichnet. Für $A = Sr$ bestätigen die hier vorgestellten Ergebnisse das von Itoh *et al.* [219] vorgeschlagene magnetische Phasen-

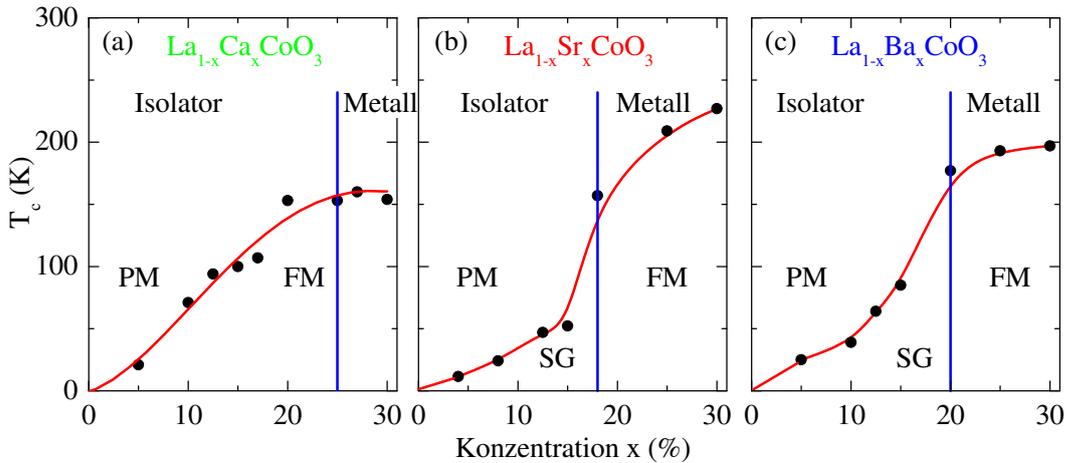


Abbildung 6.44: Phasendiagramme der drei Mischreihen $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ mit (a) $\text{A} = \text{Ca}$, (b) Sr , (c) Ba ; vgl. Text und [16, 311].

Dotierung x	T_c (K)		
	$\text{A} = \text{Ca}$	$\text{A} = \text{Sr}$	$\text{A} = \text{Ba}$
0.04		12	
0.05	21		25
0.08		24	
0.10	71		39
0.125	94	47	64
0.15	100	52	85
0.17	107		
0.18		157	
0.20	153		177
0.25	153	209	193
0.27	160		
0.30	154	227	197

Tabelle 6.11: Übergangstemperaturen von $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$, $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, bei deren Unterschreitung magnetische Ordnung beobachtet wird. Für die Substanzen, die eine Spinglasphase aufweisen, sind die Temperaturen angegeben, bei denen die charakteristischen Maxima ($\text{A} = \text{Sr}$) bzw. die Knicke in $M(T)$ ($\text{A} = \text{Sr}$ und Ba) auftreten.

diagramm, wenngleich aus den weiter oben angeführten Gründen keine Entscheidung für oder wider eine Clusterglasphase oberhalb von $x = 0.18$ getroffen werden kann. Gleichzeitig müssen andere Vorschläge verworfen werden [223]. Unterhalb der kritischen Dotierung von $x = 0.18$ durchläuft das System vom unmagnetischen isolierenden Grundzustand der Ausgangssubstanz kommend eine Spinglasphase. Die Übergangstemperaturen, bei deren Unterschreitung das glasartige Einfrieren einsetzt, steigen mit der Dotierung monoton an. Die Absolutwerte von T_c nehmen bei Annäherung an $x = 0.18$ stark zu und auch zwischen $x = 0.25$ ($T_c \approx 209 \text{ K}$) und $x = 0.3$ ($T_c \approx 227 \text{ K}$) kommt es nicht zu einer Sättigung wie im vorangegangenen Fall. Untersuchungen an bis zu mit $x = 0.5$ dotierten polykristallinen Proben (hier nicht gezeigt; vgl. [16]), lassen ebenfalls keine Sättigung erkennen. In der Literatur berichtete zusätzliche an Polykristallen gemessene Anomalien in den experimen-

tellen $M(T)$ -Kurven [223, 233, 243] sind bei den hier untersuchten Einkristallen nicht zu finden. Es liegt die Vermutung nahe, daß es sich nicht um intrinsische Eigenschaften, sondern vielmehr um Effekte der unterschiedlichen Probenpräparation handelt [225, 236, 245]; vgl. auch die Diskussion in Abschnitt 5.2.2. Mit dem Eintritt in die ferromagnetische Phase findet man auch den Übergang zu metallischem Verhalten, wie man es im Bild des Doppelaustauschmodells erwartet.

Die Ba-dotierten Substanzen zeigen in ihren $M(T)$ -Kurven ein ähnliches Verhalten wie im Fall $A = Sr$. Auch hier wird eine Spinglasphase durchlaufen, bevor sich ab $x = 0.2$ Ferromagnetismus einstellt. Die Absolutwerte der kritischen Übergangstemperaturen zeigen qualitativ den gleichen Verlauf wie zuvor beschrieben, allerdings scheint sich hier eine Sättigung um etwa 200 K einzustellen. Eine metallische Widerstandscharakteristik weist das System in der ferromagnetischen Phase $x > 0.2$ oberhalb von etwa 90 K auf.

Für die hoch dotierten ferromagnetischen Proben ($x \geq 0.20$) ergeben sich damit maximale Übergangstemperaturen von ~ 150 K (Ca), ~ 230 K (Sr) und ~ 200 K (Ba). Die am schlechtesten leitende Ca-Dotierungsreihe weist auch die niedrigsten Werte für T_c auf, was die bereits angesprochene Korrelation von magnetischer Ordnung und metallischem Verhalten des Widerstands untermauert. Allerdings weist die Ba-Mischreihe für $x = 0.3$ bei einem vergleichbaren Absolutwert des elektrischen Widerstands etwas geringere Werte für T_c als die Sr-Mischreihe auf bzw. genauer:

$$T_c(\text{Ca}) < T_c(\text{Sr}) > T_c(\text{Ba}). \quad (6.12)$$

Die Übergangstemperaturen hängen nicht monoton von den Radien der beteiligten Ionen ab, für die

$$r(\text{Ca}^{2+}) < r(\text{Sr}^{2+}) < r(\text{Ba}^{2+}) \quad (6.13)$$

gilt. Für die Widerstände ergibt sich für $T \sim T_c$ und $x = 0.3$ hingegen ein monotones Verhalten:

$$\rho(\text{Ca}, T = T_c) > \rho(\text{Sr}, T = T_c) \geq \rho(\text{Ba}, T = T_c). \quad (6.14)$$

Globale und lokale Verzerrungen

Einige der hier vorgestellten und eine Reihe weiterer Studien stellen ebenfalls eine Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von den Radien der auf dem La-Platz in AMO_3 -Perowskitssysteme eingebrachten Ionen fest; vgl. z. B. [282, 285, 288, 292, 332–334].

Um den Einfluß unterschiedlicher Ionenradien auf die physikalischen Eigenschaften von ladungsträgerdotierten ferromagnetisch ordnenden Manganaten $A_{1-x}^\dagger A_x^\ddagger \text{MnO}_3$ ($A^\dagger = \text{La}^{3+}$, Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , $A^\ddagger = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+}) zu interpretieren, haben L. M. Rodriguez-Martinez und J. P. Attfield 1996 [335] ein empirisches Modell vorgeschlagen. Beobachtet wird eine nicht monotone Abhängigkeit der ferromagnetischen Übergangstemperatur T_c von den Ionenradien der Dopanden A^\ddagger . Diese wird nach [335] hauptsächlich durch zwei konkurrierende strukturelle Verzerrungseffekte bestimmt. Die ideale kubische Perowskitstruktur ohne Unordnungseffekte würde demnach ein maximales T_c aufweisen. Der erste Verzerrungseffekt, im folgenden „globaler Verzerrungseffekt“ genannt, trägt der Abweichung von der idealen kubischen Kristallstruktur, d. h. der Abweichung vom Toleranzfaktor $t = 1$ Rechnung (Gleichung 3.1: $t = (\langle r_A \rangle + r_O) / (\sqrt{2}(r_M + r_O))$). Dabei bezeichnen die r_i wieder die Ionenradien und

$$\langle r_A \rangle = (1 - x)r_{A^\dagger} + xr_{A^\ddagger} \quad (6.15)$$

den jeweils mit der Dotierung gewichteten mittleren Ionenradius auf dem Perowskit-A-Platz, also der mittlere Radius des $A^\dagger = A^{3+}$ - und des $A^\ddagger = A^{2+}$ -Ions. Der zweite Verzerrungseffekt, im folgenden „lokaler Verzerrungseffekt“ genannt, rührt von der „lokalen“ Unordnung in der Einheitszelle her. Diese wird durch die nicht passenden unterschiedlichen Ionenradien auf dem A-Gitterplatz verursacht. Der Effekt wird durch die Varianz der Standardabweichung σ der A-Ionenradien von der idealen Struktur quantifiziert:

$$\sigma^2 = (1-x)r_{A^\dagger}^2 + xr_{A^\ddagger}^2 - \langle r_A \rangle^2. \quad (6.16)$$

Das reale T_c ist dann empirisch durch

$$T_c(\langle r_A \rangle, \sigma) = T_c(r_A^0, 0) - p_1 Q_0^2 - p_2 \sigma^2 \quad (6.17)$$

mit den Konstanten p_1 und p_2 gegeben. Realisierung der idealen kubischen Perowskitstruktur ist äquivalent zu $\sigma = 0$ und $t = 1$. Die in diesem Fall auftretende hypothetische Übergangstemperatur $T_c(r_A^0, 0)$ wird also durch beide Effekte vermindert. Dabei bezeichnet

$$Q_0 = r_A^0 - \langle r_A \rangle \quad (6.18)$$

die Abweichung vom idealen A-Ionenradius r_A^0 .

Im Doppelaustauschmodell erwartet man mit ferromagnetischer Ordnung einhergehende metallische Leitfähigkeit (Abschnitt 3.3). Die durch die soeben beschriebenen Verzerrungen verursachte Störung der idealen Perowskitstruktur, der globale Verzerrungseffekt, sorgt für eine Abweichung des Mn–O–Mn-Bindungswinkels von 180° . Dadurch verringert sich der Überlapp der am Doppelaustausch beteiligten Orbitale, was den Ladungstransport erschwert und somit die Austauschwechselwirkung schwächt. Der Energiegewinn durch die parallele Ausrichtung der Rumpfspins und damit die ferromagnetische Übergangstemperatur T_c sinken. Die ins System induzierte Unordnung, der lokale Verzerrungseffekt, behindert das mögliche Hüpfen von Ladungsträgern durch Lokalisierungseffekte. Dies schwächt ebenfalls die Austauschwechselwirkung, und T_c wird auch durch diesen Effekt verringert. In diesem Bild ist somit qualitativ verständlich, warum die ferromagnetische Ordnungstemperatur mit zunehmender Abweichung von der idealen Perowskitstruktur abnimmt.

Anwendung auf $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ mit $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ und Ba

Im folgenden werden die eigenen Ergebnisse am System $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ mit $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ oder Ba und $0 \leq x \leq 0.3$ im von Rodriguez-Martinez und Attfield vorgeschlagenen phänomenologischen Bild analysiert.

Die Abhängigkeit der Übergangstemperatur T_c und des Widerstands ρ vom Ionenradius des jeweiligen A-Ions (Gleichungen 6.12 bis 6.14) der drei Dotierungsreihen lassen sich nun mit den Gleichungen 6.15 bis 6.18 in das qualitative Bild von „globalen“ und „lokalen“ Verzerrungen einordnen. Für den idealen Ionenradius r_A^0 wurde

$$r_A^0 = 0.6 \cdot r_{\text{La}} + 0.4 \cdot r_{\text{Ba}} = 1.3176 \text{ \AA} \quad (6.19)$$

gewählt, da diese Verbindung als ideal kubisch charakterisiert wird [278, 282].

Betrachtet man die zitierten Gleichungen jeweils für einen bestimmten Dotierungsgrad x , so erhält man für jeden Dopanden eine Gleichung mit den drei Unbekannten $T_c(r_A^0, 0)$, der idealen Übergangstemperatur für das gewählte x , sowie den beiden Konstanten p_1 und

Dotierung x	$T_c(r_A^0, 0)$ (K)	p_1 (10^3 K / \AA^2)	p_2 (10^3 K / \AA^2)
0.20	229	6.1	3.4
0.25	286	10.3	6.3
0.30	306	11.4	7.4

Tabelle 6.12: Lösungen der Gleichungssysteme für die drei Dopanden: In der ersten Spalte sind die hypothetischen Übergangstemperaturen T_c angegeben. Diese würde eine Substanz mit dem jeweiligen Dotierungsgrad x aufweisen, wenn sie mit einem Ionenradius r_A^0 (Toleranzfaktor $t = 1$) und verschwindender Varianz $\sigma^2 = 0$ der Radien auf dem La-Platz in idealer kubischer Perowskitstruktur kristallisieren würde. Die beiden anderen Spalten geben die Vorfaktoren des Quadrates der Abweichung vom idealen Ionenradius Q_0^2 und der Varianz σ^2 an; vgl. Text.

Dopand A	$\langle r_A \rangle$ (\AA)	Q_0 (\AA)	Toleranzfaktor t	σ^2 (\AA^2)
Ca^{2+}	1.209 – 1.205	0.111 – 0.115	0.939 – 0.938	$O(10^{-4})$
Sr^{2+}	1.235 – 1.244	0.085 – 0.076	0.948 – 0.952	$O(10^{-3})$
Ba^{2+}	1.267 – 1.292	0.053 – 0.028	0.960 – 0.970	$O(10^{-2})$

Tabelle 6.13: Mittlere Ionenradien $\langle r_A \rangle$ auf dem La-Platz (Gleichung 6.15), Abweichungen Q_0 von der idealen kubischen Symmetrie (Gleichung 6.18), Toleranzfaktoren t (Gleichung 3.1) und die zugehörigen Varianzen σ^2 (Gleichung 6.16) der drei untersuchten Dopanden: Angegeben sind in den ersten drei Spalten jeweils die Werte für $x = 0.2$ und 0.3 und für die Varianzen in Spalte vier die Größenordnung. Der Toleranzfaktor wurde unter der Festsetzung des Co–O-Abstands auf 1.927\AA berechnet. Dieser Wert wird in [243] für die $x = 0.2$ bis 0.3 Sr-dotierten Substanzen angegeben; vgl. Text.

p_2 . Hier werden jeweils die drei für jeden Dopanden Ferromagnetismus aufweisenden Dotierungen $x = 0.2, 0.25$ und 0.3 analysiert¹⁰, was auf drei Gleichungssysteme mit je drei Gleichungen ($A = Ca^{2+}, Sr^{2+}$ und Ba^{2+}) führt. Die Lösungen sind in Tabelle 6.12 angegeben. In Tabelle 6.13 sind die mittleren Ionenradien der drei Dotierungen $x = 0.2 - 0.3$ auf dem La-Platz $\langle r_A \rangle$, die Abweichungen von der idealen kubischen Symmetrie Q_0 , die Toleranzfaktoren sowie die Größenordnung der zugehörigen Varianzen σ^2 aufgeführt. In Tabelle 6.14 sind die daraus resultierenden Temperaturen $p_1 Q_0^2$ und $p_2 \sigma^2$ für $A = Ca, Sr$ bzw. Ba angegeben, um die das in einer idealen kubischen Symmetrie realisierte hypothetische $T_c(r_A^0, 0)$ reduziert wird.

Anhand von Tabelle 6.12 fällt auf, daß die jeweiligen experimentellen Werte für T_c in allen Fällen deutlich kleiner als die berechneten für $T_c(r_A^0, 0)$ sind. Die größte Abweichung zeigt sich für die Ca-Mischreihe, obwohl das Ca^{2+} -Ion im Vergleich zu den anderen Dopanden vom Ionenradius her am besten zum La^{3+} -Ion paßt. Dies äußert sich in der sehr kleinen Varianz $\sigma^2 \sim 10^{-4} \text{\AA}^2$ (Tabelle 6.13) der Ionenradien auf dem La-Platz. Die hierdurch induzierte lokale Verzerrung, d. h. die Unordnung in der Einheitszelle, ist sehr gering. Entsprechend beträgt die hierdurch verursachte Temperaturreduzierung nur 1 K bis 2 K (Tabelle 6.14). Allerdings hat der globale Verzerrungseffekt, die Abweichung von der kubischen Idealstruktur, charakterisiert durch einen Toleranzfaktor $t \neq 1$, einen sehr starken Einfluß. Diese Verzerrung führt, unter Berücksichtigung der beiden bei Raumtemperatur vorhandenen LS- bzw. IS- Co^{3+} -Ionen¹¹, bereits in der undotierten Substanz $LaCoO_3$ auf einen Wert

¹⁰Da kein Kristall mit einer Sr-Dotierung von $x = 0.2$ für eine T_c -Bestimmung zur Verfügung stand, wird in den hier diskutierten Berechnungen $T_c(x = 0.2 \text{ Sr}) = 180 \text{ K}$ aus [219] benutzt.

¹¹Bei $T = 300 \text{ K}$ liegen in $LaCoO_3$ knapp 62% der Co^{3+} -Ionen im IS-Zustand vor.

Dopand A Dotierung x	Ca ²⁺		Sr ²⁺		Ba ²⁺	
	$p_1 Q_0^2$ (K)	$p_2 \sigma^2$ (K)	$p_1 Q_0^2$ (K)	$p_2 \sigma^2$ (K)	$p_1 Q_0^2$ (K)	$p_2 \sigma^2$ (K)
0.20	75	1	44	5	17	35
0.25	132	2	67	10	17	76
0.30	150	2	65	14	9	100

Tabelle 6.14: Lösungen der linearen Gleichungssysteme gemäß Gleichung 6.17: Angegeben sind die Temperaturen, um die das hypothetische, in einem idealen kubischen Kristall realisierte $T_c(r_A^0, 0)$ reduziert wird. Die Spalten $p_1 Q_0^2$ geben dabei den jeweiligen reduzierenden Einfluß der globalen, $p_2 \sigma^2$ den der lokalen Verzerrungen an; vgl. Text.

von $t \approx 0.953$, welcher sich mit steigender Ca-Konzentration noch weiter von $t = 1$ entfernt (Tabelle 6.13). Mit einem weiter sinkenden Toleranzfaktor erwartet man die Realisierung einer orthorhombischen Symmetrie, was durch die in Abschnitt 6.4.1 diskutierten Daten auch experimentell belegt werden konnte.

Dabei wurden für die dotierten Substanzen nicht die einzelnen Ionenradien unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Spinzustände der Co³⁺- bzw. Co⁴⁺-Ionen in Gleichung 3.1 eingesetzt, sondern der von x unabhängige Wert für den Co–O-Abstand von etwa 1.927 Å benutzt. Dieser ist in Referenz [243] angegeben und wurde in La_{1-x}Sr_xCoO₃ für $x = 0.2$, 0.25 und 0.3 anhand von Neutronenstreuexperimenten ermittelt. Eine Berechnung mittels tabellierter Ionenradien war in diesem Fall nicht möglich, da keine Literaturdaten für LS- bzw. IS-Co⁴⁺-Ionen vorliegen.

Für die Sr-Mischreihe, die die höchsten Absolutwerte für T_c aufweist, wird die Varianz der Ionenradien auf dem La-Platz größer ($\sigma^2 \sim 10^{-3} \text{Å}^2$). Das Sr²⁺-Ion fügt sich vom Radius her aber immer noch recht gut in die LaCoO₃-Matrix ein, d. h. die Verringerung von T_c durch lokale Verzerrungen fällt noch nicht allzusehr ins Gewicht. Sie liegt in der Größenordnung von 10 K (Tabelle 6.14). Gleichzeitig vergrößert sich auch der Toleranzfaktor, und die Struktur nähert sich der idealen kubischen an. Die Reduzierung des idealen Werts für T_c fällt deutlich schwächer aus. Damit wird plausibel, daß die Absolutwerte bei Sr-Dotierung signifikant größer sind als in der zuvor behandelten Ca-Mischreihe.

Im Fall von La_{1-x}Ba_xCoO₃ liegt die Varianz in der Größenordnung $\sigma^2 \sim 10^{-2} \text{Å}^2$. Die lokale Unordnung, verursacht durch die deutlich größeren Ba²⁺-Ionen auf den La-Plätzen, ist hier der Hauptgrund für eine Reduzierung des hypothetischen maximalen Werts für T_c . Diese steigt von etwa 35 K ($x = 0.2$) auf rund 100 K ($x = 0.3$) mit der Dotierung an (Tabelle 6.14), was erklärt, daß die experimentell bestimmten Werte für T_c unter denen der Sr-Mischreihe bei gleichem x bleiben. Die Reduzierung durch globale Verzerrungen geht in dieser Mischreihe noch schneller als im zuvor diskutierten Fall A = Sr zurück. Das System erreicht bereits bei $x = 0.4$ kubische Symmetrie und die Abweichung von dieser spielt bei der Frage nach T_c mit um die 15 K nur noch eine kleine Rolle.

Neben einer phänomenologischen Erklärung der magnetischen Eigenschaften der drei Mischreihen La_{1-x}A_xCoO₃, A = Ca, Sr, Ba, gewinnt man im soeben skizzierten Bild auch ein qualitatives Verständnis des Verhaltens des elektrischen Widerstands.

Für A = Ca ist die deutliche Abweichung des Co–O–Co-Bindungswinkels von 180° eine weitere Folge der in dieser Mischreihe am stärksten ausgeprägten Abweichung von $t = 1$. Dies erschwert den Ladungstransport im Sinne eines Doppelaustauschmodells. Die Bandbreite ist schmal und der Widerstand entsprechend groß. Damit wird auch plausibel, daß selbst für die Substanz mit $x = 0.3$ der Widerstand über den größten Teil des untersuchten

Temperaturbereichs halbleitend bleibt (Abbildung 6.41). Die Abweichung des Bindungswinkels von 180° geht mit zunehmendem Ionenradius des Dopanden zurück, was eine ansteigende Bandbreite zur Folge hat. In der Sr-Mischreihe findet man entsprechend metallisches Verhalten für $x > 0.18$. Für Ba-Dotierung wird die Bandbreite noch größer sein, und auch hier findet man metallisches Verhalten in den untersuchten Proben mit $x > 0.2$. Oberhalb von etwa 200 K ist der Widerstand der größeren Bandbreite entsprechend dann auch niedriger als in den vergleichbar Sr-dotierten Substanzen. Trotzdem weisen die Widerstandskurven für $x = 0.25$ und $x = 0.3$ unterhalb von etwa 100 K einen Wiederanstieg mit sinkender Temperatur auf. Abbildung 6.42 legt nahe, daß dies nicht allein durch den polykristallinen Charakter der untersuchten Proben erklärt werden kann, sondern daß auch intrinsische Gründe eine Rolle spielen. Das sehr große Ba^{2+} -Ion verursacht eine größere lokale Verzerrung der Einheitszelle, was Ladungslokalisierung zu tiefen Temperaturen hin begünstigen mag und so im Gegensatz zum kleineren Sr^{2+} -Ion für einen Wiederanstieg des elektrischen Widerstands sorgt.

Unterhalb von $x = 0.2$ zeigen die Sr- und Ba-Mischreihen ein spinglasartiges Verhalten, während für $A = Ca$ im gesamten untersuchten Dotierungsbereich ferromagnetische Ordnung vorliegt. Spinglasphasen können die Folge eines Konkurrenzkampfes zwischen ferromagnetischen und antiferromagnetischen Wechselwirkungen sein [331, 336]. Diese Konkurrenz kann durch lokale Unordnung, die in den Sr- und Ba-Dotierungsreihen auf Grund der schlechter passenden Ionenradien größer ist als in der Ca-Serie, verursacht werden; vgl. die Werte für σ^2 in Tabelle 6.13. Eine weitere Möglichkeit, die Nichtrealisierung einer Spinglasphase in $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ zu verstehen, liegt im Auftreten des dotierungsgetriebenen strukturellen Phasenübergangs in dieser Mischreihe. Bei Raumtemperatur wird dieser zwischen $x = 0.19$ und $x = 0.2$ beobachtet. Es gibt Hinweise, daß dieser Übergang für $x < 0.2$ bei tieferen Temperaturen stattfindet. Möglicherweise verhindert dieser in den beiden anderen Mischreihen nicht auftretende Effekt die Glasphase.

Fazit

Im Rahmen des phänomenologischen Modells von Rodriguez-Martinez und Attfield kann das beobachtete nicht monotone Verhalten der ferromagnetischen Übergangstemperaturen für $x \geq 0.2$ in $La_{1-x}A_xCoO_3$, $A = Ca, Sr$ und Ba , qualitativ gut verstanden werden. Der lokale und globale Verzerrungseffekt führen beide zu einer Reduzierung von T_c . Ersterer sorgt über die Begünstigung von Ladungslokalisierung in der Einheitszelle zu einer Abschwächung der Austauschwechselwirkung. Letzterer verantwortet eine Verringerung des Überlapps der am Doppelaustausch beteiligten Orbitale, was ebenfalls die Austauschwechselwirkung schwächt.

Das Modell kann auch plausibel machen, warum der elektrische Widerstand für $A = Ca$ bis auf einen kleinen Temperaturbereich halbleitende Charakteristik zeigt, während für die Ba-Mischreihe außer bei tiefen Temperaturen und für $A = Sr$ sogar im gesamten untersuchten Temperaturbereich ein metallisches Widerstandsverhalten beobachtet wird. Außerdem wird das Auftreten der Spinglasphase für $A = Sr$ und Ba bzw. ihr Ausbleiben in der Ca-Mischreihe erklärt.

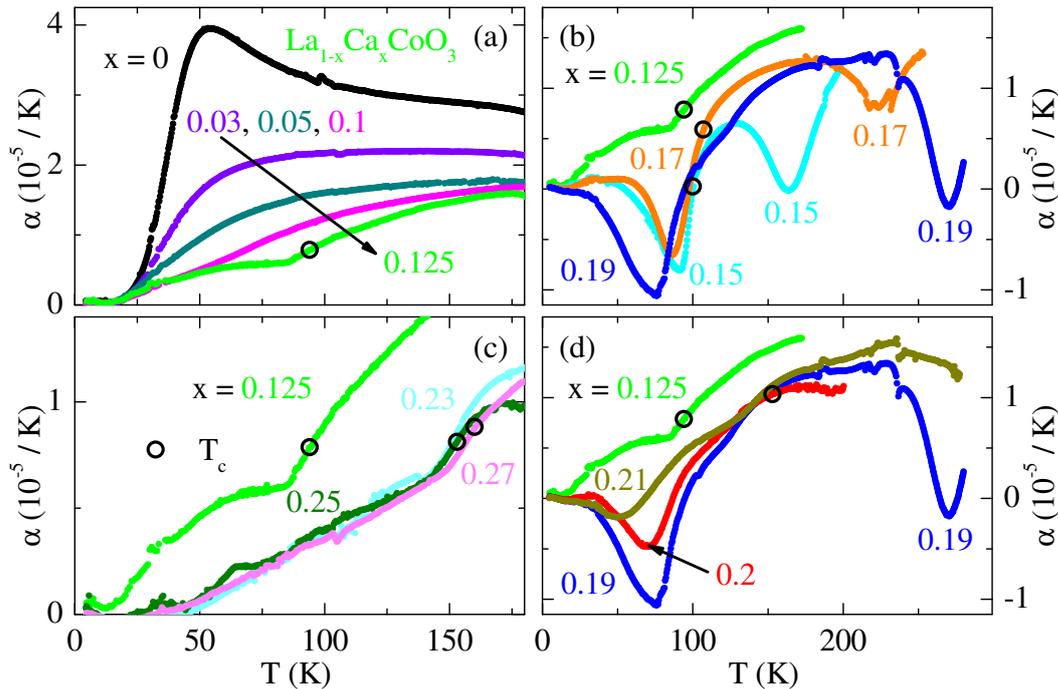


Abbildung 6.45: Thermische Ausdehnung von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$: In (a) sind die Dotierungen $x \leq 0.125$, in (b) $0.15 \leq x \leq 0.19$, in (c) $0.23 \leq x \leq 0.27$ und in (d) $0.19 \leq x \leq 0.21$ gezeigt. Zum Vergleich ist die Meßkurve für $x = 0.125$ in allen vier Teilabbildungen und die für $x = 0.19$ in (b) und (d) gezeigt. Die offenen schwarzen Kreise markieren die magnetischen Übergangstemperaturen aus Tabelle 6.11; vgl. Text.

6.4.4 Thermische Ausdehnung und spezifische Wärme für $A = \text{Ca}$

Thermische Ausdehnung

In Abbildung 6.45 ist die thermische Ausdehnung von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ gezeigt. Abbildung 6.45 (a) zeigt den Dotierungsbereich $x \leq 0.125$. Es ist gut zu erkennen, wie das den Spinübergang anzeigende Maximum in der Meßkurve der undotierten Substanz mit x deutlich unterdrückt wird. Bereits für $x = 0.03$ ist $\alpha(T)$ stark verbreitert¹². Es fällt auf, daß die Auswirkungen des Spinübergangs in $\alpha(T)$ mit x deutlich länger in den Meßkurven zu beobachten sind, als in den Daten der Magnetisierung. Dort wird bereits für $x = 0.05$ der durch den Spinübergang der Co^{3+} -Ionen verursachte Beitrag zum magnetischen Moment von der ferromagnetischen Ordnung kaschiert. Für $x = 0.125$ ist bei etwa 85 K ein leichter Knick erkennbar. Mit weiter steigendem x bilden sich bis zu drei teilweise sehr ausgeprägte Anomalien aus. Abbildung 6.45 (b) zeigt den Bereich $0.15 \leq x \leq 0.19$, (c) $0.23 \leq x \leq 0.27$ und (d) $0.19 \leq x \leq 0.21$. Die Meßkurven aller untersuchten Dotierungen im Bereich $0.15 \leq x \leq 0.21$ zeigen bis zu zwei Minima. Neben der Meßkurve für $x = 0.125$ zeigen auch sämtliche Kurven für $x \geq 0.19$ einen Knick. Lediglich für $x = 0.15$ und 0.17 ist diese Anomalie nicht auszumachen.

Minima: Für $x = 0.15$ liegen die auftretenden Minima in $\alpha(T)$ recht nahe beieinander. Mit x schiebt das Tieftemperaturminimum kontinuierlich zu tieferen, das Hochtemperaturminimum zu höheren Temperaturen. Für $x = 0.2$ wurde die Messung bei 200 K

¹²Die Probe mit $x = 0.03$ ist der einzige Einkristall, der von dieser Mischreihe vorliegt.

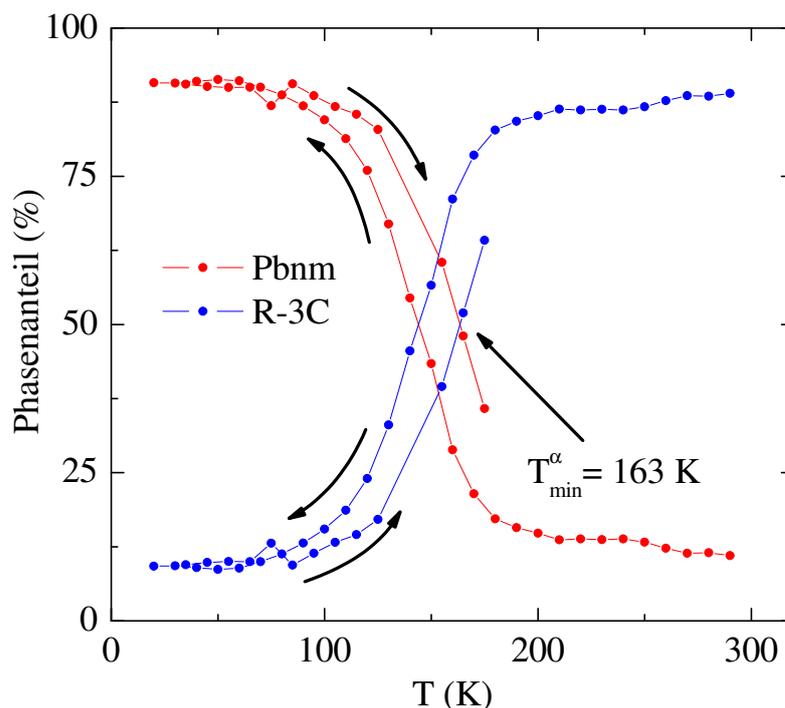


Abbildung 6.46: Ergebnis einer temperaturabhängigen Röntgenstrukturuntersuchung von $La_{0.85}Ca_{0.15}CoO_3$: Ab etwa 163 K nimmt das System mit steigender Temperatur eine rhomboedrische Symmetrie ein; vgl. Text und [337].

abgebrochen, da oberhalb dieser Temperatur normalerweise Zelleffekte die Erzeugung reproduzierbarer Ergebnisse erschweren. Die Auswirkungen zeigen sich in der schlechteren Qualität der aufgenommenen Meßdaten für $0.17 \leq x \leq 0.21$ in den Abbildungen 6.45 (b) und (d). Die Anomalien sind jedoch so ausgeprägt, daß sie trotz des Untergrundrauschens auch oberhalb von 200 K deutlich auffallen. In der Meßkurve für $x = 0.21$ deutet sich bei Raumtemperatur ebenfalls ein Minimum an. Dieses liegt aber nicht mehr im zugänglichen Meßbereich. Die Ausprägung der Anomalien ist im Gegensatz zur Temperatur ihres Auftretens nicht kontinuierlich. Möglicherweise spielt der polykristalline Charakter der Substanzen eine Rolle. Daß die Hochtemperaturanomalien mit x zu höheren Temperaturen schieben und die in der Meßkurve für $x = 0.19$ bei etwa 270 K auftritt, legt den Verdacht nahe, daß es sich hierbei um den strukturellen Phasenübergang handelt, den diese Mischreihe mit x durchläuft (Abschnitt 6.4.1). Für $x \leq 0.19$ wird bei Raumtemperatur rhomboedrische, für $x \geq 0.2$ orthorhombische Symmetrie beobachtet.

Diese Beobachtung motivierte temperaturabhängige Röntgenstrukturuntersuchungen. Ein erstes Ergebnis ist in Abbildung 6.46 für $x = 0.15$ gezeigt. Diese Dotierung zeigt bei etwa 163 K in $\alpha(T)$ ein Minimum. Die Röntgenuntersuchung ergab tatsächlich einen Phasenübergang von orthorhombischer Pbnm- bei tiefen Temperaturen hin zu rhomboedrischer $R\bar{3}c$ -Symmetrie bei höheren Temperaturen. Offensichtlich tritt bei diesem Phasenübergang eine Hysterese auf. Mit sinkender Temperatur überwiegt bis etwa 145 K der Phasenanteil der $R\bar{3}c$ -Struktur, danach ist der der Pbnm-Symmetrie höher. Mit steigender Temperatur findet dieser Wechsel bei etwa 163 K statt. Die thermische Ausdehnung wurde mit steigender Temperatur gemessen. Somit korrespondiert das Hochtemperaturminimum in $\alpha(T)$ mit dem bei steigender Temperatur gemessenen Wechsel von orthorhombischer zu

rhomboedrischer Symmetrie.

Die Tieftemperaturminima liegen zumindest für $x = 0.15$ und 0.17 in der Nähe der ferromagnetischen Phasenübergangstemperaturen. Letztere schieben aber mit x zu höheren, die Tieftemperaturminima in $\alpha(T)$ aber zu tieferen Temperaturen. Diese können also nicht mit dem magnetischen Phasenübergang erklärt werden. Die Ursache der Tieftemperaturminima in der thermischen Ausdehnung von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ mit $0.125 < x < 0.23$ kann anhand dieser Meßgröße nicht geklärt werden.

Knicke: In Abbildung 6.45 sind die anhand der Magnetisierung bestimmten ferromagnetischen Übergangstemperaturen mit offenen schwarzen Kreisen markiert. Diese liegen jeweils oberhalb der Knicke in $\alpha(T)$. Daß diese Anomalie in den Kurven für $x = 0.15$ und 0.17 nicht zu sehen ist, könnte daran liegen, daß sie jeweils mit dem ausgeprägten Tieftemperaturminimum zusammenfällt. Vermutlich macht sich die einsetzende magnetische Ordnung durch einen Knick in der thermischen Ausdehnung bemerkbar. Die höheren Dotierungen $0.23 \leq x \leq 0.27$ liegen bis zum Knick aufeinander. Für $x = 0.19, 0.21$ und 0.23 wurde die Übergangstemperatur nicht bestimmt. Da diese in der Ca-Mischreihe jedoch für $x > 0.2$ sättigen, wird T_c auch für diese Dotierungen oberhalb der jeweiligen Knicke liegen, d. h. für $x = 0.19$ um 130 K und für $x = 0.21$ und 0.23 um 150 K.

Spezifische Wärme

Die Meßkurven der spezifischen Wärme der Ca-Mischreihe sind in Abbildung 6.47 (a) in der Auftragung $c_p(T)/T$ gegen T gezeigt. Zur besseren Übersicht¹³ sind die Meßkurven, beginnend bei der undotierten Substanz LaCoO_3 , um 0.1 J/mol K^2 relativ zueinander verschoben. Zusätzlich sind die aus den Daten der Magnetisierung ermittelten magnetischen Übergangstemperaturen T_c (Abbildung 6.44) als offene schwarze Kreise und die Temperaturen, bei denen in $\alpha(T)$ die Minima auftreten, als offene blaue Sterne (Tieftemperaturminima) bzw. offene grüne Rauten (Hochtemperaturminima) eingezeichnet. In Abbildung 6.47 (b) ist der Dotierungsbereich $0.15 \leq x \leq 0.2$ vergrößert dargestellt.

Die Anomalien in $c_p(T)/T$, die in der direkten Nähe der die Übergangstemperaturen T_c markierenden schwarzen Kreise liegen, lassen sich dem jeweiligen magnetischen Phasenübergang zuordnen. Dieser läßt sich in den Meßkurven für $x = 0.1$ nicht und für 0.19 nur schwer auffinden. Für $x = 0.19$ wurde die Magnetisierung nicht gemessen, aber nimmt man die Temperatur des Knicks in $\alpha(T)$ als Maß, so dürfte wie zuvor angemerkt die magnetische Phasenübergangstemperatur um 130 K liegen. Die Kurve für $x = 0.19$ zeigt um die Temperatur des Knicks in $\alpha(T)$ eine leichte Schulter, die, zusammen mit dem Wissen aus der thermischen Ausdehnung, als Indiz für das Einsetzen der magnetischen Ordnung genommen werden kann. Für $x \geq 0.2$ ist der Übergang zumindest als schwache Anomalie sichtbar. Möglicherweise hängt dies mit dem polykristallinen Charakter der untersuchten Proben zusammen. In der als Einkristalle vorliegenden Sr-Mischreihe sind die magnetischen Übergänge etwas deutlicher zu erkennen (Abbildung 6.49).

¹³Auch hier machen sich experimentelle Probleme bei der Beantwortung der Frage nach den Absolutwerten bemerkbar, zumal Daten, die mit verschiedenen Apparaturen gemessen wurden, verglichen werden. Die Probleme der HC-Meßoption des PPMS wurde bereits diskutiert. Bei einigen Messungen mittels der Stabtechnik hat ein schlechtes Vakuum im Meßstab zu Problemen geführt, was auch der Grund dafür ist, daß einige Meßkurven nicht bis 300 K gezeigt sind.

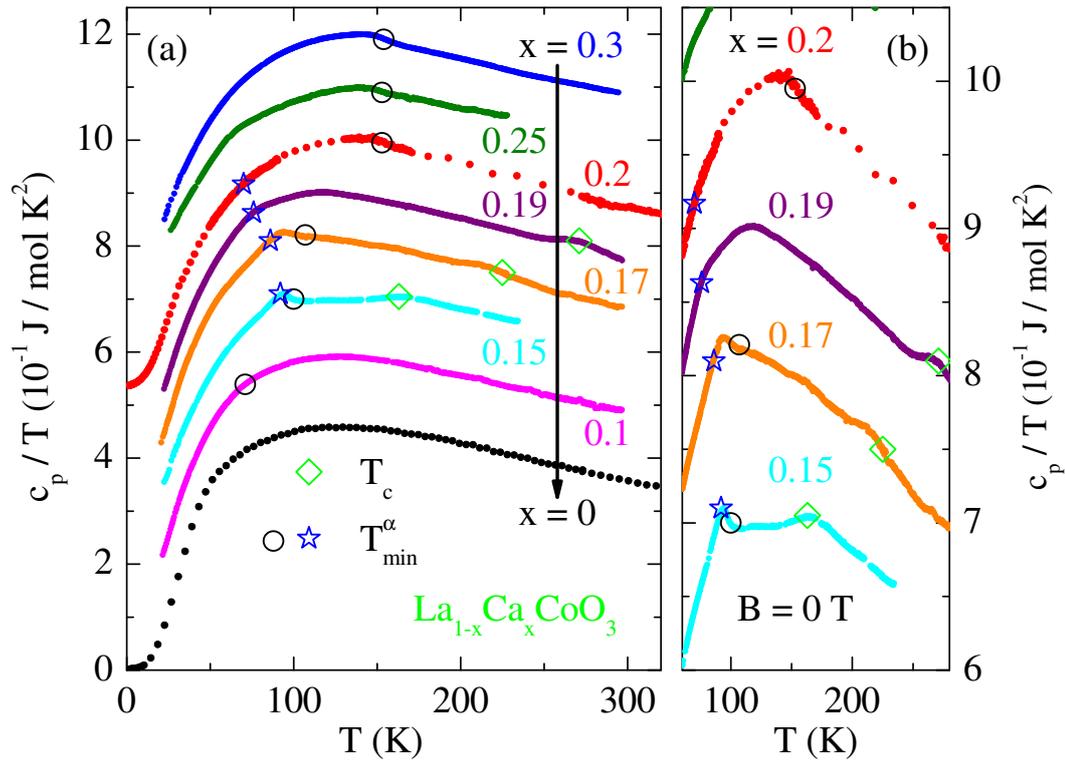


Abbildung 6.47: Spezifische Wärme von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ in der Auftragung $c_p(T)/T$ gegen T : Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Meßkurven der verschiedenen Dotierungen um 0.1 J/mol K^2 relativ zueinander verschoben. Die offenen schwarzen Kreise markieren die magnetischen Übergangstemperaturen aus Abbildung 6.44. Die offenen blauen Sterne kennzeichnen die Positionen der Tieftemperatur-, die offenen grünen Rauten die der Hochtemperaturminima in der thermischen Ausdehnung (Abbildung 6.45). In (b) ist ein vergrößerter Ausschnitt von (a) für die mittleren Dotierungen gezeigt; vgl. Text.

Vergleich von $c_p(T)$ und $\alpha(T)$

Außer der durch den magnetischen Phasenübergang verursachten Anomalie zeigen sowohl die thermische Ausdehnung als auch die spezifische Wärme von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ bis zu zwei weitere Anomalien, die sich mit x entwickeln. Erstmals tauchen diese in beiden Meßgrößen für $x = 0.15$ auf. Mit weiter steigendem x laufen diese beiden Anomalien auseinander. Die Temperaturen $T_{1,2}^\alpha$ (T_{Knick}^α), bei denen die verschiedenen Minima (Knicke) in $\alpha(T)$ sowie $T_{1,2}^{c_p}$, bei denen die Anomalien in $c_p(T)$ auftreten, sind in Tabelle 6.15 zusammengefaßt. Zum Vergleich sind auch die magnetischen Ordnungstemperaturen T_c vermerkt.

- Bei den durch die blauen Sterne gekennzeichneten Temperaturen der Tieftemperaturminima in den Meßkurven der thermischen Ausdehnung treten für $x = 0.15$ und 0.17 auch in $c_p(T)/T$ Anomalien auf (Abbildung 6.47 (b)). Da diese Anomalien in diesen beiden Meßkurven ausgeprägter sind, als die eindeutig magnetischen Ursprungs in den Meßkurven für $x \geq 0.2$, kann nicht entschieden werden, ob sie primär durch den magnetischen Übergang oder einen anderen Übergang verursacht werden. Dies unterstützt die obige Vermutung, daß die den magnetischen Phasenübergang signalisierenden Knicke in $\alpha(T)$ für diese beiden Dotierungen im gleichzeitig auftretenden Tieftemperaturminimum untergehen. Für $x = 0.19$ ist in der Nähe des blauen Sterns

Dotierung x	T_1^α (K)	T_2^α (K)	T_{Knick}^α (K)	$T_1^{c_p}$ (K)	$T_2^{c_p}$ (K)	T_c (K)
0.125	–	–	~ 85	–	–	94
0.15	~ 92	~ 163	–	~ 94	~ 170	100
0.17	~ 86	~ 225	–	~ 93	~ 215	107
0.19	~ 76	~ 271	~ 125	~ 80	~ 265	–
0.20	~ 70	–	~ 130	–	~ 302	153
0.21	~ 51	> 280	~ 133	–	–	–
0.23	–	> 300	~ 145	–	–	–
0.25	–	> 300	~ 145	–	–	153
0.27	–	> 300	~ 150	–	–	160

Tabelle 6.15: Temperaturen, bei denen in den Meßkurven der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ Anomalien auftreten: Zum Vergleich sind die Temperaturen, unterhalb derer ferromagnetische Ordnung auftritt, mit angegeben. Zu vergleichen ist T_1^α mit $T_1^{c_p}$, T_2^α mit $T_2^{c_p}$ und T_{Knick}^α mit T_c . Die Magnetisierung wurde für $x = 0.19$, 0.21 und 0.23 nicht gemessen. Nimmt man für $x = 0.19$ die Temperatur des Knicks in $\alpha(T)$ als Maß, so läßt sich mit diesem Wissen in diesem Temperaturbereich in $c_p(T)/T$ eine leichte Schulter ausmachen. Für $x = 0.21$ und 0.23 dürfte T_c nach Tabelle 6.11 um 150 K liegen, da die magnetische Ordnungstemperatur der Ca-Mischreihe in diesem Bereich sättigt.

eine Schulter zu sehen. Hingegen ist dort für $x = 0.2$ eine Anomalie nur schwer auszumachen. Die Tieftemperaturanomalie zeigt sich in beiden Meßgrößen bis etwa $x = 0.21$. Für $x \geq 0.23$ ist sie in den Meßkurven nicht mehr auszumachen.

- Der strukturelle Phasenübergang schiebt mit x zu höheren Temperaturen. Die in Abbildung 6.47 das jeweilige Hochtemperaturminimum in $\alpha(T)$ kennzeichnenden grünen Rauten fallen für $x = 0.15$, 0.17 und 0.19 mit jeweils klar zu erkennenden Anomalien in $c_p(T)/T$ zusammen. Für $x = 0.2$ liegen für die spezifische Wärme im Gegensatz zur thermischen Ausdehnung Meßdaten für $T > 300$ K vor. Bei etwa 300 K kann eine sehr schwache Anomalie ausgemacht werden, die den Phasenübergang anzeigen könnte. Man beachte allerdings, daß die Anomalie so schwach ausgeprägt ist, daß sie ohne die Kenntnis des Phasenübergangs als Streuung der Meßdaten bezeichnet werden dürfte. Der strukturelle Übergang macht sich in der spezifischen Wärme deutlicher bemerkbar als der magnetische und liegt ab $x > 0.2$ nicht mehr im zur Verfügung stehenden Temperaturbereich.

Fazit

Die Ursache der mit x zu tieferen Temperaturen hin verschiebenden ausgeprägten Anomalien in $\alpha(T)$ und $c_p(T)/T$, die für $x = 0.15$ und 0.17 mit den Temperaturen des magnetischen Übergangs zusammenfallen, kann nicht abschließend geklärt werden.

Der strukturelle und der magnetische Phasenübergang, den $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ dotierungsabhängig durchläuft, kann jedoch sowohl in der thermischen Ausdehnung als auch in der spezifischen Wärme sehr gut verfolgt werden.

6.4.5 Thermische Ausdehnung und spezifische Wärme für $A = Sr, Ba$

Thermische Ausdehnung

Abbildung 6.48 zeigt Meßkurven der thermischen Ausdehnung der beiden Mischreihen $La_{1-x}A_xCoO_3$ mit $A = Sr$ (a) und Ba (b). Wie auch in der Magnetisierung (Abbildung 6.36) führt bereits eine leichte Dotierung mit Sr zu deutlichen Auswirkungen auf die Beobachtbarkeit des Spinübergangs in den experimentellen Daten. Während in $M(T)$ bereits für $x = 0.01$ vom charakteristischen Maximum in der Meßkurve der undotierten Substanz $LaCoO_3$ nichts mehr zu sehen ist, kann der Spinübergang in der dafür sehr viel empfindlicheren Meßgröße $\alpha(T)$ genau wie zuvor für $A = Ca$ allerdings etwas länger beobachtet werden. Das Maximum in den experimentellen Daten wird mit x unterdrückt, bleibt aber auch für die Dotierung $x = 0.125$ noch erkennbar, für die das magnetische Verhalten von der Spinglasphase dominiert wird. Erst für $x = 0.18$ weist die thermische Ausdehnung einen linearen Verlauf auf. Die im Fall von $A = Ca$ beobachteten Knicke oder Minima treten hier nicht auf.

Für $A = Ba$ (Abbildung 6.48 (b)) zeigt sich ein ähnliches Verhalten, allerdings weist die Meßkurve für $x = 0.05$ bei tiefen Temperaturen $T < 25$ K einen qualitativ anderen Verlauf auf. Sie zeigt für $T \rightarrow 0$ keinen exponentiellen Abfall. In der Magnetisierung beobachtet man für die Ba-Mischreihe (Abbildung 6.38) ebenfalls ein nicht kontinuierliches Verhalten. Das magnetische Moment $M(4\text{ K})$ für $x = 0.05$ ist höher als das für die mittleren Dotierungen $0.1 \leq x \leq 0.15$. Diese weisen alle den gleichen Wert für $M(4\text{ K})$ auf und realisieren eine Spinglasphase. Das nicht monotone Verhalten beider Meßgrößen für die gering dotierten Substanzen hat vermutlich die gleiche Ursache. Das große Ba^{2+} -Ion sorgt im Vergleich zu den beiden anderen Dopanden für die größte Unordnung in der Einheitszelle. Der Spinübergang, der zu dem exponentiellen Anstieg von $\alpha(T)$ führt, wird in dieser Mischreihe am effizientesten unterdrückt. Während für $A = Sr$ der Spinübergang bis in die Spinglasphase sichtbar bleibt, hat die Dotierung mit Ba^{2+} -Ionen offensichtlich einen sehr viel stärkeren

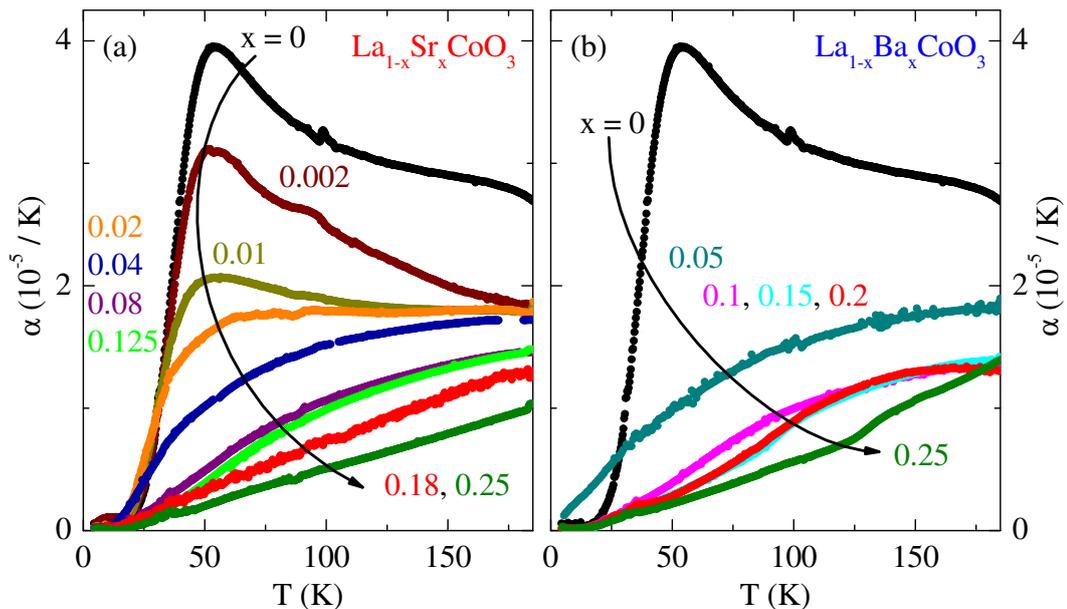


Abbildung 6.48: Thermische Ausdehnung von $La_{1-x}A_xCoO_3$ mit $A = Sr$ (a), Ba (b); vgl. Text.

Einfluß auf die CoO_6 -Oktaeder.

Die Meßkurven der thermischen Ausdehnung für $0.1 \leq x \leq 0.2$ zeigen nur noch ein sehr verbreitertes Maximum. Außer für $x = 0.1$ treten für die höheren Dotierungen $x \leq 0.25$ Knick in $\alpha(T)$ auf.

Der quantitative Kurvenverlauf für $x = 0.1$ entspricht dem für $x = 0.125$ Sr-Gehalt. Die Meßkurven für $x = 0.15$ und 0.2 liegen aufeinander, durchlaufen allerdings zwischen 50 K und gut 100 K einen Knick und liegen unterhalb der Kurve für $x = 0.1$. Die thermische Ausdehnung wurde für $x = 0.1$ an einem Einkristall gemessen. Möglicherweise erklärt dies das unterschiedliche Verhalten.

Der Knick in der $M(T)$ -Kurve für $x = 0.15$ liegt ebenfalls in diesem Temperaturbereich. Für $x = 0.2$ und 0.25 gibt es eine solche Korrelation jedoch nicht mehr. Die ferromagnetische Ordnung setzt dort bei deutlich höheren Temperaturen > 200 K ein (Tabelle 6.11).

Spezifische Wärme

Abbildung 6.49 zeigt die Meßkurven der spezifischen Wärme der Sr- (a) und Ba-Mischreihe (b) in der Auftragung $c_p(T)/T$ gegen T . Die Meßkurven wurden zur besseren Übersicht um 0.05 J/mol K^2 relativ zueinander verschoben. Die Temperaturen, bei denen der magnetische Phasenübergang auftritt, sind durch offene schwarze Kreise gekennzeichnet. Die Meßkurve der undotierten Substanz ist zur Orientierung jeweils mit eingezeichnet. Für $A = \text{Sr}$ weisen die Meßkurven für $x \leq 0.18$ keine Anomalien auf, d. h. der Eintritt in eine Spinglasphase, die in $M(T)$ ein charakteristisches Maximum verursacht, macht sich in der spezifischen Wärme nicht bemerkbar. Selbst für die an der Phasengrenze zwischen isolierendem Spinglasverhalten und langreichweitiger ferromagnetischer Ordnung mit metallischer

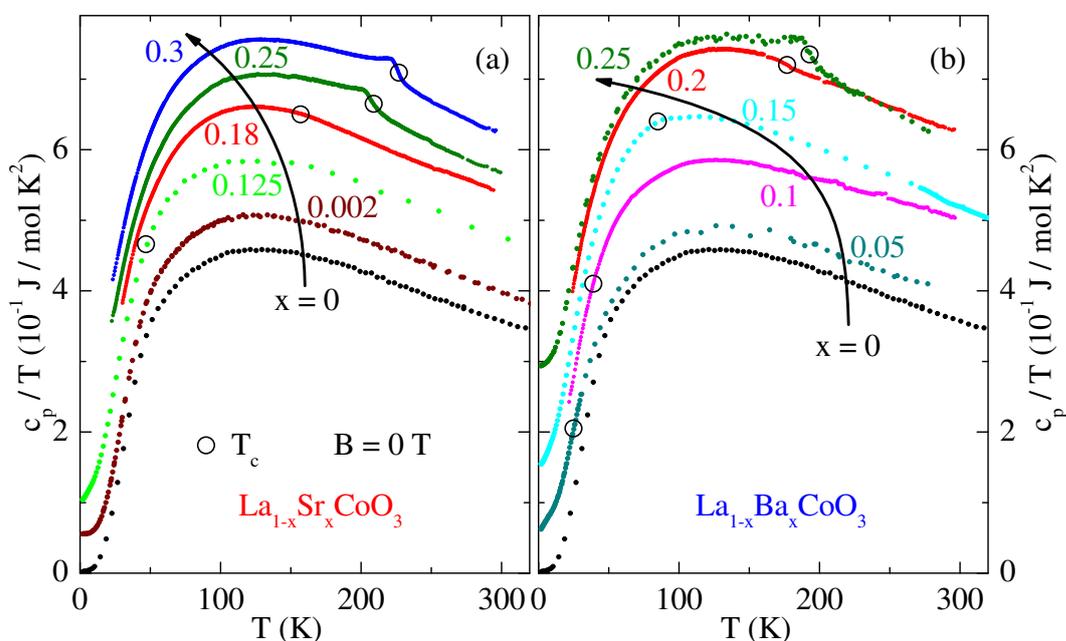


Abbildung 6.49: Spezifische Wärme von $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ mit $A = \text{Sr}$ (a) und Ba (b) in der Auftragung $c_p(T)/T$ gegen T : Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Meßkurven der verschiedenen Dotierungen um 0.05 J/mol K^2 relativ zueinander verschoben. Die offenen schwarzen Kreise markieren die magnetischen Übergangstemperaturen aus Abbildung 6.44; vgl. Text.

Leitfähigkeit liegende Dotierung $x = 0.18$ hat der Phasenübergang keinen Einfluß auf die spezifische Wärme. Die Meßkurven der beiden metallischen Ferromagnete mit $x = 0.25$ und 0.3 zeigen hingegen deutliche Anomalien, die mit den aus der Magnetisierung $M(T)$ bestimmten Phasenübergangstemperaturen zusammenfallen. Auch für $A = Ba$ zeigen nur die ferromagnetisch ordnenden Substanzen $x = 0.2$ und 0.25 in $c_p(T)/T$ eine Anomalie, die auf den magnetischen Phasenübergang zurückgeführt werden kann. Für $x = 0.2$ fällt die Anomalie allerdings nur als sehr kleine Schulter auf. Diese Beobachtungen können als Hinweis darauf genommen werden, daß eben keine einfache langreichweitige Ordnung vorliegt, sondern daß es sich um ein glasartiges Einfrieren der magnetischen Momente handelt. In diesem Fall findet kein spontaner Symmetriebruch bei einer charakteristischen Temperatur statt. Die Entropie des Systems friert mit sinkender Temperatur allmählich aus, und es gibt keine wohldefinierte Anomalie in $c_p(T)/T$.

6.4.6 Feldabhängigkeit der spezifischen Wärme

In Abbildung 6.50 sind die Feldabhängigkeiten der spezifischen Wärme für einige ausgewählte Substanzen gezeigt: $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ für (a) $x = 0.25$ und (b) 0.3 , (c) $La_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ und (d) $La_{0.85}Ba_{0.15}CoO_3$. Der Haupteffekt liegt für die ferromagnetisch ordnenden Substanzen in einem Ausschmieren der durch den magnetischen Phasenübergang verursachten Anomalie. In Tabelle 6.16 ist die aus den Meßkurven bestimmte Entropie

$$S = \int_{T=40\text{ K}}^{290\text{ K}} c_p(T)/T dT \quad (6.20)$$

angegeben.

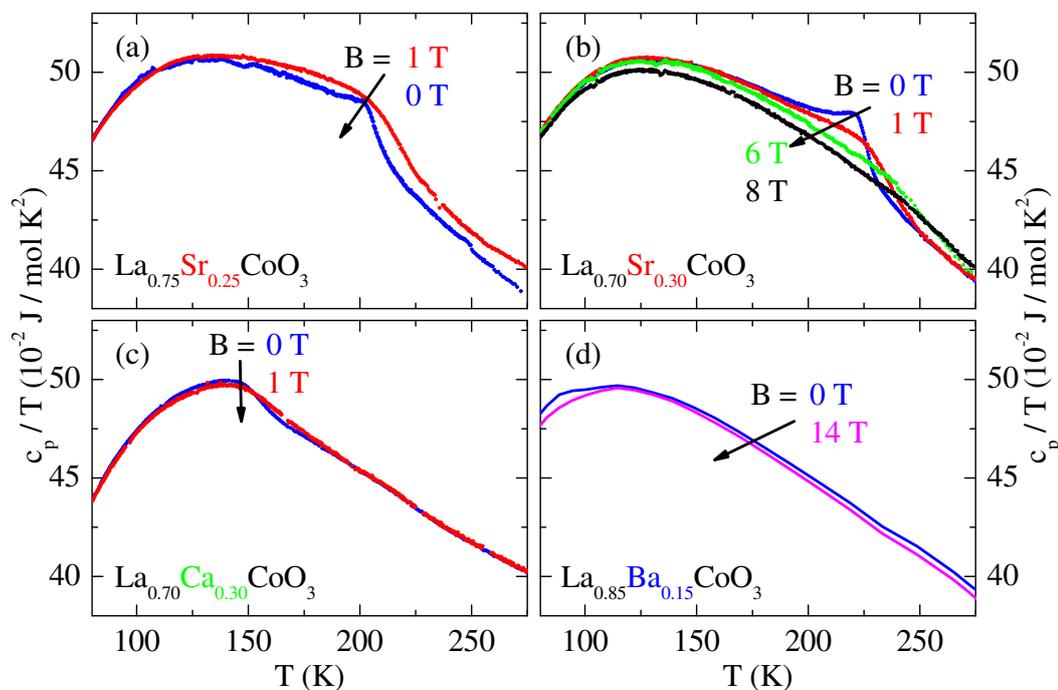


Abbildung 6.50: Feldabhängigkeit der spezifischen Wärme von $La_{1-x}A_xCoO_3$ für $A = Ca, Sr, Ba$ an ausgewählten Dotierungen x in der Auftragung $c_p(T)/T$ gegen T ; vgl. Text.

B (T)	Entropie S (J/mol K)			
	A = Ca, $x = 0.3$	A = Sr, $x = 0.25$	A = Sr, $x = 0.3$	A = Ba, $x = 0.15$
0	~ 111	~ 113	~ 115	~ 112
0.5			~ 114	
1	~ 110	~ 115	~ 115	
6			~ 115	
8			~ 114	
14				~ 112

Tabelle 6.16: Aus den in Abbildung 6.50 gezeigten Meßkurven bestimmte Entropie $S = \int_{T=40\text{ K}}^{290\text{ K}} c_p(T)/T dT$.

Die spezifische Wärme des Gitters wird für ausreichend hohe Temperaturen gegen den klassischen Grenzwert des Gesetzes von Dulong und Petit laufen. Dieser phononische Anteil sollte von einem äußeren Magnetfeld unbeeinflusst bleiben. Dies gilt nicht für die zusätzlich in diesem System vorhandene magnetische spezifische Wärme. Im Idealfall wird diese im Nullfeld größtenteils am Phasenübergang frei. Ein anliegendes Magnetfeld wird den magnonischen Beitrag stark beeinflussen. Die Entropie des magnetischen Übergangs wird nicht mehr bei $T = T_c$ frei, sondern wird mit zunehmender Feldstärke immer mehr verbreitern. Für Temperaturen $T \ll T_c$ und $T \gg T_c$ werden die Kurven $c_p(B = 0\text{ T})$ und $c_p(B > 0\text{ T})$ aufeinander liegen. Die dazwischen liegende Entropie sollte für beide Fälle die gleiche sein. Dies ist, wie in Tabelle 6.16 zu sehen, für die hier untersuchten Substanzen der Fall. Die frei werdende Entropie ist bis Raumtemperatur für alle Felder etwa gleich. Allerdings verläuft die in Abbildung 6.50 (a) gezeigte Meßkurve für $x = 0.25$, die in einem Feld von $B = 1\text{ T}$ gemessen wurde, oberhalb der Nullfeldkurve. Dies kann mit der zuvor bereits angesprochenen Absolutwertproblematik erklärt werden. In Abbildung 6.50 (b) sind die Meßkurven für $x = 0.3$ gezeigt. Deren Absolutwert sinkt für $T \lesssim T_c$ und steigt für $T \gtrsim T_c$ monoton mit dem anliegenden Magnetfeld. Im Fall von Ca-Dotierung verändert sich zwischen der in 0 T und der in 1 T gemessenen Kurve weniger als bei Sr-Dotierung (Abbildung 6.50 (c)). Für A = Ba ergibt sich in der Spinglasphase ein nahezu feldunabhängiges Verhalten (Abbildung 6.50 (d)). Dieses wird auch für die niedrigen Dotierungen der Sr-Mischreihe bis in die Spinglasphase hinein beobachtet (hier nicht gezeigt).

Für die magnetische Entropie $S_M = N_A k_B \ln(2J+1)$ würde man $S_M \approx 5.8\text{ J/mol K}$ für $J = 1/2$ und $S_M \approx 9.1\text{ J/mol K}$ für $J = 1$ erwarten. Um die magnetische Entropie abzuschätzen, wurde von der Nullfeldkurve für $x = 0.3$ die in einem anliegenden Feld von $B = 8\text{ T}$ gemessene als phononischer Untergrund abgezogen. Dazu wurde letztere um 2% herunter skaliert. Damit liegen beide Kurven bei tiefen ($\approx 50\text{ K}$) und bei hohen Temperaturen ($\approx 250\text{ K}$) aufeinander. Anschließend wurde die Differenzkurve zwischen beiden bestimmt. Diese ist zusammen mit der resultierenden Entropiekurve in Abbildung 6.51 gezeigt. Es ergibt sich ein Wert von $S_M \approx 3\text{ J/mol K}$, der nur etwa der Hälfte der für ein $J = 1/2$ -System erwarteten Entropie entspricht.

Fazit

Die Übergangstemperaturen der ferromagnetisch ordnenden Dotierungen $x \geq 0.2$ liegen für die beiden Mischreihen bereits in dem Temperaturbereich, in dem kleine Anomalien im Rauschen des Meßsignals der thermischen Ausdehnung untergehen, so daß keine Aussage

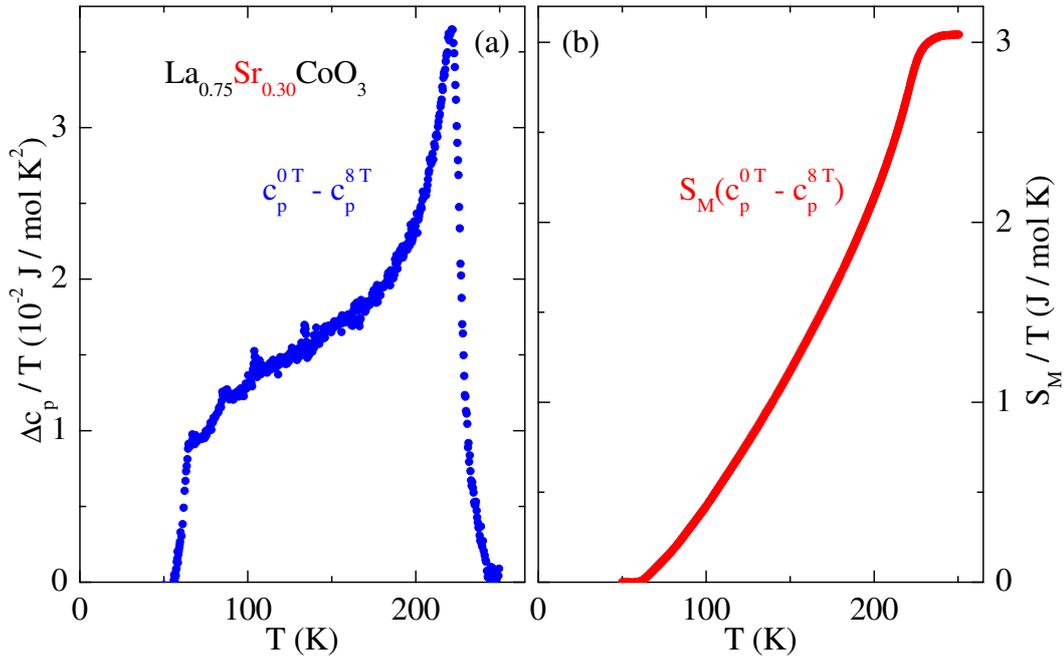


Abbildung 6.51: (a) Magnetischer Anteil an der spezifische Wärme in $B = 0\text{ T}$ von $La_{0.75}Sr_{0.30}CoO_3$ in der Auftragung $c_p(T)/T$ gegen T : Von der in $B = 0\text{ T}$ gemessenen Kurve wurde die skalierte in $B = 8\text{ T}$ gemessene Kurve als phononischer Untergrund abgezogen; vgl. Text. (b) Resultierende magnetische Entropie: Das Maximum dieser Kurve gibt eine untere Grenze für die magnetische Entropie des Übergangs an; vgl. Text.

getroffen werden kann, ob sich dieser Phasenübergang in $\alpha(T)$ niederschlägt oder nicht. Die Spinglasphase macht sich weder in der thermischen Ausdehnung noch in der spezifischen Wärme bemerkbar.

Nur die ferromagnetisch ordnenden Dotierungen $x \geq 0.2$ verursachen für $A = Sr$ und Ba eine Anomalie in der spezifischen Wärme. Während anhand der Magnetisierungsdaten aus Abschnitt 6.4.2 keine Entscheidung für oder wider eine Realisierung der in der Literatur diskutierten Clusterglasphase getroffen werden kann, erhält man anhand der spezifischen Wärme zumindest Hinweise darauf, daß sich das magnetische Verhalten der beiden Dotierungsreihen mikroskopisch komplizierter gestaltet.

6.4.7 Spinzustand

Die Frage nach den Spinzuständen der beteiligten Co^{3+} - und Co^{4+} -Ionen in $La_{1-x}A_xCoO_3$, $A = Ca, Sr$ oder Ba , bzw. dotierungs- oder temperaturgetriebenen Spinübergängen wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Anhand der hier vorgestellten experimentellen Ergebnisse lassen sich dazu folgende Aussagen treffen:

- In der temperaturabhängigen Magnetisierung $M(T)$ läßt sich das charakteristische Maximum, das in der Ausgangssubstanz $LaCoO_3$ so deutlich in Erscheinung tritt, nur in den niedrigsten Sr-dotierten Substanzen beobachten. Der durch die Co^{4+} -Ionen in das System eingebrachte Magnetismus dominiert sehr schnell den durch den Spinübergang der Co^{3+} -Ionen verursachten Paramagnetismus der Ausgangssubstanz. Nur in der sehr wenig Sr enthaltenden Substanz mit $x = 0.002$ läßt sich das Maximum in $M(T)$ noch erkennen. Für $x = 0.01$ liegt das Gesamtsignal bereits zu hoch.

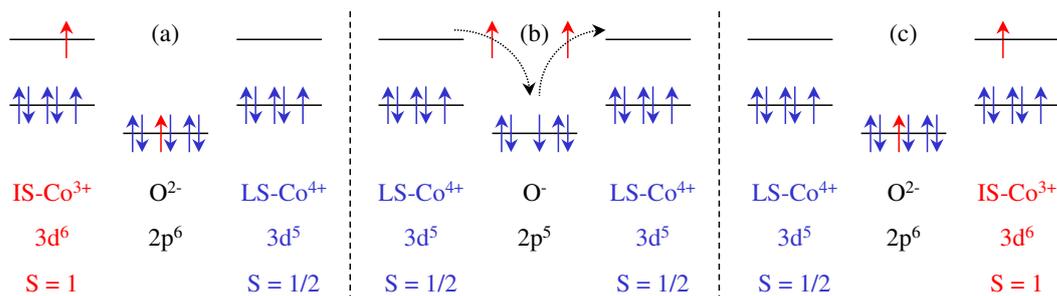


Abbildung 6.52: Mögliches Doppelaustauschmodell in $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$, $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ oder Ba ; vgl. Text.

- In den Daten der thermischen Ausdehnung ist der Spinübergang der Co^{3+} -Ionen für alle drei Dopanden noch bis zu sehr viel höheren Dotierungen als in der Magnetisierung zu erkennen. Die thermische Ausdehnung reagiert somit sehr sensibel auf die zusätzliche Längenänderung, die durch die Veränderung des Co^{3+} -Ionenradius und damit der Bindungslängen in der Einheitszelle verursacht wird. Der Anteil der Co^{3+} -Ionen, die noch einen Spinübergang durchlaufen, sinkt allerdings bereits bei geringen Dotierungen drastisch. Eine Analyse der Sr-Mischreihe in [193] ergab, daß der Anteil der Co^{3+} -Ionen, die den Spinübergang in der Gegenwart der wachsenden Zahl von Co^{4+} -Ionen noch vollziehen, bereits bei $x = 0.02$ auf etwa 30 % gesunken ist. Für $x \gtrsim 0.125$ gibt es keine Anzeichen mehr dafür, daß es noch zu thermisch getriebenen Spinübergängen in den drei Dotierungsreihen kommt.
- Mit der Substitution der La-Ionen durch Ca, Sr oder Ba treten Spinglasphasen und magnetische Ordnung auf. Die magnetfeldabhängigen $M(B)$ -Kurven zeigen beispielsweise für $x = 0.25$ Sättigungsmomente zwischen $\sim 1 \mu_B / \text{Co}$ ($\text{A} = \text{Ca}$) und $\sim 1.65 \mu_B / \text{Co}$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$). Für die beiden größeren Dopanden paßt dieser Wert gut zu der Annahme von LS-Co^{4+} - und IS-Co^{3+} -Ionen. Damit steuern 25 % der Co-Ionen ein magnetisches Moment entsprechend $S = 1/2$ und 75 % ein Moment entsprechend $S = 1$ bei, was auf $M_{\text{ges}} = 1.75 \mu_B$ führt. Bei einer Realisierung dieser Spinzustände kann mit Hilfe des in Abschnitt 3.3 vorgestellten Doppelaustauschmodells der Magnetismus in diesen Mischreihen qualitativ gut verstanden werden. Dies ist in Abbildung 6.52 gezeigt. Die $3d$ -Orbitale der Co-Ionen überlappen über die $2p$ -Orbitale der O^{2-} -Ionen. Die Elektronen in den e_g -Orbitalen werden gemäß der ersten Hundschen Regel wegen der intraionischen Wechselwirkung parallel zum Spin der Rumpfelektronen stehen. Ausgehend von der $\text{IS-Co}^{3+} - \text{LS-Co}^{4+}$ -Konfiguration in (a) kann ein solches Elektron aus dem e_g -Orbital des IS-Ions auf das benachbarte O^{2-} -Ion übergehen, falls gleichzeitig (b) ein Elektron aus den $2p$ -Orbitalen des O^{2-} -Ions auf das e_g -Orbital des LS-Co^{4+} -Ions übergeht. Dies führt auf den in (c) dargestellten Zustand. Zum einen hat ein Elektronentransport stattgefunden und zum anderen sind die in (a) und (c) dargestellten Zustände energetisch entartet. Durch Delokalisierung gewinnt das System Energie. Voraussetzung ist, daß die am Austausch beteiligten Elektronen parallelen Spin aufweisen. Damit stehen die Rumpfelektronen in den t_{2g} -Orbitalen ebenfalls parallel zueinander. Dies führt zur ferromagnetischen Wechselwirkung.
- Der in Abbildung 6.52 gezeigte Doppelaustausch beruht auf einem e_g -Hüpfen zwischen IS-Co^{3+} - und LS-Co^{4+} -Ionen. Darüber hinaus sind im Prinzip natürlich auch

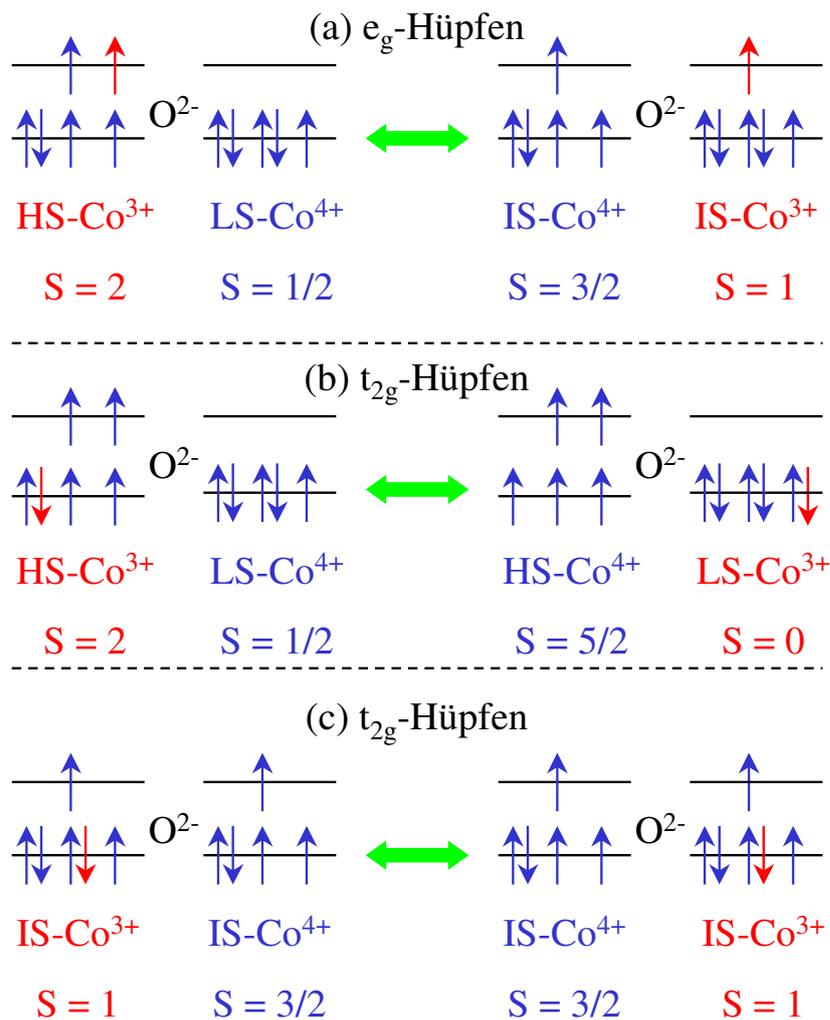


Abbildung 6.53: Drei weitere prinzipiell mögliche Konfigurationen von Co^{3+} - und Co^{4+} -Spinzuständen, die den Doppelaustausch realisieren können; vgl. Text.

weitere Kombinationen von Spinzuständen denkbar. In Abbildung 6.53 sind drei Beispiele gezeigt. Ausgehend von einer $HS-Co^{3+} - LS-Co^{4+}$ -Konfiguration ist in (a) ein e_g - bzw. in (b) ein t_{2g} -Hüpfen gezeigt. Das Ergebnis ist eine $IS-Co^{4+} - IS-Co^{3+}$ - bzw. eine $HS-Co^{4+} - LS-Co^{3+}$ -Konfiguration. Die beiden Zustände sind nicht mehr energetisch entartet. Es handelt sich um eine unkonventionelle Anregung, die unwahrscheinlich ist. Der Austauschmechanismus wird stark unterdrückt, da nur dann ein energetisch entarteter Zustand eintreten würde, wenn zusätzlich zum Hüpfen eines Elektrons andere Elektronen ihren Spin umklappen. In Referenz [338] wird dieser Effekt als Spinblockade bezeichnet. Mit anderen Worten gewinnt das System nur dann eine maximale Delokalisierungsenergie, wenn die Spinzustände vor und nach dem Hüpfprozeß entartet sind. In diesem Bild läßt sich auch verstehen, daß der Spinübergang der undotierten Substanz mit der Dotierung x so schnell unterdrückt wird. Das Ensemble aus Co^{4+} -Ion und Co^{3+} -Nachbarionen gewinnt Delokalisierungsenergie, wenn die Co^{3+} -Ionen ein Elektron im jeweiligen e_g -Orbital haben. Da diese auf dem $LS-Co^{4+}$ -Platz leer sind, sind Hüpfprozesse möglich, und es kommt nicht zu Doppelbesetzungen. Die Co^{4+} -Ionen polarisieren somit die sie umgebenden $LS-$

Co^{3+} -Ionen und zwingen sie in einen höheren Spinzustand, der temperaturunabhängig besetzt ist.

- In Abbildung 6.53 (c) ist ein t_{2g} -Hüpfen zwischen zwei energetisch entarteten Zuständen gezeigt. Die $\text{IS-Co}^{3+} - \text{IS-Co}^{4+}$ -Konfiguration bleibt erhalten und der Effekt der Spinblockade greift nicht. Die Annahme, daß sowohl die Co^{3+} - als auch die Co^{4+} -Ionen im IS-Zustand vorliegen, führt jedoch zu einem Sättigungsmoment von $2.25 \mu_{\text{B}} / \text{Co}$. Dieser Wert ist deutlich höher als der experimentell beobachtete, was dieses Modell ausschließt.

Fazit

Die Annahme von IS-Co^{3+} - und LS-Co^{4+} -Ionen ist das wahrscheinlichste Szenario zur Erklärung des Magnetismus in $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ mit $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ und Ba . Der Spinübergang der Ausgangssubstanz wird bereits bei kleinen Dotierungen x stark unterdrückt, ab etwa $x \sim 0.125$ kommt er faktisch nicht mehr vor. Der Doppelaustauschprozeß wird durch den Gewinn an Delokalisierungsenergie durch die Polarisierung der LS-Co^{3+} -Ionen der Ausgangssubstanz bereits für $x < 0.2$ begünstigt, was am starken Abfall des elektrischen Widerstands mit x zu sehen ist. Für $x \approx 0.2$ ist dann die Perkolationsgrenze erreicht, und das System ordnet langreichweitig durch. Thermisch getriebene Spinübergänge spielen nach den vorliegenden Ergebnissen weder für die LS-Co^{4+} - noch für die IS-Co^{3+} -Ionen eine Rolle.

Der im Vergleich zur Sr- und Ba-Mischreihe deutlich niedrigere Wert der Sättigungsmagnetisierung für die Ca-Mischreihe wirft jedoch Fragen bzgl. der Anwendbarkeit dieses Bildes auf. Entweder ist hier ein das magnetische Moment reduzierender Mechanismus zu berücksichtigen oder die Erklärung der beobachteten magnetischen Eigenschaften unter Vernachlässigung des orbitalen Moments ist zu einfach.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit bestand im Neuaufbau eines Meßstands zur Bestimmung der Wärmekapazität und der Wiederinbetriebnahme einer bereits vorhandenen Apparatur. Beide Apparaturen arbeiten nach dem Prinzip der kontinuierlichen Aufheizmethode. Dabei wird die Temperatur der Probe durch einen Heizer kontinuierlich erhöht. Aus dem Temperaturverlauf der Probe kann die Wärmekapazität bestimmt werden. Durch das kontinuierliche Aufheizen bietet dieses Meßprinzip die Möglichkeit, relativ schnell und mit einer hohen Datenpunktdichte die Wärmekapazität einer Substanz zu bestimmen. Insbesondere bei scharfen Anomalien hat die angewandte Methode den Vorteil einer guten Auflösung. Weitere Vorteile sind die einfache Probenmontage sowie die Möglichkeit, den eigentlichen Meßaufbau in allen im Institut zur Verfügung stehenden Kryostaten betreiben zu können. Die zur Auswertung der erzeugten Meßdaten notwendigen Programme wurden komplett überarbeitet und in Form eines Maple-Programmpakets zur Verfügung gestellt.

Ein weiterer Schwerpunkt betraf die eingehende Analyse der magnetischen und elektrischen Eigenschaften von LaCoO_3 und diversen Mischreihen. Dazu wurden Messungen der Magnetisierung, der Wärmekapazität, der thermischen Ausdehnung und der Magnetostriktion durchgeführt und analysiert. Ergebnisse von Widerstandsmessungen und strukturellen Untersuchungen wurden bei der Analyse ebenfalls berücksichtigt.

Ausgehend von LaCoO_3 wird in den verschiedenen Dotierungsreihen jeweils das La^{3+} -Ion durch iso- oder heterovalente Dopanden ersetzt. LaCoO_3 realisiert bei tiefen Temperaturen einen unmagnetischen isolierenden Grundzustand. Dies liegt im Spinzustand der Co^{3+} -Ionen begründet, die in der $t_{2g}^6 e_g^0$ -Konfiguration mit $S = 0$ unmagnetisch sind. Man spricht von einem LS-Grundzustand. Die Co^{3+} -Ionen durchlaufen von tiefen Temperaturen kommend einen temperaturgetriebenen Spinübergang. Dabei gehen Elektronen aus den t_{2g} - in die im kubischen Kristallfeld energetisch höher liegenden e_g -Orbitale über. Der Spinübergang ist kein Phasenübergang im thermodynamischen Sinne. Er macht sich in der Suszeptibilität und der thermischen Ausdehnung durch ein deutliches Maximum, in der Wärmekapazität durch eine breite Schottky-Anomalie bemerkbar und kann im Bild eines 2-Niveausystems verstanden werden. Ausgehend vom unmagnetischen Grundzustand, einem Singulett ($S = 0$), wird ein darüber liegender Zustand ($S = 1$ oder $S = 2$) thermisch populiert. Oberhalb von Raumtemperatur zeigt das System einen Metall-Isolator-Übergang. Die Substitution des La^{3+} -Ions in $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$ durch Ionen R^{3+} gleicher Valenz, im vorliegenden Fall die Seltenen Erden $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}$ und Eu , führt zu einer Stabilisierung des isolierenden LS-Grundzustands der undotierten Substanz. Der energetische Abstand zum ersten angeregten Niveau beträgt in LaCoO_3 etwa 180 K. Die Dotierung mit den kleineren Seltenen Erden vergrößert durch chemischen Druck in der Einheitszelle die Kristallfeldauf-

spaltung der 3d-Niveaus des Co^{3+} -Ions. In der Eu-Mischreihe wächst dadurch die Energielücke Δ_{Co} zwischen dem LS-Grundzustand und dem angeregten Zustand auf mehr als 2000 K an. Gleichzeitig wird die Aktivierungsenergie Δ_{akt} , etwa 1200 K für LaCoO_3 , und die Temperatur T_{MI} des Metall-Isolator-Übergangs, ~ 480 K, vergrößert. Die Dotierung wirkt sich auf die drei Energieskalen sehr unterschiedlich aus. Während sich Δ_{Co} etwa verzehnfacht, verdreifacht sich Δ_{akt} auf ~ 3400 K und T_{MI} wächst nur moderat auf etwa 600 K an. Dies impliziert, daß das Auftreten des Metall-Isolator-Übergangs unabhängig von der Besetzung des höheren Spinzustands ist.

Die Analyse im 2-Niveausystem erlaubt eine Aussage über den Spinzustand des angeregten Niveaus sowie dessen möglicher orbitaler Entartung. Die Suszeptibilität der niedrig dotierten Substanzen der Eu-Mischreihe ($x \leq 0.25$) läßt sich unter der Annahme eines LS–IS-Spinübergangsszenarios ohne zusätzliche orbitale Entartung bis fast 400 K gut beschreiben. Für die halbe Dotierung $x = 0.5$ scheint sich dies zu ändern. Für $x \geq 0.5$ fällt der Spinübergang allmählich in den Bereich des Metall-Isolator-Übergangs. Die Substanzen mit $x \geq 0.75$ lassen sich unter der Annahme einer orbitalen Entartung besser beschreiben. In LaCoO_3 gibt es Anzeichen für einen kollektiven Jahn-Teller-Effekt. Dieser ist möglicherweise der Grund für die Aufhebung der orbitalen Entartung in den niedrig dotierten Substanzen dieser Mischreihe. Wird das System bei T_{MI} metallischer, könnte die größere Beweglichkeit der Ladungsträger die orbitale Entartung schließlich wieder herstellen.

Bei sehr hohen Temperaturen ($T \rightarrow 1000$ K) nimmt die Suszeptibilität der Co^{3+} -Ionen interessanterweise für alle untersuchten Dotierungen den gleichen Wert an. Dies ist ein Indiz dafür, daß weit oberhalb des Metall-Isolator-Übergangs alle Substanzen der Eu-Mischreihe den gleichen Spinzustand bzw. die gleiche Kombination von Spinzuständen realisieren. Für alle Dotierungen beträgt die Differenz zwischen den im 2-Niveaumodell gerechneten Kurven und den experimentellen Daten ungefähr $5 \cdot 10^{-4}$ emu/mol. Dieser Zusatzbeitrag zur Suszeptibilität wird durch den Metall-Isolator-Übergang verursacht.

Auch die thermische Ausdehnung wurde im 2-Niveaumodell analysiert. Der Spinübergang verursacht eine Veränderung der Bindungslängen in der Einheitszelle, die einen Zusatzbeitrag zur Gitterausdehnung liefert. Die Reproduktion der experimentellen Ergebnisse im Temperaturbereich bis etwa 200 K reicht nicht an die gute Beschreibung der Suszeptibilitätsdaten heran. Quantitativ überzeugend ist aber das Ergebnis der Überprüfung einer empirischen Skalierungsrelation, die zwischen dem Zusatzbeitrag der Co^{3+} -Ionen zur thermischen Ausdehnung und dem zur Suszeptibilität vermittelt. Der experimentell bestimmte Skalierungsfaktor liegt für alle Substanzen $x \leq 0.25$ in der Nähe des für ein LS–IS-Übergangsszenario ohne orbitale Entartung erwarteten Werts.

Vollständige Substitution der La^{3+} -Ionen durch Pr^{3+} oder Nd^{3+} hat ähnliche Folgen. Im ionischen Bild weisen Pr^{3+} und Nd^{3+} Radien auf, die einer Eu-Dotierung von $x \approx 0.39$ bzw. $x \approx 0.55$ entsprechen. Beide Substanzen fügen sich mit Δ_{Co} , Δ_{akt} und T_{MI} dementsprechend fast monoton in die Eu-Mischreihe ein. Suszeptibilität, thermische Ausdehnung und Skalierungsrelation sprechen für eine Beschreibung im LS–IS-Szenario mit orbitaler Entartung. Zusammen mit den Erkenntnissen aus der Analyse der Eu-Mischreihe läßt sich ein Ionenradius von ungefähr 1.18 \AA auf dem La-Platz angeben, bei dem sich der orbitale Entartungsgrad ändert. Die thermische Ausdehnung und die Magnetostriktion liefern als zusätzliche Information die Druckabhängigkeit der Energielücke Δ_{Co} . In LaCoO_3 beträgt diese $\sim 28 \text{ K/GPa}$ und steigt mit sinkendem Ionenradius auf dem La-Platz auf $\sim 48 \text{ K/GPa}$ für PrCoO_3 bzw. $\sim 74 \text{ K/GPa}$ für NdCoO_3 an.

In der spezifischen Wärme macht sich der Spinübergang in LaCoO_3 unterhalb von Raumtemperatur als breite Schottky-Anomalie in der Meßkurve bemerkbar. Dieser Zusatzbeitrag

sollte sich mit steigender Eu-Dotierung zu höheren Temperaturen hin verschieben. Eine direkte Extraktion aus den Meßdaten war auf Grund einer fehlenden Referenzsubstanz nicht möglich. EuCoO_3 zeigt zwar unterhalb von Raumtemperatur keinen Spinübergang, die Eu-Mischreihe durchläuft aber zwischen $x = 0.2$ und 0.25 einen dotierungsgetriebenen strukturellen Phasenübergang von rhomboedrisch nach orthorhombisch. Daher verändern sich die Phononenmoden des Systems. Ohne genauere Kenntnis der Gitterbeiträge zur Wärmekapazität ist eine Verwendung von EuCoO_3 als Referenzsubstanz höchst spekulativ. Trotzdem konnte eine gewisse Systematik ausgemacht werden. Durch Abzug der erwarteten Zusatzbeiträge von den Meßdaten gemäß der aus der Analyse der Suszeptibilität und der thermischen Ausdehnung bekannten Energielücken Δ_{Eu} und Δ_{Co} , konnte der rein phononische Beitrag zur Wärmekapazität für die Eu-Mischreihe bestimmt werden. Die phononischen spezifischen Wärmen der rhomboedrisch kristallisierenden Dotierungen $x \leq 0.2$ liegen oberhalb von Raumtemperatur innerhalb des Auflösungsvermögens der benutzten Meßapparatur aufeinander. Berücksichtigt man beim Abzug des durch den Spinübergang verursachten Zusatzbeitrags für die hoch Eu-dotierten Substanzen $x \geq 0.5$ die orbitale Entartung, so liegen die spezifischen Wärmen dieser Proben vom Absolutwert her etwas tiefer, aber ebenfalls im Rahmen der Auflösung aufeinander. Für $x = 0.25$ findet man zwar schon orthorhombische Symmetrie, aber die spezifische Wärme des Gitters dieser Dotierung fügt sich noch in die Systematik der niedrig dotierten Substanzen ein.

Neben den isovalent dotierten wurden auch die drei heterovalent dotierten Mischreihen $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ mit den divalenten Erdalkalitionen $\text{A}^{2+} = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} und Ba^{2+} untersucht. Lochdotierung führt zu einer drastischen Veränderung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften. Durch die divalenten Ionen auf dem La-Platz ändert sich für eine entsprechende Anzahl Co^{3+} -Ionen formal die Valenz. Die resultierenden Co^{4+} -Ionen besitzen keinen unmagnetischen Grundzustand mehr. Die Ca-Mischreihe weist bereits bei $x = 0.05$ ferromagnetische Ordnung auf. Die beiden anderen Mischreihen durchlaufen im Dotierungsbereich bis etwa $x = 0.2$ eine magnetisch frustrierte Spinglasphase, bevor auch diese für $x > 0.2$ ferromagnetisch ordnen. Für Sr-Dotierung findet man mit dem Eintritt in die langreichweitig geordnete Phase im gesamten untersuchten Temperaturbereich metallische Leitfähigkeit. Während für die ferromagnetisch ordnenden Substanzen der Ba-Mischreihe zumindest oberhalb von 100 K eine metallische Charakteristik des elektrischen Widerstands beobachtet wird, zeigen die hohen Dotierungen der Ca-Mischreihe nur in einem kleinen Temperaturbereich unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur metallisches Verhalten. LaCoO_3 durchläuft sowohl einen temperatur- als auch einen dotierungsgetriebenen Metall-Isolator-Übergang.

Bei einem Vergleich der drei Mischreihen fällt auf, daß die magnetischen Ordnungstemperaturen T_c für die Sr-Mischreihe am höchsten liegen, gefolgt von der Ba- und der Ca-Mischreihe. Zieht man auch für die lochdotierten Substanzen wieder die Ionenradien der divalenten Dopanden in Betracht, stellt man fest, daß sich die magnetischen Ordnungstemperaturen nicht monoton mit den Ionenradien verändern. Das größte Ion Ba^{2+} realisiert nicht die höchsten Werte für T_c . Die unterschiedlich großen Dopanden sorgen für Verzerrungen im Kristall. Eine Folge ist die Abweichung von der idealen kubischen Symmetrie, eine andere die in der Einheitszelle verursachte Unordnung. Beide Effekte führen zu einer Verringerung der magnetischen Ordnungstemperatur. Die Abweichung von der kubischen Symmetrie führt zu einer Verringerung des Co–O–Co-Bindungswinkels von 180° . Der Überlapp der beteiligten Orbitale verringert sich. Dadurch sinkt die Leitfähigkeit und die Austauschwechselwirkung wird schwächer. Dieser die Ordnungstemperatur reduzierende Effekt wirkt sich am stärksten für die Dotierungsreihe mit dem kleinen Ca^{2+} -Ion aus. Die

durch die unterschiedlich großen Ionen verursachte Unordnung im System führt zu Lokalisierungseffekten, was ebenfalls die Hüpfwahrscheinlichkeit und damit die magnetische Wechselwirkung reduziert. Die Ba-Mischreihe mit dem großen Ba^{2+} -Ion wird hiervon am meisten beeinflusst. Folgerichtig weist die Sr-Mischreihe mit einem vom Ionenradius her zwischen dem Ca^{2+} - und dem Ba^{2+} - liegenden Sr^{2+} -Ion die höchsten Ordnungstemperaturen auf. Für alle drei Dotierungsreihen wurde ein Phasendiagramm aufgestellt, das die magnetischen und elektrischen Eigenschaften zusammenfaßt.

Die Substanzen der Ca-Mischreihe zeigen neben dem jeweiligen magnetischen Übergang auch einen dotierungsgetriebenen strukturellen Phasenübergang von rhomboedrisch nach orthorhombisch. Bei Raumtemperatur findet dieser zwischen $x = 0.19$ und 0.2 statt. Beide Phasenübergänge lassen sich sowohl in der thermischen Ausdehnung als auch der spezifischen Wärme verfolgen. Die beiden anderen Mischreihen zeigen nur für die ferromagnetisch ordnenden Dotierungen Anomalien in der spezifischen Wärme. Der Eintritt in die Spinglasphase macht sich nicht bemerkbar.

Bei der Analyse der undotierten Substanz LaCoO_3 erwies sich die thermische Ausdehnung als sehr empfindliche Sonde zur Untersuchung des thermisch getriebenen Spinübergangs der Co^{3+} -Ionen. Anders als in der Magnetisierung kann anhand der thermischen Ausdehnung die bereits bei den geringsten Dotierungsgraden einsetzende Unterdrückung des Spinübergangs in Abhängigkeit von x beobachtet werden. Die weitere Analyse der drei Mischreihen zeigt an, daß für $x \gtrsim 0.125$ keine nennenswerte Anzahl von Co^{3+} - bzw. Co^{4+} -Ionen mehr einen thermisch getriebenen Spinübergang durchläuft.

Die Sättigungsmagnetisierung der ferromagnetisch ordnenden Sr- und Ba-dotierten Substanzen geben Evidenz dafür, daß die Co^{3+} -Ionen im IS-Zustand und die Co^{4+} -Ionen im LS-Zustand vorliegen. Das Auftreten magnetischer Ordnung läßt sich anhand des Doppelaustauschmodells verstehen. Die leeren e_g -Orbitale der LS- Co^{4+} -Ionen ermöglichen es, daß die zum jeweiligen Rumpfspin parallel ausgerichteten e_g -Elektronen der IS- Co^{3+} -Ionen durch Hüpfprozesse Delokalisierungsenergie gewinnen können. Die Ca-Mischreihe zeigt allerdings kleinere Sättigungsmagnetisierungen.

Einige Ergebnisse eröffnen aber auch neue Fragen, die weitere interessante Physik in den hier untersuchten Systemen versprechen. Bei den isovalent dotierten Substanzen wäre die genaue Kenntnis der Phononenmoden hilfreich, um die Analyse der spezifischen Wärme fortzusetzen. Angezeigt wären auch Hochfeld-ESR-Untersuchungen an LaCoO_3 , um die Ergebnisse in [176] zu überprüfen. Der dort ermittelte Wert für den g -Faktor stellt ein generelles Problem für die Analyse der Ausgangssubstanz dar. Die experimentellen Daten der Suszeptibilität können mit solch einem hohen g -Faktor nicht reproduziert werden. Hier hält die seit den fünfziger Jahren des letzten Jahrhunderts intensiv untersuchte Substanz offensichtlich noch sehr viel interessante Physik über die wahre Natur des Spinübergangs verborgen.

Die Ca-Mischreihe zeigt in der thermischen Ausdehnung und in der spezifischen Wärme mehrere Anomalien. Die Ursache einer der Anomalien konnte nicht identifiziert werden. Hier sind weitere Untersuchungen angezeigt. Systematische Messungen der Magnetostriktion, der thermischen Ausdehnung im Magnetfeld und die Fortsetzung der begonnenen temperaturabhängigen Strukturuntersuchungen an der Ca-Dotierungsreihe könnten hier hilfreich sein. Auch die Kenntnis des mikroskopischen Mechanismus der ferromagnetisch ordnenden Substanzen und des Grades der Frustration in der Spinglasphase könnten das Gesamtbild abrunden.

Literaturverzeichnis

- [1] J.G. Bednorz und K.A. Müller. Z. Physik B **64**, 189–193 (1986).
- [2] B. Keimer, D. Casa, A. Ivanov, J.W. Lynn, M. v. Zimmermann, J.P. Hill, D. Gibbs, Y. Taguchi und Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. **85**, 3946 (2000).
- [3] G. Khaliullin und S. Maekawa. Phys. Rev. Lett. **85**, 3950 (2000).
- [4] M. Cwik, T. Lorenz, J. Baier, R. Müller, G. André, F. Bourée, F. Lichtenberg, A. Freimuth, R. Schmitz, E. Müller-Hartmann und M. Braden. Phys. Rev. B **68**, 060401(R) (2003).
- [5] J.M.D. Coey, M. Viret und S. v. Molnár. Adv. in Phys. **48**, 167–293 (1999).
- [6] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J.G. Bednorz und F. Lichtenberg. Nature **372**, 532–534 (1994).
- [7] A.P. Mackenzie und Y. Maeno. Rev. Mod. Phys. **75**, 657 (2003).
- [8] M. Braden, G. André, S. Nakatsuji und Y. Maeno. Phys. Rev. B **58**, 847 (1998).
- [9] O. Friedt, M. Braden, G. André, P. Adelman S. Nakatsuji und Y. Maeno. Phys. Rev. B **63**, 174432 (2001).
- [10] M. Kriener, P. Steffens, J. Baier, O. Schumann, T. Zabel, T. Lorenz, O. Friedt, R. Müller, A. Gukasov, P. Radaelli, P. Reutler, A. Revcolevschi, S. Nakatsuji, Y. Maeno und M. Braden. erscheint bei PRL, cond-mat/0408015 (2005).
- [11] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R.A. Dilanian und T. Sasaki. Nature **422**, 53 (2003).
- [12] K. Berggold, M. Kriener, C. Zobel, A. Reichel, M. Reuther, R. Müller, A. Freimuth und T. Lorenz. Phys. Rev. B **72**, 155116 (2005).
- [13] T. Fließbach. *Statistische Physik*. Spektrum Akademischer Verlag GmbH 3. Auflage (1999).
- [14] H. Stumpf und A. Rieckers. *Thermodynamik* Band 1. Friedr. Vieweg + Sohn Braunschweig (1976).
- [15] E.S.R. Gopal. *Specific Heat at Low Temperatures*. Plenum Press New York (1966).
- [16] M. Kriener. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2001).
- [17] R.R. Gupta in K.-J. Hellwege und A.M. Hellwege (Ed.). *Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen* Band II - Neue Serie. Springer-Verlag Berlin 1. Auflage (1986).
- [18] Prof. Dr. J. Zittartz. Vorlesung über Statistische Physik (1997).
- [19] Prof. Dr. T. Nattermann. Vorlesung über Statistische Physik (1996).
- [20] Prof. Dr. A. Freimuth. Vorlesung über Festkörperphysik III: Elektronische Korrelationen und Magnetismus (2003).

- [21] P. Fazekas. *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism* Band 5 von *Series in Modern Condensed Matter Physics*. World Scientific Singapore (1999).
- [22] N.W. Ashcroft und N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing New York (1976).
- [23] J.H. van Vleck. *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*. Oxford University Press (1965).
- [24] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenburg Verlag 12. Auflage (1999).
- [25] K.-H. Hellwege. *Einführung in die Festkörperphysik*. Springer-Verlag 3. Auflage (1988).
- [26] E. Jäger und M.I. Kaganow. *Grundlagen der Festkörperphysik*. Verlag Harri Deutsch 1. Auflage (2000).
- [27] J.B. Goodenough. *Magnetism and the Chemical Bond*. John Wiley & Sons New York (1963).
- [28] C. Kittel. *Quantentheorie der Festkörper*. R. Oldenburg Verlag 1. Auflage (1970).
- [29] B.S. Chandrasekhar und E. Fawcett. *Adv. in Phys.* **20**, 775 (1971).
- [30] T. Lorenz. Dissertation, Universität zu Köln (1998).
- [31] W. Gebhardt und U. Krey. *Phasenübergänge und kritische Phänomene*. Friedr. Vieweg & Sohn 1. Auflage (1980).
- [32] C. Kittel und H. Krömer. *Physik der Wärme*. R. Oldenburg Verlag 2. Auflage (1984).
- [33] P.C. Hohenberg und B.I. Halperin. *Rev. Mod. Phys.* **49**, 435 (1977).
- [34] R.D. Shannon. *Acta. Cryst.* **A32**, 751 (1976).
- [35] R.S. Roth. *Research of the NBS - Research Paper 2736* **58**, 75 (1957).
- [36] C.N.R. Rao. *Physica C* **153-155**, 1762–1768 (1988).
- [37] 26. IFF-Ferienkurs. *Elektrokeramische Materialien*. Forschungszentrum Jülich (1995).
- [38] V.M. Goldschmidt. *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, VIII*. Norsk. Vid. Akad. (1927/1928).
- [39] R.M. Hazen. *Spektrum der Wissenschaft* **08**, 42 (1988).
- [40] E. Riedel. *Allgemeine und Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter Berlin, New York 5. Auflage (1990).
- [41] C. Herring in G.T. Rado und H. Suhl (Ed.). *Magnetism* Band IV. Academic Press New York (1966).
- [42] J.H. van Vleck. *Rev. Mod. Phys.* **17**, 27 (1945).
- [43] E.C. Stoner. *Rep. Prog. Phys.* **11**, 43 (1947).
- [44] Prof. Dr. E. Müller-Hartmann. Vorlesung über Theoretische Festkörperphysik II (1999).
- [45] H.A. Kramers. *Physica* **1**, 182 (1934).
- [46] P.W. Anderson. *Phys. Rev.* **79**, 350 (1950).
- [47] J.B. Goodenough und A.L. Loeb. *Phys. Rev.* **98**, 391 (1955).
- [48] J.B. Goodenough. *J. Phys. Chem. Solids* **6**, 287 (1958).

- [49] P.W. Anderson. Phys. Rev. **115**, 2 (1959).
- [50] J. Kanamori. J. Phys. Chem. Solids **10**, 87–98 (1959).
- [51] J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnott und N. Menyuk. Phys. Rev. **124**, 373 (1961).
- [52] M.A. Ruderman und C. Kittel. Phys. Rev. **96**, 99 (1954).
- [53] T. Kasuya. Prog. Theor. Phys. **16**, 45 (1956).
- [54] K. Yosida. Phys. Rev. **106**, 893 (1957).
- [55] C. Zener. Phys. Rev. **81**, 440 (1950).
- [56] C. Zener. Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
- [57] P.W. Anderson und H. Hasegawa. Phys. Rev. **100**, 675 (1955).
- [58] P.-G. de Gennes. Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
- [59] N.F. Mott. Proc. Phys. Soc. **A62**, 416 (1949).
- [60] N. Mott. Proc. Roy. Soc. Lond. **A382**, 1–24 (1982).
- [61] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc. Lond. **A 276**, 238 (1963).
- [62] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc. Lond. **A 277**, 237 (1964).
- [63] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc. Lond. **A 281**, 401 (1964).
- [64] J. Zaanen, G.A. Sawatzky und J.W. Allen. Phys. Rev. Lett. **55**, 418–421 (1985).
- [65] S. Sugano, Y. Tanabe und H. Kamimura. *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*. Academic Press New York and London 1. Auflage (1970).
- [66] Y. Tanabe und S. Sugano. J. Phys. Soc. Japan **9**, 753 (1954).
- [67] Y. Tanabe und S. Sugano. J. Phys. Soc. Japan **9**, 766 (1954).
- [68] M. Abbate, J.C. Fuggle, A. Fujimori, L.H. Tjeng, C.T. Chen, R. Potze, G.A. Sawatzky, H. Eisaki und S. Uchida. Phys. Rev. B **47**, 16124 (1993).
- [69] O. Haas, R.P.W.J. Struis und J.M. McBreen. J. of Solid State Chem. **177**, 1000–1010 (2004).
- [70] H.A. Jahn und E. Teller. Proc. Roy. Soc. Lond. **161**, 220 (1937).
- [71] S. Jodlauk. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2005).
- [72] J. Baier. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2002).
- [73] 24. IFF-Ferienkurs. *Magnetismus von Festkörpern und Grenzflächen*. Forschungszentrum Jülich (1993).
- [74] Harold Weinstock, Herausgeber. *SQUID Sensors: Fundamentals, Fabrication and Applications* Band 329 von *NATO ASI Series, Series E: Applied Physics*. Kluwer Academic Publishers (1996).
- [75] Cyanacrylat. Ropid 100 Sekundenkleber.
- [76] A. Smeets. Staatsexamensarbeit (2005).
- [77] T. Holubar. Dissertation, Technische Universität Wien (1995).
- [78] M. Hücker. Dissertation, Universität zu Köln (1999).
- [79] S. Foner. Rev. Sci. Instrum. **30**, 548–557 (1959).
- [80] S. Foner. Rev. Sci. Instrum. **45**, 1181–1183 (1974).
- [81] R.P. Guertin und S. Foner. Rev. Sci. Instrum. **45**, 863–864 (1974).
- [82] S. Foner. Rev. Sci. Instrum. **46**, 1425–1426 (1975).

- [83] Quantum Design. *PPMS Hardware and Options Manuals: VSM Option User's Manual* (2003).
- [84] W. Schlabitz. Dissertation, Universität zu Köln (1968).
- [85] P. Zaplinski. Diplomarbeit, Universität zu Köln (1973).
- [86] K. Reggentin. Staatsexamensarbeit (1980).
- [87] M. Veit. Staatsexamensarbeit (1987).
- [88] G. Michels. Diplomarbeit, Universität zu Köln (1989).
- [89] M. Hücker. Diplomarbeit, Universität zu Köln (1994).
- [90] A. Zieba und S. Foner. *Rev. Sci. Instrum.* **53**, 1344–1354 (1982).
- [91] Mitteilung von T. Holubar.
- [92] R. Pott. Diplomarbeit, Universität zu Köln (1977).
- [93] R. Schefzyk. Diplomarbeit, Universität zu Köln (1980).
- [94] H. Weiß. Diplomarbeit, Universität zu Köln (1988).
- [95] G. Brändli und R. Griefen. *Cryogenics* **13**, 299 (1973).
- [96] T. Auweiler. Dissertation, Universität zu Köln (1995).
- [97] A.M. Thompson. *IRE Transaction on Instrumentation* **I-7**, 245 (1958).
- [98] T. Zabel. Dissertation, Universität zu Köln (2004).
- [99] H. Hartmann. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2005).
- [100] E. Gmelin. *Thermochimica Acta* **29**, 1–39 (1979).
- [101] P. Sullivan und G. Seidel. *Physics Lett.* **25A**, 229 (1967).
- [102] P. Sullivan und G. Seidel. *Phys. Rev.* **173**, 679 (1968).
- [103] R. Bachmann, F.J. DiSalvo Jr. T.H. Geballe, R.L. Greene, R.E. Howard, C.N. King, H.C. Kirsch, K.N. Lee, R.E. Schwall, H.-U. Thomas und R.B. Zubeck. *Rev. Sci. Instrum.* **43**, 205 (1972).
- [104] J.P. Shepherd. *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 273 (1985).
- [105] G.R. Stewart. *Rev. Sci. Instrum.* **54**, 1–11 (1983).
- [106] H. Kierspel. Dissertation, Universität zu Köln (1996).
- [107] GE 7031. General Electric.
- [108] A. Junod. *J. Phys. E – Sci. Instrum.* **12**, 945 (1979).
- [109] Quantum Design. *PPMS Hardware and Options Manuals: Heat Capacity Option User's Manual* (2003).
- [110] Apiezon-Fett. M & I Materials LTD.
- [111] C. Hanebeck. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2002).
- [112] A. Schulze in E. Schmidt (Ed.). *Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen* Band IV/3. Springer-Verlag Berlin 6. Auflage (1957).
- [113] Eigene Messung am hier benutzten Messing.
- [114] Y.S. Touloukian, R.W. Powell, C.Y. Ho und P.G. Klemens. *Thermophysical Properties of Matter, Thermal Conductivity – Metallic Elements and Alloys* Band 1.IFI/Plenum New York – Washington The TPRC Data Series (1970).
- [115] E. Kopanakis. Diplomarbeit, Universität zu Köln (1995).

- [116] Conrad Business Katalog. *Elektronik und Technik*. Conrad (2002).
- [117] Valvo Katalog. *Surface Mounted Devices – Bauelemente Bestückung Verarbeitung*. Valvo Unternehmensbereich Bauelemente der Philips GmbH (1985).
- [118] D.L. Martin. *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 639 (1987).
- [119] D.L. Martin. *Phys. Rev. B* **8**, 5357 (1973).
- [120] J.T. Heessels. *Cryogenics* **12**, 483 (1971).
- [121] K.D. Jayasuriya, A.M. Stewart und S.J. Campbell. *J. Phys. E – Sci. Instrum.* **15**, 885 (1982).
- [122] J.L. Cude und L. Finegold. *Cryogenics* **10**, 394 (1971).
- [123] H. Reckziegel, M. Kriener und K. Pawel. *Elementare Differentialgeometrie mit Maple*. Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH Braunschweig / Wiesbaden 1. Auflage (1998).
- [124] D. Senff. Dissertation, Universität zu Köln (in Vorbereitung).
- [125] R.R. Heikes, R.C. Miller und R. Mazelsky. *Physica* **30**, 1600–1608 (1964).
- [126] G. Blasse. *J. Appl. Phys.* **36**, 879 (1965).
- [127] J.B. Goodenough und P.M. Raccah. *J. Appl. Phys.* **36**, 1031 (1965).
- [128] C.S. Naiman, R. Gilmore und B. DiBartolo. *J. Appl. Phys.* **36**, 1044 (1965).
- [129] G.H. Jonker. *J. Appl. Phys.* **37**, 1424 (1966).
- [130] N. Menyuk, K. Dwight und P.M. Raccah. *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 549 (1967).
- [131] P.M. Raccah und J.B. Goodenough. *Phys. Rev.* **155**, 932 (1967).
- [132] V.G. Bhide, D.S. Rajoria, G. Rama Rao und C.N.R. Rao. *Phys. Rev. B* **6**, 1021 (1972).
- [133] G. Thornton, A.F. Orchard und C.N.R. Rao. *J. Phys. C – Solid State Phys.* **9**, 1991 (1976).
- [134] B.W. Veal und D.J. Lam. *J. Appl. Phys.* **49**, 1461 (1978).
- [135] L. Richter, S.D. Bader und M.B. Brodsky. *Phys. Rev. B* **22**, 3059 (1980).
- [136] G. Thornton, B.C. Tofield und D.E. Williams. *Sol. State Commun.* **44**, 1213 (1982).
- [137] G. Thornton, B.C. Tofield und A.W. Hewat. *J. of Solid State Chem.* **61**, 301 (1986).
- [138] G. Thornton, F.C. Morrison, S. Partington, B.C. Tofield und D.E. Williams. *J. Phys. C – Solid State Phys.* **21**, 2871–2880 (1988).
- [139] K. Asai, P. Gehring, H. Chou und G. Shirane. *Phys. Rev. B* **40**, 10982 (1989).
- [140] G. Thornton, I.W. Owen und G.P. Diakun. *J. Phys. – Condens. Matter* **3**, 417 (1991).
- [141] T. Arunarkavalli, G.U. Kulkarni und C.N.R. Rao. *J. of Solid State Chem.* **107**, 299 (1993).
- [142] S. Masuda, M. Aoki, Y. Harada, H. Hirohashi, Y. Watanabe, Y. Sakisaka und H. Kato. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4214 (1993).
- [143] M. Abbate, R. Potze, G.A. Sawatzky und A. Fujimori. *Phys. Rev. B* **49**, 7210 (1994).
- [144] K. Asai, O. Yokokura, N. Nishimori, H. Chou, J.M. Tranquada, G. Shirane, S. Higuchi, Y. Okajima und K. Kohn. *Phys. Rev. B* **50**, 3025 (1994).
- [145] S.R. Barman und D.D. Sarma. *Phys. Rev. B* **49**, 13979 (1994).

- [146] M. Itoh, M. Sugahara, I. Natori und K. Motoya. *J. Phys. Soc. Japan* **64**, 3967 (1995).
- [147] M.A. Señarís-Rodríguez und J.B. Goodenough. *J. of Solid State Chem.* **116**, 224 (1995).
- [148] R.H. Potze, G.A. Sawatzky und M. Abbate. *Phys. Rev. B* **51**, 11501 (1995).
- [149] E. Iguchi, K. Ueda und W.H. Jung. *Phys. Rev. B* **54**, 17431 (1996).
- [150] M.A. Korotin, S.Y. Ezhov, I.V. Solovyev, V.I. Anisimov, D.I. Khomskii und G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* **54**, 5309 (1996).
- [151] H. Takahashi, F. Munakata und M. Yamanaka. *Phys. Rev. B* **53**, 3731 (1996).
- [152] S. Yamaguchi, Y. Okimoto, H. Taniguchi und Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **53**, 2926 (1996).
- [153] K. Asai, O. Yokokura, M. Suzuki, T. Naka, T. Matsumoto, H. Takahashi, N. Mōri und K. Kohn. *J. Phys. Soc. Japan* **66**, 967 (1997).
- [154] M. Itoh, M. Mori, M. Sugahara, T. Yamauchi und Y. Ueda. *Physica B* **230-232**, 756–758 (1997).
- [155] T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda und M. Takano. *Phys. Rev. B* **55**, 4257 (1997).
- [156] S. Stølen, F. Grønsvold, H. Brinks, T. Atake und H. Mori. *Phys. Rev. B* **55**, 14103 (1997).
- [157] Y. Taguchi, K. Ichikawa, T. Katsumi, K. Jouda, Y. Ohta, K. Soda, S. Kawamata, K. Okuda und O. Aita. *J. Phys. – Condens. Matter* **9**, 6761 (1997).
- [158] M. Takahashi und J.-I. Igarashi. *Phys. Rev. B* **55**, 13557 (1997).
- [159] S. Yamaguchi, Y. Okimoto und Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **55**, 8666 (1997).
- [160] K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura, J.M. Tranquada, G. Shirane und K. Kohn. *J. Phys. Soc. Japan* **67**, 290 (1998).
- [161] M. Imada, A. Fujimori und Y. Tokura. *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [162] K. Okuda, S. Kawamata, K. Nakahigashi, H. Ishibashi, M. Hayashi, H. Ohta, H. Nojiri und M. Motokawa. *J. Magn. Magn. Mat.* **177-181**, 1375–1376 (1998).
- [163] Y. Tokura, Y. Okimoto, S. Yamaguchi, H. Taniguchi, T. Kimura und H. Takagi. *Phys. Rev. B* **58**, 1699 (1998).
- [164] M. Zhuang, W. Zhang und N. Ming. *Phys. Rev. B* **57**, 10705 (1998).
- [165] M. Zhuang, W. Zhang, C. Hu und N. Ming. *Phys. Rev. B* **57**, 10710 (1998).
- [166] D. Louca, J.L. Sarrao, J.D. Thompson, H. Röder und G.H. Kwei. *Phys. Rev. B* **60**, 10378 (1999).
- [167] S. Murata, S. Isida, M. Suzuki, Y. Kobayashi, K. Asai und K. Kohn. *Physica B* **263-264**, 647–249 (1999).
- [168] R.J. Radwanski und Z. Ropka. *Sol. State Commun.* **112**, 621–624 (1999).
- [169] C. Suzuki, J. Kawai, J. Tanizawa, H. Adachi, S. Kawasaki, M. Takano und T. Mukoyama. *Chem. Phys.* **241**, 17–27 (1999).
- [170] Y. Kobayashi, T. Mitsunaga, G. Fujinawa, T. Arii, M. Suetake, K. Asai und J. Harada. *J. Phys. Soc. Japan* **69**, 3468 (2000).
- [171] Y. Kobayashi, N. Fujiwara, S. Murata, K. Asai und H. Yasuoka. *Phys. Rev. B* **62**, 410 (2000).

- [172] Y. Kobayashi, N. Fujiwara, S. Murata, K. Asai und Y. Yasuoka. *Physica B* **281&282**, 512–513 (2000).
- [173] J. Androulakis, N. Katsarakis und J. Giapintzakis. *Phys. Rev. B* **64**, 174401 (2001).
- [174] S. Xu, Y. Moritomo, K. Mori, T. Kamiyama, T. Saitoh und A. Nakamura. *J. Phys. Soc. Japan* **70**, 3296 (2001).
- [175] S.R. English, J. Wu und C. Leighton. *Phys. Rev. B* **65**, 220407 (2002).
- [176] S. Noguchi, S. Kawamata, K. Okuda, H. Nojiri und M. Motokawa. *Phys. Rev. B* **66**, 94404 (2002).
- [177] P.G. Radaelli und S.-W. Cheong. *Phys. Rev. B* **66**, 94408 (2002).
- [178] P. Ravindran, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, P. Blaha, K. Schwarz und J. Luitz. *J. Appl. Phys.* **91**, 291 (2002).
- [179] T. Kyômen, Y. Asaka und M. Itoh. *Phys. Rev. B* **67**, 144424 (2003).
- [180] G. Maris, Y. Ren, V. Volotchaev, C. Zobel, T. Lorenz und T.T.M. Palstra. *Phys. Rev. B* **67**, 224423 (2003).
- [181] I.A. Nekrasov, S.V. Streltsov, M.A. Korotin und V.I. Anisimov. *Phys. Rev. B* **68**, 235113 (2003).
- [182] Z. Ropka und R.J. Radwanski. *Phys. Rev. B* **67**, 172401 (2003).
- [183] T. Vogt, J.A. Hriljac, N.C. Hyatt und P. Woodward. *Phys. Rev. B* **67**, 140401(R) (2003).
- [184] A. Ishikawa, J. Nohara und S. Sugai. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 136401 (2004).
- [185] J.-Q. Yan, J.-S. Zhou und J.B. Goodenough. *Phys. Rev. B* **70**, 014402 (2004).
- [186] K. Knížek, P. Novák und Z. Jirák. *Phys. Rev. B* **71**, 054420 (2005).
- [187] T. Kyômen, Y. Asaka und M. Itoh. *Phys. Rev. B* **71**, 024418 (2005).
- [188] C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns, J. Baier, M. Grüninger, T. Lorenz, P. Reutler und A. Revcolevschi. *Phys. Rev. B* **66**, 020402 (2002).
- [189] J. Baier, S. Jodlauk, M. Kriener, A. Reichl, C. Zobel, H. Kierspel, A. Freimuth und T. Lorenz. *Phys. Rev. B* **71**, 014443 (2005).
- [190] G. Demazeau, M. Pouchard und P. Hagenmuller. *J. of Solid State Chem.* **9**, 202 (1974).
- [191] F. Munakata, H. Takahashi, Y. Akimune, Y. Shichi, M. Tanimura, Y. Inoue, R. Itti und Y. Koyama. *Phys. Rev. B* **56**, 979 (1997).
- [192] Magnetische Suszeptibilität von $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ bei hohen Temperaturen für $0 \leq x \leq 1$: Messungen von J. Baier; vgl. [72, 189].
- [193] C. Zobel. Dissertation, Universität zu Köln (2002).
- [194] Elektrischer Widerstand von $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ mit $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ und Ba für $0 \leq x \leq 0.3$: Messungen von C. Zobel; vgl. [193, 311].
- [195] A. Chainani, M. Mathew und D.D. Sarma. *Phys. Rev. B* **46**, 9976 (1992).
- [196] T. Arima, Y. Tokura und J.B. Torrance. *Phys. Rev. B* **48**, 17006 (1993).
- [197] Mitteilung von L.H. Tjeng.
- [198] W.C. Koehler und E.O. Wollan. *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 100 (1957).
- [199] S. Stølen, F. Grønvoid und H. Brinks. *J. Chem. Thermodynamics* **30**, 365–377 (1998).

- [200] V.I. Anisimov, J. Zaanen und O.K. Andersen. *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [201] V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyzyk und G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* **48**, 16929 (1993).
- [202] D.D. Sarma, N. Shanthi, S.R. Barman, N. Hamada, H. Sawada und K. Terakura. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1126 (1995).
- [203] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan und A.I. Lichtenstein. *J. Phys. – Condens. Matter* **9**, 767 (1997).
- [204] W. Low und M. Weger. *Phys. Rev.* **118**, 1119 (1960).
- [205] W. Low und M. Weger. *Phys. Rev.* **118**, 1130 (1960).
- [206] R.J. Radwanski und Z. Ropka. *Physica B* **281 & 282**, 507–509 (2000).
- [207] R.J. Radwanski, R. Michalski und Z. Ropka. *Acta Phys. Pol. B* **31**, 3079 (2000).
- [208] T. Möller. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2004).
- [209] H.W. Brinks, H. Fjellvåg, A. Kjekshus und B.C. Hauback. *J. of Solid State Chem.* **147**, 464–477 (1999).
- [210] M. Paraskevopoulos, J. Hemberger, A. Krimmel und A. Loidl. *Phys. Rev. B* **63**, 224416 (2001).
- [211] G.H. Jonker und J.H. Van Santen. *Physica* **XIX**, 120 (1953).
- [212] N. Menyuk, P.M. Raccah und K. Dwight. *Phys. Rev.* **166**, 510 (1968).
- [213] P.M. Raccah und J.B. Goodenough. *J. Appl. Phys.* **39**, 1209 (1968).
- [214] V.G. Bhide, D.S. Rajoria, C.N.R. Rao, G. Rama Rao und V.G. Jadhao. *Phys. Rev. B* **12**, 2832 (1975).
- [215] D. Bahadur, S. Kollali und C.N.R. Rao. *J. Phys. Chem. Solids* **40**, 981 (1979).
- [216] S. Tajima, A. Masaki, S. Uchida, T. Matsuura, K. Fueki und S. Suagi. *J. Phys. C – Solid State Phys.* **20**, 3469–3484 (1987).
- [217] A.N. Petrov, V.A. Cherepanov, O.F. Kononchuk und L.YA. Gavrilova. *J. of Solid State Chem.* **87**, 69 (1990).
- [218] P. Ganguly, P.S. Anil Kumar, P.N. Santhosh und I.S. Mulla. *J. Phys. – Condens. Matter* **6**, 533 (1994).
- [219] M. Itoh, I. Natori, S. Kubota und K. Motoya. *J. Phys. Soc. Japan* **63**, 1486 (1994).
- [220] I. Natori, M. Itoh, S. Kubota und K. Motoya. *J. Magn. Magn. Mat.* **140-144**, 1811–1812 (1995).
- [221] M. Itoh und I. Natori. *J. Phys. Soc. Japan* **64**, 970 (1995).
- [222] R. Mahendiran, A.K. Raychaudhuri, A. Chainani und D.D. Sarma. *J. Phys. – Condens. Matter* **7**, L561 (1995).
- [223] M.A. Señarís-Rodríguez und J.B. Goodenough. *J. of Solid State Chem.* **118**, 323 (1995).
- [224] S. Yamaguchi, H. Taniguchi, H. Takagi, T. Arima und Y. Tokura. *J. Phys. Soc. Japan* **64**, 1885 (1995).
- [225] V. Golovanov, L. Mihaly und A.R. Moodenbaugh. *Phys. Rev. B* **53**, 8207 (1996).
- [226] M.H.R. Lankhorst, H.J.M. Bouwmeester und H. Verweij. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2989 (1996).

- [227] R. Mahendiran und A.K. Raychaudhuri. *Phys. Rev. B* **54**, 16044 (1996).
- [228] A. Mineshige, M. Inaba, T. Yao, Z. Ogumi, K. Kikuchi und M. Kawase. *J. of Solid State Chem.* **121**, 423–429 (1996).
- [229] S. Mukherjee, R. Ranganathan, P.S. Anilkumar und P.A. Joy. *Phys. Rev. B* **54**, 9267 (1996).
- [230] T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, Y. Takeda und M. Takano. *J. Elec. Spec.* **78**, 195–198 (1996).
- [231] V.G. Sathe, A.V. Pimpale, V. Siruguri und S.K. Paranjpe. *J. Phys. – Condens. Matter* **8**, 3889 (1996).
- [232] Z.L. Wang und J. Zhang. *Phys. Rev. B* **54**, 1153 (1996).
- [233] J. Mira, J. Rivas und R.D. Sánchez, M.A. Señarís-Rodríguez, D. Fiorani, D. Rinaldi und R. Caciuffo. *J. Appl. Phys.* **81**, 5753 (1997).
- [234] T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda und M. Takano. *Phys. Rev. B* **56**, 1290 (1997).
- [235] M. Takahashi und J. Igarashi. *Physica B* **237-238**, 73–74 (1997).
- [236] P.S. Anil Kumar, P.A. Joy und S.K. Date. *J. Appl. Phys.* **83**, 7375 (1998).
- [237] P.S. Anil Kumar, P.A. Joy und S.K. Date. *J. Phys. – Condens. Matter* **10**, L487–L493 (1998).
- [238] M.R. Ibarra, R. Mahendiran, C. Marquina, B. García-Landa und J. Blasco. *Phys. Rev. B* **57**, 3217 (1998).
- [239] E. Iguchi, K. Ueda und H. Nakatsugawa. *J. Phys. – Condens. Matter* **10**, 8999–9013 (1998).
- [240] M.A. Señarís-Rodríguez, M.P. Breijo, S. Castro, J. Mira, R.D. Sánchez, J. Rivas und D. Fiorani. *J. Magn. Magn. Mat.* **177-181**, 935–936 (1998).
- [241] J.E. Sunstrom IV, K.V. Ramanujachary, M. Greenblatt und M. Croft. *JSSC* **139**, 388–397 (1998).
- [242] H. Takahashi, F. Munakata und M. Yamanaka. *Phys. Rev. B* **57**, 15211 (1998).
- [243] R. Caciuffo, D. Rinaldi, G. Barucca, J. Mira, J. Rivas, M.A. Señarís-Rodríguez, P.G. Radaelli, D. Fiorani und J.B. Goodenough. *Phys. Rev. B* **59**, 1068 (1999).
- [244] R. Caciuffo, J. Mira, J. Rivas, M.A. Señarís-Rodríguez, P.G. Radaelli, F. Carsughi, D. Fiorani und J.B. Goodenough. *Europhys. Lett.* **45**, 399–405 (1999).
- [245] P.A. Joy und S.K. Date. *J. Phys. – Condens. Matter* **11**, L217–L221 (1999).
- [246] A. Mineshige, M. Kobune, S. Fujii, Z. Ogumi, M. Inaba, T. Yao und K. Kikuchi. *J. of Solid State Chem.* **142**, 374–381 (1999).
- [247] J. Mira, J. Rivas, M. Vázquez, J.M. García-Beneytez, J. Arcas, R.D. Sánchez und M.A. Señarís-Rodríguez. *Phys. Rev. B* **59**, 123 (1999).
- [248] J. Mira, J. Rivas, K. Jonason, P. Nordblad, M.P. Breijo und M.A. Señarís-Rodríguez. *J. Magn. Magn. Mat.* **196-197**, 487–489 (1999).
- [249] D.N.H. Nam, K. Jonason, P. Nordblad, N.V. Khiem und N.X. Phuc. *Phys. Rev. B* **59**, 4189 (1999).
- [250] P. Ravindran, P.A. Korzhavyi, H. Fjellvåg und A. Kjekshus. *Phys. Rev. B* **60**, 16423 (1999).

- [251] K. Tsutsui, J. Inoue und S. Maekawa. *Phys. Rev. B* **59**, 4549 (1999).
- [252] M. Vázquez, J.M. García-Beneytez, J. Arcas, F.J. Castaño, J. Mira, J. Rivas, M.P. Breijo und M.A. Señarís-Rodríguez. *J. Magn. Magn. Mat.* **196-197**, 546–548 (1999).
- [253] M. Zhuang, W. Zhang, T. Zhou und N. Ming. *Physics Lett. A* **255**, 354–360 (1999).
- [254] G. Baio, G. Barucca, R. Caciuffo, D. Rinaldi, J. Mira, J. Rivas, M.A. Señarís-Rodríguez und D. Fiorani. *J. Phys. – Condens. Matter* **12**, 9761 (2000).
- [255] A.R. Moodenbaugh, B. Nielsen, S. Sambasivan, D.A. Fischer, T. Friessnegg, S. Aggarwal, R. Ramesh und R.L. Pfeffer. *Phys. Rev. B* **61**, 5666–5671 (2000).
- [256] S. Mukherjee, P. Raychaudhuri und A.K. Nigam. *Phys. Rev. B* **61**, 8651 (2000).
- [257] D.N.H. Nam, R. Mathieu, P. Nordblad, N.V. Khiem und N.X. Phuc. *Phys. Rev. B* **62**, 8989 (2000).
- [258] J. Okamoto, H. Miyauchi, T. Sekine, T. Shidara, T. Koide, K. Amemiya, A. Fujimori, T. Saitoh, A. Tanaka, Y. Takeda und M. Takano. *Phys. Rev. B* **62**, 4455 (2000).
- [259] A.G. Thomas, W.R. Flavell, P.M. Dunwoody, C.E.J. Mitchell, S. Warren, S.C. Grice, P.G.D. Marr, D.E. Jewitt, N. Khan, V.R. Dhanak, D. Teehan, E.A. Seddon, K. Asai, Y. Koboyashi und N. Yamada. *J. Phys. – Condens. Matter* **12**, 9259 (2000).
- [260] V.G. Prokhorov, Y.P. Lee, K.W. Kim, V.M. Ishchuk und I.N. Chukanova. *Phys. Rev. B* **66**, 132410 (2002).
- [261] P.L. Kuhns, M.J.R. Hoch, W.G. Moulton, A.P. Reyes, J. Wu und C. Leighton. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 127202 (2003).
- [262] N.N. Loshkareva, E.A. Gan'shina, B.I. Belevtsev, Yu.P. Sukhorukov, E.V. Mostovshchikova, A.N. Vinogradov, V.B. Krasovitsky und I.N. Chukanova. *Phys. Rev. B* **68**, 024413 (2003).
- [263] D. Louca und J.L. Sarrao. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 155501 (2003).
- [264] J. Mira, J. Rivas, M. Vázquez, M.R. Ibarra, R. Caciuffo und M.A. Señarís-Rodríguez. *Europhys. Lett.* **62**, 433 (2003).
- [265] S. Tsubouchi, T. Kyômen und M. Itoh. *Phys. Rev. B* **67**, 094437 (2003).
- [266] J. Wu und C. Leighton. *Phys. Rev. B* **67**, 174408 (2003).
- [267] M.J.R. Hoch, P.L. Kuhns, W.G. Moulton, A.P. Reyes, J. Wu und C. Leighton. *Phys. Rev. B* **69**, 014425 (2004).
- [268] R. Lengsdorf, M. Ait-Tahar, S.S. Saxena, M. Ellerby, D.I. Khomskii, H. Micklitz, T. Lorenz und M.M. Abd-Elmeguid. *Phys. Rev. B* **69**, 140403(R) (2004).
- [269] H. Taguchi, M. Shimada und M. Koizumi. *J. of Solid State Chem.* **41**, 329 (1982).
- [270] S.R. Sehlin, H.U. Anderson und D.M. Sparlin. *Phys. Rev. B* **52**, 11681 (1995).
- [271] C. Zock, L. Haupt, K. Bärner, B.M. Todris, K. Asadov, E.A. Zavadskii und T. Gron. *J. Magn. Magn. Mat.* **150**, 253–262 (1995).
- [272] R.P. Vasquez. *Phys. Rev. B* **54**, 14938 (1996).
- [273] A.V. Samoilov, G. Beach, C.C. Fu, N.-C. Yeh und R.P. Vasquez. *Phys. Rev. B* **57**, 14032 (1998).
- [274] S.A. Baily, M.B. Salamon, Y. Kobayashi und K. Asai. *Appl. Phys. Lett.* **80**(17), 3138 (2002).
- [275] K. Muta, Y. Kobayashi und K. Asai. *J. Phys. Soc. Japan* **71**, 2784 (2002).

- [276] S.A. Baily und M.B. Salamon. *J. Appl. Phys.* **93**, 8316 (2003).
- [277] J.C. Burley, J.F. Mitchell und S. Short. *Phys. Rev. B* **69**, 054401 (2004).
- [278] S.B. Patil, H.V. Keer und D.K. Chakrabarty. *phys. stat. sol. (a)* **52**, 681 (1979).
- [279] S.B. Patil, D.K. Chakrabarty, M.V. Babu und S.N. Shringi. *phys. stat. sol. (a)* **65**, 65 (1981).
- [280] F. Fauth, E. Suard und V. Caignaert. *Phys. Rev. B* **65**, 060401 (2001).
- [281] J. Wang, Z.D. Wang, W. Zhang und D.Y. Xing. *Phys. Rev. B* **66**, 064406 (2002).
- [282] P. Mandal, P. Choudhury, S.K. Biswas und B. Ghosh. *Phys. Rev. B* **70**, 104407 (2004).
- [283] A. Bandyopadhyay, S.B. Patil, D.K. Chakrabarty und C. Radhakrishnamurty. *phys. stat. sol. (a)* **69**, 441 (1982).
- [284] D.K. Chakrabarty, A. Bandyopadhyay, S.B. Patil und S.N. Shringi. *phys. stat. sol. (a)* **79**, 213 (1983).
- [285] Y. Moritomo, M. Takeo, X.J. Liu, T. Akimoto und A. Nakamura. *Phys. Rev. B* **58**, 13334 (1998).
- [286] I.O. Troyanchuk, N.V. Kasper, D.D. Khalyavin, H. Szymczak, R. Szymczak und M. Baran. *Phys. Rev. B* **58**, 2418 (1998).
- [287] C. Wang, M. Xiao, J. Hu, L. Chen, C. Zhang, J. Lan, H. Yu und D. Liu. *J. of Solid State Chem.* **137**, 211–213 (1998).
- [288] R. Ganguly, I.K. Gopalakrishnan und J.V. Yakhmi. *Physica B* **271**, 116–124 (1999).
- [289] M.A. Señarís-Rodríguez, M.P. Breijo, S. Castro, C. Rey, M. Sanchez, R.D. Sanchez, J. Mira, A. Fondado und J. Rivas. *Int. J. Inorg. Mater.* **1**, 281–287 (1999).
- [290] R. Ganguly, A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu und B. Raveau. *J. Phys. – Condens. Matter* **14**, 8595–8604 (2002).
- [291] R. Ganguly, A. Maignan, M. Hervieu, C. Martin und B. Raveau. *Sol. State Commun.* **121**, 537–542 (2002).
- [292] H. Masuda, T. Fujita, T. Miyashita, M. Soda, Y. Yasui, Y. Kobayashi und M. Sato. *J. Phys. Soc. Japan* **72**, 873 (2003).
- [293] J.B. Goodenough. *Progress in Solid State Chemistry* Band 5. Pergamon Oxford (1971).
- [294] M. Bose, A. Ghoshray, A. Basu und C.N.R. Rao. *Phys. Rev. B* **26**, 4871 (1982).
- [295] X. Liu und C.T. Prewitt. *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 441–448 (1991).
- [296] S. Yamaguchi, Y. Okimoto und Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **54**, R11022 (1996).
- [297] M. Itoh, M. Mori, S. Yamaguchi und Y. Tokura. *Physica B* **259-261**, 902–903 (1999).
- [298] A. Fondado, J. Mira, J. Rivas, C. Rey, M.P. Breijo und M.A. Señarís-Rodríguez. *J. Appl. Phys.* **87**, 5612 (2000).
- [299] M. Itoh und J. Hashimoto. *Physica C* **341-348**, 2141–2142 (2000).
- [300] M. Itoh, J. Hashimoto, S. Yamaguchi und Y. Tokura. *Physica B* **281&282**, 510–511 (2000).
- [301] K. Yoshii und A. Nakamura. *Physica B* **281&282**, 514–515 (2000).
- [302] K. Yoshii, M. Mizumaki, Y. Saitoh und A. Nakamura. *J. of Solid State Chem.* **152**, 577–581 (2000).

- [303] L. Sudheendra, M. Motin Seikh, A.R. Raju und C. Narayana. Chem. Phys. Lett. **340**, 275–281 (2001).
- [304] K. Yoshii, H. Abe und A. Nakamura. Mater. Res. Bull. **36**, 1447–1454 (2001).
- [305] K. Yoshii, S. Tsutsui und A. Nakamura. J. Magn. Magn. Mat. **226-230**, 829–830 (2001).
- [306] J.Y. Chang, B.N. Lin, Y.Y. Hsu und H.C. Ku. Physica B **329-333**, 826–828 (2003).
- [307] D.J. Goossens, K.F. Wilson, M. James, A.J. Studer und X.L. Wang. Phys. Rev. B **69**, 134411 (2004).
- [308] M. James, D. Cassidy, D.J. Goossens und R.L. Withers. J. of Solid State Chem. **177**, 1886–1895 (2004).
- [309] S. Uhlenbruck und F. Tietz. Mat. Sci. Eng. **B107**, 277 (2004).
- [310] J.-Q. Yan, J.-S. Zhou und J.B. Goodenough. Phys. Rev. B **69**, 134409 (2004).
- [311] M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl, J. Baier, M. Cwik, K. Berggold, H. Kierspel, O. Zabara, A. Freimuth und T. Lorenz. Phys. Rev. B **69**, 094417 (2004).
- [312] A. Reichl. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2002).
- [313] K. Berggold. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2002).
- [314] M.A. Zittartz. Dissertation, Universität zu Köln (2003).
- [315] H. Anapa. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2004).
- [316] M. Reuther. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2005).
- [317] M. Benomar. Dissertation, Universität zu Köln (in Vorbereitung).
- [318] W. H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky und W.T. Vetterling. *Numerical Recipes in PASCAL*. Press Syndicate of the University of Cambridge 4. Auflage (1994).
- [319] C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns, J. Baier, M. Grüninger, T. Lorenz, P. Reutler und A. Revcolevschi. Phys. Rev. B **71**, 019902(E) (2005).
- [320] U. Ammerahl. Diplomarbeit, Universität zu Köln (1995).
- [321] Röntgendiffraktion von $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ für $0 < x \leq 1$: Messungen von A. Reichl; vgl. [189, 312].
- [322] Röntgendiffraktion von $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ mit $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ und Ba für $0 \leq x \leq 0.3$: Messungen von O. Zabara und M. Cwik; vgl. [311].
- [323] Elektrischer Widerstand von $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ für $0 < x \leq 1$: Messungen von A. Reichl; vgl. [189, 312].
- [324] Spezifische Wärme von $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ für $0 < x < 1$: unveröffentlichte Messungen von H. Hartmann; vgl. [71].
- [325] J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, B. Dabrowski, P.W. Klamut und Z. Bukowski. Phys. Rev. Lett. **84**, 526–529 (2000).
- [326] Elektrischer Widerstand von RCoO_3 mit $\text{R} = \text{Pr}$ und Nd : unveröffentlichte Messungen von H. Anapa; vgl. [315].
- [327] Magnetische Suszeptibilität von RCoO_3 mit $\text{R} = \text{Pr}$ und Nd : unveröffentlichte Messungen von S. Jodlauk; vgl. [71].
- [328] Thermische Ausdehnung von RCoO_3 mit $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ und Eu bei hohen Temperaturen: unveröffentlichte Messungen von P. Becker.
- [329] K.R. Lea, M.J.M. Leask und M.P. Wolf. J. Phys. Chem. Solids **23**, 1381–1405 (1962).

- [330] Spezifische Wärme von RCoO_3 mit $\text{R} = \text{Pr}$ und Nd : unveröffentlichte Messungen von S. Jodlauk; vgl. [71].
- [331] K. Binder und A.P. Young. *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801 (1986).
- [332] H.Y. Hwang, S.-W. Cheong, P.G. Radaelli, M. Marezio und B. Batlogg. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 914 (1995).
- [333] B. Dabrowski, K. Rogacki, X. Xiong, P.W. Klamut, R. Dybziński, J. Shaffer und J.D. Jorgensen. *Phys. Rev. B* **58**, 2716 (1998).
- [334] P. Mandal und B. Ghosh. *Phys. Rev. B* **68**, 014422 (2003).
- [335] L.M. Rodriguez-Martinez und J.P. Attfield. *Phys. Rev. B* **54**, R15622 (1996).
- [336] J.A. Mydosh. *J. Magn. Magn. Mat.* **157/158**, 606 (1996).
- [337] Röntgendiffraktion von $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{CoO}_3$: unveröffentlichte Messung von D. Senff und P. Steffens.
- [338] A. Maignan, V. Caignaert, B. Raveau, D. Khomskii und G. Sawatzky. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 026401 (2004).
- [339] P. Steffens. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2003).
- [340] J. Baier, T. Zabel, M. Kriener, P. Steffens, O. Schumann, O. Friedt, A. Freimuth, A. Revcolevschi, S. Nakatsuji, Y. Maeno, T. Lorenz und M. Braden. erscheint in *Physica B*, cond-mat/0511220.
- [341] K. Berggold, T. Lorenz, J. Baier, M. Kriener, D. Senff, S. Barilo und A. Freimuth. erscheint in *Physica B*, cond-mat/0508154.
- [342] K. Berggold, T. Lorenz, J. Baier, M. Kriener, D. Senff, H. Roth, A. Severing, H. Hartmann, A. Freimuth, S. Barilo und F. Nakamura. eingereicht in *Phys. Rev. B*, cond-mat/0509414.
- [343] M. Markina, K. Klimov, A.N. Vasiliev, A. Freimuth, K. Kordonis, M. Kriener, T. Lorenz, T. Yamauchi und Y. Ueda. *Sov. Phys. JETP* **79**, 542 (2004).

Anhang A

Einheitensysteme

Magnetische Einheiten

Folgende Tabelle hilft beim Umrechnen zwischen SI und cgs-System.

physikalische Größe	Formelzeichen	SI	Umrechnung SI \rightarrow cgs	cgs
Erregung	\vec{H}	$\frac{\text{A}}{\text{m}}$	$\frac{4\pi}{10^3}$	Oe
Induktion	\vec{B}	T	10^4	G
Moment	\vec{m}	Am^2	10^3	emu G
Magnetisierung	\vec{M}_V	$\frac{\text{A}}{\text{m}}$	10^{-3}	$\frac{\text{emu G}}{\text{cm}^3}$
Massenmagnetisierung	\vec{M}_m	$\frac{\text{Am}^2}{\text{kg}}$	1	$\frac{\text{emu G}}{\text{g}}$
Molmagnetisierung	\vec{M}_{mol}	$\frac{\text{Am}^2}{\text{mol}}$	10^3	$\frac{\text{emu G}}{\text{mol}}$
Volumenssuszeptibilität	χ_V	1	$\frac{1}{4\pi}$	$\frac{\text{emu}}{\text{cm}^3}$
Massensuszeptibilität	χ_m	$\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$	$\frac{10^3}{4\pi}$	$\frac{\text{emu}}{\text{g}}$
Molsuszeptibilität	χ_{mol}	$\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$	$\frac{10^6}{4\pi}$	$\frac{\text{emu}}{\text{mol}}$
Permeabilität	μ_0	$\frac{\text{Vs}}{\text{Am}}$	—	1
relative Permeabilität	$\vec{\mu}_r$	$1 + \chi$	—	—
Entmagnetisierungsfaktor	D	1	4π	1
Energie	E	J	10^7	erg

Anhang B

Strukturelle Daten

Im folgenden sind die experimentellen Ergebnisse für die Gitterkonstanten und das Volumen der Einheitszelle für die untersuchten Kobaltatsysteme wiedergegeben.

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$

x	a_{rhom} (Å)	α_{rhom}	a_{orth} (Å)	b_{orth} (Å)	c_{orth} (Å)	V (Å ³ / FE)
0	5.379	60.81°				56.04
0.05	5.379	60.79°				56.02
0.1	5.379	60.77°				55.98
0.125	5.377	60.76°				55.91
0.15	5.378	60.75°				55.91
0.17	5.376	60.74°				55.85
0.19	5.376	60.72°				55.82
0.2	5.375	60.73°				55.80
0.23			5.435	7.629	5.387	55.84
0.25			5.434	7.627	5.385	55.79
0.27			5.434	7.628	5.386	55.81
0.3			5.432	7.626	5.385	55.77

Tabelle B.1: Gitterparameter und Zellvolumen pro Formeleinheit der heterovalenten Mischreihe $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ bei Raumtemperatur: Die Symmetrie ändert sich zwischen $x = 0.19$ und $x = 0.2$ von rhomboedrisch (Raumgruppe $R\bar{3}c$) nach orthorhombisch (Raumgruppe $Pnma$).

La_{1-x}A_xCoO₃, A = Sr und Ba

A = Sr				A = Ba			
x	$a_{\text{rhom}} (\text{\AA})$	α_{rhom}	$V (\text{\AA}^3 / \text{FE})$	x	$a_{\text{rhom}} (\text{\AA})$	α_{rhom}	$V (\text{\AA}^3 / \text{FE})$
0	5.379	60.81°	56.04	0	5.379	60.81°	56.04
0.04	5.384	60.75°	56.10	0.05	5.396	60.70°	56.42
0.08	5.388	60.70°	56.19	0.10	5.412	60.59°	56.79
0.125	5.394	60.66°	56.30	0.125	5.420	60.53°	56.96
0.15	5.395	60.62°	56.29	0.15	5.427	60.48°	57.11
0.18	5.398	60.59°	56.36	0.20	5.440	60.36°	57.39
0.25	5.407	60.50°	56.50	0.25	5.454	60.25°	57.67
0.3	5.412	60.44°	56.61	0.3	5.459	60.19°	57.76

Tabelle B.2: Gitterparameter und Zellvolumen pro Formeleinheit der heterovalenten Mischreihen La_{1-x}A_xCoO₃, A = Sr (links) und Ba (rechts) bei Raumtemperatur: Beide Mischreihen kristallisieren in rhomboedrischer Symmetrie (Raumgruppe R $\bar{3}c$). Eine lineare Extrapolation des rhomboedrischen Winkels läßt die Realisierung einer kubischen Symmetrie ($\alpha_{\text{rhom}} = 60^\circ$) für $x \approx 0.67$ im Fall von A = Sr bzw. $x \approx 0.37$ im Fall von A = Ba erwarten.

La_{1-x}Eu_xCoO₃

x	$a_{\text{rhom}} (\text{\AA})$	α_{rhom}	$a_{\text{orth}} (\text{\AA})$	$b_{\text{orth}} (\text{\AA})$	$c_{\text{orth}} (\text{\AA})$	$V (\text{\AA}^3 / \text{FE})$
0	5.379	60.81°				56.04
0.1	5.367	60.88°				55.76
0.15	5.393	60.43°				55.99
0.2	5.387	60.28°				55.60
0.25			5.409	7.611	5.370	55.25
0.5			5.353	7.565	5.344	54.10
0.75			5.357	7.531	5.314	53.60
1			5.370	7.477	5.255	52.75

Tabelle B.3: Gitterparameter und Zellvolumen pro Formeleinheit der isovalenten Mischreihe La_{1-x}Eu_xCoO₃ bei Raumtemperatur: Die Symmetrie ändert sich zwischen $x = 0.2$ und $x = 0.25$ von rhomboedrisch (Raumgruppe R $\bar{3}c$) nach orthorhombisch (Raumgruppe Pnma).

Anhang C

Ergebnisse der Modellrechnungen

$\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$

Suszeptibilität

	$S = 1$		$S = 2$		$S = 1$		$S = 2$	
	$\nu = 1$	$\nu = 3$	$\nu = 1$	$\nu = 3$	$\nu = 1$	$\nu = 3$	$\nu = 1$	$\nu = 3$
	$x = 0$				$x = 0.10$			
g	2.26	1.93	1.20	1.06	2.07	1.78	1.10	0.98
Δ (K)	185	235	206	262	224	291	253	329
Δ (K)	185	(298)	(668)	(1053)	224	(384)	(800)	(1208)
	$x = 0.15$				$x = 0.20$			
g	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
Δ (K)	269	442	728	1034	327	521	781	1084
	$x = 0.25$				$x = 0.50$			
g	2.15	1.78	1.12	0.97	2.3	2.3	2.3	2.3
Δ (K)	408	503	448	558	788	1115	1381	1806
Δ (K)	408	(651)	(994)	(1389)				
	$x = 0.75$				$x = 1$			
g	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
Δ (K)	1228	1626	1885	2368	1952	2401	2627	3109

Tabelle C.1: Ergebnisse der Modellrechnungen der Suszeptibilität für die verschiedenen denkbaren Spinübergangsszenarien: In die Modellrechnung sind die Daten im Temperaturbereich $0\text{ K} < T \leq 400\text{ K}$ ($x = 0, 0.1$ und 0.25), $0\text{ K} < T \leq 300\text{ K}$ ($x = 0.15$ und 0.2), $0\text{ K} < T \leq 450\text{ K}$ ($x = 0.5$) bzw. $0\text{ K} < T \leq 500\text{ K}$ ($x = 0.75$ und 1) eingegangen. Die Zahlen in Klammern für $x = 0, 0.1$ und 0.25 ergeben sich, wenn der g -Faktor konstant auf dem Wert für $S = 1, \nu = 1$ gehalten wird.

Thermische Ausdehnung und Skalierung

	$S = 1$		$S = 2$		$S = 1$		$S = 2$	
	$\nu = 1$	$\nu = 3$	$\nu = 1$	$\nu = 3$	$\nu = 1$	$\nu = 3$	$\nu = 1$	$\nu = 3$
	$x = 0$				$x = 0.10$			
d (%)	0.69	0.45	0.56	0.39	0.42	0.29	0.35	0.25
Δ (K)	180	220	197	243	199	254	222	287
\mathcal{C} (emuK/mol)	184	282	688	977	253	375	931	1287
	$x = 0.15$				$x = 0.20$			
d (%)	0.39	0.26	0.31	0.22	0.40	0.26	0.32	0.23
Δ (K)	249	314	276	352	303	378	334	422
\mathcal{C} (emuK/mol)	284	428	1054	1480	277	423	1035	1465
	$x = 0.25$							
d (%)	0.45	0.28	0.36	0.24				
Δ (K)	367	443	399	488				
\mathcal{C} (emuK/mol)	256	407	976	1433				

Tabelle C.2: Ergebnisse der Modellrechnungen der thermischen Ausdehnung für die verschiedenen denkbaren Spinübergangsszenarien: In die Modellrechnung sind die Daten im Temperaturbereich $0\text{ K} < T \leq 120\text{ K}$ ($x = 0$), $0\text{ K} < T \leq 180\text{ K}$ ($0 < x \leq 0.15$) bzw. $0\text{ K} < T \leq 185\text{ K}$ ($0.2 \leq x \leq 0.25$) eingegangen. Zur Ermittlung des Skalierungsfaktors wurde der aus den Suszeptibilitätsdaten ermittelte jeweilige g -Faktor benutzt; vgl. [189, 319] und Abschnitt 6.2.

PrCoO₃ und NdCoO₃

Suszeptibilität

	$S = 1$		$S = 2$		$S = 1$		$S = 2$	
	$\nu = 1$	$\nu = 3$	$\nu = 1$	$\nu = 3$	$\nu = 1$	$\nu = 3$	$\nu = 1$	$\nu = 3$
	PrCoO ₃				NdCoO ₃			
g	4.11	2.86	1.98	1.45	5.42	3.46	2.51	1.68
Δ (K)	1176	1262	1209	1321	1619	1673	1638	1715
Δ (K)	(789)	(1097)	(1321)	(1700)	(1026)	(1367)	(1573)	(1959)

Tabelle C.3: Ergebnisse der Modellrechnungen der Suszeptibilität für die verschiedenen denkbaren Spinübergangsszenarien: In die Modellrechnung sind die Daten im Temperaturbereich $100 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$ (PrCoO₃) bzw. $150 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$ (NdCoO₃) eingegangen. Die Werte in den Klammern ergeben sich, wenn $g = 2.3$ konstant gehalten wird.

Thermische Ausdehnung und Skalierung

	$S = 1$		$S = 2$		$S = 1$		$S = 2$	
	$\nu = 1$	$\nu = 3$	$\nu = 1$	$\nu = 3$	$\nu = 1$	$\nu = 3$	$\nu = 1$	$\nu = 3$
	PrCoO ₃				NdCoO ₃			
d (%)	2.16	1.21	1.61	0.98	4.01	1.90	2.76	1.44
Δ (K)	1055	1204	1117	1293	1622	1742	1669	1824
\mathcal{C} (emuK/mol)	184	282	688	977	253	375	931	1287

Tabelle C.4: Ergebnisse der Modellrechnungen der thermischen Ausdehnung für die verschiedenen denkbaren Spinübergangsszenarien: In die Modellrechnung sind die Daten im Temperaturbereich $200 \text{ K} \leq T \leq 380 \text{ K}$ (PrCoO₃) bzw. $250 \text{ K} \leq T \leq 410 \text{ K}$ (NdCoO₃) eingegangen. Zur Ermittlung des Skalierungsfaktors wurde der aus den Suszeptibilitätsdaten ermittelte jeweilige g -Faktor benutzt; vgl. Abschnitt 6.3.

Anhang D

Weitere Meßergebnisse

D.1 Ruthenate

Ca_2RuO_4

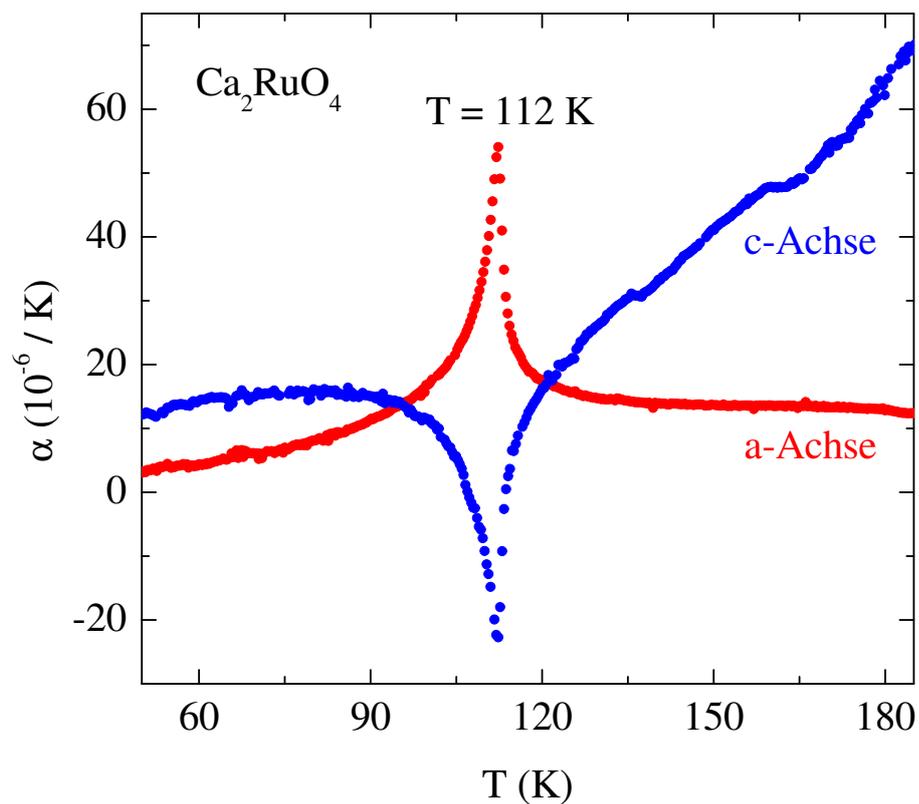


Abbildung D.1: Thermische Ausdehnung von Ca_2RuO_4 parallel zur *a*- (rot) und zur *c*-Achse (blau): Das Einsetzen antiferromagnetischer Ordnung bei etwa 112 K macht sich durch eine deutliche Anomalie in beiden Meßkurven bemerkbar; vgl. [339].

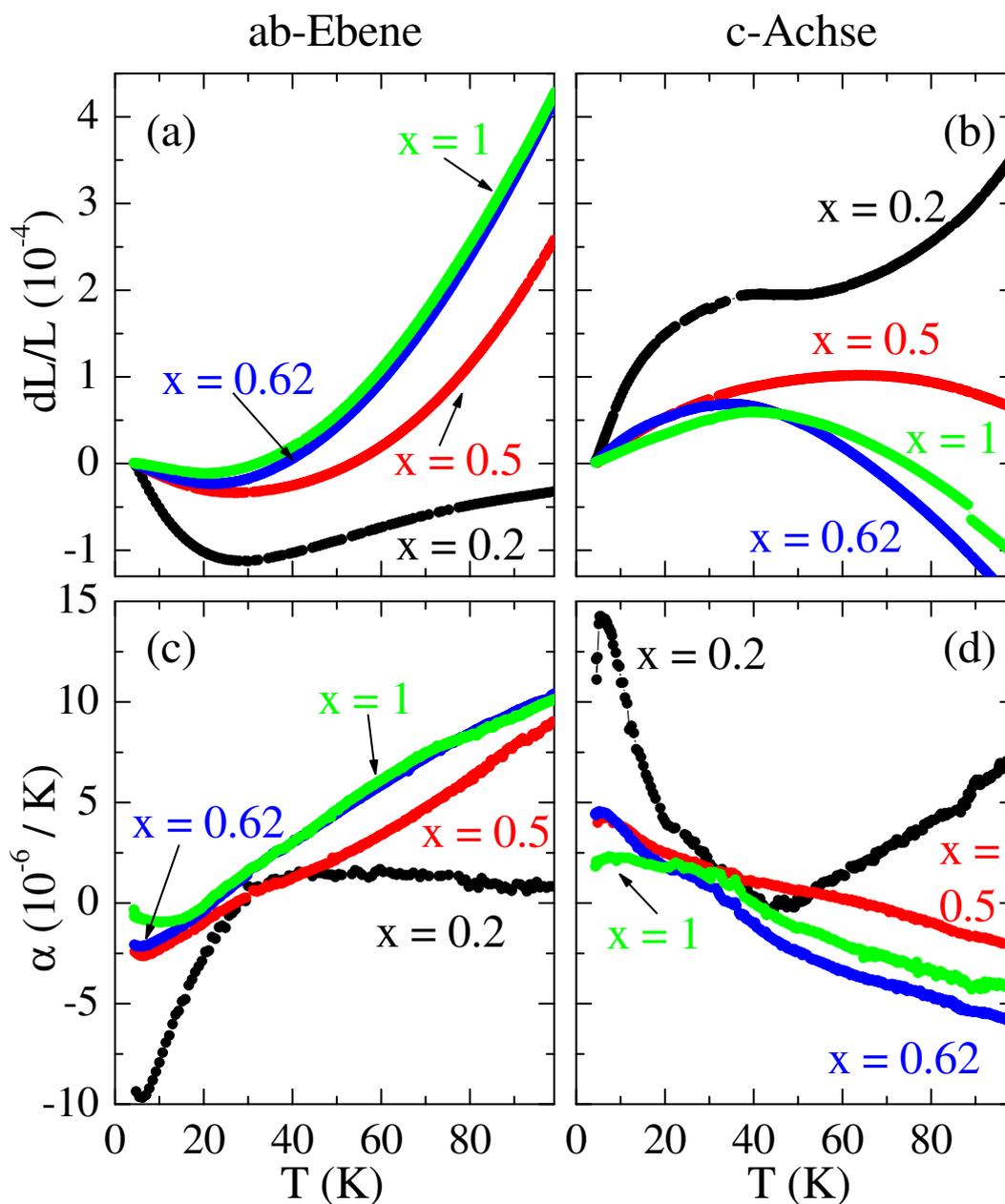


Abbildung D.2: (a) und (b) Relative Längenänderung und (c) und (d) thermische Ausdehnung von $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$: Die linke Spalte zeigt die Veränderung der ab -Ebene (Messung parallel zu den RuO_4 -Ebenen), (b) und (d) die der c -Achse (Messung senkrecht zu den RuO_4 -Ebenen). Das Verhalten für $x = 0.2$ weicht signifikant von dem der anderen Dotierungen mit $x \geq 0.5$ ab. Bei einer Dotierung von $x = 0.2$ kommt es zu einer Oktaederverkippung, und es tritt Ladungslokalisierung ein. Unterhalb von etwa 25 K zieht sich die c -Achse für alle Dotierungen nochmals deutlich zusammen, während sich die RuO_4 -Ebenen ausdehnen. Auch dieser Effekt ist in den Meßkurven für $x = 0.2$ am deutlichsten zu erkennen; vgl. [10, 340].

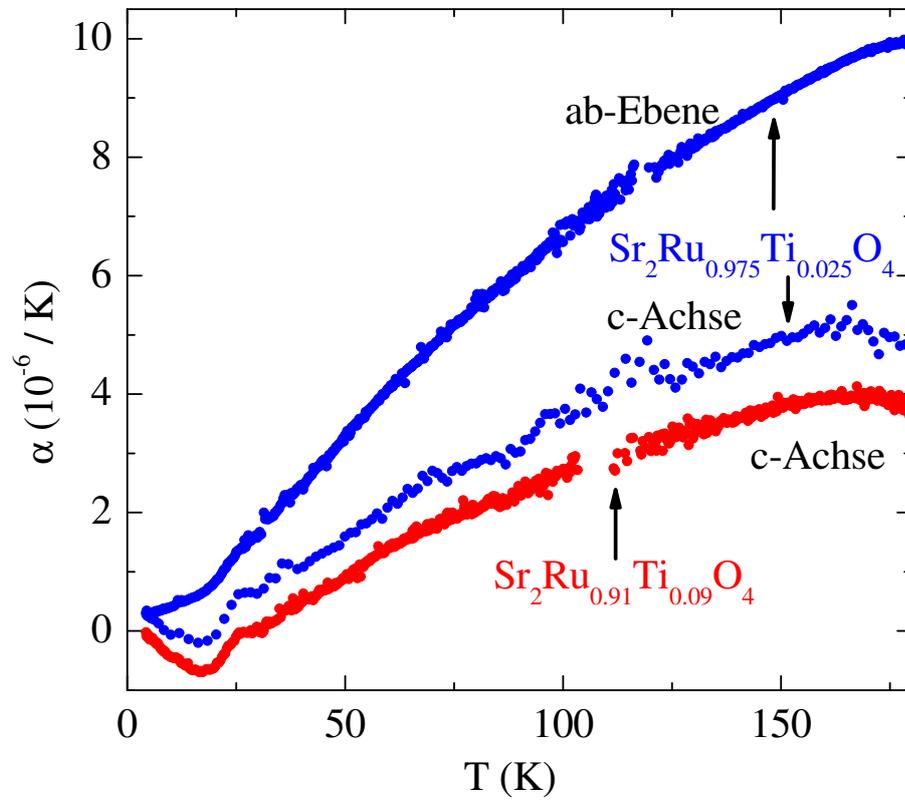
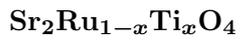


Abbildung D.3: Thermische Ausdehnung von $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ für $x = 0.025$ (blau, *ab*-Ebene und *c*-Achse) und $x = 0.09$ (rot, nur *c*-Achse).

D.2 Titanate

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ und CaTiO_3

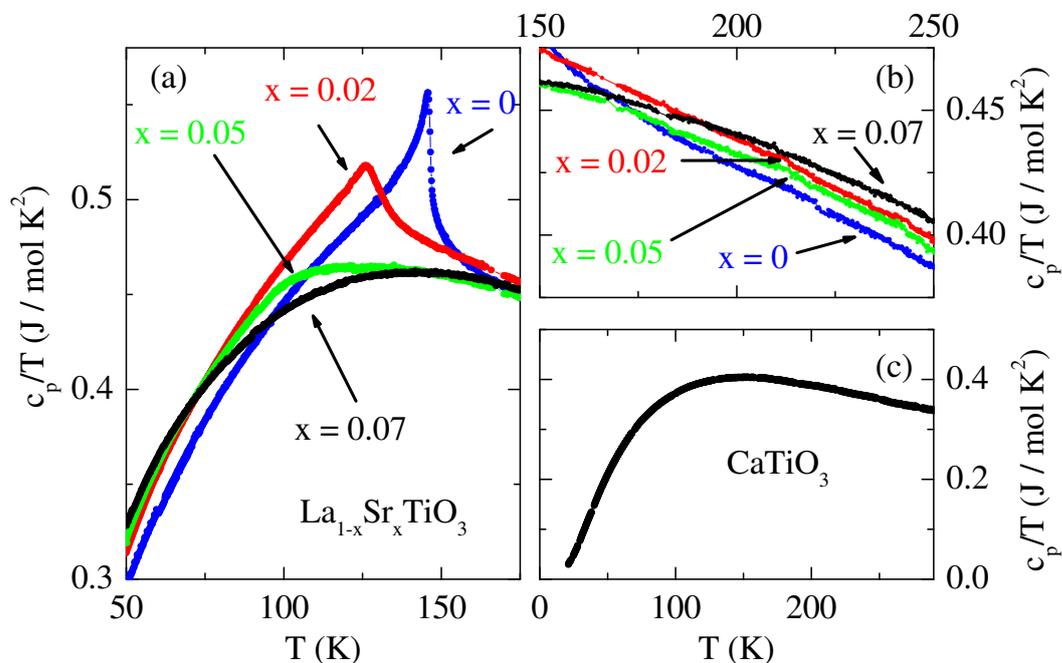


Abbildung D.4: Spezifische Wärme von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ für $x = 0, 0.02, 0.05$ und 0.07 sowie CaTiO_3 : In (a) ist der in der undotierten Substanz LaTiO_3 auftretende antiferromagnetische Übergang deutlich zu erkennen. Mit x verschmiert der Übergang. Die Substanz mit $x = 0.07$ ist bereits metallisch, die mit $x = 0.05$ ist an der Grenze zum metallischen Verhalten und zeigt noch Auswirkungen des antiferromagnetischen Übergangs. In (b) ist der Temperaturbereich bis 250 K gezeigt. Die Differenz in der spezifischen Wärme der verschiedenen Dotierungen ist auf den elektronischen Anteil zurückzuführen. In (c) ist die spezifische Wärme von CaTiO_3 gezeigt, einem diamagnetischen Isolator.

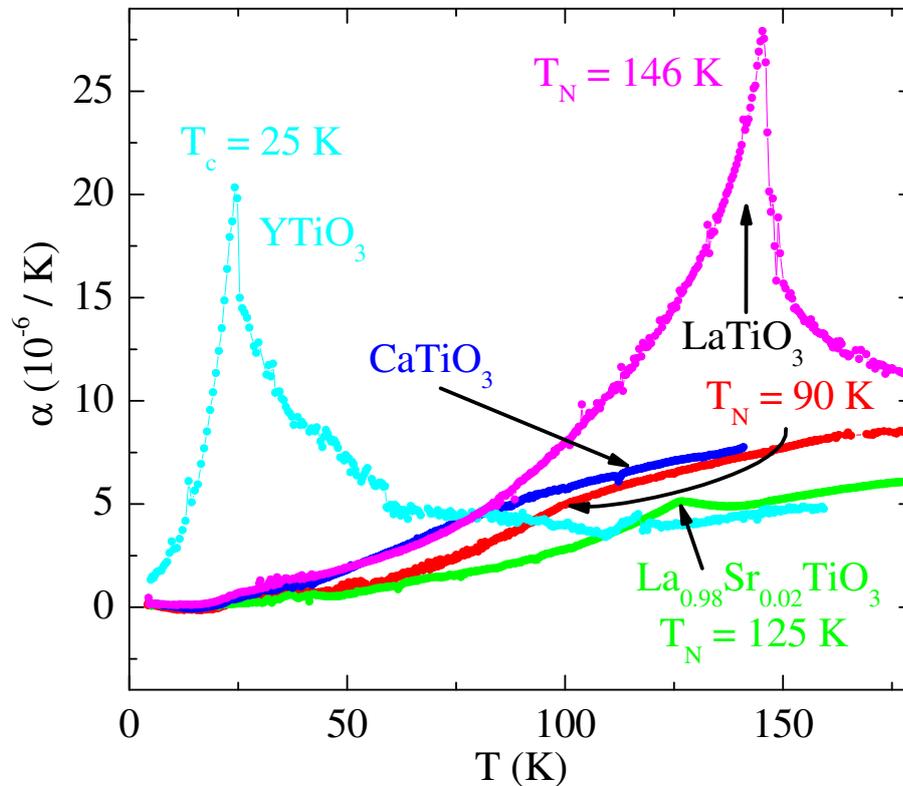
(La, Y, Ca)TiO₃ und La_{0.98}Sr_{0.02}TiO₃

Abbildung D.5: Thermische Ausdehnung von LaTiO_{3+δ}, YTiO₃, CaTiO₃ und La_{0.98}Sr_{0.02}TiO₃: Für LaTiO_{3+δ} sind Messungen an zwei Proben mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt gezeigt. Dieser verursacht deutliche Unterschiede in der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur. Eine Abweichung von der Sauerstoffstöchiometrie induziert genau wie Sr-Dotierung Löcher in das System. Während die Anomalie der Probe mit annähernd stöchiometrischer Zusammensetzung ein $T_N \approx 146$ K aufweist, ist der Übergang bei etwa 90 K in der Meßkurve der anderen Probe nur schwer zu erkennen. Der antiferromagnetische Übergang ist auch für La_{0.98}Sr_{0.02}TiO₃ auszumachen. In der Meßkurve von YTiO₃ ist der ferromagnetische Übergang zu sehen. CaTiO₃ ist ein diamagnetischer Isolator.

D.3 Kuprate

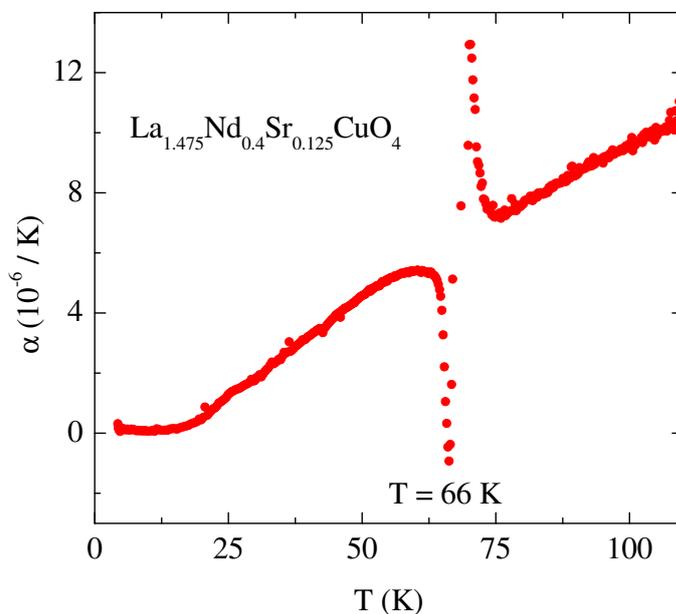


Abbildung D.6: Thermische Ausdehnung von $\text{La}_{1.475}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.125}\text{CuO}_4$ in c -Richtung: Die einsetzende Streifenphasenordnung ist deutlich zu erkennen.

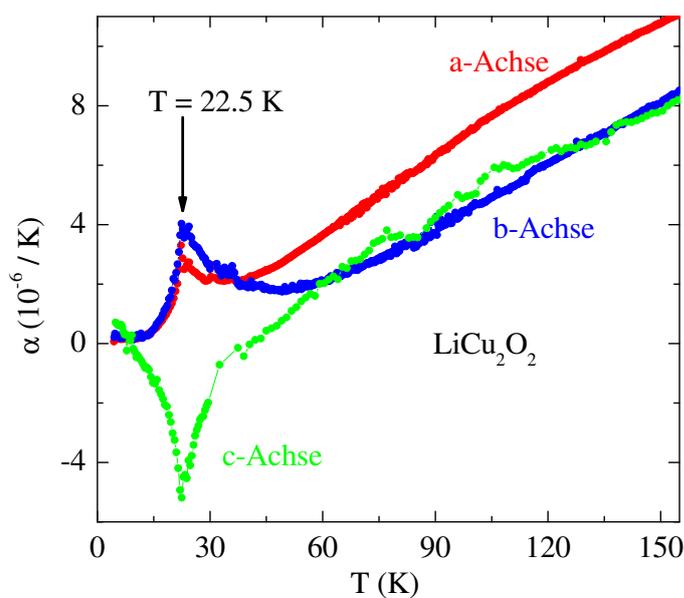


Abbildung D.7: Thermische Ausdehnung von LiCu_2O_2 : Der antiferromagnetische Übergang ist gut zu erkennen. Oberhalb von T_N liegt ein niedrigdimensionales Spinsystem vor.

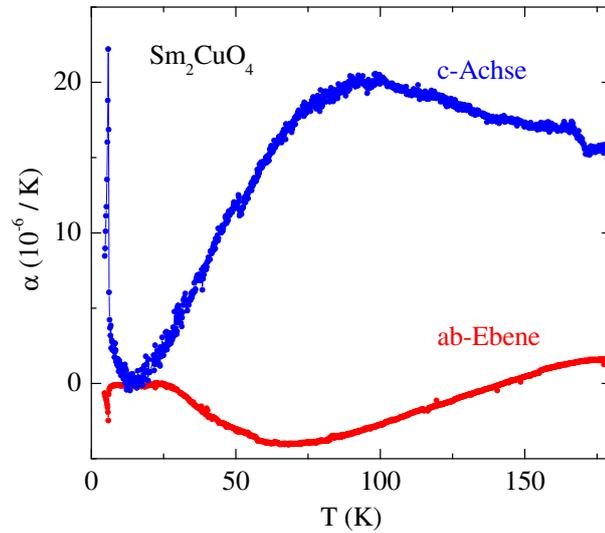
Sm_2CuO_4 

Abbildung D.8: Thermische Ausdehnung von Sm_2CuO_4 : Bei tiefen Temperaturen sieht man wahrscheinlich die Ordnung der Sm^{3+} -Ionen; vgl. [341, 342].

D.4 Manganate

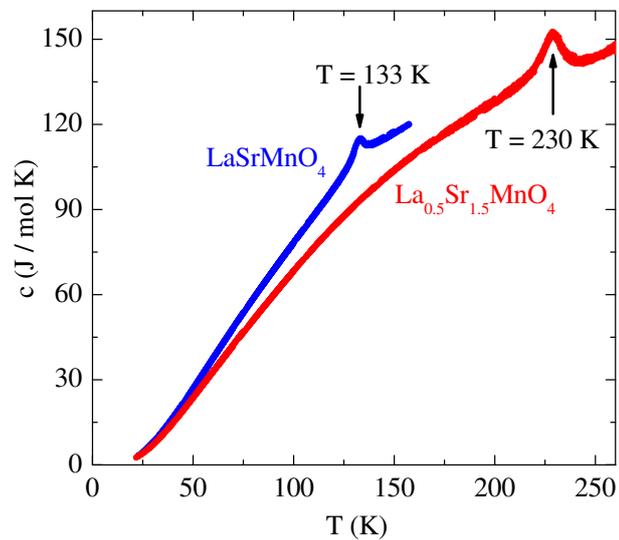
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ 

Abbildung D.9: Spezifische Wärme von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$: In der Meßkurve der Substanz mit $x = 0$ sieht man den antiferromagnetischen Phasenübergang. Für $x = 0.5$ zeigt die Anomalie einen Ladungsordnungsübergang an; vgl. [124].

D.5 Vanadate

$\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$

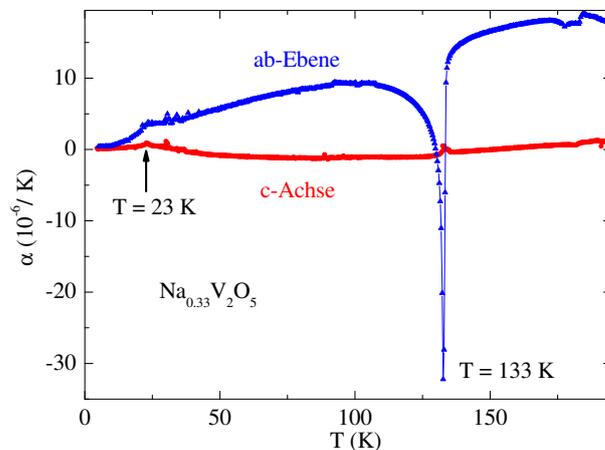


Abbildung D.10: Thermische Ausdehnung von $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$: Bei tiefen Temperaturen setzt antiferromagnetische Ordnung ein. Die ausgeprägte Anomalie bei etwa 130 K zeigt das Einsetzen von Ladungsordnung an; vgl. [343]

AV_2O_5 , A = Mg, Ca und Cs

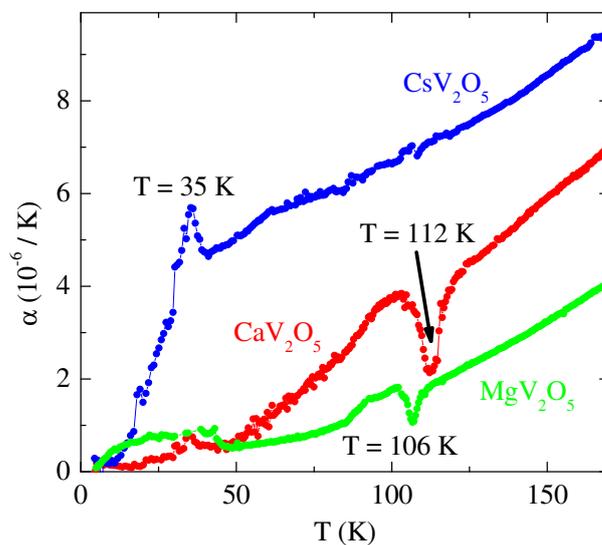


Abbildung D.11: Thermische Ausdehnung von AV_2O_5 , A = Mg, Ca und Cs. Diese Messungen wurden an Polykristallen durchgeführt. Die Ursache der Anomalien konnte bislang nicht geklärt werden.

Kurzzusammenfassung

LaCoO₃ kristallisiert in einer leicht verzerrten Perowskitstruktur. Bei tiefen Temperaturen wird ein unmagnetischer isolierender Grundzustand realisiert. Mit steigender Temperatur beobachtet man ein charakteristisches Maximum in der Suszeptibilität, das durch die thermische Besetzung eines angeregten paramagnetischen Zustands verursacht wird. Der energetische Abstand der beiden Zustände beträgt etwa 180 K. Mit weiter steigender Temperatur durchläuft das System um etwa 500 K einen Metall-Isolator-Übergang. Die mikroskopischen Ursachen dieser faszinierenden Eigenschaften werden kontrovers diskutiert. Zur Analyse der mikroskopischen Eigenschaften von LaCoO₃ wurden Messungen der Magnetisierung, der Wärmekapazität, der thermischen Ausdehnung und der Magnetostriktion durchgeführt. Ergebnisse von Widerstandsmessungen und strukturellen Untersuchungen wurden ebenfalls berücksichtigt.

Eine kombinierte Analyse von Suszeptibilität und thermischer Ausdehnung liefert eine konsistente Beschreibung des Spinübergangs. Ausgehend von einem Singulettgrundzustand der Co³⁺-Ionen wird ein Triplett thermisch besetzt.

Teilweise Substitution von La durch Eu verursacht chemischen Druck in der Einheitszelle. Dadurch wird die Kristallfeldaufspaltung modifiziert. Spinlücke und Aktivierungsenergie von La_{1-x}Eu_xCoO₃ wachsen mit x an. Die Spinlücke vergrößert sich um mehr als einen Faktor 10 von 180 K in LaCoO₃ auf mehr als 2000 K in EuCoO₃, die Aktivierungsenergie wächst um einen Faktor 3 von ~ 1200 K auf ~ 3400 K an, und die Temperatur des Metall-Isolator-Übergangs wächst von 480 K auf etwa 600 K nur moderat an. Ein ähnlicher Effekt wird bei vollständiger Substitution der La-Ionen durch Seltene Erden beobachtet.

Die thermische Ausdehnung gibt Evidenz, daß die uniaxiale Druckabhängigkeit der Spinlücke mit sinkendem Ionenradius auf dem La-Platz anwächst.

Eine weitere Möglichkeit, die physikalischen Eigenschaften gezielt zu beeinflussen, bietet Ladungsträgerdotierung La_{1-x}A_xCoO₃ mit A = Ca, Sr oder Ba. Formal wird dadurch eine entsprechende Menge Co⁴⁺-Ionen erzeugt. Dies verursacht signifikante Änderungen in den elektrischen, magnetischen und strukturellen Eigenschaften von LaCoO₃. Für Sr- und Ba-Dotierung durchläuft das System mit x eine Spinglasphase. Für $x \geq 0.2$ wird ferromagnetische Ordnung beobachtet. Die Ca-Mischreihe zeigt keine Spinglasphase, sondern realisiert bereits bei kleinen Dotierungen langreichweitige Ordnung. Mit weiter steigendem x durchläuft diese Mischreihe einen strukturellen Phasenübergang, der sich durch deutliche Anomalien in der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme bemerkbar macht. Die magnetische Ordnung für $x \geq 0.2$ kann im Doppelaustauschbild verstanden werden.

Die thermische Ausdehnung aller drei Mischreihen zeigt an, daß weder die Co³⁺- noch die Co⁴⁺-Ionen einen temperaturgetriebenen Spinübergang durchlaufen.

Abstract

LaCoO₃ crystallizes in a slightly distorted perovskite structure. At low temperatures it features a nonmagnetic insulating ground state. With increasing temperature a thermal population of a paramagnetic excited state causes a characteristic maximum in the susceptibility data. The spin gap amounts to 180 K. With further increasing temperature the system passes through a metal-insulator transition around 500 K. The activation energy is estimated to 1200 K. The microscopic origins of these amazing features are discussed controversially.

The susceptibility, the thermal expansion, the magnetostriction, and the heat capacity were measured to determine the microscopic origins of the spin-state transition and its evolution with temperature and magnetic field. Results from resistivity and structural measurements have also been taken into account to solve these puzzle.

A combined analysis of the susceptibility and the thermal expansion leads to a consistent description of the above-mentioned physical properties of LaCoO₃ in a two-level system, consisting of a singlet ground state and an triplet excited state of the Co³⁺ ions.

Partial substitution of La by Eu leads to chemical pressure in the unit cell. This modifies the crystal field splitting. The spin gap and the charge gap of La_{1-x}Eu_xCoO₃ are systematically shifted to higher energies, whereas the spin gap increases from about 180 K in LaCoO₃ to more than 2000 K in EuCoO₃ which is more than a factor of ten. The activation energy increases from ~ 1200 K to ~ 3400 K which is only a factor of three and the temperature of the metal-insulator transition shifts only moderately from 480 K to about 600 K. A similar effect can be caused by substituting the La³⁺ ions by different rare earth ions.

The thermal expansion data gives evidence that the uniaxial pressure dependence of the spin gap rises with decreasing ionic radius of the ion which is introduced at the La place. Another possibility to influence the physical properties of the undoped compound LaCoO₃ is the introduction of divalent ions like A = Ca, Sr, or Ba: La_{1-x}A_xCoO₃. Formally, the hole doping process causes an amount x of the formerly Co³⁺ ions to change their valence and become Co⁴⁺ ions. This leads to a significant change in the electric, magnetic, and structural properties of LaCoO₃. For Sr and Ba doping one finds that the system realizes a spin-glass phase with increasing x . Above $x = 0.2$ the system shows ferromagnetic order. The Ca series features no spin-glass phase but shows long-range ferromagnetic order even at low doping levels. It runs through a doping-induced structural phase transition which causes striking anomalies in the specific heat and the thermal-expansion data. The behaviour of the magnetically ordered systems with $x \geq 0.2$ can be understood in terms of the double-exchange mechanism. The thermal-expansion data of all three series clearly indicates that neither the Co³⁺ nor the Co⁴⁺ ions feature spin-state transitions as a function of temperature.

Offizielle Erklärung

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. A. Freimuth betreut worden.

Köln, im Mai 2005

Markus Kriener

Liste der Teilveröffentlichungen

1. *Evidence for a low-spin to intermediate-spin state transition in LaCoO_3 ,*
C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns, J. Baier, M. Grüninger, T. Lorenz, P. Reutler und
A. Revcolevschi,
Phys. Rev. B, **66**, 020402(R) (2002)
2. *Structure, magnetization, and resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$),*
M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl, J. Baier, M. Cwik, K. Berggold, H. Kierspel, O. Zaba-
ra, A. Freimuth und T. Lorenz,
Phys. Rev. B, **69**, 094417 (2004)
3. *Sequence of Phase Transitions in a Quasi-One-Dimensional $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ Compound
with Variable Valence,*
M. Markina, K. Klimov, A.N. Vasiliev, A. Freimuth, K. Kordonis, M. Kriener, T. Lo-
renz, T. Yamauchi und Y. Ueda,
Sov. Phys. JETP **79**, 542 (2004)
4. *Spin-state transition and metal-insulator transition in $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$,*
J. Baier, S. Jodlauk, M. Kriener, A. Reichl, C. Zobel, H. Kierspel, A. Freimuth und
T. Lorenz,
Phys. Rev. B, **71**, 014443 (2005)
5. *Zero-field incommensurate spin-Peierls phase with interchain frustration in TiOCl ,*
R. Rückamp, J. Baier, M. Kriener, M.W. Haverkort, T. Lorenz, G.S. Uhrig, L. Jongen,
A. Möller, G. Meyer und M. Grüninger,
Phys. Rev. Lett. **95**, 097203 (2005)
6. *Structural and magnetic properties of the new low-dimensional spin magnet $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$,*
V. Kataev, A. Möller, U. Löw, W. Jung, N. Schittner, M. Kriener und A. Freimuth,
J. Magn. Magn. Mat. **290-291**, 310 (2005)
7. *Thermal Conductivity, Thermopower, and Figure of Merit of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$,*
K. Berggold, M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl, A. Freimuth und T. Lorenz,
Phys. Rev. B **72**, 155116, (2005)
8. *Thermal conductivity of R_2CuO_4 , with $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{and Gd}$,*
K. Berggold, T. Lorenz, J. Baier, M. Kriener, D. Senff, S. Barilo und A. Freimuth,
erscheint in Physica B, cond-mat/0508154
9. *Thermodynamic Properties of $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{RuO}_4$ in Magnetic Fields,*
J. Baier, T. Zabel, M. Kriener, P. Steffens, O. Schumann, O. Friedt, A. Freimuth,
A. Revcolevschi, S. Nakatsuji, Y. Maeno, T. Lorenz und M. Braden,
erscheint in Physica B, cond-mat/0511220
10. *Structural aspects of metamagnetism in $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ ($0.2 < x < 0.5$): field tuning
of orbital occupation,*
M. Kriener, P. Steffens, J. Baier, O. Schumann, T. Zabel, T. Lorenz, O. Friedt,
R. Müller, A. Gukasov, P. Radaelli, P. Reutler, A. Revcolevschi, S. Nakatsuji, Y. Mae-
no und M. Braden,
erscheint in Phys. Rev. Lett., cond-mat/0408015

11. *Magnetic heat transport in R_2CuO_4 ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, \text{ and } Gd$)*,
K. Berggold, T. Lorenz, J. Baier, M. Kriener, D. Senff, H. Roth, A. Severing, H. Hartmann, A. Freimuth, S. Barilo, and F. Nakamura,
eingereicht bei Phys. Rev. B, cond-mat/0509414

Tagungsbeiträge auf den Frühjahrstagungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Arbeitskreis Festkörperphysik, 2001 bis 2005

Tagungsbeitrag auf der 19th General Conference of the EPS Condensed Matter Division and CMMP 2002 - Condensed Matter and Materials Physics, 2002

Danksagung

An dieser Stelle sei nun ein Wort des Dankes an diejenigen gerichtet, die mich während der Arbeit am II. Physikalischen Institut begleitet, unterstützt und gekannt haben. Nach nun fast fünfeinhalb Jahren Zugehörigkeit zum Institut und insbesondere der roten Etage, der MEUTE¹, ist sehr vielen Menschen zu danken.

Ich danke Prof. Dr. Axel Freimuth für die Bereitstellung eines Doktorarbeitsthemas, welches sich fast nahtlos an meine Diplomarbeit angeschlossen hat. Auch wenn er auf Grund seines Werdegangs vom „normalen“ Universitätsprofessor über seine Spektabilität, dem Dekan, bis hin zu seiner Magnifizienz, dem Rektor, zunehmend seltener im Institut anzutreffen war, war doch bei jedem Zusammentreffen zum einen die Diskussion physikalischer Sachverhalte möglich und zum anderen die angenehme Arbeitsatmosphäre spürbar, die ich aus meiner Zeit als Diplomand und junger Doktorand kenne.

Prof. Dr. Markus Braden danke ich für die Übernahme der Position des Zweitgutachters der vorliegenden Arbeit sowie für die teilweise sehr tiefen Einblicke in die Physik der Rutenate und in die Neutronenstreuung, was sich im Besuch zweier Forschungsreaktoren sowie des ESRF als Gast und Mitarbeiter der Gruppe Braden manifestierte. Ansonsten wären wohl beispielsweise die diffizilen Unterschiede zwischen Drei-Achsern und Vier-Kreisern für mich auf Lebenszeit im Verborgenen geblieben. Drei-Achser hätte ich vermutlich eher auf einem Parkplatz als in direkter Nachbarschaft einer Neutronenquelle gesucht, und auch die Bezeichnung Euler-Wiege wäre vermutlich für weitgehende Assoziationen gut gewesen.

Prof. Dr. Ladislav Bohatý danke ich für die Übernahme des Prüfungskommissionsvorsitzenden. Ihm und Frau Dr. Petra Becker sei außerdem für die Messungen der thermischen Ausdehnung „meiner“ Kobaltate bis zu hohen Temperaturen gedankt.

Dr. Harald Kierspel und Dr. Thomas Lorenz danke ich für die stete sehr gute Betreuung in den vergangenen Jahren, sei es experimenteller oder theoretischer Natur. Mit technischen Problemstellungen konnte man bei Harald immer auf einen guten Rat hoffen. Weiter danke ich ihm und Herrn Dr. Helmut Gottschalk für die Organisation einer ununterbrochenen Anstellung am Institut. Dr. Harald Kierspel und Dr. Bruno Roden sei außerdem für die häufigen anregenden Diskussionen über das Anfängerpraktikum und insbesondere die „AP-Prüfungen“ gedankt.

Neuerdings firmieren die Herren Alexander Komarek, Olaf Schumann, Daniel Senff und Paul Steffens auch unter dem Namen COI – „Center of Intelligence“. Ich danke Paul Steffens für die Ernennung meiner Wenigkeit zur Außenstelle des COI sowie Matthias Haider für die Übersetzung von COI ins Japanische. Papa Schlumpf Dr. Oliver Friedt sei an dieser Stelle für diverse Bekehrungsversuche hin zur Neutronenstreuung beispielsweise in den Gärten rund ums Schloß von Versaille und die sichere Navigation der Schlümpfe durch den Reaktor gedankt. Matthias Cwik danke ich für die angenehmen Reisen nach Saclay und nach Grenoble, das Interesse an meinem heißgeliebten LaCoO_3 und unseren legendären Gang durch Paris, der schließlich in der RUE D'OBERKAMPF endete. Wolf-Dieter Stein

¹Anm. d. Verf.: Die Bezeichnung MEUTE wurde von einigen Mitstreitern der gelben Etage kreiert und hat nach dem Weggang der Doktoranden der ersten Generation der Freimuth-Ära wohl an Bedeutung als auch an Bekanntheit verloren...

danke ich für die Erklärung, was „Bibo“ in der Physik zu suchen hat.

Den Optikern Eva Benckiser, Alexander Gößling, Christina Hilgers, Thomas Möller, Reinhard Rückamp, Dr. Marco Windt und natürlich ihrem Chef Prof. Dr. Markus Grüninger, mittlerweile auch in den Stand eines ordentlichen Professors aufgestiegen, sei für die nette Atmosphäre und die vielen Gelegenheiten eines gemütlichen Plauschs zwischendurch sowie die Messung der Phononen an LaCoO_3 und EuCoO_3 gedankt. Eva Benckiser und Christina Hilgers, den beiden ersten Damen in der Gruppe Freimuth (damals noch Exoten, heute ja zum Glück nicht mehr), danke ich für die Hilfe bei der ein oder anderen Organisation im Vorfeld und während meiner Promotionsfeier.

Zu danken habe ich auch unseren Transportlern Kai Berggold, Niko Johannsen, Ina Klassen, Konstantinos „Rehakles“ Kordonis², meinen Thermischen Eigenschaftlern Jörg Baier, Helena Hartmann, Sven Jodlauk, Norbert Schittner, Arno Smeets, Thomas Zabel und der alten Garde³ Dr. Michael Hofmann, Sven Kiele, Andre Reichl, Dr. Marc Zittartz und Dr. Christian Zobel. Falls es mit dem weiteren Berufsweg nicht klappt, so weiß ich heute, daß ich mit Kai Berggold und Jörg Baier jederzeit ein Umzugsunternehmen zum Transport von Kryostaten u. ä. von einem Ort A über einen Ort B hin zu einem Ort C und wieder zurück nach A aufmachen könnte. Außerdem können wir Kryostaten professionell belüften, evakuieren, höher und auch tiefer hängen⁴ sowie Sandkisten sicher transportieren. Helena Hartmann und Ina Klassen sei ebenfalls für die Mithilfe bei der Speisebereitung für meine Promotionsfeier gedankt.

Kai Berggold sei außerdem für die Eichmessungen „meiner“ Thermometer gedankt.

Maurits Haverkort danke ich für die vielen Diskussionen um Tief-, Zwischen- und Hochspinzustände in LaCoO_3 .

Den Präparateuren Dr. Thomas Lorenz, Andre Reichl, Marco Reuther, Holger Roth, Inge Simons, Dr. Oleg Zabara und Dr. Christian Zobel sei für die Bereitstellung der vielen Proben gedankt.

Dr. Ralf Müller gilt der Dank für die ständige Ansprechbarkeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre nicht nur (aber auch) während diverser Feierlichkeiten im Institut.

In diese Arbeit haben Messungen vieler verschiedener Personen Eingang gefunden. Daß sich die 1-1-3-Kobaltate damit von sehr unterschiedlichen Seiten betrachten ließen, ist auch Jörg Baier, Helena Hartmann, Sven Jodlauk, Dr. Thomas Lorenz, Dr. Petra Becker, Halit Anapa, Kai Berggold, Andre Reichl, Dr. Marc Zittartz, Dr. Christian Zobel, Matthias Cwik, Daniel Senff, Paul Steffens und Dr. Oleg Zabara zu verdanken. Dank geht auch an die Korrekturleser dieser Arbeit.

Meinem Großhändler Dr. Ralf Müller sei für die umfangreiche Versorgung mit Kaffeetensilien und Wasser, Kai Berggold für die Versorgung mit Keksen gedankt. Ohne diese

²das „Auge“

³Dies betrifft die eingangs bereits erwähnte MEUTE.

⁴Es gelang sogar, die Funktionsweise eines Flaschenzugs zu ergründen und festzustellen, daß vierfach-Flaschenzüge nicht die beste Wahl sind, um Meßstäbe im kg-Bereich ein bis zwei Meter anzuheben.

„Subunternehmer“ hätte es zu erheblichen Engpässen auf dem Kaffeemarkt sowie angegliederten Geschäftsfeldern kommen können. Ich bedauere in diesem Zusammenhang natürlich zutiefst, daß ich Haribo Senff vom Markt verdrängt habe. Gleichzeitig danke ich der treuen Kundschaft von Krieners Kaffeebude⁵ für das entgegengebrachte Vertrauen, auch wenn es sich meistens nicht um TransFair-Kaffee handelte.

Inge Simons, Susanne Heijligen und Carmen Handels danke ich für die nette Zusammenarbeit. Außerdem gebührt Inge Simons der Dank für einige (wie immer eilige) EDX-Messungen und die Vergoldung „meiner“ Abschirmbecher.

Den Werkstätten um die Herrn Wartenberg und Menz sowie die Herren Külzer und Towara gilt der Dank für die Übernahme vieler Arbeiten insbesondere im Zusammenhang mit dem Neubau des Wärmekapazitätsmeßstabs. Herrn Dommel danke ich für die Bereitstellung von flüssigem Helium und Stickstoff. Insbesondere ohne das kostbare Helium in flüssigem Zustand wäre die Vielzahl an Messungen nicht möglich gewesen.

Besonderer Dank gebührt Dr. Thomas Lorenz für die intensive Auseinandersetzung mit der schriftlichen Version dieser Arbeit, die von mir sehr gerne in Absätzen, bestehend aus längeren Sätzen unter Verwendung verschiedener grammatikalischer, syntaktischer, orthographischer und interpunktioneller Variationen, gleichzeitig mehrere Gedankengänge aufgreifend und häufig unter Ausnutzung aller Freiheiten von Deklination, Konjugation und Konstruktion von unterteilten Nebensätzen unter besonderer Berücksichtigung der Möglichkeit von Partizipialkonstruktionen in der deutschen Sprache zusammengefaßt wurde; und trotzdem: Ein Satz, der sofort verstanden wird, ist kein schöner Satz. Die Nachwelt möge mir dies und auch mein geliebtes „sz“ an heutzutage ungewohnter Stelle vergeben.

Außerdem war es immer sehr angenehm die Probleme der Physik und des alltäglichen Lebens in gemütlicher kleinerer oder auch größerer Runde zwischen Oase und Borsalino⁶ – vornehmlich auch darin – erörtern zu können.

Nun denn, langer Rede kurzer Sinn:

et hät mer jot jefalle met üch ze arbeide!

und, damit das endlich mal klar ist:

et is evens endoch ene Zweschepin!

⁵...der Kaffeestube, der selbst der Rektor vertraut...

⁶Auch hier fand die „Meute“ ihren eigenen Weg: Der Venus-Keller mußte einen ziemlichen Umsatzeinbruch nach dem Weggang der Doktoranden der ersten Generation hinnehmen.

