

Einkristallpräparation, Magnetismus und Transporteigenschaften von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von
Christian Zobel
aus Karlsruhe

Köln 2002

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Übergangsmetalloxide	3
2.2	Elektronische Struktur	5
2.2.1	Kristallfeld	5
2.2.2	Auslöschung des Bahndrehimpuls	9
2.2.3	Jahn-Teller-Aufspaltung	11
2.3	Magnetische Eigenschaften	13
3	LaCoO₃	15
3.1	Kristallstruktur	15
3.2	Magnetische und elektrische Eigenschaften	19
3.3	Dotierung mit Ladungsträgern	26
4	Experimentelle Aspekte	33
4.1	Probenpräparation	33
4.1.1	Polykristallpräparation	34
4.1.2	Züchtung von Einkristallen	35
4.1.3	Der Zonenschmelzofen	37
4.2	Charakterisierungsmethoden	38
4.2.1	Beurteilung der Phasenreinheit	38
4.2.2	Beurteilung der Einkristallinität	40
4.3	Widerstandsmessung	41
4.3.1	Probenkontaktierung	42
4.3.2	Tieftemperatur-Widerstandsapparatur	44
4.3.3	Hochtemperatur-Widerstandsapparatur	46
4.4	Messung der Wärmeleitfähigkeit und Thermokraft	49
4.4.1	Messmethode	49
4.4.2	Probenkontaktierung	52

5 Die Software-Umgebung	55
5.1 <i>kSR-Sweeper.vi</i>	56
5.1.1 <i>kSR-Sweeper.vi</i> – Programmstruktur	57
5.1.2 <i>kSR-Sweeper.vi</i> – Programmablauf	58
5.1.3 Unterprogramm <i>Stepper-Control.vi</i>	60
5.2 <i>kSR.vi</i>	61
5.2.1 <i>kSR.vi</i> – Programmstruktur	61
5.2.2 <i>kSR.vi</i> – Programmablauf	63
5.2.3 verwendete Funktionen	71
6 Probenherstellung	75
6.1 Polykristalline Proben	75
6.2 Einkristalle	78
7 Messergebnisse und Diskussion	89
7.1 Das undotierte LaCoO_3	89
7.1.1 Der Spinübergang	89
7.1.2 Der Metall-Isolator-Übergang	109
7.2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$	112
7.2.1 Magnetismus	112
7.2.2 Thermische Ausdehnung	114
7.2.3 Wärmeleitfähigkeit	117
7.2.4 Widerstand	121
7.2.5 Thermokraft	123
7.3 Der Nutzfaktor ZT	128
A $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$: Magnetismus und Widerstand	131
A.1 Magnetismus	131
A.2 Widerstand	132
B $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$	135
B.1 Wärmeleitfähigkeit	135
B.2 Thermokraft	136
Zusammenfassung	151

Kapitel 1

Einleitung

Übergangsmetalloxide sind seit langem für ihre faszinierenden physikalischen Eigenschaften bekannt, wobei das wohl bekannteste Beispiel hierfür die Hochtemperatur-Supraleiter [1] repräsentieren. Obwohl in der theoretischen Beschreibung und auch in der Fundierung experimenteller Fakten große Fortschritte gemacht wurden, ist man dennoch vom grundlegenden Verständnis des Phänomens weit entfernt. Die Ursache hierfür liegt in der Komplexität der Übergangsmetalloxide, die aufgrund ihrer starken Elektronenkorrelationen nur sehr schwer oder gar nicht anhand von konventionellen Modellen, wie beispielsweise den beiden Extremen, dem Bändermodell nach Bloch und Wilson und der lokalen Ligandenfeld-Theorie, zu beschreiben sind. Die Effekte der Wechselwirkungen der Elektronen untereinander und mit dem Kristallgitter können sich neben der Hochtemperatur-Supraleitung auch in diversen anderen Phänomenen äußern.

In Manganaten wird beispielsweise der sogenannte „Kolossale Magnetwiderstand“ (CMR) [2] beobachtet. Er manifestiert sich darin, dass durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes der elektrische Widerstand um mehrere Größenordnungen verringert wird. Diese zunächst bemerkenswerte, aber auch technologisch höchst interessante Erscheinung basiert auf der komplexen Verflechtung von orbitalen, elektronischen und Spinfreiheitsgraden.

Eine weitere bekannte Gruppe, die Kobaltate, zogen dadurch das Interesse der physikalischen Gemeinschaft auf sich, dass das Übergangsmetall-Ion Kobalt bei gleicher Valenz in verschiedenen Spinkonfigurationen vorliegen kann. So ist es in geeigneten Verbindungen möglich, das Ion mit Hilfe der Temperatur als experimentellem Parameter zu veranlassen, seinen aktuellen Spinzustand zu ändern. Es ist bereits seit den 50-er Jahren bekannt, dass der Perowskit LaCoO_3 einen Spinübergang bei etwa 100 K zeigt und dabei vom unmagnetischen Low-Spin Zustand in einen magnetischen übergeht [3, 4]. Damit stellt LaCoO_3 und seine Dotierungsreihen ein optimales Feld zur Untersuchung des Zusammenspiels der verschiedenen Freiheitsgrade dar.

Die Transformation des magnetischen Zustands, seine Randbedingungen und seine Auswirkungen werden zentraler Punkt der vorliegenden Arbeit sein. Eine weitere tragende Rolle wird der in der selben Substanz bei höheren Temperaturen auftretende Isolator-

Metall-Übergang spielen, der einerseits ein typisches Verhalten stark korrelierter Elektronensysteme widerspiegelt und andererseits – wie wir noch sehen werden – möglicherweise in kausalem Zusammenhang mit dem soeben beschriebenen Spinübergang steht.

Zur zielorientierten Untersuchung des Spinübergangs wurden zunächst im Rahmen dieser Arbeit hochwertige Einkristalle hergestellt, die für die meisten Messmethoden eine essentielle Voraussetzung zum Treffen detaillierter Aussagen sind. Die Kristalle werden mit Hilfe von thermodynamischen Messgrößen, wie der Suszeptibilität und der thermischen Ausdehnung, insbesondere im Temperaturbereich des Spinübergangs untersucht. An dieser Stelle können bereits präzise Aussagen zur Natur der beteiligten Spinkonfigurationen getroffen werden. Während die Literatur zu diesem Thema zum Teil widersprüchlich ist, zeigen unsere Ergebnisse deutlich die Favorisierung eines Modells – des thermisch-aktivierten Übergang vom Low-Spin zum Intermediate-Spin Zustand.

Außerdem werden Transportuntersuchungen, insbesondere Widerstand, Wärmeleitfähigkeit und Thermokraft, als Funktion von Temperatur, Feld und Dotierung (mit verschiedenen Dopanden) durchgeführt. Sie ergänzen die bis dahin gewonnene Vorstellung des glasartigen Gitters und fügen sich sehr gut in das Gesamtbild ein.

Das folgende Kapitel soll das Basiswissen für das Verständnis der vorliegenden Arbeit sowie die Grundlage zum weiteren Literaturstudium zu diesem Thema vermitteln. Ich werde eine Zusammenfassung der im allgemeinen in Übergangsmetalloxiden gegebenen Voraussetzungen und energetischen Verhältnisse geben. Es werden die wesentlichen theoretischen Prinzipien sowie die auftretenden physikalischen Phänomene erläutert.

Kapitel 3 wird anschließend ausführlich den Stand der Literatur zum Thema LaCoO_3 und verwandter Substanzen darstellen. Hier werden sowohl bisher bekannte Messergebnisse, als auch entsprechende Modelle erläutert.

Kapitel 4 und 5 sind experimentellen Fragen zu Hard- und Softwarei gewidmet. Es werden zunächst die experimentellen Gegebenheiten vorgestellt und der Aufbau von mehreren Messständen zur Bestimmung von Transporteigenschaften dokumentiert. Anschließend befasst sich Kapitel 5 mit der neuentwickelten Software-Umgebung.

Zum Schluss sind in Kapitel 6 und 7 die erzielten Ergebnisse zusammengefasst. Es werden zunächst die hergestellten Kristalle vorgestellt. Anschließend werden ausführlich die gewonnenen Messdaten gezeigt und diskutiert. Es werden Vergleiche mit aus der Literatur bekannten Daten angestellt. Die Bandbreite umfasst thermodynamische Größen, wie die thermische Ausdehnung und die Suszeptibilität, aber auch Messgrößen aus dem Gebiet des elektrischen und Wärmetransports. Die Erkenntnisse aus den einzelnen Methoden werden zusammengefasst und ein einheitliches Gesamtergebnis erarbeitet.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel wird die Theorie der Übergangsmetalloxide, soweit sie für die Physik der Kobaltate relevant ist, eingeführt. Ich werde auf theoretische Modelle eingehen, die es erlauben, die physikalischen Eigenschaften in vielen Fällen zu verstehen. Ergänzende theoretische Überlegungen werden später in Kapitel 7 in direkter Verbindung mit den Messergebnissen entwickelt und legitimiert.

2.1 Übergangsmetalloxide

Das überaus interessante Feld der Übergangsmetalloxide verdankt seine Breite in den auftretenden physikalischen Eigenschaften seiner Stellung in der Mitte zwischen den beiden klassischen Gebieten der Ligandenfeldtheorie und dem Bändermodell. Für beide existieren gut verstandene und ausgearbeitete theoretische Ansätze.

Für Elemente, die äußere un abgeschlossene s- bzw. p-Schalen besitzen, findet die kinetische Gastheorie nach Drude-Sommerfeld ihre Verwendung. Die betreffenden Elektronen sind aufgrund des großen Abstands relativ schwach an den Kern gebunden. Dieses Modell brachte gegen Anfang des 20. Jahrhunderts einen immensen Fortschritt im Verständnis von Alkali- und Erdalkalimetallen. Wenn man das vom Kristallgitter erzeugte periodische Potential hinzunimmt, gelangt man zu den Bloch-Wellenfunktionen und ist damit bereits bei der *Bändertheorie* angelangt. Sie schreibt vor, dass die Elektronen sich in gewissen energetischen Bereich aufhalten dürfen, während andere verboten sind. Die Bedingung der „quasifreien“ Elektronen impliziert, dass die intraatomaren Wechselwirkungen klein sind und deutlich durch die interatomaren dominiert werden. So erstreckt sich die Wellenfunktion eines Elektrons im Extremfall über den gesamten Kristall und wird durch eine ungedämpfte Welle mit der Periodizität des Gitters repräsentiert. Für nicht abgeschlossene Schalen ergibt sich in diesem Modell stets metallisches Verhalten. Die Fermienergie liegt innerhalb eines Bandes. Elektronen können dann mit beliebig kleinen Energien angeregt werden. Bei Isolatoren dagegen liegt die Fermienergie in der verbotenen Zone. Bänder sind dann entweder vollständig gefüllt oder aber leer. Es muss mindestens der Betrag der Energielücke

aufgebracht werden, um solche Elektronen anzuregen [5].

Bei stark gebundenen Elektronen, wie z.B. den 4f-Valenzelektronen der Lanthaniden-gruppe, die durch äußere 5s- und 5p-Elektronen gegen den Einfluss der Nachbaratome abgeschirmt werden, findet die *Ligandenfeldtheorie* ihre klassische Anwendung. Hier herrschen starke intraatomare Wechselwirkungen (Hundsche Kopplung¹) vor. Das Modell beschreibt, wie die Elektronenkonfiguration eines Ions durch die elektrostatische Wechselwirkung mit seiner chemischen Umgebung beeinflusst wird. Mit diesen Voraussetzungen wird es auch als Kristallfeldtheorie (Bethe [7] und van Vleck [8]) bezeichnet. Die Ligandenfeldtheorie im eigentlichen Sinne geht aber noch einen Schritt weiter und berücksichtigt bereits die Beimischung der Liganden-p-Orbitale [9, und Zitate darin]. Die Gruppentheorie erlaubt es dann, aufgrund der Betrachtung der lokalen Symmetrie die einzelnen Aufspaltungen der Energieniveaus zu ermitteln. Sie kann jedoch nicht die Energieabstände quantifizieren und auch nicht die Reihenfolge der Niveaus festlegen. Als Resultat der ligandenfeld-theoretischen Behandlung bleibt also prinzipiell die Entartung atomarer Orbitale erhalten. Man hat es weiterhin mit diskreten Zustände und nicht etwa mit Bändern (wie bei der Bändertheorie) zu tun. Die Entartung der einzelnen Zustände wird sogar verringert und je nach Symmetrie des Kristallfelds sogar vollständig aufgehoben.

Das Regime zwischen diesen beiden Theorien ist weitaus schwieriger zu beschreiben. Daher sind Ansätze dazu erst in jüngerer Zeit gemacht worden. So zog Mott [10, 11] in Erwägung, dass die Elektronenabstoßung zwischen Elektronen eines Atoms der Grund dafür sein könne, dass die Übergangsmetalloxide mit ihren im Vergleich zu s- und p-Bändern schmalen 3d-Bändern sich nicht im Rahmen der bis dahin etablierten Theorien beschreiben lassen. Hubbard [12–14] griff diesen Gedanken auf und schuf ein nach ihm benanntes Modell. In ihm werden beide Aspekte, sowohl der itinerante Bandcharakter als auch Eigenschaften lokalisierter Zustände, mit einbezogen. Er betrachtete dazu lediglich einen orbital nichtentarteten atomaren Zustand, der entsprechend des Pauli-Prinzips zweifach besetzt werden kann. In einem entsprechenden Kristall, der aus Atomen mit nur einem Valenzelektron besteht, wirken dann nach Hubbard die Elektron-Elektron-Abstoßung U und der Parameter t der kinetischen Energie². Die Abstoßung U hindert Elektronen daran, einen Zustand auf demselben Atom doppelt zu besetzen. t favorisiert dagegen deren Delokalisierung. Im Parameterbereich $U \ll t$ ergibt sich ein halbgefülltes Band mit metallischen Eigenschaften, während für $U \gg t$ sich das 3d-Band in ein sogenanntes oberes und ein unteres Hubbard-Band teilt und man einen isolierenden Heisenberg-Antiferromagneten erhält. Damit können sogenannte Mott-Isolatoren verstanden werden. Sie zeichnen sich durch ihr magnetisches Verhalten bei gleichzeitigen isolierenden Eigenschaften aus. Die beiden Parameter U und t ermöglichen also einen kontinuierlichen Übergang zwischen den beiden klassischen Theorien.

Bis heute steht die korrekte Beschreibung der physikalischen Eigenschaften von Über-

¹Die Hundsche Kopplung bezeichnet eine Wechselwirkung, die sich zum einen aus dem nicht-kugelsymmetrischen Teil der Coulombwechselwirkung und zum anderen aus der direkten Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronen eines Ions zusammensetzt [6].

²auch: Hüpfamplitude.

gangsmetalloxiden [15–18] mit ihren teilweise gefüllten 3d-Schalen im Zentrum wissenschaftlichen Interesses. Denn sie sind die ideale Substanzklasse, in der die beiden Parameter U und t etwa gleich große Werte annehmen. Bei ihrer Modellierung können weder die inter- noch die intraatomaren Wechselwirkungen vernachlässigt werden³. Solche Systeme bezeichnet man als Klasse der *korrelierten Elektronen*. Bildlich gesprochen kann man auch sagen, dass Elektronen in solchen System sowohl dem Einfluss ihres Festkörperverbands unterliegen, als auch dem ihres Atomkerns. Während also die beiden klassischen Theorien die mathematische Darstellung auf Ein-Elektronen-Zustände zurückführen konnte, gibt es bei der Analyse korrelierter Systeme keine Möglichkeit mehr, die Betrachtung auf einzelne Teilchen zu reduzieren. Man steht einem Viel-Teilchen-Problem gegenüber.

Bis zu diesem Punkt haben wir noch keine Möglichkeit, im Rahmen des Hubbardmodells die Mischung zwischen Sauerstoff-2p- und Metall-3d-Bändern zu berücksichtigen. Man bezeichnet eine schwache Änderung der Basiszustände durch Beimischung anderer als Kovalenz-Effekt. Die Kovalenz einer Bindung kann jedoch einen ausschlaggebenden Einfluss auf die energetischen Verhältnisse haben. Die atomaren Eigenzustände des Übergangsmetalls können zum Beispiel soweit mit denen des Sauerstoff-Liganden mischen, dass die Zustandsdichte an der Fermikante im wesentlichen 2p-Charakter besitzt. Man spricht dann von *Charge-Transfer-Isolatoren* [19]. Effektiv wird dabei ein zusätzliches Elektron größtenteils vom Sauerstoff auf das Übergangsmetall-Ion übertragen. Die vorliegende Konfiguration ändert sich von nominell d^n nach $d^{n+1}\underline{L}$, wobei \underline{L} das entstandene Loch auf dem Liganden bezeichnet.

2.2 Elektronische Struktur

2.2.1 Kristallfeld

Oftmals wird aufgrund der Komplexität eines Viel-Teilchen-Problems die Beschreibung korrelierter Systeme über einen lokalen Zugang gewählt. Man arbeitet sich dabei sukzessive von der Beschreibung freier Ionen über den Kristallfeldeinfluss hin zum Wechselspiel solcher Ionen miteinander [20]. Der Schwerpunkt wird in diesem Abschnitt auf den Einfluss des Kristallfelds auf freie Ionen gelegt werden. Dafür gilt es, seine Stärke in Relation zu den anderen auftretenden Wechselwirkungen zu setzen, wie z.B. die Hundsche⁴ J_H und die Spin-Bahn-Kopplung J_{LS} . Im Parameterbereich der bereits angesprochenen 4f-Elektronen handelt es sich um schwache Kristallfelder. Für die einzelnen Energien gilt der Zusammenhang

$$J_H > J_{LS} > \Delta_{CEF}. \quad (2.1)$$

Das Kristallfeld wirkt hier nur innerhalb eines gegebenen J-Multipletts und kann als kleine Störung betrachtet werden. Man spricht auch von schwacher Anisotropie. In diesem Regime

³Eine zusätzliche Schwierigkeit besteht darin, dass die beiden mikroskopischen Parameter schlecht auf dem experimentellen Weg zugänglich sind.

⁴ J_H ist hier im Gegensatz zu den anderen beiden Größen nicht als echter Energieparameter zu verstehen, sondern eher als Maß für die Einhaltung der ersten Hundschen Regel.

finden alle drei Hundschen Regeln Anwendung. Sie lauten [20]:

1. Die Coulombenergie ist minimal für maximalen Gesamtspin S (und wächst mit fallendem S an).
2. Bei vorgegebenem Gesamtspin S wird die Coulombenergie minimal für den größtmöglichen Gesamtbahndrehimpuls L (und wächst mit fallendem L an).
3. Für weniger als halb gefüllte Schalen stehen L und S im Grundzustand antiparallel ($J = |L - S|$). Für mehr als halb gefüllte Schalen stehen sie parallel ($J = L + S$).

Innerhalb der meisten 3d-Metalle ist das Kristallfeld jedoch stärker und nimmt eine mittlere Stellung (mittelstarke Anisotropie) ein. Die Aufspaltung durch das Kristallfeld dominiert dann die Spin-Bahn-Aufspaltung.

$$J_H > \Delta_{CEF} > J_{LS} \quad (2.2)$$

Der Gesamtdrehimpuls J ist jetzt keine gute Quantenzahl mehr. Die dritte Hundsche Regel tritt dann außer Kraft, da sie lediglich auf der Dominanz der Spin-Bahn-Kopplung beruht. Im allgemeinen wird aber zumindest die erste Hundsche Regel noch respektiert. Die Kristallfeldwechselwirkung kann in diesem Regime alle Terme mit maximalem S mischen. Man erhält sogenannte *Kristallfeldniveaus*.

Bei oktaedrischer Punktsymmetrie⁵ spaltet das bei atomaren Zuständen (sphärischer Symmetrie) fünffach entartete 3d-Niveau in die sogenannten t_{2g} - (dreifach) und e_g -Kristallfeldniveaus⁶ (zweifach) auf. Dabei ist das t_{2g} -Niveau das energetisch günstigere. Die Differenz der beiden zugehörigen Energien wird mit $\Delta = 10Dq$ bezeichnet. Der Schwerpunkt der Niveaus bleibt erhalten. Eine Skizze dieser energetischen Verhältnisse ist in Abb. 2.1 gezeichnet. Die Kristallfeldniveaus ergeben sich aus einer Berechnung analog zu

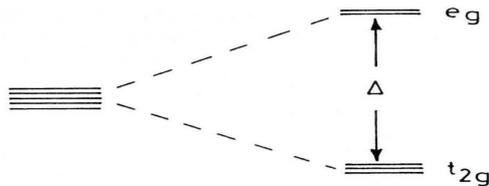


Abbildung 2.1: Kristallfeldaufspaltung der 3d-Schale im oktaedrischen Feld [17].

der Situation bei atomaren Wellenfunktionen. Der wesentliche Unterschied ist die erniedrigte Symmetrie des Kristallfelds. Wo man bei atomaren Wellenfunktionen von sphärischer Symmetrie ausgeht, muss man hier die Punktsymmetrie des lokalen Gitterplatzs berücksichtigen.

Im Bild der Dichteverteilung der Elektronen lassen sich die fünf zuvor entarteten atomaren d-Orbitale (s. Abb. 2.2) den beiden Kristallfeldniveaus zuordnen. Die t_{2g} Orbitale sind

⁵Diese Symmetrie liegt aufgrund der kubischen Kristallstruktur in vielen Perowskiten vor.

⁶Die Bezeichnungen weisen auf die Entartung und die Symmetrie der entsprechenden Niveaus hin.

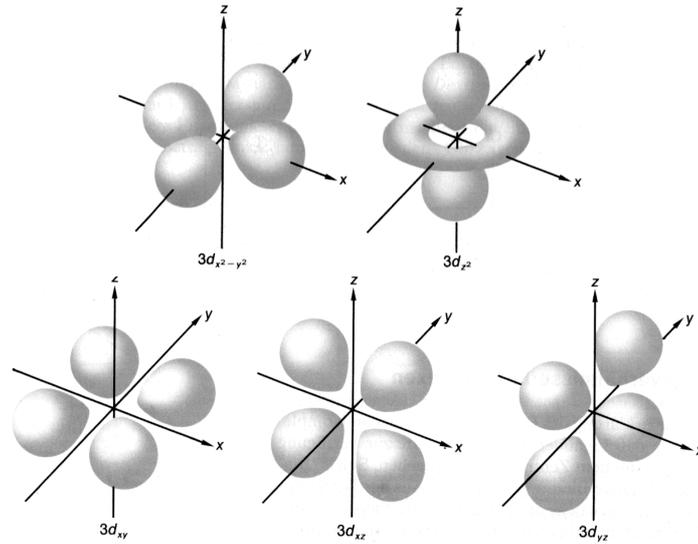


Abbildung 2.2: Atomare 3d-Orbitale [21].

aus den atomaren d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} Orbitalen zusammengesetzt, während die e_g Orbitale die $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} umfassen. Die energetische Begünstigung der t_{2g} Orbitale kommt daher, dass sie nicht in direkter Richtung auf die negativ geladenen Sauerstoffliganden weisen und es daher erlauben, die elektrostatische Abstoßung zu verringern.

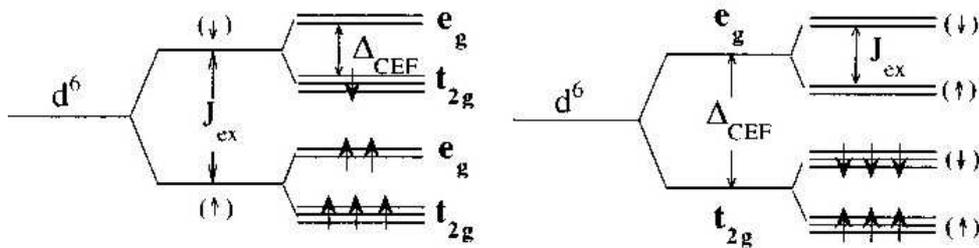


Abbildung 2.3: Besetzung der Kristallfeldniveaus: (a) High-Spin bzw. (b) Low-Spin Zustand bei $3d^6$ -Konfiguration. Die Hund'sche Kopplung J_H ist etwas unkorrekt als Wechselwirkung eingezeichnet (s. Text).

Für große Kristallfelder (starke Anisotropie) wird sogar die erste Hund'sche Regel gebrochen. Diesen Umstand trifft man in erster Linie in 4d- und 5d-Übergangsmetallen, aber gelegentlich auch unter den höheren 3d-Metallen (z.B. $3d^6$ bei Fe^{2+} und Co^{3+}) an. Es werden bei der Besetzung der 3d-Schale daher nicht mehr die sonst favorisierten High-Spin Zustände (Abb. 2.3a) eingenommen, bei denen nach der ersten Hund'schen Regel zunächst alle Niveaus mit gleich gerichtetem Spin besetzt werden. Stattdessen findet eine Besetzung

tung der Hundschen Regeln in Abwesenheit eines Kristallfelds dar. Es handelt sich also um atomare Zustände eines freien Ions. Dieses Ergebnis erhält man aus der störungstheoretischen Behandlung der Energien bezüglich der Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen eines Ions. Man spricht auch von der Aufspaltung in J-Multipletts. Nach rechts hin nimmt das Kristallfeld in Einheiten des Parameters B zu. Am rechten Bildrand ist die Bezeichnung des Kristallfeldzustands angegeben. An der vertikalen Linie in der Mitte des Diagramms wechselt der Grundzustand und dementsprechend auch der energetische Nullpunkt. Daher ergibt sich in allen Linien ein Knick an dieser Stelle. Das ist auch der Punkt, an dem die erste Hundsche Regel zusammenbricht und der Spin-Grundzustand sich von High-Spin nach Low-Spin wandelt. Bei der speziellen Konfiguration in Abb. 2.4 ist der zugehörige Energiewert mit $2B$ angegeben. Das entspricht bei Co^{3+} einem Kristallfeld von etwa 2.6 eV entspricht. Für die tatsächlichen physikalischen Eigenschaften bei erreichbaren Temperaturen sind aufgrund der Energieskala lediglich die niedrigsten drei bis vier Zustände relevant. Im einzelnen handelt es sich dabei bei den Grundzuständen um einen High-Spin Zustand (${}^5\text{T}_2$ bzw. ${}^5\text{D}$ ohne Kristallfeldaufspaltung, links im Bild) und einen Low-Spin Zustand (${}^1\text{A}_1$, rechts), während der erste angeregte Zustand ${}^3\text{T}_1$ ($Dq = 2B$, Bildmitte) bereits einen Energieabstand von annähernd $10B$ ($\simeq 1.3\text{ eV} \simeq 15000\text{ K}$) hat, und damit normalerweise irrelevant bei für einen Festkörpers erreichbaren Temperaturen ist. Er ist dreifach orbital entartet. Bei der Analyse der Messdaten in Kapitel 7 werden wir Mechanismen kennenlernen, die es erlauben, die energetische Lage dieses ersten angeregten Zustands abzusenken.

2.2.2 Auslöschung des Bahndrehimpuls

Im Kristallfeld tritt neben der Aufspaltung der Energieniveaus ein weiterer bemerkenswerter Effekt aufgrund der Symmetrierniedrigung des elektrostatischen Felds auf. Die Rede ist von der (teilweisen) Auslöschung⁷ des Bahndrehimpulses. Die Erklärung dieses Phänomens kann klassisch als Präzession des Bahndrehimpulses um das äußere Feld verstanden werden. Dadurch verschwindet das zeitliche Mittel, ohne dass der Bahndrehimpuls selbst Null wird. Zur exakten Betrachtung muss jedoch die Quantenmechanik herangezogen werden. Bei genügend niedriger Symmetrie (mindestens orthorhombisch) werden alle irreduziblen Darstellungen der Zustände eindimensional und die zugehörigen Wellenfunktionen werden real. Alle Entartungen der Kristallfeldniveaus sind aufgehoben. Nach dem Kramer'schen Theorem bleibt nur die Spinentartung erhalten. Für den Erwartungswert der z -Komponente des Bahndrehimpulses gilt dann

$$\langle \psi | L^z | \psi \rangle = -i\hbar \langle \psi | \partial / \partial \phi | \psi \rangle. \quad (2.3)$$

Er ist rein imaginär, wohingegen eine Observable einen reellen Wert annehmen sollte. Damit werden alle drei Komponenten des Bahndrehimpulses L_x , L_y wie auch L_z gleichzeitig Null. Einzeln besitzen also alle Kristallfeldniveaus einen verschwindenden Bahndrehimpuls.

⁷auch: quenchen.

Erhöht man die Punktsymmetrie jedoch wieder (z.B. kubisch), sind nicht mehr alle orbitalen Entartungen aufgehoben. Es können Linearkombinationen innerhalb der Niveaus gebildet werden. Ein Elektron kann sich mit gewissen Wahrscheinlichkeitsamplituden in verschiedenen, energetisch gleichen Orbitalen aufhalten. Bei Anwendung des Bahndrehimpulsoperators L_z auf eine entsprechende Linearkombination aus Kristallfeldzuständen kann ein von Null verschiedener Wert für seinen Erwartungswert $\langle \psi | L_z | \psi \rangle$ resultieren. Dies gilt nicht für e_g Niveaus. Ihr Erwartungswert von L_z verschwindet auch bei beliebigen Linearkombinationen. Anhand eines einzelnen Elektrons wird dieser Sachverhalt veranschaulicht. Es kann sich zur Vereinfachung der Rechnung in nur zwei t_{2g} Niveaus aufhalten. Dazu muss man wissen, dass die Wellenfunktionen $|\psi\rangle$ der beiden Orbitale $3d_{xz}$ und $3d_{yz}$ proportional sind zu $|1\rangle \pm |-1\rangle$, wobei die Eins den Wert der L_z -Komponente bezeichnet. Berechnet man den Erwartungswert von L_z eines Zustands $|\psi\rangle = \alpha(|1\rangle + |-1\rangle) + \beta(|1\rangle - |-1\rangle)$ erhält man

$$\langle \psi | L_z | \psi \rangle = 4\alpha\beta. \quad (2.4)$$

Dabei wird die Normierung $\alpha^2 + \beta^2 = 1$ benutzt. Man sieht, dass der Bahndrehimpuls für keine echte Linearkombination verschwindet. Allerdings erhält man je nach Größe der Wahrscheinlichkeitsamplituden α und β einen recht kleinen Wert. Man spricht vom sogenannten „fiktiven“ Bahndrehimpuls. Der zugehörige g-Faktor kann jetzt sehr gewöhnliche große, aber auch negative Werte annehmen.

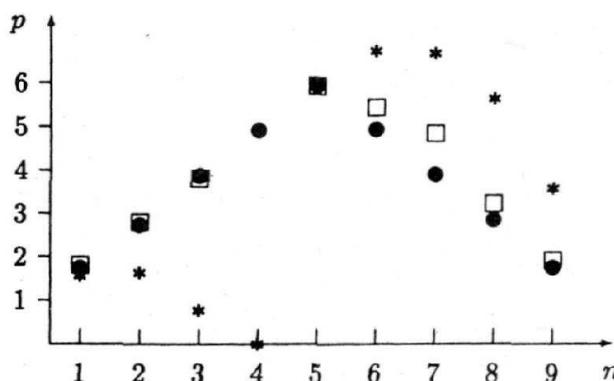


Abbildung 2.5: Anzahl der Bohrschen Magnetonen p der 3d-Elementsalzen im Kristallfeld (s. Text) [24].

In Abb. 2.5 ist ein Vergleich zwischen theoretisch errechneten und experimentell gefundenen Werten für die Zahl der effektiven Bohrschen Magnetonen p als Maß für die Magnetisierung M über der Valenzelektronenzahl n gezeigt⁸. Die Anzahl der Bohr'schen Magnetonen p errechnet sich in der Näherung für kleine Felder und dominierende Spin-Bahn-Kopplung sich zu

$$p = g\sqrt{J(J+1)}. \quad (2.5)$$

⁸Die experimentellen Werte stammen von Salzen der Eisengruppe und sind nicht allgemein gültig.

Wenn man J nach den Hundschen Regeln berechnet und entsprechend die Spin-Bahn-Kopplung die dominierende Wechselwirkung ist, erhält man die Werte, die mit \star eingezeichnet sind. Setzt man $J = S$, so ergeben sich die als gefüllte Kreise (\bullet) eingezeichneten Daten. Für kleine n sprechen die experimentellen Daten (\square) für eine komplette Auslöschung des Bahndrehimpulses, während für Werte von $n \geq 6$ die Auslöschung nicht mehr vollständig ist. Andererseits bietet die Annahme eines gequenchten Bahndrehimpulses die bessere Beschreibung der Realität als die Rechnung mit Spin-Bahn-Kopplung.

2.2.3 Jahn-Teller-Aufspaltung

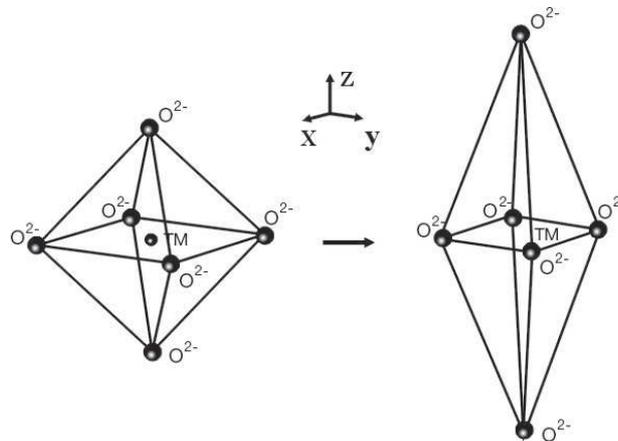


Abbildung 2.6: Verzerrung der Sauerstoff-Oktaeder aufgrund des Jahn-Teller-Effekts, hier entlang der z-Achse. Dabei sind die Sauerstoff-Liganden entlang der Koordinatenachsen angenommen. Im Zentrum ist das Übergangsmetall-Ion platziert [25]. Die Verzerrung ist stark vergrößert dargestellt.

Eine zusätzliche Besonderheit, die bei Übergangsmetalloxiden bzw. ihren essentiellen Bauelementen den Sauerstoff-Oktaedern⁹ je nach Konfiguration des Übergangsmetalls auftreten kann, stellt die Jahn-Teller-Verzerrung [26, 27] dar. Das 1936 aufgestellte Theorem [28] sagt für orbital entartete Zustände voraus, dass es für den Kristall energetisch günstig ist, sich so zu verzerren, dass die Entartung aufgehoben wird.

Diese Art der Energieminimierung ist relativ einfach zu verstehen. Man geht davon aus, dass ein energetisches Gleichgewicht zwischen den folgenden Größen gesucht wird: einerseits die potentielle Energie der strukturellen Verzerrung, die aufzubringen ist; andererseits die elektrostatische Coulomb-Abstoßung zwischen Elektronen und benachbarten Sauerstoff-Ionen, die verringert werden kann. Dabei hängt der Coulomb-Energie im ersten Term einer Entwicklung mit der Auslenkung der Sauerstoff-Ionen linear zusammen ($E_C \sim -\delta$), während sich bei der elastischen Energie eine quadratische Abhängigkeit

⁹Näheres zu strukturellen Aspekten findet sich in Kapitel 3.

($E_{el} \sim \delta^2$) findet. Aufgrund der verschiedenen funktionellen Zusammenhänge ist es dem Kristall immer möglich, seine Gesamtenergie durch kleine Verzerrungen abzusenken. Man kann die resultierende strukturelle Veränderung wie in Abb. 2.6 als Elongation (oder auch als Stauchung) des Oktaeders entlang einer Koordinatenachse verstehen. Die resultierende Auslenkung des Oktaeders hängt von mikroskopischen Parametern ab. Der Energiegewinn kann durchaus in der Größenordnung der anderen Energieskalen, wie Hundsehe Kopplung und Kristallfeld, liegen.

Die exakte Rechnung [20] zeigt, dass man für obige Bedingung im allgemeinen mehrere Minima der Energie¹⁰ erhält, zwischen denen Quantenübergänge stattfinden können. Es handelt sich in diesem Fall daher nicht um eine statische Verzerrung. Man spricht dann vom *dynamischen* Jahn-Teller-Effekt. Andererseits ist es möglich, dass die Kristallsymmetrie wie beim (Anti-) Ferromagnetismus spontan gebrochen wird. Die räumliche Ausrichtung der einzelnen Oktaeder erfolgt dann korreliert und hängt somit von der der jeweiligen Nachbarn ab. Man spricht dann vom *kollektiven* Jahn-Teller-Effekt. Diese Variante ist somit anhand des auftretenden strukturellen Phasenübergangs [29] zu identifizieren.

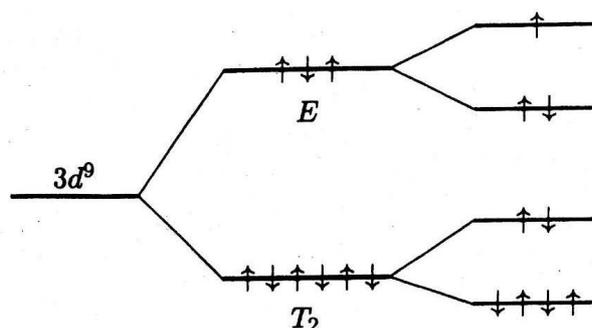


Abbildung 2.7: Zusätzliche Aufspaltung der Energieniveaus bei Auftreten des Jahn-Teller-Effekts am Beispiel einer $3d^9$ -Konfiguration [30]. Es entsprechen das T_2 -Niveau den t_{2g} -Orbitalen, während das E -Niveau die e_g -Orbitale repräsentiert.

Durch den Jahn-Teller-Effekt findet sowohl in den t_{2g} -Orbitalen als auch in den e_g -Orbitalen ein Energiegewinn statt. Die orbitale Entartung bei oktaedrischem Kristallfeld ist fast gänzlich aufgehoben. In Abb. 2.7 ist die Aufspaltung am Beispiel einer $3d^9$ -Konfiguration gezeigt. Während in diesem konkreten Fall in den t_{2g} Niveaus aufgrund der Schwerpunkterhaltung der Gesamtenergie die Verzerrung keine energetischen Vorteile bringt, kann im e_g Niveau durch die unsymmetrische Besetzung effektiv Energie gewonnen werden.

¹⁰Die Anschauung legt nahe, dass aufgrund der Äquivalenz aller drei Koordinatenachsen bei kubischer Symmetrie es auch drei solcher Minima geben sollte.

2.3 Magnetische Eigenschaften

In der Regel ist aus magnetischer Perspektive in Übergangsmetalloxiden der Sauerstoff aufgrund seiner starken Elektronegativität recht uninteressant. Er liegt mit seiner zweifach negativen Valenz (O^{2-}) in Edelgas-Konfiguration ($[Ne]$) vor und trägt lediglich einen kleinen diamagnetischen Anteil zur Gesamtmagnetisierung bei. Die Übergangsmetall-Ionen selbst zeigen jedoch oft einen ausgeprägten Magnetismus, der sogar von der chemischen Umgebung und den Bindungslängen abhängig sein kann. Damit ist die exakte Größe des Kristallfelds ausschlaggebend. Um die grundlegenden Mechanismen des Magnetismus der Übergangsmetall-Ionen zu verstehen, werden in der Regel zwei unterschiedliche Modelle zu Rate gezogen – ein lokales und ein itinerantes Szenario.

Zum Verständnis des Magnetismus in isolierenden Substanzen zieht man den *Superaustausch* [31–34] heran. Er basiert auf der indirekten Austauschwechselwirkung über eine diamagnetische Gruppe (meist O^{2-}) hinweg und geht vom gleichen Spinbetrag auf jedem Gitterplatz im ganzen Kristall aus.

Ich möchte an dieser Stelle zur Verdeutlichung zwei Beispiele angeben. Als Repräsentant eines 180° -Austauschs sei eine lineare $Cu^{2+}-O^{2-}-Cu^{2+}$ -Bindung angeführt. Die zweifach ionisierten Kupfer-Ionen besitzen $3d^9$ Konfiguration. Damit ist das $e-g$ Kristallfeldniveau einfach besetzt. In dieser Situation ist es möglich die Energie abzusenken, indem die einzelnen Elektronen in den jeweiligen e_g Niveaus antiparallel ausgerichtet werden. Das nämlich ermöglicht es den beiden Sauerstoff-Elektronen des in Richtung der Kupferbindungen weisenden p-Orbitals, gleichzeitig unter Berücksichtigung ihres antiparallelen Spin vom Sauerstoff auf das Kupfer-Ion zu hüpfen. Es resultiert also auch eine Bevorzugung der antiparallelen Ausrichtung des Kupfer-Spins. Das Ergebnis ist insgesamt eine antiferromagnetische Wechselwirkungstendenz [25]. Handelt es sich um nicht um eine 180° -sondern eine 90° -Bindung, so ändern sich die Voraussetzungen dahingehend, dass nicht beide Sauerstoff-Elektronen aus einem, sondern aus zwei verschiedenen Orbitalen stammen. Damit ist zunächst die relative Spin-Richtung beliebig. An dieser Stelle ist es die Hundsche Kopplung, die bevorzugt die auf dem Sauerstoff verbleibenden Elektronen parallel ausrichtet. Insgesamt wird also bei einer solchen 90° -Bindung eine ferromagnetische Tendenz beobachtet. In den meisten Fällen resultiert jedoch aus dem Superaustausch eine antiferromagnetische Wechselwirkung. Die Aussagen über die magnetischen Tendenzen bei Kenntnis der orbitalen Besetzung sind in den Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln [29] zusammengefasst. Sie verursachen eine Korrelation in der Ausrichtung atomarer Orbitale. Man spricht von orbitaler Ordnung.

Zur Beschreibung der magnetischen Wechselwirkungstendenzen bei elektrisch leitenden Materialien wird der sogenannten *Doppelaustausch* [35,36] herangezogen. Das Modell setzt benachbarte Gitterplätze voraus, die sich in ihrer Konfiguration unterscheiden. Dieser Fall tritt z.B. dann ein, wenn eine Ausgangssubstanz heterovalent dotiert wird, wenn also das Übergangsmetall-Ion in unterschiedlichen Valenzen vorliegt. Das ist z.B. der Fall bei mit zweiwertigem Strontium dotiertem $La_{1-x}Sr_xCoO_3$. Dieses Modell beschreibt neben dem magnetischen Verhalten auch den Transport von Ladungsträgern in solchen Substanzen.

Es bewirkt eine ferromagnetische Tendenz. Als Beispiel betrachten wir hier eine Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{4+} -Bindung in linearer Ausrichtung. Das Mangan-Ion liegt in zwei unterschiedlichen Valenzen vor. Insgesamt besitzt es drei bzw. vier Valenzelektronen. Damit werden zunächst die t_{2g} Niveaus besetzt. Das Mn^{3+} -Ion wird zusätzlich ein e_g Orbital einfach besetzen. Für das einzelne Mangan-Ion ist die parallel Ausrichtung aller Valenzelektronen aufgrund der Hundschen Kopplung zwingend. Das zusätzliche Elektron kann nun nahezu ungehindert unter Beibehaltung seiner Spin-Richtung delokalisieren, wenn es überall die gleiche Spin-Richtung wie auf seinen ursprünglichen Platz vorfindet. Diese Konstellation bringt also eine Bevorzugung ferromagnetischer Wechselwirkungen mit sich. Außerdem wird die Leitfähigkeit der Substanz wesentlich von ihrem magnetischen Zustand beeinflusst, da man umgekehrt die Delokalisierung eines Elektron durch das Ausrichten der Rumpfspins der Mangan-Ionen durch ein äußeres Feld stark unterstützen kann. Dieses Modell wurde verwendet, um den bekannten kolosale Magnetwiderstand in LaMnO_3 theoretisch zu beschreiben.

Kapitel 3

LaCoO₃

Der Schwerpunkt der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben liegt auf den Dotierungsreihen La_{1-x}Sr_xCoO₃ und La_{1-x}Ca_xCoO₃ und vor allem der undotierten Muttersubstanz LaCoO₃. Sie gehören zur weiten Klasse der Perowskite und wurden schon früh vor allem unter strukturellen Gesichtspunkten systematisch untersucht [37, 38]. Angefangen beim undotierten LaCoO₃ möchte ich im folgenden die in der Literatur beschriebenen kristallografischen und physikalischen Eigenschaften zusammenfassen. Die Auswirkungen der Dotierung von LaCoO₃ sind weiter unten in Abschnitt 3.3 erläutert.

3.1 Kristallstruktur

Ausgehend von der allgemeinen Summenformel ABO₃ hat man zwei sich leicht unterscheidende Zugänge zum plastischen Verständnis der im Idealfall kubischen¹ Kristallstruktur.

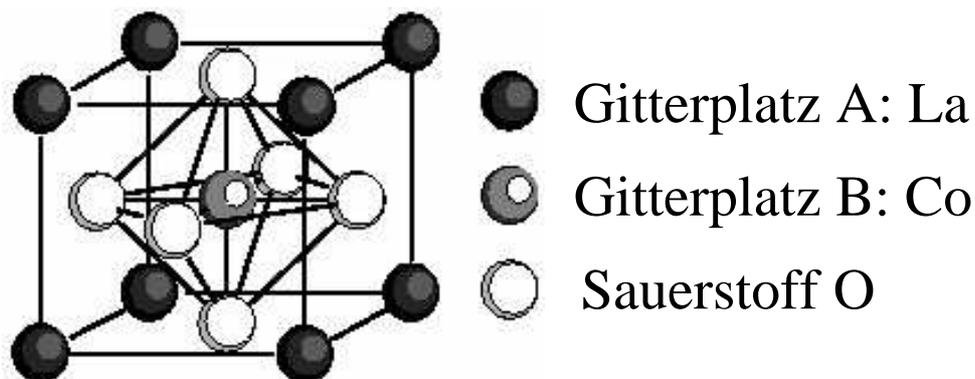


Abbildung 3.1: Kristallstruktur von ABO₃ als kubische Elementarzelle in deren Mitte der Sauerstoff-Oktaeder plaziert ist.

Der erste, rein kristallografische Zugang ist in Abb. 3.1 dargestellt. Es ist die Elementarzelle mit den verschiedenen Atomsorten auf ihren jeweiligen Positionen gezeigt. Hier sitzen die B-Ionen im Zentrum des Würfels, während die größeren A-Ionen sich auf den Ecken befinden. Die Sauerstoff-Ionen haben ihren Platz in den Mittelpunkten der Seitenflächen des Kubus (flächenzentriert). Man kann ihre räumliche Anordnung als einen Oktaeder betrachten. Er schließt das B-Ion ein. Ein äquivalentes Bild erhält man durch Verschieben des Würfels um die Länge einer halben Raumdiagonalen. Die A-Ionen haben dann den Platz im Zentrum des Würfels inne. Entsprechend besetzen die B-Ionen die Würfecken, während die Sauerstoff-Ionen jeweils auf den Kantenmitten zu liegen kommen [18]. Beide Repräsentationen sind in der einschlägigen Literatur zu finden. Der zweite Zugang erschließt sich,

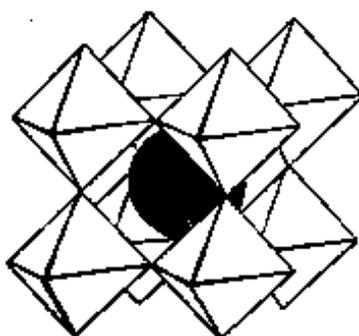


Abbildung 3.2: Kristallstruktur von ABO_3 als Stapel von sich berührenden Sauerstoff-Oktaedern [17]

wenn man die Struktur anhand ihrer funktionellen Gruppen, den Sauerstoff-Oktaedern, betrachtet – und so ein räumliches Bild erhält. Dann zeigt sich die Struktur von ABO_3 [38] als Stapel von Ebenen der Sauerstoff-Oktaeder, die sich jeweils an den Ecken berühren. In Abb. 3.2 ist das verdeutlicht. Man spricht auch von eckenverknüpften Oktaedern². Im Zentrum der Oktaeder sitzen dann B-Ionen. Acht dieser geometrischen Gebilde umgeben jeweils ein A-Ion. Man kann durch Abzählen leicht die Koordinationszahlen der beteiligten Elemente angeben. Die B-Ionen im Inneren der Oktaeder haben sechsfache Koordination, während die A-Ionen 12-fach koordiniert sind und damit ein wesentlich größeres Volumen zur Verfügung haben.

Es seien die sogenannten Schichtperowskite [39] an dieser Stelle erwähnt. Sie stellen eine Modifikation der Kristallstruktur dar. Man erhält sie, indem man nicht mehr alle Oktaederlagen³ miteinander verbindet, sondern nur noch jeweils n . Entsprechend ergibt sich die Reihe der Schichtperowskite mit der allgemeinen Strukturformel $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$.

¹Aufgrund der verschiedenen Größen der einzelnen Ionen (Ionenradien) sind viele Modifikationen der idealen kubischen Zelle bekannt. Eine davon ist eine Verzerrung entlang einer Raumdiagonalen. Es entsteht eine trigonales Gitter.

²Es sind auch Systeme mit kanten- oder seitenverknüpften Oktaedern bekannt.

³Stöchiometrisch handelt es sich um BO_2 -Schichten.

Man bezeichnet diese Klasse auch als Ruddlesden-Popper-Serie [40, 41]. Beim Übergang zu dieser Substanzklasse hat man die dreidimensionale Symmetrie aufgegeben und befindet sich nun im Gebiet der stark anisotropen Materialien. Der bekannteste Vertreter der Schichtperowskite ist die Muttersubstanz der Hochtemperatur-Supraleiter, La_2CuO_4 .

Die Stabilität bzw. das primäre Auftreten der Struktur ABO_3 hängt vom Verhältnis der Ionenradien R_i von A , B und O ab. Wie man leicht aus Abb. 3.1 ersehen kann, setzt die gegebene räumliche Anordnung der Atome ein bestimmtes Verhältnis der beiden Kationen-Sauerstoff-Abstände d_{A-O} und d_{B-O} voraus. Es muss gelten

$$\frac{d_{A-O}}{d_{B-O}} = \sqrt{2}. \quad (3.1)$$

Man definiert den sogenannten Toleranzfaktor t [42], der sich auf die näherungsweise gültigen Ionenradien R_i [43] bezieht.

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{d_{A-O}}{d_{B-O}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{R_A + R_O}{R_B + R_O} \quad (3.2)$$

Obwohl der Toleranzfaktor eine empirische Größe ist und nur näherungsweise gelten kann, gibt er dem Präparateur ein Maß für die Verspannung der Kristallstruktur an die Hand. Nach der Definition in Gleichung 3.2 gilt für eine ideale kubische Struktur $t = 1$ (z.B. bei SrTiO_3). Die Perowskit-Struktur findet sich überhaupt nur im Intervall von $0.8 \leq t \leq 1.1$. Außerdem existieren aufgrund der Notwendigkeit von sechs- bzw. zwölffacher Koordination untere Grenzen für die Ionenradien $R_A \geq 0.9 \text{ \AA}$ und $R_B \geq 0.5 \text{ \AA}$. Wenn der Toleranzfaktor t geringfügig kleiner als eins ist ($t \geq 0.9$), findet eine trigonale Verzerrung statt (z.B. bei LaCoO_3). Die Oktaeder verkippen dann leicht aus ihrer Ideallage heraus. Für noch kleinere Werte von t wellen sich die ganzen Sauerstoff-Oktaeder-Ebenen kollektiv. Es liegt eine orthorhombische Einheitszelle vor (z.B. bei GdFeO_3) [37]. Für $t > 1$ vergrößert sich das Volumen innerhalb des Sauerstoff-Oktaeders und das B-Ion hat die Möglichkeit, sich von der Ausgangslage zu entfernen. Da die Polaritätsschwerpunkte nicht mehr zwangsläufig aufeinander fallen, gehören in diesen Parameterbereich typischerweise viele bekannte Ferroelektrika, wie etwa BaTiO_3 . Die Struktur wird dabei tetragonal.

Im speziellen Fall von LaCoO_3 findet sich unterhalb von 1610 K eine leicht trigonal⁴ verzerrte Perowskit-Struktur [18]. Zu tiefen Temperaturen hin vergrößert sich die Verzerrung [44], und die Oktaeder verkippen um einen Wert von bis zu 1° [45]. Bei sehr hohen Temperaturen findet man die ideale kubische Symmetrie. Die trigonalen Achsen a_R sind gerade die Flächendiagonalen $(1, 1, 0)_C$ im kubischen Fall. Damit gilt bei unverzerrter Struktur $\alpha_R = 60^\circ$ und $a_R = \sqrt{2} a_C$. Die genauen Werte $a_R = 5.377 \text{ \AA}$ und $\alpha_R = 60.81^\circ$ für LaCoO_3 sind von verschiedenen Gruppen überprüft worden. Die zugehörige Raumgruppe bezeichnet man mit $R\bar{3}c$ [46, 47]. Die zwischenzeitliche Annahme, dass LaCoO_3 bei Temperaturen um 1200 K einen Phasenübergang nach $R\bar{3}$ vollzieht [44, 47], hat sich nicht bestätigt. Zur besseren plastischen Vorstellung ist der Übergang vom einfach-kubischen Kristallgitter zur trigonalen Repräsentation noch einmal in Abb. 3.3 skizziert. Da die Verzerrung

⁴auch: rhomboedrisch. Die Verzerrung des Kubus findet entlang einer Raumdiagonalen statt.

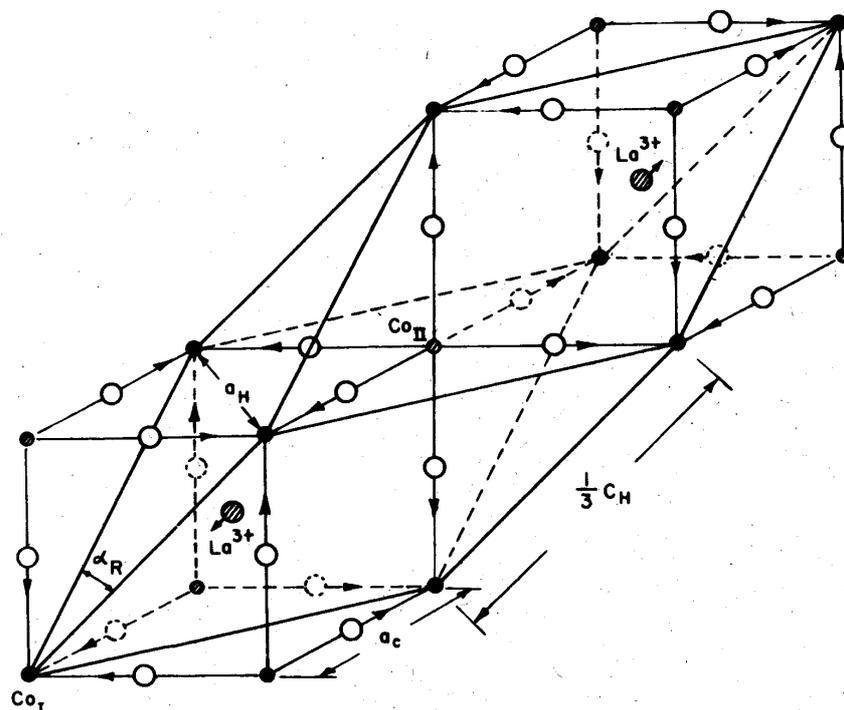


Abbildung 3.3: Elementarzelle von LaCoO_3 in trigonaler Darstellung (Index „R“) [4, 44]. Das Volumen der Zelle verdoppelt sich gegenüber der (unverzerrten) einfach-kubischen (Index „C“) Struktur. Es sind zusätzlich die Achsen einer hexagonalen Darstellung (c_H und a_H) eingetragen.

– insbesondere der hier untersuchten Proben – als lediglich kleine Störung der kubischen Symmetrie zu betrachten ist, genügt es für die anschauliche Vorstellung meist, das wesentlich einfachere Modell eines kubischen Perowskits vor Augen zu haben. Die schwache Verzerrung ist auch die Ursache für die meist sehr starke Verzwillingung der einkristallinen LaCoO_3 -Proben und ihrer Dotierungsreihen. Es existieren vier gleichwertige Richtungen bei der verzerrten Struktur. Dabei handelt es sich um die Raumdiagonalen des Kubus.

Die Elektronenverteilung auf die einzelnen Ionen innerhalb dieser Substanz wird wie folgt verstanden. Beim ionischen Modell [48] setzt man voraus, dass Elektronen stets ganz einem bestimmten Ion anzurechnen sind. Die nominellen Valenzen⁵ der einzelnen Ionen schreiben sich dann $\text{La}^{3+}\text{Co}^{3+}\text{O}_3^{2-}$. Damit haben Lanthan sowie Sauerstoff Edelgas-Konfiguration und tragen abgesehen von ihrem kleinen diamagnetischen Anteil nicht zum Magnetismus bei. Wie diese einfache Überlegung bereits nahelegt, ist im wesentlichen das Kobalt-Ion für die spannenden physikalischen Eigenschaften der Substanz verantwortlich. Zusätzlich ist Co^{3+} mit seiner Stellung im Periodensystem am Ende der Übergangsmetalle

⁵Perowskite lassen sich auch anhand ihrer Valenzen katalogisieren. Man unterscheidet $A^I B^V O_3$, $A^{II} B^{IV} O_3$ und $A^{III} B^{III} O_3$.

dafür bekannt, dass es in der vorliegenden Konfiguration $[\text{Ar}]3d^6$ den sogenannten Low-Spin Zustand bilden kann und dann innerhalb der Kristallfeldniveaus auch eine abgeschlossene Elektronenschale besitzt. In der Konsequenz ist das Kobalt-Ion selbst unmagnetisch. Es verschwindet somit das magnetische Moment der Gesamtverbindung.

Als weitere Besonderheit ist im Widerspruch zum einfachen ionischen Modell zu nennen, dass die Bindung zwischen Kobalt und Sauerstoff stark kovalent ist [46, 49, 50]. Somit ist das einfache ionische Bild als Ganzes in Frage zu stellen, und wir sind häufig auf eine eingehendere Untersuchung der Voraussetzungen des Modells angewiesen.

3.2 Magnetische und elektrische Eigenschaften

Um die Diskussion über die physikalischen Eigenschaften von LaCoO_3 auf eine gesicherte Basis zu stellen, zeige ich vorweg einige experimentelle Ergebnisse. Es sind in Abb. 3.4 Messungen an LaCoO_3 von Yamaguchi *et al.* [51] im Temperaturbereich bis 800 K wiedergegeben. Das Diagramm zeigt in der oberen Hälfte den elektrischen Widerstand und darunter die magnetische Suszeptibilität. Als auffälligstes Merkmal zeichnet sich die zu tiefen Temperaturen hin verschwindende Suszeptibilität aus. Es sei angemerkt, dass der überlagerte Tieftemperaturanstieg unterhalb von 30 K bekanntermaßen durch die Probenqualität hervorgerufen und auf magnetische Verunreinigungen und Oberflächendefekte [52] zurückzuführen ist. Er stellt demnach keine intrinsische Eigenschaft der Substanz dar und muss nicht weiter diskutiert werden. Als Nebeneffekt dieser Überlagerung erhält man bei etwa 30 K ein Minimum. Mit steigenden Temperaturen wächst die Suszeptibilität und erreicht bei etwa 100 K ein Maximum, worauf ein einfacher Curie-artiger Abfall folgt. LaCoO_3 ändert demnach sein magnetisches Verhalten im Temperaturbereich von 50 - 110 K von unmagnetisch nach paramagnetisch. Für Temperaturen um 400 - 500 K durchläuft die Suszeptibilität ein Plateau, und das Material ändert ein weiteres Mal sein magnetisches Verhalten. Bis zu diesem Punkt auf der Temperaturskala zeigt der elektrische Widerstand kein ungewöhnliches Verhalten. Es liegt ein einfach thermisch aktiviertes Verhalten mit einer Energielücke von etwa 1200 K vor. Bemerkenswert daran ist, dass die einschneidende Veränderung in der Suszeptibilität im Tieftemperaturbereich keinerlei Konsequenzen für die Leitfähigkeit hat. Mit anderen Worten sind die elektrischen Größen von den magnetischen in diesem Intervall vollständig voneinander entkoppelt. Zu hohen Temperaturen hin fällt die Suszeptibilität wiederum paramagnetisch ab. Das effektive magnetische Moment ist hier größer als im Tieftemperaturbereich⁶. Die Veränderung der physikalischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen (um 500 K) ist jetzt neben der Suszeptibilität auch in elektrischen Widerstandsmessungen zu identifizieren. Dort weicht das Widerstandsverhalten plötzlich vom aktivierten Verhalten ab, und der Widerstand fällt im Intervall zwischen 500 K und 600 K um fast drei Dekaden ab, was man deutlich im Arrhenius-Plot (Inset im oberen Teil von Abb. 3.4) erkennen kann. Diese Eigenschaft wird allgemein als Isolator-Metall-Übergang [4, 53–56] bezeichnet.

⁶Heikes [53] passte Curie-Weiss-Verläufe mit effektiven Momenten von $\mu_{eff} = 3.1 \mu_B$ bzw. $4.0 \mu_B$ an.

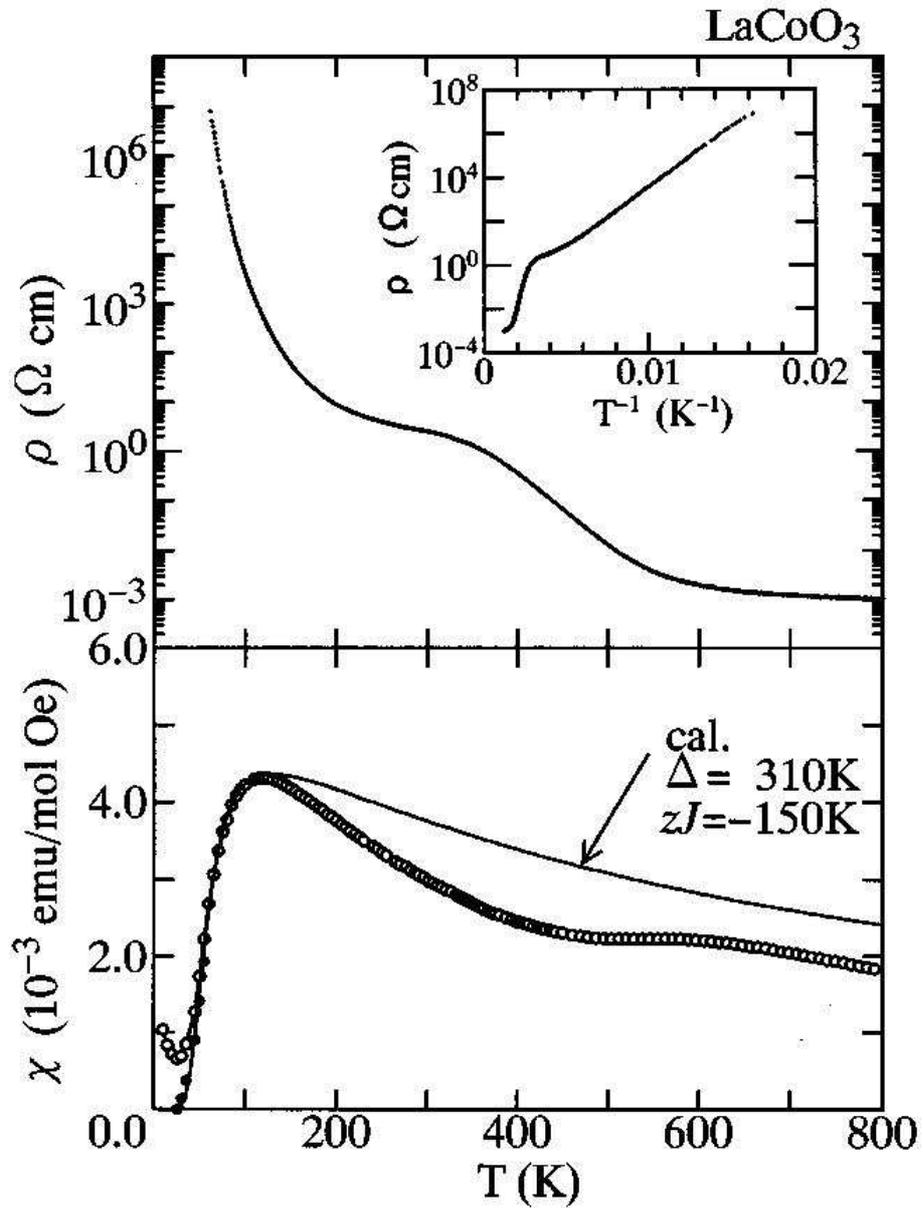


Abbildung 3.4: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands und der magnetischen Suszeptibilität bis 800 K, gemessen an einem LaCoO_3 -Einkristall. Die gefüllten Kreise im unteren Bild unterhalb von 100 K stellen das Ergebnis der Subtraktion des Beitrags Curie-artiger Verunreinigungen dar [51].

Zudem kann man feststellen, dass in Messungen der spezifischen Wärme (Abb. 3.5) [57] im gleichen Temperaturbereich von etwa 400 - 500 K ein breiter Peak auftritt, der im Rahmen eines Zwei-Bänder-Modells von Stølen mit dem Widerstandsverhalten in Verbindung gebracht werden konnte. Zu der Tieftemperaturanomalie in den magnetischen Ergebnis-

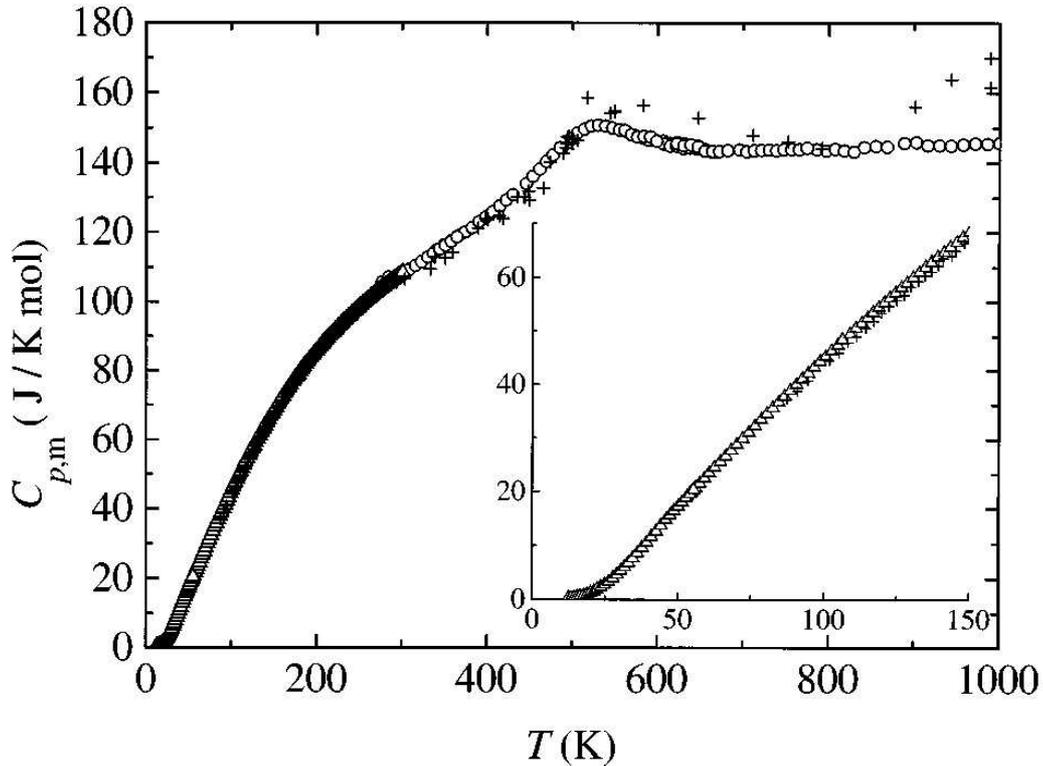


Abbildung 3.5: Spezifische Wärme von LaCoO_3 im Temperaturbereich von 13 - 1000 K [57]. Der breite Peak bei 500 K wird auf einen Isolator-Metall-Übergang in einem schwach-korrelierten Zwei-Bänder-Modell zurückgeführt [58], während im Bereich des magnetischen Übergangs (50 - 100 K) keine Anomalien beobachtet wurden.

sen im Intervall zwischen 50 K und 100 K, wie sie im Inset von Abb. 3.4 gezeigt sind, geben die Messergebnisse der spezifischen Wärme im gleichen Intervall (Abb 3.5, Inset) keine weiteren Hinweise. Allerdings ist aufgrund der Daten von Stølen *et al.* kein Phasenübergang im thermodynamischen Sinne zu erkennen. Diese Meinung ist heute weithin anerkannt [47, 54, 59].

Es stellt sich also unmittelbar die Frage, wie der Anstieg der Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen zu bewerten und zu interpretieren ist. Um sie beantworten zu können, werde ich die verschiedenen theoretischen Modelle zunächst skizzieren. Yamaguchi *et al.* versuchen, ausgehend von einem *ionischen Bild*, die experimentellen Daten zu modellieren. Dieser Weg wird auch von anderen Autoren meist gewählt. Entsprechend der magnetischen Tieftemperaturdaten ist LaCoO_3 unmagnetisch. Es ist also zunächst ein Modell zu finden,

welches einen unmagnetischen Grundzustand besitzt. Nach Abschnitt 3.1 ist die einzige magnetisch aktive Komponente das Co^{3+} -Ion, während O^{2-} und La^{3+} lediglich diamagnetische Anteile aufgrund ihrer gefüllten Schalen beitragen. Das Kobalt-Ion liegt in der $3d^6$ -Konfiguration vor. Wenn wir nun den Starkfeldbereich bezüglich des Kristallfelds annehmen (s. Kapitel 2.2.1) werden alle Hund'schen Regeln gebrochen und der Low-Spin Zustand wird eingenommen. Wie man z.B. Abb. 3.6b entnimmt, resultiert aus der sechsfachen Besetzung des t_{2g} Kristallfeldniveaus tatsächlich ein unmagnetischer Zustand, was mit dem Tieftemperaturverhalten der Suszeptibilität konsistent ist. Auch die Widerstandsdaten in diesem Bereich gehen damit konform, da der Zustand keine metallische Leitfähigkeit aufweisen sollte.

Den Anstieg der Suszeptibilität im Bereich zwischen 50 K und 100 K modellieren Yamaguchi *et al.* durch die thermische Besetzung des energetisch nur wenig höher gelegenen High-Spin Zustands. Die Voraussetzung dafür ist, dass dieser angeregte Zustand nur wenige 100 K über dem Grundzustand liegt. Die Ausgangsbedingung zum Erreichen des unmagnetischen Grundzustands war allerdings eine Dominanz des Kristallfeld über die Hund'sche Kopplung ($\Delta_{CF} > J_H$), die beide in der Größenordnung von einigen 1 eV liegen [60]. Zum einen bedarf es also einer sehr präzisen Abstimmung der beiden Energieskalen, um eine derartige Übereinstimmung zu erreichen. Und zum anderen ist davon auszugehen, dass die Energielücke zwischen beiden Zuständen wegen der Temperaturabhängigkeit des Kristallfelds selbst stark temperaturabhängig ist. Das macht Modelle auf dieser Grundlage mit einer konstanten Energielücke inhärent fraglich. Passt man die Daten trotzdem mit einem derartigen thermisch aktivierten Verhalten an, so ergibt sich die in Abb. 3.4 eingezeichnete durchgezogene Linie. Allerdings musste dafür noch im Rahmen der Molekular-Feld-Näherung eine Kopplungskonstante für High-Spin Nächste-Nachbarn eingeführt werden, die einen hohen Wert von $zJ = -150$ K hat⁷. Es ergibt sich somit aus den magnetischen Daten von Yamaguchi *et al.* eine Spinlücke zwischen dem Low-Spin Grundzustand und dem angeregten High-Spin Zustand von etwa $\Delta = 310$ K. Im Vergleich dazu liegt die thermische Aktivierungsenergie des elektrischen Widerstands bei etwa 1200 K und scheint aufgrund des viel höheren Werts nicht mit der Spinlücke korreliert zu sein. Trotz der Einschränkungen kann das Szenario die Suszeptibilität recht gut nachempfinden. Der Unterschied zwischen den beiden Anregungslücken lässt sich jedoch im Rahmen dieses ionischen Modells zunächst nicht erklären. Einschränkend sollte ebenfalls angemerkt werden, dass Untersuchungen an LaCoO_3 mit Hilfe von Neutronenstreu-Experimenten [50, 61] keine Hinweise auf antiferromagnetische Wechselwirkungen ergaben. Im Gegenteil fanden Asai *et al.* sogar schwache Indizien für ferromagnetische Kopplungen. Zudem sollte bei einer derart starken Wechselwirkung eine antiferromagnetische Ordnung bei entsprechenden Temperaturen⁸ auftreten.

Weiterführend kann im Modell von Yamaguchi *et al.* eine zusätzliche durch elektronische Korrelationen hervorgerufene onsite-Abstoßung U nach Hubbard eingeführt werden. Damit

⁷Die hier in Abschnitt 7.1.1 vorgestellten Ergebnisse fordern für dieses Modell noch eine wesentlich stärkere antiferromagnetische Kopplung.

⁸Eine Überschlagsrechnung zur Bestimmung der Ordnungstemperatur aufgrund von antiferromagnetischen Wechselwirkungen wird in Gleichung 7.5 durchgeführt.

ließe sich dann der Unterschied zwischen der Ladungs- und Spinlücke erklären. Man hätte einen Mott-Hubbard-Isolator vorliegen. Dieses Szenario trägt jedoch nicht zur Klärung des magnetischen Verhaltens bei steigender Temperatur bei. Auch in dieser Variante müsste sich die Leitfähigkeit einschneidend verändern, wenn laut den Suszeptibilitätsdaten der angeregte Zustand besetzt würde.

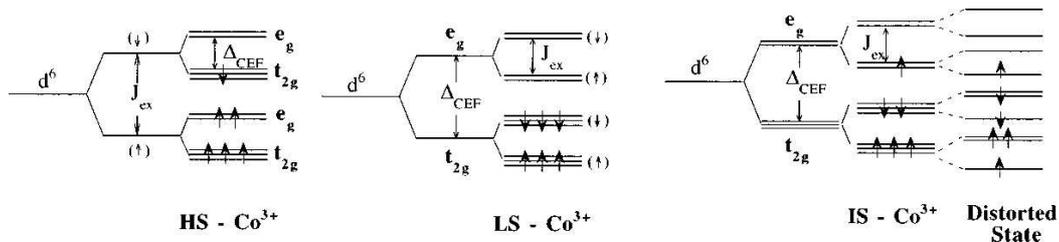


Abbildung 3.6: Mögliche Spinzustände der 3d-Elektronen des Co^{3+} -Ions [62]. Zusätzlich zu den bereits in Abb. 2.3 dargestellten High-Spin ($\Delta_{\text{CEF}} \gg J_H$) (a) und Low-Spin Zuständen ($\Delta_{\text{CEF}} \ll J_H$) (b) ist hier noch ein Intermediate-Spin Zustand (c) mit Jahn-Teller-Aufspaltung gezeigt.

Zusätzlich kann zu den bekannten Kristallfeldzuständen, High-Spin und Low-Spin, noch ein dritter Spinzustand konstruiert werden: der sogenannte „Intermediate-Spin“ (IS) Zustand. Hier ist das obere Kristallfeldniveau lediglich mit einem Elektron besetzt ($t_{2g}^5 e_g^1$). Der Intermediate-Spin ist zunächst nicht als Kristallfeldgrundzustand zu verstehen, da er in keinem der in Abschnitt 2.2.1 angesprochenen Parameterbereiche von Δ_{CEF} und J_H bevorzugt wird. Aus diesem Grund wurde er in der älteren Literatur auch nie in Erwägung gezogen [52, 63]. Aufgrund der nur teilweise gefüllten entarteten Niveaus handelt es sich ebenfalls um einen magnetischen Zustand mit dem Gesamtspin von $S = 1$. In Abb. 3.6 ist neben den beiden bekannten Zuständen der IS Zustand dargestellt. Wichtig in diesem Zusammenhang ist, dass dieser Zustand stark Jahn-Teller-aktiv ist, da das obere Kristallfeldniveau (e_g) nur einfach besetzt ist. Nach den Ausführungen aus Abschnitt 2.2.3 gilt für solche entartete Konfigurationen, dass es immer möglich ist, die Gesamtenergie des Zustands durch eine Verzerrung des Kristallgitters zu erniedrigen. In Abb. 3.6 ist ergänzend ebenfalls eine weitere Aufspaltung der Niveaus für diesen Fall gezeigt.

Nachdem Korotin *et al.* [49] (s. unten) durch Bandstruktur-Berechnungen nahelegten, dass ein IS Zustand thermisch angeregt werden könnte, passten Yamaguchi *et al.* [64] ihre Daten im Hinblick auf dieses Modell an und fanden eine ebenfalls gute Übereinstimmung. Die trotzdem zur Anpassung notwendige antiferromagnetische Korrelation nimmt in diesem Modell deutlich ab, was sich besser mit den bereits angeführten Neutronenstreudaten in Einklang bringen lässt. Zusätzlich wurden in [64] noch Daten der Infrarot-Spektroskopie präsentiert, die im Hinblick auf den bei $S = 1$ möglichen Jahn-Teller-aktiven Zustand aufgenommen wurden. Sie wurden ebenfalls im Rahmen des LS-IS Modells konsistent interpretiert und weisen auf die Existenz des Intermediate-Spin Zustands hin. Auch Untersuchungen weiterer Gruppen haben Indizien für diesen Typ eines thermischen Spinübergangs

gefunden [65].

Nicht nur der Spinübergang im Temperaturbereich um 50 - 110 K ist Gegenstand kontroverser Diskussionen. Señaris-Rodriguez und Goodenough [44, 52, 66, 67] interpretieren magnetische und Transportdaten im Hinblick auf ein Low-Spin High-Spin Übergangsszenario. Allerdings stellen sie heraus, dass die thermische Besetzung des aktivierten Zustands dadurch beschränkt sei, dass es energetisch günstig sei, die entsprechenden Ionen mit Low-Spin Zuständen zu umgeben. Daraus resultiert eine maximale Besetzung des energetisch angeregten Zustands von 50%. Mit weiter steigenden Temperaturen oberhalb von 110 K stelle sich unter den dreiwertigen Kobalt-Ionen wenigstens auf kurzen Reichweiten eine NaCl-artige Ordnung unter den High-Spin und Low-Spin Ionen ein, so dass eine kooperative Versetzung der Sauerstoff-Ionen resultiere, was das Kristallgitter stabilisiere. Den Metall-Isolator-Übergang sollte innerhalb des geordneten Zustands das Ersetzen eines Low-Spins durch einen Intermediate-Spin bewirken. Dieses Modell wurde jedoch durch Neutronenstreuexperimente [47] nicht bestätigt.

Radwanski und Ropka [68–71] versuchten eine theoretische Modellierung, ohne dem Kristallfeld eine dominierende energetische Rolle zuschreiben zu müssen. Sie berücksichtigen die kombinierte Wirkung von Spin-Bahn-Kopplung und trigonaler Verzerrung und erhalten so innerhalb des Γ_5 -Multipletts einen unmagnetischen Grundzustand, über dem im geringen Abstand von 123 K ein magnetischer Zustand zu finden ist. Das führt dann, wie bisher auch, zu dessen thermischer Besetzung. Der Unterschied zu bisher skizzierten Modellen liegt vor allem in der weniger herausragenden Rolle des Kristallfelds und der im Prinzip daraus resultierenden Notwendigkeit der Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung (s. Gleichung 2.2). Wichtig ist weiter vor allem die sehr kleine trigonale Verzerrung des Kristallgitters, die schließlich zu einer Aufspaltung des energetisch günstigsten Zustands führt und einen Singulett-Grundzustand generiert. Sie behaupten, die experimentellen Daten von Suszeptibilitätsmessungen quantitativ anpassen zu können. Die theoretische Kurve liegt jedoch im Vergleich zu den unstrittigen experimentellen Daten um einen Faktor drei zu hoch. Des Weiteren weist Müller-Hartmann [20] darauf hin, dass von Radwanski *et al.* die starke Anisotropie der Suszeptibilität, die durch die trigonale Verzerrung erzeugt wird, übersehen wurde. Durch einen starken anisotropen van-Vleck-Beitrag zur Suszeptibilität verlieren die richtungsgemittelten theoretischen Werte ihr Minimum bei tiefen Temperaturen. Somit ist das Modell von Radwanski und Ropka widerlegt.

Ein weiterer Interpretationsansatz stammt von Korotin *et al.* [49] (s.a. [72, S. 1235]). Sie stellen heraus, dass im ionischen bzw. Ligandenfeld-Zugang die lokale Symmetrierniedrigung durch orbitale Ordnung und die große Bandbreite der e_g -Zustände nicht in Betracht gezogen werden kann. Auch sie gehen zunächst von einem lokalen Ansatz aus und versuchen dann, die starke Kovalenz der Bindung zwischen Kobalt und Sauerstoff mit einzubeziehen. Als Methode benutzen sie die sogenannte LDA+U-Methode [73, 74]; sie bezieht die Elektronenkorrelationen in Form der „onsite“-Coulombabstoßung U mit in das Modell ein und versucht damit, den Übergang zwischen der Beschreibung des lokalisierten und delokalisierten (itineranten) Verhaltens zu bewältigen. Zusätzlich zu einem Grundzustand mit LS Konfiguration ergeben sich so zwei energetisch nahe liegende IS Zustände (0.24 eV) und

ein weiter entfernter HS Zustand ($0.65 \text{ eV} \simeq 7000 \text{ K}$), der aufgrund des großen Abstandes zur Beschreibung der experimentellen Daten nicht mehr herangezogen werden muss. Das zunächst resultierende Ladungsanregungsspektrum hat isolierenden Charakter mit einer Energielücke von 2.06 eV , was insofern gut mit dem Experiment übereinstimmt, als dass bisherige LSDA-Berechnungen [75,76] es nicht erreichten, einen nichtleitenden Zustand zu prognostizieren. Selbstverständlich ist der von Korotin *et al.* angeführte Wert von 2.06 eV deutlich zu groß im Vergleich mit dem Experiment (etwa $1200 \text{ K} \simeq 0.1 \text{ eV}$). Sie weisen jedoch darauf hin, dass dies ein generelles Problem der Molekularfeldberechnungen sei [49].

Korotin *et al.* führen an, dass die hohe Valenz bei Übergangsmetalloxiden (Co^{3+}) dazu beitrage, „negative Charge-Transfer“-Verhalten zu erzeugen (s. Abschnitt 2.1), um damit die effektive Valenz des Kobalt-Ions zu erniedrigen. Das führt zu einer essentiellen Änderung in der elektronischen Struktur und kann den im ionischen Bild als Grundzustand ausgeschlossenen IS begünstigen. Wichtig in diesem Zusammenhang ist, dass der IS Zustand stärker mit dem Sauerstoff hybridisieren kann, als es dem HS Zustand möglich ist. Die Berechnungen von Korotin *et al.* ergeben in Übereinstimmung damit eine Gesamtelektronenzahl, die nahe bei sieben liegt und damit auf den Charge-Transfer-Zustand $d^7 \underline{L}$ mit einer kleinen Beimischung des normalen atomaren d^6 Zustands hinweist. Der berechne-

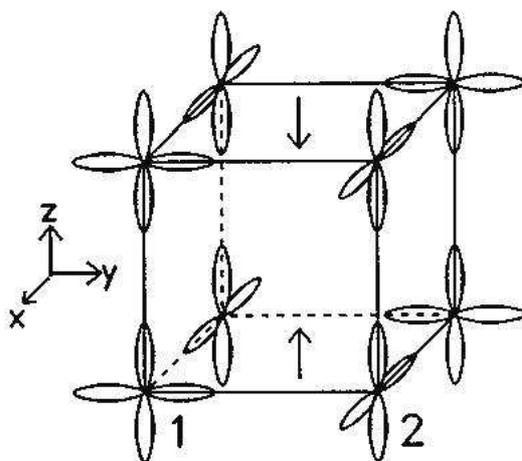


Abbildung 3.7: Spin und orbitale Ordnung der besetzten e_g -Orbitale im orbital geordneten Intermediate-Zustand [49]

te angeregte Zustand besitzt jedoch eine verschwindende Bandlücke, was halbmetallische Leitfähigkeit zur Folge hätte, die im Experiment nicht gefunden wird. Die nichtmetallische Natur des IS Zustands wird durch die Möglichkeit der orbitalen Ordnung begründet, wie es in Abb. 3.7 dargestellt ist. Sie wird durch die ausgeprägte Jahn-Teller Charakteristik des IS Zustands hervorgerufen. Von Yamaguchi *et al.* [64] wurden im Bereich des Spinübergangs starke lokale Gitterverzerrungen gefunden, die auf einen Jahn-Teller-Effekt hinweisen. Der

Metall-Isolator-Übergang bei Temperaturen von etwa 500 K wäre dann naheliegenderweise damit zu erklären, dass die angesprochene orbitale Ordnung aufzubrechen beginnt, womit auch die metallische Leitfähigkeit wieder hergestellt wird. Das thermische Verhalten simuliert Korotin durch einen Anstieg der Gitterparameter. Dadurch erhält er allerdings, dass sich die Energienveaus der beiden Zustände LS und IS bei etwa 150 K schneiden, was einen echten Phasenübergang – und keine thermische Besetzung eines Zustands – zur Folge hätte. Das steht allerdings im Widerspruch zu Messungen der spezifischen Wärme [57]. Somit ist die tatsächliche Situation in LaCoO_3 bisher noch ungeklärt.

3.3 Dotierung mit Ladungsträgern

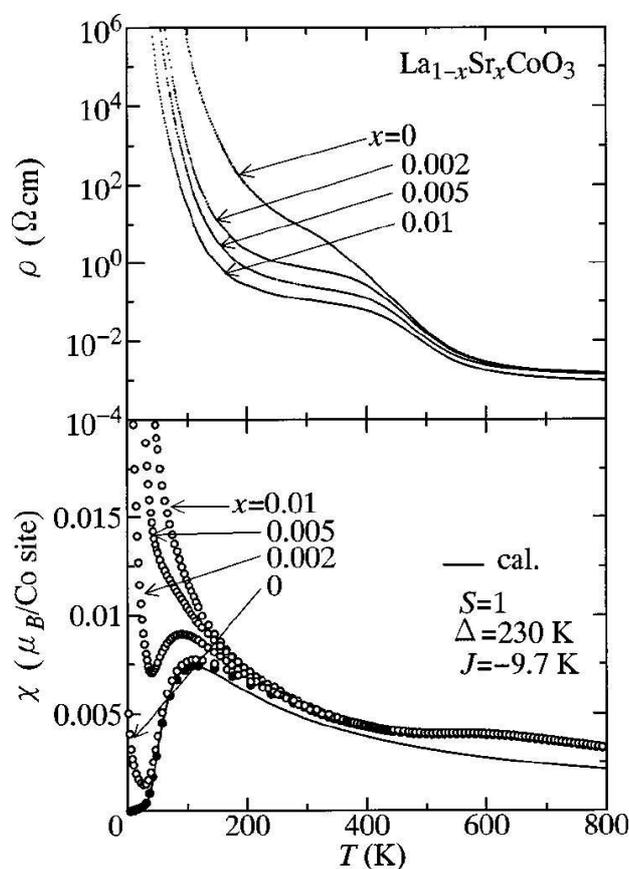


Abbildung 3.8: Dotierungsabhängigkeit von Widerstand und Suszeptibilität schwach dotiertem $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [56]

Zusätzlich zu dem bei undotiertem LaCoO_3 im Temperaturbereich von 400 - 600 K temperaturabhängig auftretenden Metall-Isolator-Übergang kann man einen weiteren Übergang erreichen, indem man die Substanz bei fester Temperatur mit Ladungsträgern dotiert.

Man hat also zwei Parameter mit denen das elektrische Verhalten gravierend zu beeinflussen ist. Denkbar ist zunächst die Dotierung sowohl mit Elektronen als auch mit Löchern. Praktikabel ist aber nur letztere, da zur Dotierung mit Elektronen ein Element einzusetzen wäre, welches in der vorliegenden Perowskitstruktur vierfach ionisiert. Man kann dabei an das Lanthanid Cer, den rechten Nachbarn von Lanthan im Periodensystem, denken, müsste aber gleichzeitig eine bekanntermaßen unvollständige Ionisierung akzeptieren, was quantitative Aussagen erschweren würde. So greift man in der Praxis auf Elemente der zweiten Hauptgruppe zurück und dotiert mit Löchern. Die Dotierung von LaCoO_3 geschieht dann durch Substitution eines Lanthan-Ions (dreiwertig) durch ein Erdalkali-Ion (zweiwertig), z.B. Sr^{2+} , Ca^{2+} oder auch Ba^{2+} . Dadurch dass diese nur zwei Elektronen abgeben, muss in ionischer Denkweise eine entsprechende Anzahl von Kobalt-Ionen ein zusätzliches Elektron für den Sauerstoff bereitstellen. Die exakte Schreibweise liest sich dann



wobei M das Erdalkalimetall-Ion repräsentiert und x der Dotierungsanteil ist. Man hat damit im Hinblick auf das Kobalt-Ion eine gemischtvalente⁹ Substanz vorliegen.

Auch kristallografisch sind durch die Dotierung Veränderungen in Kauf zu nehmen. Durch die ungleichen Ionenradien von Dopanden und Lanthan-Ion wird der in Abschnitt 3.1 vorgestellte Toleranzfaktor lokal beeinflusst. Dort ist auch dargelegt, dass die Perowskitstruktur in Abhängigkeit vom Toleranzfaktor in verschiedenen strukturellen Modifikationen kristallisiert. Bei ausreichend starker Dotierung kann also das Kristallgitter seine Symmetrie wechseln. Man erzeugt einen dotierungsabhängigen strukturellen Phasenübergang, wie es nach unseren eigenen Messergebnissen beispielsweise bei der Dotierung mit Kalzium geschieht [77]. In jedem Fall wird sich aber die im undotierten LaCoO_3 vorhandene trigonale Verzerrung je nach Größe des Dopanden verändern. Damit werden sich gleichzeitig die Bindungswinkel entsprechend der Ionenradien verändern. Die alleinige Veränderung der Ionenabstände ohne eine Verzerrung kann eine Modifikation des Überlapps der Wellenfunktionen und somit eine Veränderung der Kovalenzstärke bewirken. Die elektronische Struktur kann sich also verändern alleine aufgrund von strukturell bedingten Modifikationen, die durch die Dotierung bedingt werden.

Im Experiment kann man versuchen, diese strukturellen, bei der Untersuchung von elektronischen Eigenschaften unerwünschten Nebenerscheinungen zu unterdrücken, indem man zusätzlich zur Ladungsträgerdotierung eine isovalente Dotierung am Lanthanplatz durchführt. In Frage kommen dabei in erster Linie dreiwertiges Yttrium und Europium [78], da sie es erlauben, keine zusätzlichen magnetischen Momente zu injizieren und so die magnetischen Eigenschaften möglichst unverändert beizubehalten. Bei der Untersuchung von ladungsträgerdotiertem LaCoO_3 ist im Hinblick auf die elektronische Struktur auch zu berücksichtigen, dass mit steigender Valenz des Übergangsmetalls in der Perowskitstruktur die Wahrscheinlichkeit dafür steigt, dass ein Loch auf dem Sauerstoffliganden gebildet wird [19] Die Charge-Transfer-Tendenz wird entsprechend gegenüber dem undotierten LaCoO_3

⁹Der Ausdruck ist hierbei nicht im intrinsischen Sinne, wie z.B. in Co_3O_4 , zu verstehen, wo keine zusätzliche Dotierung zur Erzeugung verschiedener Valenzen eines Ions notwendig ist.

verstärkt und die Ladungsträger bekommen p-Wellen-Charakter. Man ändert also nicht nur die Konzentration der Ladungsträger sondern auch ihren Charakter.

Die Ersetzung des Lanthan-Ions wirkt sich elektronisch betrachtet in erster Linie auf die Valenz des Kobalts aus, da dieses Element die kleinste Elektronenaffinität hat. Für Übergangsmetalle ist allgemein bekannt, dass viele davon in mehreren Valenzen vorkommen können. Die anderen Ionen behalten hingegen ihren unmagnetischen, isolierenden Charakter im ionischen Bild. Die für die Leitfähigkeit in erster Linie verantwortlichen Kobalt-Ionen hingegen durchlaufen einschneidende Veränderungen in ihrer Bandstruktur, wie sich aus spektroskopischen Daten (z.B. optische Leitfähigkeit [56,79]) ablesen lässt.

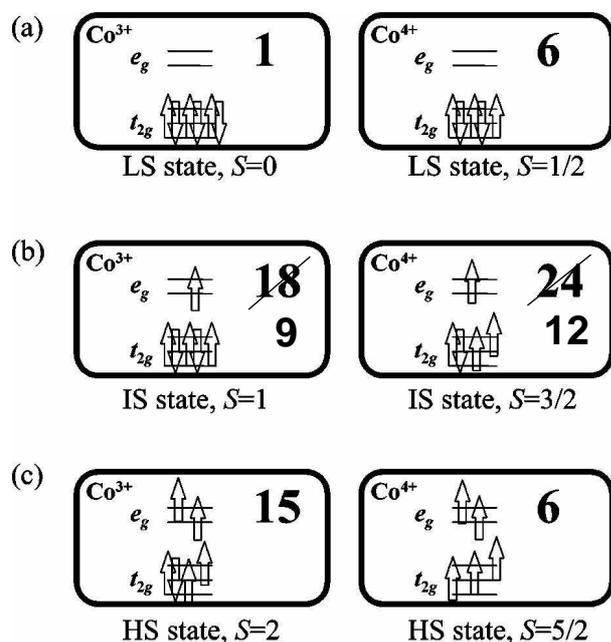


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung lokaler Zustände des drei- (links) und vierwertigen (rechts) Kobalt-Ions nach Koshibae *et al.* [80]. Gezeigt sind jeweils die Zustände für LS, IS und HS (von oben nach unten). In der rechten oberen Ecke sind jeweils die Entartungszahlen vermerkt. Die korrekte Betrachtung nach ligandenfeldtheoretischen Gesichtspunkten [22] reduziert die Entartungszahlen der beiden Intermediate Zustände von 18 und 24 nach Neun und 12.

Vom magnetischen Standpunkt bewirkt die Dotierung ebenfalls einen einschneidenden Wandel. Ein Teil der Kobalt-Ionen verändert seine Konfiguration von vorher Co^{3+} ($3d^6$) bei undotiertem LaCoO_3 nach Co^{4+} ($3d^5$). Durch die Erzeugung eines Lochs in der 3d-Schale wird neben dem Einfluss auf den elektrischen Transport auch gleichzeitig der Magnetismus stark verändert, denn der in Abschnitt 3.2 angesprochene unmagnetische Low-Spin Zustand ist schon aufgrund einer ungeraden Anzahl von verbleibenden Elektronen nicht mehr realisierbar. Jetzt trägt bereits der LS Zustand ein magnetisches Moment von $S = 1/2$, wie es in Abb. 3.9 zu sehen ist. Neben dieser Information lassen sich der Grafik einige weitere Details entnehmen. So sind dort die Besetzungen der Kristallfeldniveaus für alle möglichen Zustände im ionischen Bild gezeigt. Außerdem sind die zugehörigen Entartungszahlen genannt. Das konkrete magnetische Verhalten ist je nach Art und Stärke der Dotierung verschieden. Beispielsweise tritt bei $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ für $x \geq 18\%$ nach temperaturabhängigen Magnetisierungsmessungen langreichweitige ferromagnetische Ordnung auf.

Strontium ist vom Ionenradius in der hier vorliegenden zwölfachen Koordination [81] dem Lanthan relativ ähnlich ($R_{\text{La}^{3+}} = 1.36 \text{ \AA}$, $R_{\text{Sr}^{2+}} = 1.44 \text{ \AA}$) [43, 82, 83] und kann es

deshalb in einem weiten Dotierungsbereich (mindestens bis 50%) ersetzen. Die trigonale Verzerrung geht dabei kontinuierlich zurück, bis bei 50% die unverzerrte kubische Perowskitform erreicht wird [3,84]. Der Toleranzfaktor steigt also an und erreicht den Wert Eins. Das ist konsistent damit, dass Strontium größer als Lanthan ist und entsprechend das Gitter aufweitet.

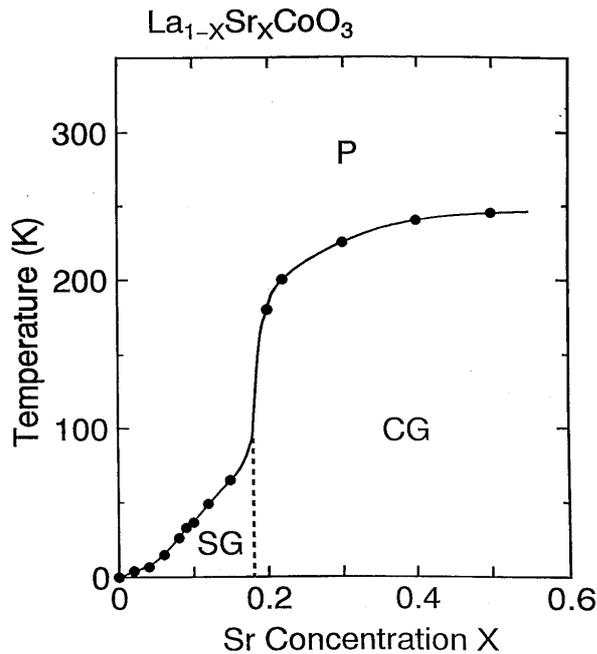


Abbildung 3.10: Magnetisches Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ nach Itoh [85,86]

Das magnetische Verhalten bei Dotierung mit Strontium anhand von Suszeptibilitäts- und Relaxationsmessungen wurde ausführlich von Itoh *et al.* untersucht. Es wurde ein magnetisches Phasendiagramm aufgestellt, welches in Abb. 3.10 wiedergegeben ist. Bei Dotierung erreicht man bereits bei sehr kleinen Konzentrationen (2 - 4%) einen Übergang in eine Spinglas-Phase¹⁰. Die Zerstörung des unmagnetischen Grundzustands von LaCoO_3 geschieht sehr effizient. So kann man anhand von experimentellen Daten aus der Suszeptibilität bereits bei 1% Strontium-Anteil kein unmagnetisches Verhalten mehr erkennen. Das Minimum ist bereits vollständig verschwunden (s. Abb. 7.15). Itoh führt zur Erklärung der Spinglas-Phase zwei sich widerstrebende Wechselwirkungen an. Es handelt sich um den ferromagnetischen Doppelaustausch zwischen Co^{3+} und Co^{4+} und den antiferromagnetischen Superaustausch zwischen Ionen gleicher Valenz. Er gibt den dazugehörigen Dotierungsbereich mit $0 < x \leq 18\%$ an. Bis zur höchsten untersuchten Dotierung von 50% schließt sich eine sogenannte Cluster-Glas-Phase an, für die bereits eine spontane Magnetisierung charakteristisch ist. Vom einfachen Ferromagnetismus unterscheidet sie sich durch eine Langzeit-Relaxation der Magnetisierung und einen sehr großen Unterschied

¹⁰Das Auftreten einer Spinglas-Phase wird durch die Existenz konkurrierender Wechselwirkungen (Frustration) erklärt [33,87-92].

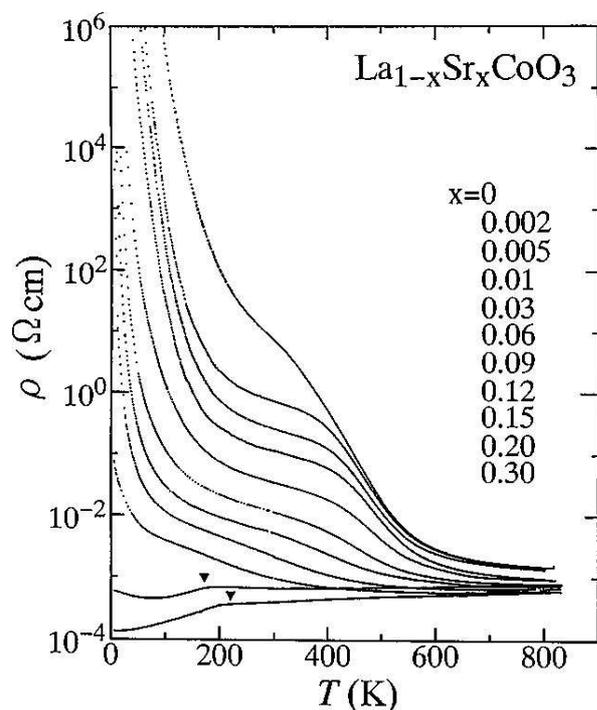


Abbildung 3.11: Temperatur- und Dotierungsabhängigkeit von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ für Temperaturen bis 850 K und Dotierungen im Bereich von 0 - 30% von Yamaguchi und Tokura [93]. Die beiden Pfeile geben die ferromagnetische Übergangstemperatur an.

zwischen den Datenpunkten, die im Zero-Field- (ZFC) bzw. im Field-Cooled-Modus (FC) aufgenommen wurden. Gleichzeitig mit dem Eintritt in die Cluster-Glas-Phase findet auch der dotierungsabhängige Metall-Isolator-Übergang statt (s. Abb. 3.11). Der Widerstand bekommt jetzt eine metallische Steigung über den ganzen Temperaturbereich [3, 63, 94–96].

Obwohl der Radius des Kalzium-Ions ($R_{\text{Ca}^{2+}} = 1.34 \text{ \AA}$) in der reinen zwölfachen Konfiguration nominell (bei ionischer Bindung) [81] noch besser zu dem des Lanthans passt, stellt man in Perowskiten oft fest, dass Strontium sich besser zur Substitution des Lanthans eignet. Das kann auch als Anzeichen gewertet werden, dass diese Substanzklasse bei weitem nicht mehr als rein ionisch zu verstehen ist und somit die tabellierten Radien nicht mit den wahren Gegebenheiten übereinstimmen. Die Substitution von Lanthan durch Kalzium ist in der Literatur [97] weitgehend unkommentiert. Die wenigen Experimente, die zu diesem Thema zu finden sind, beziehen sich meist auf epitaktische Filme [98–100]. Es werden vor allem Messungen zum Thema Magnetwiderstand und anomaler Hall-Effekt [101] diskutiert.

Ähnlich wie bei Kalzium sind auch für Barium kaum Messwerte in der Literatur zu finden [102, 103]. Barium wird in jedem Fall aufgrund seiner Größe ($R_{\text{Ba}^{2+}} = 1.61 \text{ \AA}$) zusätzliche Effekte durch Gitterverspannungen mit sich bringen und eignet sich damit nicht in erster Linie zur reinen Untersuchung von Ladungsdotierungen. Briceño *et al.* [104] haben im Rahmen einer kombinierten Synthese auch $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ als Filme hinsichtlich des Magnetwiderstands untersucht. Des Weiteren haben Patil *et al.* [105] $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ untersucht und finden eine abnehmende Gitterverzerrung und schließlich eine kubische Struktur bei 40%. Sie legen Ergebnisse zur Leitfähigkeit vor, die ebenfalls einen Isolator-Metall-Übergang als Funktion der Dotierung zeigen. Zusätzlich bestätigen Messungen an

eigenen Proben das Ansteigen des Toleranzfaktors durch eine Volumenzunahme der Einheitszelle [77] Magnetisierungsmessungen [106] weisen, wie bei Strontium auch, auf einen Phasenübergang zum Ferromagnetismus für $x > 20\%$ hin.

Kapitel 4

Experimentelle Aspekte

Zunächst werde ich in diesem Kapitel die Vorgehensweise bei der Präparation von Kristallen erläutern. Dazu gehören sowohl die Erstellung polykristalliner Sinterproben als auch die Züchtung von Einkristallen mit Hilfe des Zonenschmelzverfahrens. Daran schließt sich ein Überblick über die zur Charakterisierung der erstellten Proben verwendeten Methoden an. Im einen zweiten Teil wird dann der Aufbau von Messapparaturen zur Bestimmung von Transporteigenschaften beschrieben. Nicht zuletzt sind in diesem Kapitel auch die Methoden der hierzu notwendigen Kontaktierung der Proben dargelegt.

4.1 Probenpräparation

Unter den verschiedenen Verfahren zur Synthese von LaCoO_3 und dessen Dotierungsreihen wurde das konventionelle Festkörper-Reaktionsverfahren der keramischen Methode [18] ausgewählt. Hierbei handelt es sich um das einfachste Syntheseverfahren kristalliner Phasen. Es werden die Komponenten bei Temperaturen wenig unter dem Schmelzpunkt miteinander an den Phasengrenzen reagiert. Das grundlegende Ziel bei Festkörperreaktionen ist einfach zu verstehen. Da die Diffusionsgeschwindigkeiten in Festkörpern meist recht klein sind, muss die Distanz zwischen den beteiligten Reagenzien minimiert und ihre Kontaktfläche maximiert werden, damit in akzeptablen Zeiträumen (Reaktionsdauer) der Ansatz möglichst vollständig durchreagieren kann. Das Verfahren zur Homogenisierung und Zerkleinerung ist mechanisches Mörsern. Die Diffusion hängt außerdem stark von der Defektdichte ab, was sich leicht verstehen lässt, wenn man bedenkt, dass z.B. der direkte Austausch zweier Nachbarn recht unwahrscheinlich ist, da das Gitter während des Vorgangs einer starken Verformung unterzogen würde. Kann der Austausch jedoch über eine Defektstelle geschehen, so ist keine zusätzliche Gitterverformung nötig und der Prozess sehr viel wahrscheinlicher. Lediglich die Energie zum Loslösen des Ions muss aufgewendet werden. Sie wird durch eine Erhöhung der Temperatur bis knapp unter die Schmelztemperatur bereit gestellt. Während der Reaktion bildet sich dann an den Phasengrenzen das gewünschte Produkt. Allerdings behindert es dort das Fortschreiten der chemischen Reaktion des verbleibenden Ausgangsmaterials, denn es müssen im weiteren Verlauf nun die

Edukte durch die neu gebildete Phase hindurch diffundieren. Das bedeutet, dass die Diffusionsdistanzen immer mehr zunehmen und die Reaktion allmählich zum Erliegen kommt. Aus diesem Grund ist es essentiell, das entstandene Gemisch zwischen den Reaktionszyklen erneut zu mörsern und homogenisieren.

Die Vorteile des Verfahrens liegen vor allem in seiner Schlichtheit und der daraus resultierenden geringen Fehleranfälligkeit. Ein Nachteil kann die hohe Reaktionstemperatur sein, die eventuell zum Abdampfen von Komponenten mit niedrigen Dampfdrücken führt. Das vorrangige Ziel anderer Präparationsvarianten¹ der Festkörperreaktion ist dann auch die Verringerung der Partikelgröße und eine dadurch bedingte bessere Durchmischung der beteiligten Phasen.

4.1.1 Polykristallpräparation

Die Vorgehensschritte bei der keramischen Methode werden im folgenden beschrieben. In Vorbereitung der Synthese kann es notwendig sein, die Ausgangssubstanzen auszuglühen, weil unter den meistens verwendeten Oxiden und Karbonaten einige hygroskopische Eigenschaften besitzen (z.B. La_2O_3). Die zusätzliche Masse des eingelagerten Wassers würde die stöchiometrische Einwaage beeinträchtigen bzw. verhindern. Die Ausgangssubstanzen werden durch ausgiebiges Mörsern von Hand oder in Kugelmühlen unter Verwendung von Achat-Schalen ausgiebig homogenisiert und zerkleinert. Mit dem sogenannten Kalzinieren findet der erste Reaktionsprozess statt. Ursprünglich stammt der Begriff aus der klassischen Reaktion des Kalkbrennens und bezeichnet dort den Teil der Reaktion, in dem CO_2 freigesetzt wird. So ist eigentlich der Begriff nur zu benutzen, wenn Karbonate in der Reaktion beteiligt sind². Hier soll der Begriff in Übereinstimmung mit der gängigen Literatur den ersten Reaktionsschritt bezeichnen, der bei verminderter Temperatur stattfindet. Um einen einheitlichen Reaktionsablauf zu gewährleisten, wurde dieser Schritt bei jedem Probenansatz durchgeführt. Zwischen den einzelnen Reaktionsschritten muss aufgrund der eingangs beschriebenen Diffusionslängen-Problematik die Probe durch gewissenhaftes Mörsern homogenisiert werden. Es schließen sich mehrere sogenannte Vorreaktionen an. Bis hierhin unterscheiden sich Poly- und Einkristallpräparation nur in den eingewogenen Substanzmengen, wobei zur Polykristallpräparation etwa 5 g und zur Herstellung eines Nährbarrens ca. 25 g benötigt werden.

Im Fall von polykristallinen Proben wird vor der abschließenden Hauptreaktion die Substanz in Form einer Tablette³ gepresst. Dies ist notwendig, um als Endprodukt einen massiven Festkörper und kein Pulver zu erhalten. Wenn das gepresste Material zur Reaktion gebracht wird, spricht man vom Reaktionssintern⁴. Da bei Übergangsmetalloxiden der Sauerstoffgehalt meist einen kritischen Faktor darstellt, findet die Hauptreaktion

¹z.B. Freeze-Dry, Spray-Dry, Sol-Gel, Coprecipitation.

²Der eigentliche Grund für das Kalzinieren liegt darin, dass die vorliegenden Karbonate einen relativ niedrigen Schmelzpunkt haben.

³auch: Pellet.

⁴Einfaches Sintern beruht im Gegensatz dazu nur auf dem Energiegewinn durch Minimierung der Oberfläche. Es findet keine chemische Reaktion statt.

unter kontrollierter Atmosphäre statt. Je nach Zusammensetzung und Sauerstoffaffinität wird entweder eine oxidierende oder reduzierende Atmosphäre gewählt. Bei den Vorbereitungen zur Herstellung von Einkristallen unterscheidet sich im Prinzip nur die Form des Presswerkzeugs, welches die Geometrie eines Zylinders hat. Es werden auch deutlich größere Substanzmengen verwendet. Außerdem entfällt aufgrund der sich anschließenden Weiterbehandlung die Notwendigkeit einer kontrollierten Reaktionsatmosphäre. Die Einzelheiten dazu sind im folgenden Abschnitt dokumentiert.

4.1.2 Züchtung von Einkristallen

Bei der Darstellung von Einkristallen sind die im vorherigen Abschnitt angeführten Schritte durchzuführen, um einen sogenannten Nährbarren als Ausgangsmaterial herzustellen. Er besteht im besten Fall aus der Zielsubstanz in polykristalliner Form. Allerdings ist es oftmals bereits ausreichend, wenn lediglich die Komponenten in stöchiometrischer Zusammensetzung bzw. vorreagierter Form enthalten sind. Die mindesten Rahmenbedingungen für eine problemlose Einkristallzüchtung aus der Schmelze setzen sich aus drei Punkten zusammen. Die Substanz muss einen geringen Dampfdruck bei der Schmelztemperatur besitzen. Es ist eine Koexistenzkurve von fester und flüssiger Phase im Phasendiagramm notwendig – man spricht sonst von inkongruentem Schmelzen. Und außerdem darf keine destruktive Umwandlung in der festen Phase⁵ vorhanden sein, damit das einkristalline Material auch bei Raumtemperatur existieren kann.

Man gewinnt prinzipiell aus polykristallinem Material Einkristalle, indem man es aufschmilzt und sehr langsam rekristallisieren lässt. Für den exakten experimentellen Ablauf gibt es verschiedene Verfahren [107]. Einige davon will ich hier kurz anreissen. Eines der bekanntesten, nach *Czochalski* [108] benannte Verfahren hat große Bedeutung in der Halbleiter-Industrie. Dabei wird ein Impfkristall in eine Schmelze gesenkt, deren Temperatur nur knapp über dem Schmelzpunkt liegt. Der Impfkristall dient gleichzeitig als Wärmesenke. Er wird langsam aus der Flüssigkeit herausgezogen, die Schmelze rekristallisiert an ihm, übernimmt seine Gitterstruktur, und der Kristall beginnt zu wachsen. Es handelt sich also um ein gerichtetes Erstarrungsverfahren. Wird zusätzlich ein Flussmittel zur Kristallzüchtung verwendet, spricht man vom „Top Seeded Solution Growth“-Verfahren (TSSG). Es wird vor allem zur Darstellung von hochschmelzenden Verbindungen oder solchen mit flüchtigen Bestandteilen verwendet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine andere Methode angewandt – das Zonenschmelzverfahren. Das Prinzip dieser Technik besteht darin, eine Schmelzzone durch einen festen Polykristall konstanten Querschnitts hindurchwandern zu lassen. Wenn dies sehr langsam geschieht und man am Anfang des polykristallinen Barrens einen einkristallinen Impfkristall plaziert, wird sich die Kristallstruktur mikroskopisch fortpflanzen. Man erhält schließlich einen makroskopischen Einkristall. Selbst wenn anfangs kein einkristalliner Impfkristall vorhanden ist, wird sich durch Keimauslese am Ende des Zonenschmelzens oftmals eine einkristalline Domäne durchsetzen. Ursprünglich wurde diese Verfahren eingesetzt, um Proben

⁵z.B. struktureller Phasenübergang als Funktion der Temperatur.

von Verunreinigungen zu befreien. Der Hintergrund dazu soll insbesondere im Hinblick auf die Züchtung von dotierten Systemen erläutert werden.

Löslichkeit, Mischkristalle und Dotierung

Als Ausgangspunkt kann die Tatsache aufgegriffen werden, dass eine Lösung im Gegensatz zu einkomponentigen Substanzen einen Schmelzbereich besitzt, während reine Substanzen über eine definierte Schmelztemperatur verfügen. Die Gibb'sche Phasenregel [109]

$$f = c - p + 2 \quad (4.1)$$

stellt die Beziehung zwischen der Anzahl der Freiheitsgrade f eines Systems, deren Komponentenanzahl c und den beteiligten Phasen p her. Im Fall einer reinen Substanz ($c = 1$) hat man demnach im Zwei-Phasen-Gebiet ($p = 2$) nur einen verbleibenden Freiheitsgrad ($f = 1$). Das bedeutet im speziellen Fall, dass beim Schmelzen dieser Substanz bei einem festen äußeren Druck keine Freiheit verbleibt. Mit anderen Worten, die Temperatur ist fixiert. Spielt man dieses Beispiel mit einem zweikomponentigen System durch, so sieht man, dass sich aufgrund des zusätzlichen Freiheitsgrads ein Schmelzbereich entwickelt. Außerdem steht die feste Phase mit einer Schmelze anderer Dotierung im Gleichgewicht. In Abb. 4.1 ist das Löslichkeitsproblem anhand eines Phasendiagramms veranschaulicht.

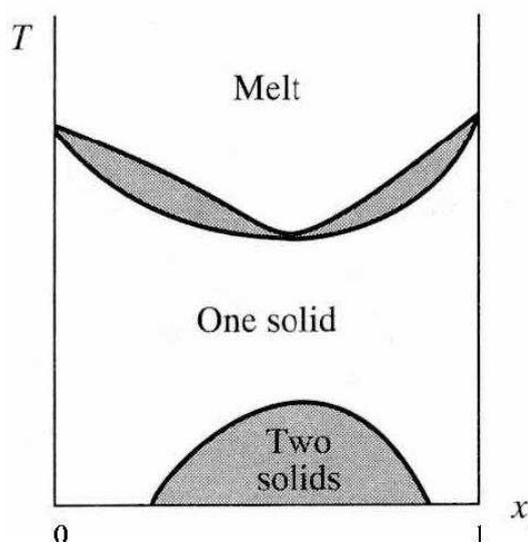


Abbildung 4.1: Phasendiagramm mit normaler Mischbarkeit an den Dotierungsrändern. Aufgetragen ist die Temperatur T über die Dotierung x . An den Rändern bei $x = 0$ und $x = 1$ liegen jeweils reine Substanzen vor [109].

Es handelt sich um die Darstellung eines Systems mit normaler Mischbarkeit, was bedeutet, dass die Schmelztemperatur der reinen Substanzen bei Dotierung jeweils gesenkt wird. Notwendigerweise ergibt sich bei mittleren Dotierungen ein Minimum (azeotroper Punkt). Hier berühren sich außerdem die Begrenzungskurven des Zwei-Phasen-Gebiets. Dieses Verhalten ist zwangsläufig, da sonst Zweideutigkeiten beim Erstarren einer entsprechend dotierten Lösung auftauchen würden. Die beiden Kurven heißen Liquidus- (oben)

bzw. Soliduskurve (unten). Innerhalb liegen gleichzeitig eine feste und eine flüssige Phase verschiedener Konzentration vor.

Jetzt kann man erkennen, warum das Zonenschmelzverfahren bei normaler Mischbarkeit der Substanzen als Reinigungsverfahren eingesetzt werden kann. Eine Betrachtung der Stoffbilanz klärt die Sachlage auf. Ausgehend von einer über den gesamten Kristall homogenen Konzentration x_0 sieht man, dass für kleine Dotierungen ein thermodynamisches Gleichgewicht (konstante Temperatur) zwischen fester (sol) und flüssiger (liq) Phase nur für $x_{liq} > x_{sol}$ möglich ist. Die Schmelze muss demnach auf Kosten des Kristalls angereichert werden. Das Zonenschmelzverfahren ist nun die geeignete mechanische Methode, um die Dotierungs- bzw. Verunreinigungskonzentration des Kristalls über seine gesamte Länge zu senken. Die Konzentration der Schmelze wird gleichzeitig stetig ansteigen. Bei größeren Dotierungskonzentrationen geschieht die Anreicherung der flüssigen Zone nur im anfänglichen Teil des Kristalls, während sich anschließend ein Gleichgewicht zwischen den beiden Konzentrationen in den beiden Phasen einstellt. Eine ausführliche Betrachtung dieser theoretischen Aspekte hierzu findet sich auch in [110].

4.1.3 Der Zonenschmelzofen

Wie wir bei den Ergebnissen in Kapitel 7 noch sehen werden, war es insbesondere im vorliegenden Fall der Kobaltate im Interesse eindeutiger experimenteller Ergebnisse unerlässlich, über Einkristalle zu verfügen. Darum wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Ofen zur Einkristallzüchtung (Abb. 4.3) in Betrieb genommen. Der von der Firma CSI hergestellte Ofen mit der Typenbezeichnung FZ-T-10000-H-VI-VP ist mit vier elliptischen Spiegeln ausgerüstet [111, 112]. Das Prinzip basiert auf der Lichtfokussierung. In jeweils einem Brennpunkt der Spiegel befinden sich die vier Halogenlampen mit einer maximalen Leistung⁶ von je 1500 W. Die vier korrespondierenden Brennpunkte fallen am Probenort zusammen. Hier werden abhängig von der Infrarotabsorption des Materials Temperaturen von maximal 2200 °C erreicht. Das Züchtungsexperiment kann aufgrund der Verwendung einer 5 mm starken Quarzglasröhre unter verschiedenen Atomsphären mit Drücken bis zu 10 bar und im Hochvakuum durchgeführt werden. In Abb. 4.2 ist ein schematischer Querschnitt durch den Ofen dargestellt. Der polykristalline Barren hängt von oben an einem rotierenden Schaft in den Fokus, während der Keim in anderer Richtung rotierend von unten in den Brennpunkt hineinreicht. Dazwischen wird die Schmelzzone gebildet und durch eine langsame Aufwärtsbewegung der Spiegel durch den gesamten Polykristall gezogen. Es kann zusätzlich die Lage des oberen Schafts relativ zu den Spiegeln mit einem konstanten Vorschub verändert werden, so dass man in der Lage ist, die Materialzufuhr beliebig zu variieren und somit den gewachsenen Kristalldurchmesser zu beeinflussen.

⁶Theoretisch können die Spiegel mit 2500 W-Lampen bestückt werden, was in der Praxis aufgrund der Defokussierung durch größere Glühwendeln keine Temperaturerhöhung im Brennpunkt bewirkt [113].

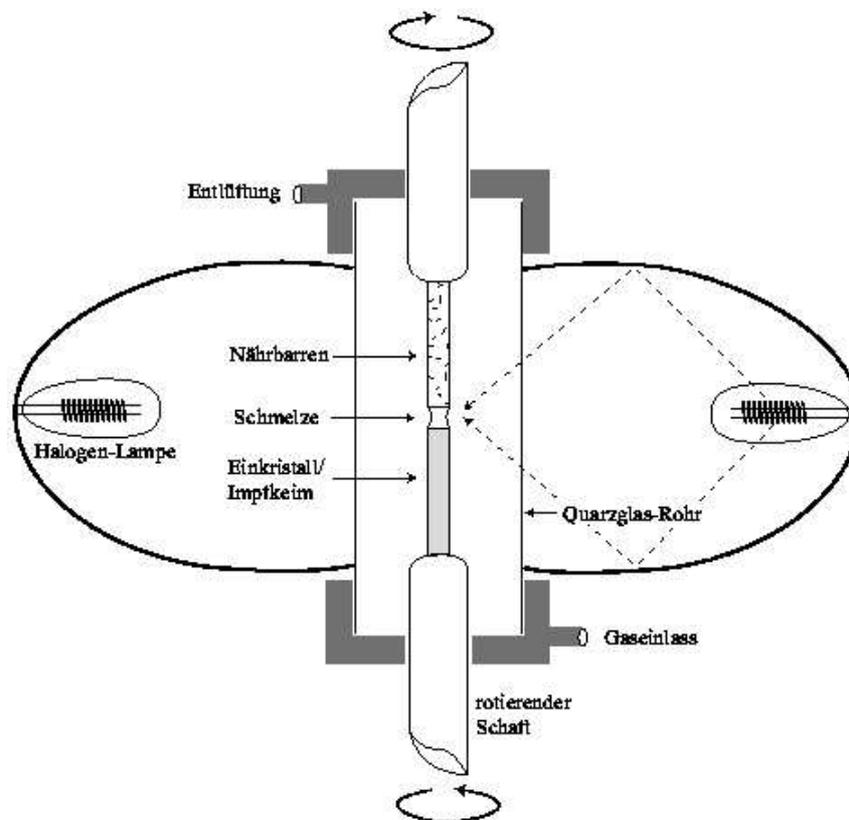


Abbildung 4.2: Schematischer Querschnitt durch den Zonenschmelzofen [110]

4.2 Charakterisierungsmethoden

4.2.1 Beurteilung der Phasenreinheit

Die Qualität der hergestellten polykristallinen Proben wird mittels folgender Methoden überprüft:

Pulver-Röntgendiffraktometrie zur Überprüfung der gebildeten Kristallstrukturen. Sie ist daher zur Überprüfung der Einphasigkeit geeignet. Fremdphasen können oberhalb einer Grenze von wenigen Prozent ausgeschlossen werden.

EDX (Electron Dispersive X-Ray Analysis). Dabei wird das Röntgenfluoreszenzspektrum der durch den Elektronenstrahl angeregten Atome ausgewertet. Die Methode eignet sich ausgesprochen gut zur Bestimmung der Stöchiometrieverhältnisse schwererer Elemente. Bei Sauerstoff ist das aufgrund seiner niedrigen Ordnungszahl in der Regel jedoch nicht möglich.

Die **magnetische Suszeptibilität** lässt insbesondere beim undotierten LaCoO_3 aufgrund seines unmagnetischen Grundzustands eine hervorragende Überprüfung der



Abbildung 4.3: Zonenschmelzofen CSI FZ-T-10000-H-VI-VP

Probenqualität zu. Paramagnetische Verunreinigungen können insbesondere bei tiefen Temperaturen wegen ihrer Curie-Suszeptibilität leicht quantifiziert werden.

Beim **elektrischen Widerstand** kann vor allem der Vergleich zwischen verschiedenen Proben Informationen über eine eventuelle Fehlstoichiometrie bzw. einen Sauerstoffunter- oder überschuss liefern.

Bei vielen Übergangsmetalloxiden (z.B. Titanate [114]) wird eine Kombination aus Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) zur Spezifizierung des tatsächlichen Sauerstoffgehalts verwendet. Sie basiert auf der Rückrechnung bei bekannter Massenänderung und Endgewicht. Beispielsweise wird bei der Analyse von $\text{LaTiO}_{3+\delta}$ durch Erhitzen in Normalatmosphäre bewirkt, dass schließlich Titan vollständig vierwertig (Ti^{4+}) vorliegt. Diese Analysemöglichkeit ist bei den Kobaltaten in dieser Weise nicht möglich, da auch Kobaltoxid keine eindeutige Valenz besitzt [115, 116]. Die Überprüfung des Sauerstoffgehalts der Proben konnte also nur indirekt durchgeführt werden.

In der Literatur wird oftmals versucht, die Sauerstoffstoichiometrie bei Kobaltaten über iodometrische Titration zu detektieren. Aufgrund der Instabilität der Valenz von Kobalt und der ausgesprochenen Stabilität der Verbindungen scheint es wenig sinnvoll, das Material in aggressiven Lösungsmitteln aufzulösen, um dann die Oxidationsstufe von Kobalt zu bestimmen. Sie wird sich aufgrund der Prozedur jedoch bereits verändert haben. Eine weitere mögliche Vorgehensweise, um den Sauerstoffanteil zu quantifizieren, stellt die coulombmetrische Titration dar [117–119].

4.2.2 Beurteilung der Einkristallinität

Zusätzlich zu den bei Polykristallen üblichen Charakterisierungsmethoden wurden die gewachsenen Kristalle mittels folgender Methoden auf ihre Einkristallinität hin untersucht:

Die **Schmelzzone** gibt durch ihre zeitliche Konstanz Informationen über die zu erwartende Qualität des Kristalls schon während des Züchtungsexperiments. Ihr Verhalten ist eng mit der Dickenvariation des Kristalls verknüpft. Wenn bei konstanten äußeren Parametern eine zeitliche Veränderung der Zone zu erkennen ist, hat das System noch kein zeitlich konstantes Gleichgewicht gefunden. Mit großer Wahrscheinlichkeit verändert sich die Zusammensetzung des rekristallisierten Materials noch. Der gewachsene Kristall enthält einen Dotierungsgradienten.

Die **Oberflächenbeschaffenheit** lässt sich ebenso bereits während des Wachstums verfolgen. Dabei weisen regelmäßiges Wachstum und Facetten auf Einkristallinität hin. Je nach Symmetrie und Anisotropie der Kristallstruktur kann der Querschnitt von der kreisrunden Form abweichen. Die Rekristallisation sollte aber in Wachstumsrichtung trotzdem konstantes Verhalten zeigen.

Polarisierte Lichtmikroskopie an polierten Kristallquerschnitten kann Auskunft über vorhandene Korngrenzen geben. So ändert eine einkristalline Fläche nach der Politur (z.B. mit Diamantpaste, 1 μm Korngröße) ihre Helligkeit auf der gesamten Fläche

gleichzeitig, wenn man sie um die optische Achse des Mikroskops rotiert. Im polykristallinen Fall dagegen haben die einzelnen Domänen bei unterschiedlichen Rotationswinkeln ihr Helligkeitsmaximum. Der Grund für dieses Verhalten liegt darin, dass Kristalle bevorzugt entlang bestimmter Ebenen spalten. Somit zeigen einkristalline Domänen wegen der Ausrichtung der mikroskopischen Bruchkanten bei unterschiedlicher Domänenorientierung unterschiedliche Reflektivität beim Einfall polarisierten Lichts [120]. Um die Einkristallinität über die Gesamtlänge eines Kristalls zu garantieren, müssen zusätzlich mehrere Querschnitte unter polarisiertem Licht begutachtet werden.

Man kann oftmals schon Korngrenzen sichtbar machen, indem die Fläche mit Borcarbidpulver (1000-er Körnung) angeschliffen wird und man sie im Gegenlicht betrachtet. Diese Methode eignet sich aber eher zum Ausschluss der Einkristallinität, weil die Aussage eines positiven Ergebnisses zu unsicher ist.

Laue-Aufnahmen geben Bragg-Peaks der Kristallstruktur wieder. Aufgrund des kleinen Röntgenspots, erlaubt diese Methode nur lokal begrenzte Aussagen. Bei bekannter Struktur lässt sich die Kristallorientierung bestimmen. Ausgeschmierte Reflexe können auf eine Verzwilligung des Einkristalls hindeuten. Laue-Aufnahmen an mehreren Stellen eines Querschnitts müssen bei Einkristallinität identisch sein. Durch Vergleich von Aufnahmen gegenüberliegender Flächen lässt sich die Einkristallinität entlang der entsprechenden Richtung beurteilen.

Neutronenstreuung kann aufgrund des geringen Streuquerschnitts der Neutronen zuverlässige Aussagen über die Einkristallinität des massiven Kristalls treffen. Das Verfahren ist prinzipiell ebenfalls ein Bragg-Experiment. Aussagen über die Verzwilligung sind möglich.

Vergleichsmessungen verschiedener physikalischer Messgrößen an Proben aus unterschiedlichen Kristallquerschnitten lassen je nach Messgröße Schlüsse auf die Homogenität und Dotierungskonstanz entlang des Kristalls zu. Bei $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ z.B. eignen sich sowohl der elektrische Widerstand als auch die magnetische Suszeptibilität besonders zu Vergleichsmessungen. Beide reagieren sehr empfindlich auf Verunreinigungen und Dotierungsvariation. Diese Methode ist allerdings zur Beurteilung der Einkristallinität ungeeignet.

Zusätzlich lässt sich im besonderen Fall des undotierten LaCoO_3 eine Fehlstellenabschätzung durchführen, indem man Messdaten aus Widerstand und Suszeptibilität mit denen von sehr schwach dotiertem $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.2\%$, Probe Zo102) vergleicht (s. Abschnitt 6.2).

4.3 Widerstandsmessung

Der Widerstand ist als relativ leicht zugängliche Transportgröße zur Charakterisierung von Proben insbesondere bei den Kobaltaten sehr aufschlussreich. Darüber hinaus tritt

sowohl als Funktion der Temperatur als auch der Dotierung in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ein Metall-Isolator-Übergang auf, dessen Einordnung im ZSA-Schema [19] aufgrund der komplexen elektronischen Struktur bis heute nicht eindeutig geklärt ist. Dies motiviert zusätzlich eine eingehende Untersuchung dieser Messgröße.

Aus der formalen Transporttheorie [5] lässt sich ableiten, dass zur Bestimmung des Widerstands isotherme Bedingungen gegeben sein müssen. Der Widerstand R berechnet sich dann nach dem Ohmschen Gesetz. Mit den geometrischen Probandaten (Querschnittsfläche A , Kontaktabstand l) ergibt sich der spezifische Widerstand ρ der Substanz aus

$$R = U/I \quad \text{und} \quad \rho = R \cdot l / A. \quad (4.2)$$

4.3.1 Probenkontaktierung

Es wurden massive Proben bezüglich ihres elektrischen Widerstands untersucht. Die konventionelle Vier-Punkt-Technik stellt dazu eine geeignete Messmethode dar. Auch bei hochohmigen Proben erweist sich diese Vorgehensweise als notwendig, da die Kontaktwiderstände im selben Maß wie der Probenwiderstand ansteigen. Die einfachere Zwei-Punkt-Methode scheidet aus diesem Grund aus. Der Strom wird durch die äußeren Kontakte geschickt, während an den inneren der Spannungsabfall abgegriffen wird. Bei einer korrekten Messung ist das selbe Resultat auch nach Vertauschen der Strom- mit den Spannungskontakte zu reproduzieren. Somit hat man eine Möglichkeit, den kontaktierten Probenaufbau zu testen.

Es hat sich als nützlich herausgestellt, die halbleitenden bzw. isolierenden, bereits zugesägte Proben vor der eigentlichen Kontaktierung gründlich mit Borcarbid zu läppen und dann mit etwa 100 nm dicken Silber- oder Goldpads zu bedampfen. Das Bedampfen wurde in einer Elektronenstrahlbedampfungsanlage vorgenommen. Die Oberfläche der Probe wurde dazu durch eine entsprechende Maske abgedeckt. Unterschiede in der Qualität der Messungen durch die beiden unterschiedlichen Metalle konnten nicht festgestellt werden. Anscheinend sind nicht die Bandverbiegungen des Fermi-niveaus beim Übergang von den metallischen Messleitungen zur halbleitenden Probe der Grund für die Notwendigkeit der Bedampfung. Vielmehr erwies sich das eher mechanische Problem der Porosität der Probenoberfläche als Ursache dafür. Die Bedampfung kann die mikroskopischen Poren der Probe schließen und dadurch die Kontaktfläche wesentlich erhöhen und den Kontaktwiderstand somit verringern.

Es werden auf die vier etwa 1 mm breiten Metallpads, die über die gesamte Probenbreite reichen⁷, 50 μm starke, etwa 5 cm lange, lackisolierte Kupferdrähte mittels Zwei-Komponenten-Silbepoxidkleber⁸ (Polytec H20E) kontaktiert. Anschließend wird der Kleber auf einem eigens hierfür konstruierten Heiztisch für wenige Minuten bei 380 °C ausgehärtet, was erfahrungsgemäß die kleinsten Kontaktwiderstände ergibt. Der Widerstand des Klebers hängt sensibel von der Temperatur und der Dauer des Ausheizprozesses ab. Er kann minimiert werden, indem man seine Entwicklung während des Ausheizens verfolgt.

⁷Als silberne Streifen über die Probe in Abb. 4.4 zu sehen.

⁸Herstellerangaben zur Härtung: 10 s bei 190 °C, 5 min bei 150 °C oder 90 min bei 80 °C



Abbildung 4.4: Kontaktierte Widerstandsprobe zur Messung in der Hochtemperaturapparatur. Es ist der Probestisch des Hochtemperatur-Stabs gezeigt. Auf der linken Seite befindet sich die Probe mit den aufgedampften Kontakten. Sie ist zur elektrischen Isolation auf einer Glasscheibe platziert. Von rechts zeigen Platinzuleitungen in Richtung der Probe. Sie werden in Korundröhrchen geführt. Die Kupferdrähte, die diese Drähte mit der Probe verbinden, konnten in der Fotografie nicht aufgelöst werden. Ein weiteres Röhrchen beherbergt das nachgerüstete Thermoelement.

Dabei spielt der temperaturabhängige Probenwiderstand aufgrund seiner geringen Größe bei hohen Temperaturen eine untergeordnete Rolle. So hergestellte Kontakte hatten bei 380°C einen Widerstand von $R_C < 1\ \Omega$.

Bei Tieftemperaturmessungen (s. Abschnitt 4.3.2) können die vier Kupferzuleitungen direkt an die dafür vorgesehenen Kupferstifte auf dem Probestisch angelötet werden. Im Hochtemperaturstab (s. Abschnitt 4.3.3) müssen dagegen die Anschlüsse mit den Platinnessleitungen des Stabs mit Hilfe von handelsüblichem Silberleitlack (H. Wolbring GmbH) verklebt werden. Der Grund liegt im zu niedrigen Schmelzpunkt (etwa 200°C) von Lötverbindungen. Trotz der deutlich niedrigeren Herstellerspezifikationen (Zwei-Komponenten-Silberepoxid: kurzzeitig maximal 400°C) konnten mit dieser Kontaktiermethode Temperaturen bis 500°C erreicht werden. Oberhalb dieser Temperatur sind die Proben unter Normalatmosphäre destruktiven Reaktionen ausgesetzt, so dass keine Notwendigkeit bestand die Kontaktierung zu höheren Temperaturen zu optimieren. In Abb. 4.4 ist eine kontaktierte Probe in eingebautem Zustand im Hochtemperatur-Stab zu sehen. Sie ist zur elektrischen Isolation auf einer Glasscheibe platziert. Von rechts zeigen die Platindrähte in Richtung der Probe. Die auf der Probe kontaktierten Kupferdrähte sind in der Fotografie nicht mehr aufgelöst. Sie verbinden die Proben mit den Platinzuleitungen und werden dazu an letztere angeklebt.

Aufgrund der identischen Kontaktierung für beide Temperaturbereiche unterhalb und

oberhalb von Raumtemperatur können mit nur einer Probe Messdaten für alle Temperaturen aufgenommen werden. Da Perowskite dafür bekannt sind, dass sie beim Erhitzen leicht ihren Sauerstoffanteil verändern, wurden die Tieftemperaturmessungen stets vor den Hochtemperaturmessungen durchgeführt.

4.3.2 Tieftemperatur-Widerstandsapparatur

Undotiertes LaCoO_3 ist isolierend, während bei $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ mit zunehmender Dotierung der Widerstand stetig sinkt. Bei $x \geq 18\%$ sind alle Proben oberhalb von etwa 200 K metallisch. Die Abhängigkeit des Widerstands von Temperatur und Dotierung ist somit an den hergestellten Dotierungsreihen von großem Interesse.

Zur Bestimmung des Widerstands wurde eine Apparatur benutzt, die von H. Geus und N. Knauf [121,122] ursprünglich entworfen und von V. Ganse und M. Windt wieder aufgebaut wurde. Die Besonderheit dieser Apparatur liegt in ihrer Einfachheit. Sie nutzt zur Temperaturregelung die Gasphase über dem flüssigen Helium in einer Transportkanne. Ein Stab, an dessen unterem Ende sich die Probe befindet, wird zur Messung mit Hilfe eines Schrittmotors durch eine Quetschverschraubung in die Kanne eingeführt. Die Probe durchläuft so den gesamten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zur Temperatur des flüssigen Heliums bei 4.2 K. Dabei ist die Messung sowohl für fallende als auch für steigende Temperaturen möglich und das Ergebnis von vergleichbarer Qualität. Die Datennahme geschieht quasikontinuierlich im Drift ohne Stabilisierung der Temperatur. Allerdings ist es aufgrund des Aufbaus nicht möglich, in einem Magnetfeld zu messen. Die Messung der Temperatur erfolgt über die Bestimmung des Widerstands einer genormten Silizium-Diode (Lakeshore, Typ DT-470-SD-13). Der Diodenwiderstand wird genau wie der Probenwiderstand (s. Abschnitt 4.3.1) mit Hilfe der Vier-Punkt-Methode gemessen. Dabei ist darauf zu achten, dass die Probe sich im Messstab möglichst auf gleicher Höhe mit der Diode befindet, da die Temperatur sehr stark von der Eintauchtiefe im Helium-Dewar abhängt. Für Temperaturrampen von weniger als 3 K/min waren die Messungen des Widerstands stets nahezu hysteresefrei und gut reproduzierbar. Üblicherweise lag die Dauer einer Messung bei 2 - 5 Stunden.

Das manuelle Absenken des Probenstabs in das Dewar ist nicht empfehlenswert, da der Temperaturverlauf in der Heliumgasphase je nach Füllstand und Bauart der Kanne stark variiert. So erfolgte schon bei der Erstinbetriebnahme die Steuerung der Apparatur und die Datennahme über ein Pascal-Programm, welches einen intelligenten Stabvorschub leistete. Die damalige Regelung konnte schon eine recht konstante Rate garantieren, hatte jedoch speziell unter 30 K Probleme, konstante Temperaturrampen zu fahren [122]. Zur besseren Visualisierung der Daten und zur Integration einer software-implementierten PID-Steuerung der Proben temperatur erfolgte die erste Entwicklung eines neuen Programms unter der grafischen Programmierumgebung LabVIEW durch M. Windt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Software um das PID-Modul und die Schrittmotorsteuerung neu konzeptioniert. Es wurde die Datennahme vereinheitlicht, so dass jetzt beliebige Messgeräte neben dem bis dahin verwendeten Lock-In-Verstärker (Ithaco 3961B) genutzt wer-

den können. Zusätzlich sind neben der PID-Steuerung einige Regelmechanismen ergänzt worden, die in erster Linie dazu dienen Messartefakte, die durch die Temperatursteuerung verursacht werden können, auszuschließen. Zu diesem Zweck lässt sich beispielsweise die Temperaturregelung vollständig abschalten. Mit dieser Option wird das Programm *kSR-Sweeper.vi* jetzt bei verschiedensten Aufgabestellungen der Datennahme benutzt. Voraussetzung an das Experiment ist lediglich die quasikontinuierliche Messmethode (s. Abschnitt 5.1). Die Anzahl und Art der beteiligten Messgeräte sowie die Messgröße selbst spielen dabei eine untergeordnete Rolle. Bei Bedarf können problemlos weitere Regelalgorithmen integriert werden. Notwendig wurde die Reimplementierung in erster Linie wegen der Bestimmung von Widerständen von halbleitenden und isolierenden Materialien bis hin zu höchsten Widerständen. Daraus resultiert zwangsläufig der Einsatz von verschiedenen Geräten und Arten der Widerstandsmessung. Es sind jetzt Widerstandsmessungen bis an die $G\Omega$ -Grenze durchführbar⁹.

Die Messungen hochohmiger Proben wurden wegen des zu geringen Eingangswiderstands eines Lock-In-Verstärkers (etwa $100\text{ M}\Omega$) mit einem hierfür konzipierten Elektrometer¹⁰ (Keithley 6517A) im DC-Modus durchgeführt. Eine Besonderheit dieses Geräts liegt darin, dass es Ströme bei vorgegebener Spannung messen kann. Bei der üblichen Vorgehensweise hingegen ist aus technischen Erwägungen der Strom vorgegeben. Leider erwies es sich, dass dessen Verwendung einige Nachteile mit sich bringt. Erstens ist es erst ab Widerständen von $100\text{ k}\Omega$ einsetzbar und zweitens zeigten die in verschiedenen Messbereichen aufgenommenen Werte keine gute Übereinstimmung. Die zusätzliche Überprüfung gegenüber anderen Messgerätekonstellationen erzeugte zusätzliche Skepsis das Elektrometer betreffend. Optimale Resultate wurden später mit einer Kombination aus einer hochpräzisen Konstantstromquelle (meist Keithley 2400) und einem Nanovoltmeter (Keithley 2182 oder 182) erreicht. Bei gut realisierbaren Strömen von 1 nA sind $G\Omega$ -Widerstände durchaus messbar. Das Nanovoltmeter ist nur notwendig, um auch bei Widerständen im $m\Omega$ -Bereich noch sensitiv genug zu sein. Der Grund für das bessere Ergebnis im Vergleich zum Elektrometer liegt vermutlich in erster Linie in der Verwendung getrennter Geräte zur Stromgenerierung und Spannungsmessung. Dadurch ist eine gegenseitige Beeinflussung völlig ausgeschlossen.

Um aussagekräftige Messergebnisse zu erzielen, sind noch einige weitere Fakten zu überprüfen. So muss bei der Widerstandsmessung stets die Linearitätsbedingung des Ohmschen Gesetzes erfüllt sein. Das wird durch die Überprüfung von Widerstandskennlinien bei verschiedenen Temperaturen erreicht. Prinzipiell ist z.B. durch Polaritätswechsel sicherzustellen, dass keine parasitären Offsetspannungen vorhanden sind. Bei Verwendung eines Lock-Ins (AC-Methode) sollte zusätzlich die Frequenzabhängigkeit des Messwerts ausgeschlossen werden. Man hat bei dieser Messmethode außerdem die Vorgabe, dass sich die Phase der detektierten Spannung während der Messdauer nahe bei 0° liegt und sich nicht

⁹Für hochohmige Messungen muss die Verkabelung und Probenaufnahme völlig neu überdacht und daraufhin optimiert werden. Übliche Isolationswiderstände sind dann nicht mehr ausreichend.

¹⁰Das Keithley6517A ist speziell für die Bestimmung von Probenwiderständen von isolierenden Materialien gebaut. Laut Beschreibung ist es in der Lage Widerstände bis $200\text{ T}\Omega$ zu bestimmen.



Abbildung 4.5: Hochtemperatur-Widerstandsmessstand. Oben ist der Ofen zu erkennen. Davor liegt der Probenstab, dessen linkes Ende mit der Probe in eingebautem Zustand ins Ofenzentrum hineinreicht. Links im Vordergrund ist das Netzteil des Ofens mit dem integrierten Eurotherm-Temperaturregler dargestellt.

ändern darf. Verschiebt sie sich doch, ist das ein Hinweis auf am Widerstandsmesswert beteiligte induktive bzw. kapazitive Beiträge. Insbesondere bei tiefen Temperaturen muss außerdem darauf geachtet werden, dass die Eigenheizleistung durch den Probenstrom unter 10^{-7} W liegt, da sonst die gemessene Temperatur unter der wahren Proben­temperatur liegt. Man misst dann bei Halbleitern und Isolatoren immer einen zu geringen Widerstand.

4.3.3 Hochtemperatur-Widerstandsapparatur

Der Hochtemperatur-Widerstandsmessstand (Abb. 4.5) besteht aus einem Rohrofen der Firma Heraeus (Typ 19.690.000), einem zugehörigen Netzteil samt Eurotherm-Regler (Typ 818P) zur Steuerung der Temperatur, einem Probenstab mit zwei integrierten Thermoelementen und den Messgeräten, die mit dem Messstand für tiefe Temperaturen (Abschnitt 4.3.2) ausgetauscht werden können. Das Messprogramm *kSR-Sweeper.vi* kann auch hier eingesetzt werden¹¹. Dabei übernimmt es ausschließlich die Aufgabe der Datennahme, während die Temperatur unabhängig von der eigentlichen Messung vom Eurotherm-Regler

¹¹ Beide Apparaturen werden zur Zeit von dem selben Rechner gesteuert, wobei der gleichzeitige Betrieb durch die sogenannte LabVIEW-Run­time-Umgebung möglich ist.

kontrolliert wird. Der verwendete Typ lässt es zu, bis zu acht verschiedene Rampen zu programmieren, so dass nacheinander eine Messung bei ansteigender und anschließend bei fallender Temperatur programmiert werden kann.

Der Ofen selbst verfügt über drei Zonen, deren Heizelemente getrennt gespeist werden können. Die Temperaturüberwachung geschieht über bei den Wendeln platzierte Thermoelemente. Der Ofen kann Temperaturen bis zu 800 °C erreichen. Der Probenraum ist von einem Edelstahlrohr umschlossen, dessen Anschlussflansche wassergekühlt sind. Diese Bauart lässt es zu, die Messung unter Gasdurchfluss durchzuführen, wodurch bei Bedarf eine definierte Atmosphäre gewählt werden kann. Das Netzteil wurde im Hause nach Plänen von H. Kierspel gefertigt. Es sieht drei Eurotherm-Regler vor, die jeweils mit Hilfe der Ofenthermoelemente ein Heizelement oder alle drei gleichzeitig regeln können. Für die bisherigen Messungen erwies es sich als ausreichend, alle drei Heizzonen über einen Temperaturregler zu steuern.

Der Probenstab, der in Abb. 4.5 vor dem Ofen liegend zu sehen ist, wurde von H. Kierspel entworfen. Eine Detailaufnahme des Probenstabs ist außerdem in Abb. 4.4 gezeigt. Er besteht aus temperaturbeständigen Materialien (Edelstahl, Kupfer, Messing, Korund), deren Verbindungen entweder geschraubt oder hartgelötet sind. Der Stab ist auf diese Weise für Temperaturen bis 600 °C geeignet. Als Messleitungen wurden Platindrähte ($\varnothing = 400 \mu\text{m}$) eingezogen, die gegeneinander durch ein unterteiltes Keramikröhrchen isoliert sind. Ihre Verwendung begründet sich in erster Linie durch ihre Stabilität in oxidierender Atmosphäre, während einfache Kupferdrähte nach einigen Messgängen an Luft durchoxidiert wären. Weiterhin verfügt der Stab über ein Hochtemperaturthermoelement, das unterhalb des Probenstabs (Abb. 4.4) platziert ist. Es handelt sich dabei um ein Standardthermoelement vom Typ *K* bestehend aus einem NiCr/Ni-Kontakt. Ein zweites Thermoelement vom selben Typ wurde von mir gefertigt und direkt neben der Probe angebracht. Durch Vergleich beider Kurven konnten eventuelle Fehler in der Temperaturmessung ausgeschlossen werden. Als mögliche Fehlerquelle kämen die unterschiedlichen Einbaulagen von Probe und eingebautem ersten Thermoelement in Betracht. Der Thermoelement stand im Verdacht, seine Temperatur gegenüber der Probe erst zeitverzögert zu erreichen. Es muss zuerst der massive Probenstab aufgeheizt werden. Die Probe hingegen wird direkt durch die Wärmestrahlung des Ofens erwärmt.

In Abb. 4.6 ist der Temperaturverlauf der beiden Thermoelemente während der Aufheizphase des Ofens wiedergegeben. Das Diagramm zeigt anfangs eine systematische Abweichung der beiden Proben thermoelemente von etwa 0.4 K. Deutlich kann man erkennen, dass die Temperatur am Thermoelement auf dem Probenstab schneller ansteigt. Das entspricht den Erwartungen. Da hierfür der Kupferprobenstab nicht erst aufgeheizt werden muss, reagiert das nachträglich eingebaute Thermoelement weniger träge. Es stellt sich im weiteren Verlauf eine konstante Differenz bis zur maximalen Temperatur von nicht mehr als 0.6 K ein, so dass man während der gesamten Messung bei einer üblichen Rate von 200 K/h einen größten Gesamtfehler von 1 K in Betracht ziehen muss. Mit diesem Test konnten Befürchtungen, dass die tatsächliche und die detektierte Temperatur mit ansteigenden Werten immer mehr voneinander abweichen, ausgeräumt werden. Zur Dokumentation der

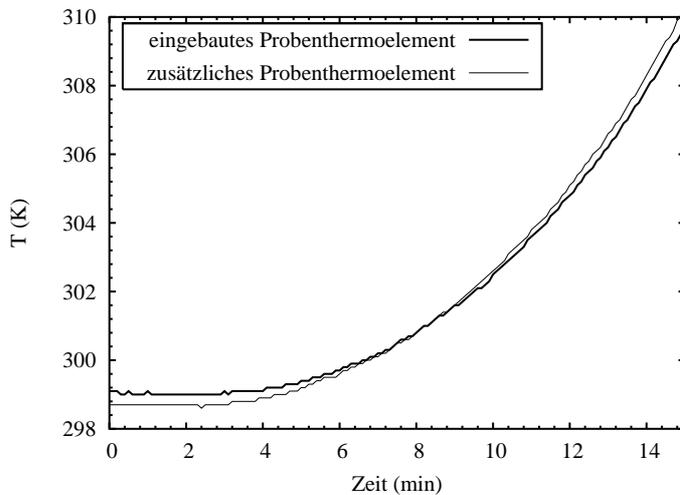


Abbildung 4.6: Zeitabhängiger Temperaturverlauf beider im Hochtemperatur-Probenstab eingebauter Thermoelemente (Typ K) während der Aufheizphase. Die Abweichung ist auch bei höchsten Temperaturen kleiner als 1 K . Darum sind nur die ersten 15 Minuten dargestellt.

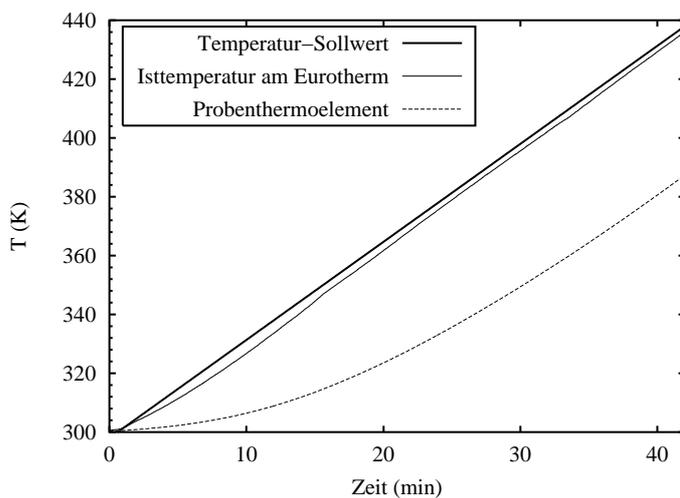


Abbildung 4.7: Vergleich der Temperaturen nahe der Ofenheizwendel und am Probenort mit dem Sollwert. Nach etwa einer halben Stunde haben sich stabile Verhältnisse eingestellt, und die Differenz zwischen den Temperaturen ändert sich kaum mehr.

Temperaturwerte sind in Abb. 4.7 die nahe der Heizwendel (Isttemperatur des Eurotherm-Reglers) und am Probenort im Vergleich aufgetragen. Die Steuerung der Heizrate über den Eurotherm funktioniert sehr direkt und hinkt der Sollrate nur leicht ($< 2\text{ K}$) hinterher, während die Proben­temperatur bedingt durch den Temperaturgradienten in radialer Ofenrichtung bis zu 50 K abweicht. Der einzige Nachteil, der sich in der Praxis dadurch ergibt, ist, dass die Endtemperatur nur grob eingestellt werden kann. Außerdem muss etwa eine halbe Stunde bei der höchsten Temperatur abgewartet werden, damit der Probenraum seine maximale Temperatur erreichen kann.

Da die untersuchten Proben über Raumtemperatur ausschließlich Widerstände von unter $10\ \Omega$ aufwiesen, wurde zur Widerstandsmessung der schon in Abschnitt 4.3.2 erwähnte Lock-In-Verstärker (Ithaco 3961B) verwendet. Der Grund für seine Verwendung ist, dass die

PSD-Messmethode¹² eines Lock-In-Verstärkers eine deutlich bessere Rauschunterdrückung gegenüber einer einfachen DC-Messung bei angelegtem Konstantstrom bietet und dadurch metallische Widerstände bis in den $\mu\Omega$ -Bereich durchaus zu messen sind. In einigen Fällen kam zusätzlich ein Vorverstärker des Typs Stanford R. C. SR 560 zum Einsatz. Er bietet weitere Filterfunktionen und vor allem eine Signalverstärkung bis zu einem Faktor 5000. Ein gewöhnliches Multimeter (Keithley 2000) liefert die Temperaturdaten. Die Umrechnung der am Thermoelement Typ K detektierten Spannungen in Temperaturen bewerkstelligt das Gerät anhand von integrierten Normeichtabellen selbst. Die notwendige Referenztemperatur kann vom Gerät simuliert werden. Aufgrund von Temperaturschwankungen im Gerät selbst kann es dadurch zu kleinen Fehlern in der berechneten Temperatur kommen. Will man das ausschließen, kann auch gegenüber einer externen Referenz (z.B. Eiswasser) gemessen werden.

4.4 Messung der Wärmeleitfähigkeit und Thermokraft

4.4.1 Messmethode

Ein Ziel dieser Arbeit war es, in Zusammenarbeit mit M. Hofmann [123] einen Messstand mit zugehörigem Probenstab zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und der Thermokraft für Temperaturen von 2.3 K bis 300 K¹³ und Magnetfeldern bis zu 17 T aufzubauen. Eine ausführliche Beschreibung des experimentellen Aufbaus des Probenstabs und des Kryostaten sowie der notwendigen Infrastruktur findet sich in [123].

Die Bestimmung der notwendigen Größen muss für die Wärmeleitfähigkeit unter adiabatischen Bedingungen stattfinden, was das Messen im „Vakuum“ ($p < 10^{-5}$ mbar) voraussetzt. Unter den verschiedenen zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und der Thermokraft möglichen Techniken [124–126] wurde die Steady-State-Methode [127] ausgewählt. Sie basiert auf der Stabilisierung eines thermischen Fließgleichgewichtszustands zwischen einem mit bekannter Leistung $P_h = U_h \cdot I_h$ erwärmten Probenende und der sogenannten Badtemperatur T_0 des Probenstabs, auf dem die Probe mit gutem thermischen Kontakt aufgebracht ist. Wie in Abb. 4.8 skizziert ist, soll auch die Umgebung der Probe auf der Badtemperatur T_0 sein, um Wärmeverluste durch Strahlung gering zu halten. Die Problematik von durch Wärmestrahlung verursachten Fehlern ist in [123] eingehend beschrieben. Sie tritt vor allem für sehr kleine Proben mit großem Oberflächen-Volumen-Verhältnis und bei Temperaturen über 200 K auf.

Die Heizleistung P_h verursacht zunächst ein Temperaturungleichgewicht zwischen den beiden Enden der Probe und damit einen konstanten Wärmestrom j_q vom heisseren zum kälteren. Im Gleichgewicht baut sich ein ebenfalls konstanter Temperaturgradient ∇T über der Probe auf, der mit Hilfe von einem Thermoelement bestimmt werden kann. Um außerdem die Thermokraft S einer Probe bestimmen zu können, müssen neben den thermischen

¹²Phase Sensitive Detection.

¹³Zur Zeit werden mit derselben Apparatur bereits Temperaturen bis 350 K erreicht.

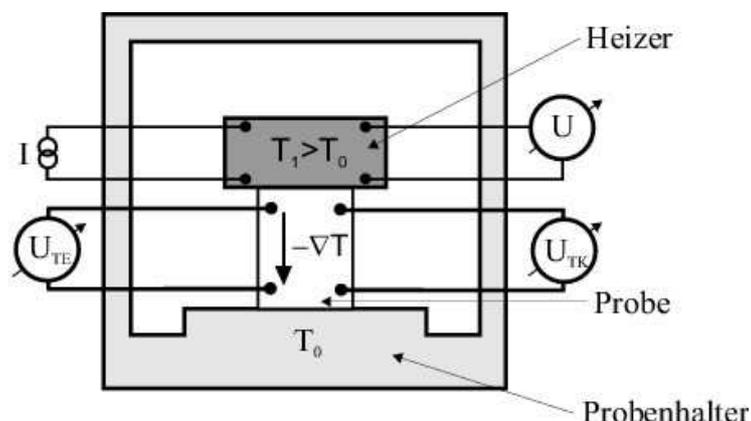


Abbildung 4.8: Schemazeichnung der Steady-State-Methode. Links: thermische, rechts: elektrische Kontakte, oben: der Probenheizer mit Stromzuleitung und Spannungsmessung [25]

Kontakten zur Detektion des Temperaturgradienten auch elektrische Kontakte auf der Probe angebracht werden. Außerdem ist darauf zu achten, dass der *High*-Anschluss des Messgeräts mit dem kalten Ende der Probe verbunden wird, da sonst das Vorzeichen der relativen Thermokraft nicht korrekt wiedergegeben wird.

Zur Fehlerbetrachtung bei der Messung der Wärmeleitfähigkeit ist anzumerken, dass ein geringer Wärmeanteil stets auch über die Messzuleitungen abfließt und so bei ungeeigneten Messvoraussetzungen einen systematischen Fehler verursachen kann. Deshalb sind möglichst wenige lange, dünne, thermisch schlecht leitende¹⁴ Drähte zu verwenden. In der Praxis werden 30 und 50 μm dünne, teilweise aufgerollte Kupfer- und 76 μm dünne Thermoelementdrähte von etwa 5 cm Länge verwendet. Im Gegensatz zur Wärmeleitfähigkeit ist für die Thermokraft die Heizleistung nicht relevant. Ein durch die Zuleitungen erzeugter Defektwärmestrom generiert hier keinen systematischen Fehler.

Zur Berechnung der *Wärmeleitfähigkeit* zieht man die Definitionsgleichung heran. κ stellt die Proportionalitätskonstante zwischen dem Wärmestrom j_q und dem Temperaturgradienten ∇T dar. Bei homogenen und isotropen Proben konstanten Querschnitts gilt dann

$$j_q = -\kappa \cdot \nabla T. \quad (4.3)$$

Der Wärmefluss j_q kann aus der Heizleistung P_h des Probenheizers bei gegebenem Probenquerschnitt A berechnet werden. An dieser Stelle fließt mit ein, dass die erzeugte Wärme nur über die Probe abgeführt werden darf.

$$j_q = \frac{U_h \cdot I_h}{A} \quad (4.4)$$

¹⁴Die Bedingung der schlechten thermischen (κ) und der guten elektrischen Leitfähigkeit (σ) ist aufgrund des Wiedemann-Franz-Gesetzes schlecht zu vereinbaren. Es besagt $\kappa / \sigma T = L_0$, wobei L_0 die konstante Lorenz-Zahl repräsentiert.

Der im Gleichgewicht konstante Temperaturgradient lässt sich durch seinen Differenzenquotienten $\nabla T = \Delta T / \Delta x$ ersetzen. Dabei ist im Experiment Δx der Abstand zwischen den beiden Thermoelementspitzen. Die Definitionsgleichung der Thermokraft S erlaubt es, auf die am Thermoelement anliegende Temperaturdifferenz zurückzurechnen, wenn man seine Spannung U_{th} misst.

$$S(T, B) = \frac{U}{\Delta T} \quad \Leftrightarrow \quad \Delta T = \frac{U}{S(T, B)} \quad (4.5)$$

Durch Einsetzen aller Gleichungen ergibt sich die experimentelle Bestimmungsgleichung für die Wärmeleitfähigkeit κ zu

$$\kappa = -U_h I_h \cdot \frac{S_{th}}{U_{th}} \cdot \frac{\Delta x}{A}. \quad (4.6)$$

Zur Bestimmung der *Thermokraft* der Probe wird zusätzlich eine Thermospannung U_{tk} gemessen. Sie wird über die in Abb. 4.8 auf der rechten Probenseite angebrachten elektrischen Kontakte abgegriffen. Die Heizleistung ist für die Berechnung von S irrelevant. Mit Hilfe der Definitionsgleichung der Thermokraft (Gleichung 4.5) ergibt sich für die experimentelle Bestimmung der Thermokraft folgender Zusammenhang.

$$S_{mess} = S_{th}(T, B) \cdot \frac{U_{tk}}{U_{th}} \quad (4.7)$$

In der Praxis dürfen aufgrund des konstanten Temperaturgradienten durchaus die Abstände zwischen den Thermoelementspitzen und zwischen den elektrischen Kontakten unterschiedlich sein, müssen dann jedoch in die Rechnung mit einbezogen werden. Bei dem nach Gleichung 4.7 errechneten Ergebnis handelt es sich bisher um die relative Thermokraft zwischen den Messzuleitungen und der Probe. Es muss also, um zum Endresultat zu gelangen, noch die Thermokraft der Kupferzuleitungen S_{Cu} hinzuaddiert werden.

$$S = S_{mess} + S_{Cu} \quad (4.8)$$

Da die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Thermokräfte fast immer deutlich größer als die von Kupfer waren, geht diese Kalibrierung des Kupferthermokraft nicht kritisch in die Messergebnisse ein.

Die Größe der zu messenden Spannungen an den Thermoelementen liegt bei Temperaturgradienten von weniger als 100 mK im Bereich von wenigen 100 nV bei Offsetspannungen von bis zu mehreren μV je nach Gerät. Zu deren Detektion werden Nanovoltmeter vom Typ Keithley 2182 bzw. 182 verwendet. Sie kommen auch bei der Bestimmung von Proben-thermokräften zum Einsatz. Die Heizerspannung wird von einem einfachen Keithley 2000 oder 2010 gemessen, während der zugehörige Konstantstrom von einem DC-Calibrator Knick J 152 generiert wird. Die Steuerung und Stabilisierung der Temperatur übernimmt ein Temperatur-Controller von Neocera (Typ LTC-21). Als Temperaturfühler dienen Cernox-Sensoren der Bauart CX-1050-SD (Lakeshore). Mit diesem Ensemble kann die Temperatur unterhalb von einigen 10 K bis auf 1 mK stabil gehalten werden.

4.4.2 Probenkontaktierung

Die Kontaktierung der Proben geschieht nach den Messanforderungen, wie sie von der formalen Transporttheorie vorgegeben werden. Sie diktiert für einen adiabatischen Messaufbau. Im Gegensatz zum Widerstand, der isotherm gemessen werden kann, muss sichergestellt sein, dass keine parasitären Wärmeströme fließen.

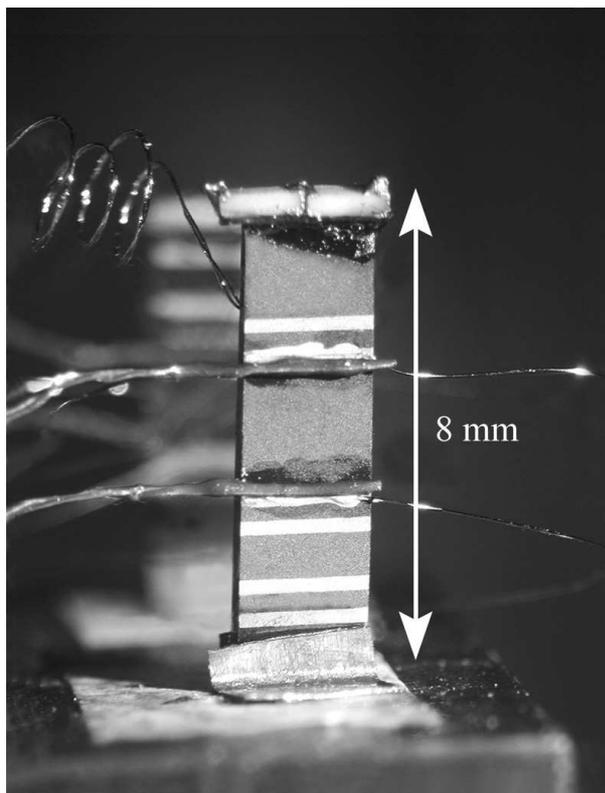


Abbildung 4.9: Zur Messung von Wärmeleitfähigkeit und Thermokraft kontaktierte $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -Probe. Die Messmethode wurde dahingehend verbessert (s.a. [123]), dass zwei Proben (zweite Probe schemenhaft im Hintergrund) gleichzeitig untersucht werden können. Die Thermoelementspitzen sind links, die elektrische Kontaktierung rechts und die Probenheizerzuleitungen (spiralförmig) zum SMD-Chipheizer oben im Bild zu sehen. Die Querstreifen stammen von der Bedampfung. Die Winkel dienen der mechanischen Stabilisierung und der besseren thermischen Ankopplung an den Tisch.

In Abb. 4.9 ist eine vollständig kontaktierte Probe zur Bestimmung von Wärmeleitfähigkeit und Thermokraft gezeigt. Die Kontaktierung beinhaltet zwei thermische sowie zwei elektrische Kontakte und die Montage eines Heizerwiderstands auf der Probenoberseite. Wie in Abb. 4.9 sollte der Probenquerschnitt viel kleiner als die Länge sein. Die Probe muss dann stehend und mit gutem Wärmekontakt auf dem Probenstisch verklebt werden, da sich in vertikaler Richtung ein Temperaturgradient aufbauen soll. Die zur Messung bestimmten Materialstücke konnten aufgrund der beträchtlichen Größe der Einkristalle (s. Kapitel 6) den experimentellen Anforderungen entsprechend zugesägt werden. Da $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ eine nahezu kubische Kristallstruktur (s. Abschnitt 3.1) besitzt, wurde keine Richtungsabhängigkeit der Messgrößen erwartet und entsprechend die Proben nicht kristallografisch orientiert. Die beiden elektrischen Kontakte werden nach dem in Abschnitt 4.3.1 ausführlich beschriebenen Verfahren zuerst aufgebracht. Wegen der Notwendigkeit, den Kleber auszuheizen, ist eine spätere elektrische Kontaktierung unmöglich. Es wurden dazu von B. Zeini [128] kalibrierte $50\ \mu\text{m}$ -Kupferdrähte verwendet. Zur Ver-

meidung von Untergrundschwankungen bei der Spannungsdetektion werden die Kristalle elektrisch isolierend auf den Probenstisch des Messstabs aufgeklebt. Dazu verwendet man sogenannten GE-Kitt. Er findet aufgrund seiner relativ guten Wärmeleitfähigkeit für alle thermisch leitenden und elektrisch isolierenden Kontakte Anwendung. Teilweise wurden zur besseren mechanischen Stabilisierung die in Abb. 4.9 am Fuß der Probe zu erkennenden Kupferwinkel angebracht. Bei dem oben auf die Probe aufgeklebten Probenheizer handelt es sich um einen handelsüblichen SMD-Chip-Widerstand. Verwendet wurden meist 2.2 k Ω -Chips. Sie sind in verschiedenen Größen erhältlich. Bei größeren Kristallen können mehrere Widerstände zusammengelötet werden, um möglichst die gesamte Stirnfläche abzudecken. Ist das durch geeignete Wahl der Geometrie nicht zu erreichen, wird ein Kupferplättchen zwischen Proben und Heizer eingeklebt. Es soll gewährleisten, dass eine homogene Temperatur über den gesamten Querschnitt etabliert wird. Die Kontaktierung selbst wird mit dickflüssigem, nur schwach verdünntem GE-Kitt vorgenommen.

Zur Bestimmung des Temperaturgradienten ist es erforderlich, die beiden Spitzen eines Thermoelements an die Probe anzubringen. Im Experiment werden zumeist selbstgelötete AuFe 0.07%/Chromel-P mit einem Durchmesser von $\varnothing = 76 \mu\text{m}$ verwendet¹⁵. Die zum Bau der Thermoelemente notwendigen Drähte wurden von Lakeshore [129] bezogen. Voraussetzung für eine korrekte Bestimmung einer Temperaturdifferenz ist, dass die Chromel-P-Enden auf gleicher Temperatur verbleiben. Das Anbringen der Spitzen erfolgt meist unter Verwendung von ethanolverdünntem GE-Kitt. Dabei ist zu beachten, dass die Voraussetzung eines elektrisch nichtleitenden Kontakts erfüllt sind. Sein geringer Wärmewiderstand wird in erster Linie durch einen möglichst kleinen Abstand zwischen den beteiligten Flächen garantiert. Das impliziert eine möglichst sparsame Verwendung und starke Verdünnung des Klebers. Da das Volumen eines derartigen Kontakts sich durch das Verflüchtigen des Lösungsmittels verringert, kann es durchaus vorkommen, dass anfangs isolierende Kontakte nach dem Trocknen leitend werden. Um dieses Problem zu umgehen, wurde die Verwendung eines anderen Klebers (sogenannter „blauer Kleber“) eingeführt. Hierbei handelt es sich um einen (lösungsmittelfreien) Zwei-Komponenten-Kleber auf Epoxidharz-Basis. Als weitere Variante wurden lediglich die Thermoelementspitzen mit blauem Kleber „beschichtet“ und anschließend mit GE-Kitt an der Probe fixiert. Die beiden gravierendsten Nachteile dieser Art der Kontaktierung der Thermoelemente sind, dass manchmal die Klebepunkte nach erfolgter Messung nicht mehr zerstörungsfrei abzulösen sind. Außerdem kann es bei großflächigeren Kontaktpunkten passieren, dass aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung von Probe und Kleber Stücke aus dem Material herausgebrochen wurden. Zum einen wird die Probe dadurch zerstört und zum anderen muss die Messung an dieser Stelle beendet werden. Die verwendeten Thermoelemente wurden mehrfach von M. Hofmann [123] kalibriert. Sie eignen sich aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit auch bei tiefen Temperaturen zur Bestimmung der hier verwendeten Temperaturdifferenzen von nur wenigen 10 mK. Ein Nachteil ist ihre starke Magnetfeld- und Temperaturabhängigkeit.

¹⁵Tests bzw. Überprüfungsmessungen wurden auch mit Constantan-Chromel-Thermoelementen durchgeführt. Sie haben den Vorteil der geringen Magnetfeldabhängigkeit. Unglücklicherweise ist aber die Temperatureauflösung unterhalb von 300 K deutlich schlechter als bei den AuFe-Chromel-Thermoelementen.

Ergänzende Betrachtungen und weitere Details zum Thema Probenkontaktierung finden sich in [25, 123, 128, 130, 131].

Kapitel 5

Die Software-Umgebung

Neben den experimentellen Aufbauarbeiten und aus den Messmethoden resultierenden Ergebnissen war ein wesentlicher Teil dieser Arbeit auch die Erstellung einer Software-Umgebung, die in der Lage ist, zum einen Messwerte in einem quasikontinuierlichen Modus aufzunehmen. Zu anderen sollte sie es auch möglich machen, vor jeder Datennahme bestimmte äußere Bedingungen zu stabilisieren. Die Stabilisierung ist immer dann notwendig, wenn die zu messenden Parameter nahe der experimentellen Messgrenze liegen oder wenn sie durch den Driftmodus systematisch verändert werden¹.

Im konkreten Fall handelt es sich bei den Messgrößen einerseits um den elektrischen Widerstand, der meist kontinuierlich zu messen ist. Auf der anderen Seite werden die Wärmeleitfähigkeit und die Thermokraft einer Substanz beim Steady-State-Messverfahren aufgrund der kleinen zu detektierenden Thermospannungen (s. Abschnitt 4.4.1) schrittweise aufgenommen, wobei zunächst jeweils feste Bedingungen etabliert werden.

Dazu wurden zwei verschiedene Oberflächen entwickelt, die im wesentlichen auf die selben Ressourcen zurückgreifen. Im ersten Fall handelt es sich um *kSR-Sweeper.vi*, während die schrittweise Messung bei stabilisierten Bedingungen mit *kSR.vi* umgesetzt wurde. Die von beiden verwendeten fundamentalen Routinen und Funktionen sind am Ende dieses Kapitels in Abschnitt 5.2.3 aufgeschlüsselt.

Der heterogene Gerätepark und vor allem die wechselnden Anforderungen aufgrund der verschiedenen Messgrößen gaben als eines der wesentlichen Ziele der Mess-Software die Verträglichkeit mit den unterschiedlichsten Mess- und Stellgeräten vor. Selbst innerhalb nur einer Messgröße, z.B. des elektrischen Widerstands, ist es denkbar, verschiedene Geräte einsetzen zu müssen.

Um dieser Anforderung gerecht zu werden, wurde die Programm-Umgebung soweit als möglich modularisiert. Insbesondere wurde die Interaktion mit externen Geräten an einer einzigen Stelle zusammengefasst. Lediglich zwei Routinen² sind verantwortlich für die gesamte Gerätekommunikation, die sich nach der Einordnung des Geräts als Mess-

¹Es können z.B. beim Driften von Magnetfeldern parasitäre Spannungen induziert werden.

²auch: *VI* bzw. *SubVI*

bzw. Stellgerät unterteilt. *Qu1Dev.vi* erledigt sämtliche Geräteabfragen (Datennahme), während *Set1Dev.vi* für das Setzen von Werten verantwortlich ist. Auf diese Weise können nicht nur weitere Gerätschaften schnell integriert werden. Sie stehen auch sofort und ohne Eingriff in die eigentlichen Messprogramme zur Verfügung. Damit wird auch der Aufwand für die zukünftige Pflege und Erweiterung auf ein Minimum reduziert.

So ist also eine größtmögliche Unabhängigkeit von Messgeräten erreicht. Aufgrund der ebenso konsequenten Modularisierung der Auswertungseinheit steht auch die zu bestimmende Messgröße nicht im Vordergrund des Programms. Die beiden Oberflächen sind lediglich Implementierungen unterschiedlicher Messmethoden. Es können aufgrund der vorhandenen Strukturen leicht neue Methoden umgesetzt werden.

Diese Programmierweise wird durch die grafische Programmiersprache LabVIEW unterstützt. Ein weiterer Grund, die ihre Verwendung nahelegten, war die von LabVIEW bereit gestellte grafische Anwenderschnittstelle, die es auch ermöglicht, aufgenommene Daten ohne eigenen Arbeitsaufwand zu visualisieren. Auch die zumeist praktizierte Kommunikation via GPIB-Interfaces wird vollständig unterstützt.

Ein weiterer fundamentaler Gedanke bei der Implementierung des Programms war, die Initialisierung aller Geräte bei dem Anwender zu belassen. Dadurch wird die Datennahme sehr viel zuverlässiger, da keine unerwünschte Einstellungen von der Software selbst vorgenommen werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich die Kommunikation mit Messgeräten auf die Abfrage von Daten beschränkt. Auch bei Stellgeräten trifft das Besagte analog zu. Natürlich ist bei Bedarf eine Initialisierung möglich. Das geschieht dann allerdings nur bei expliziter Angabe des betreffenden Geräts.

5.1 *kSR-Sweeper.vi*

Wie eingangs bereits angesprochen, handelt es sich bei *kSR-Sweeper.vi* um die Implementierung der quasikontinuierlichen Widerstandsmessung. Zu verwenden ist dieses Programm-Interface sowohl für die Tieftemperatur-Messung von der Temperatur des flüssigen Heliums bis zu Raumtemperatur, als auch für Messungen im Ofen, wo das Limit meist durch die Stabilität der Proben selbst beschränkt ist.

Hierbei kommen bereits die Vorzüge der neuen Software-Umgebung zum Tragen. Da halbleitende Materialien, wie sie hier zumeist untersucht wurden, einen weiten Widerstandsbereich überstreichen, wurde es nötig, in verschiedenen Temperaturintervallen mit verschiedenen Geräten zu arbeiten. So ist bei metallischen Materialien eine AC-Messmethode sinnvoll, während bei höheren Widerständen eine konventionelle DC-Source-Measure-Methode eher zu Erfolg führt (s. Abschnitt 4.3.2).

Ich werde im folgenden zunächst den Aufbau von *kSR-Sweeper.vi* beleuchten, bevor ich im nächsten Abschnitt den detaillierten Ablauf des Programms beschreiben werde.

tursteuerung (*T-Control.vi*), die für den speziellen Fall des Tieftemperatur-Widerstand-Messstands (s. Abschnitt 4.3.2), für den *kSR-Sweeper.vi* ursprünglich entwickelt wurde, die Ansteuerung eines Schrittmotors bereitstellt. Andere Temperatursteuerungsmechanismen sind ebenfalls implementiert. Für Einzelheiten, die die Subroutinen betreffen, verweise ich auf Abschnitt 5.1.3 am Ende dieses Kapitels.

5.1.2 *kSR-Sweeper.vi* – Programmablauf

Um den Ablauf von *kSR-Sweeper.vi* verstehen zu können, werde ich hier im Detail die notwendigen Schritte erklären.

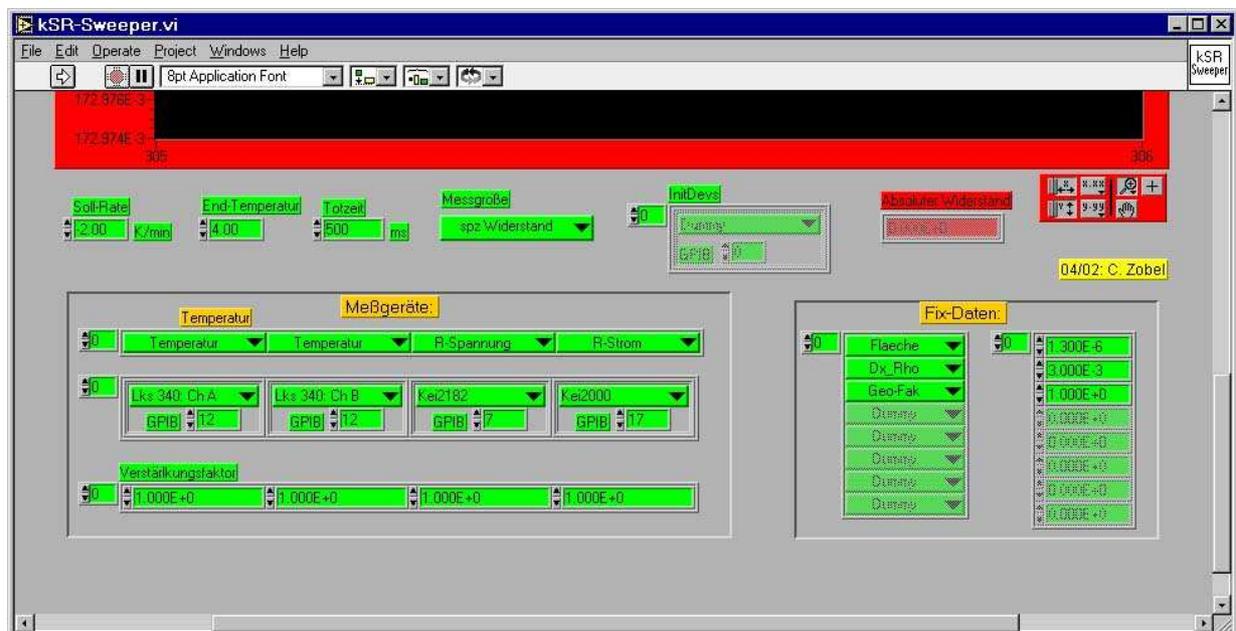


Abbildung 5.2: Messprogramm *kSR-Sweeper.vi* mit seinen Anzeigen und Schaltern. Die große Anzeige zur Visualisierung der Messpunkte ist nur teilweise dargestellt.

Zunächst müssen vor dem Starten des Programms einige Einstellungen je nach Messintension des Experimentator getätigt werden.

Direkt unterhalb der Anzeigefläche finden sich, wie in Abb. 5.2 zu sehen ist, die Einstellungen für die **Soll-Rate**, **End-Temperatur** und **Totzeit** zwischen einzelnen Messpunkt-aufnahmen. Alle Angaben sind auch bei manueller Temperatursteuerung zu machen, da hieraus das Kriterium für eine Beendigung der Messschleife und damit des gesamten Programms errechnet wird. Rechts daneben kann die **Messgröße** der Auswertung ausgewählt werden.

Die wesentlichsten Eingabefelder finden sich unter **Messgeräte**. Hier müssen der Typ des Geräts aus einer Liste ausgewählt und seine GPIB-Nummer im zugehörigen Feld ein-

getragen werden. Obwohl nur vier Spalten erscheinen, sind Messungen mit beliebig vielen Geräten möglich. In der Zeile darüber findet die Zuordnung zu einer physikalischen Größe statt. Diese Angabe ermöglicht die flexible Auswertung, da sie erst zur Laufzeit die Verbindung zwischen dem Messgerät und der detektierten physikalischen Größe herstellt. Gleichzeitig ermöglicht dieses Verfahren die Verwendung beliebiger Geräte. Einzige Einschränkung ist die Vorgabe, dass die Temperatur aufgrund ihrer Sonderstellung als (etwaige) Regelgröße an erster Stelle einzutragen ist.

Insbesondere bei der Messung von Widerständen ist diese Flexibilität in der Geräteauswahl, wie eingangs erwähnt, von essentieller Bedeutung, da in verschiedenen Bereichen verschiedenen Geräte und Methoden zum Einsatz kommen.

In der rechten Hälfte sind **Fix-Daten** einzutragen. Hier stellt wiederum eine Auswahlliste einige Parameter zur Verfügung. Es kommen vor allem Geometriefaktoren, wie der Abstand der Messpunkte (Dx_Rho) und die Querschnitts-Fläche in Frage. Allerdings kann hier z.B. auch der konstante Probenstrom bei einer Messung mit dem Lock-In eingetragen werden. Es handelt sich, wie die Bezeichnung schon verrät, um Angaben, die sich während dem Verlauf der Messung nicht ändern.

Gemeinsam werden die von den Messgeräten ermittelten Daten und die Fix-Daten zur Auswertung weitergegeben.

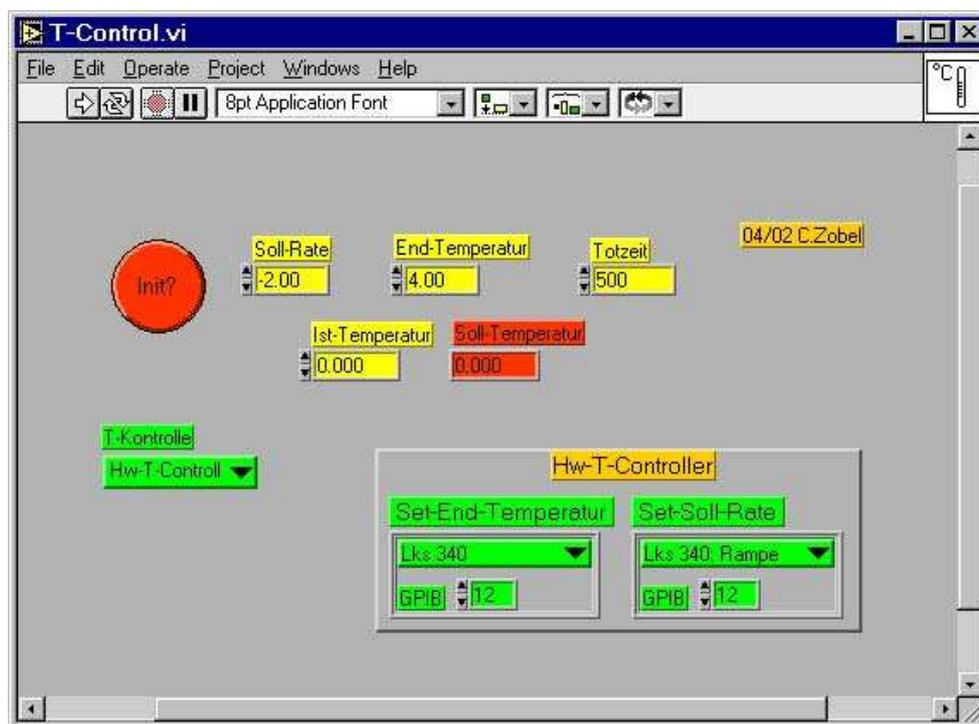


Abbildung 5.3: *T-Control.vi* ist das für die Temperatur-Steuerung verantwortliche Unterprogramm.

Es öffnet sich beim Aufruf von *kSR-Sweeper.vi* noch ein weiteres eigenständiges SubVI namens *T-Control.vi*, in welches die Regelung der Temperatur vollständig ausgelagert ist. Hier sind Parameter für die Temperatursteuerung (T-Kontrolle) einzutragen. Es kann zunächst ausgewählt werden, welche Steuerungsmethode verwendet werden soll. Es stehen drei Möglichkeiten zur Auswahl. **Manuell** unterlässt jegliche Steuerung, und *kSR-Sweeper.vi* kann zur reinen Datennahme verwendet werden. **Schrittmotor** ist speziell auf den in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Aufbau zugeschnitten und steuert mit Hilfe einer Software-PID-Regelung die Abkühlung einer Probe durch das Absenken in einem Helium-Dewar mittels eines Schrittmotors. Beim Programmstart erscheint dann ein zusätzliches Fenster (*Stepper-Control.vi*), welches spezielle, den Schrittmotor und seine PID-Regelung betreffenden Einstellungen zu optimieren erlaubt. In der Regel ist dies aber nicht nötig, und die Temperaturregelung funktioniert problemlos ohne weitere äußere Eingriffe.

Seit kurzem verfügt das Temperatursteuerungsprogramm über eine weitere Regeloption. Es handelt sich um den Eintrag **Hw-T-Controller**. Es ist damit möglich, einem Hardware-Temperatur-Controller die Temperatursteuerung zu überlassen, wobei **Soll-Rate** und **End-Temperatur** aus *kSR-Sweeper.vi* übergeben werden. Der entsprechende Temperaturregler und seine GPIB-Adresse sind in den dafür vorgesehenen beiden Felder einzutragen.

Wird *kSR-Sweeper.vi* nach erfolgten Starteinstellungen aufgerufen, so werden zu Beginn zwei Dateinamen vom Experimentator erfragt. Entsprechend werden zwei Dateien angelegt, die später die reinen Messdaten (**RawData-File**), wie sie von den Messgeräten entgegen genommen werden, bzw. die bereits ausgewerteten Daten (**CalcData-File**) enthalten werden. Letztere erscheinen jetzt auch in der großen grafischen Anzeigefläche von *kSR-Sweeper.vi* als Datenpunkt über der gemessenen Temperatur aufgetragen.

5.1.3 Unterprogramm *Stepper-Control.vi*

kSR-Sweeper.vi muss die Temperaturrate regeln. Diese Prozedur ist in *T-Control.vi* zusammengefasst. Im Fall der Tieftemperatur-Widerstandsmessstands dient dazu das VI *Stepper-Control.vi*, wie es in Abb. 5.4 gezeigt ist.

In einer Initialisierungssequenz, die immer beim erster Aufruf durchgeführt wird, übernimmt es die aktuelle **Ist-Temperatur** als neue **Start-Temperatur** und generiert mit Hilfe der **Soll-Rate** und der verstrichenen Zeit (**cycle time**) eine **Soll-Temperatur**. Aus Effizienzgründen wird dabei die **cycle time** nicht als Echtzeit errechnet. Bei jedem folgenden Durchlauf wird unter Anwendung des PID-Algorithmus ein prozentualer Regelwert errechnet, um die der Schrittmotor nach oben bzw. unten gefahren wird. Durch Manipulation der Endwerte der **Steps**-Skala können die in beide Richtungen maximal möglichen Anzahl von Schritten verändert werden. Z.B. durch Angabe von **null** am rechten Ende wird verhindert, dass der Probenstab bei einem Regeldurchlauf noch oben gefahren wird.

Die PID-Parameter wurden empirisch in der Heliumkanne mit der Nummer 54 bei nahezu maximalem Füllstand gefunden und werden fest vorgegeben. Die Erfahrung zeigt, dass die Regelung auch bei anderen Heliumkannen und nicht kompletter Füllung hinreichend gut anwendbar ist.

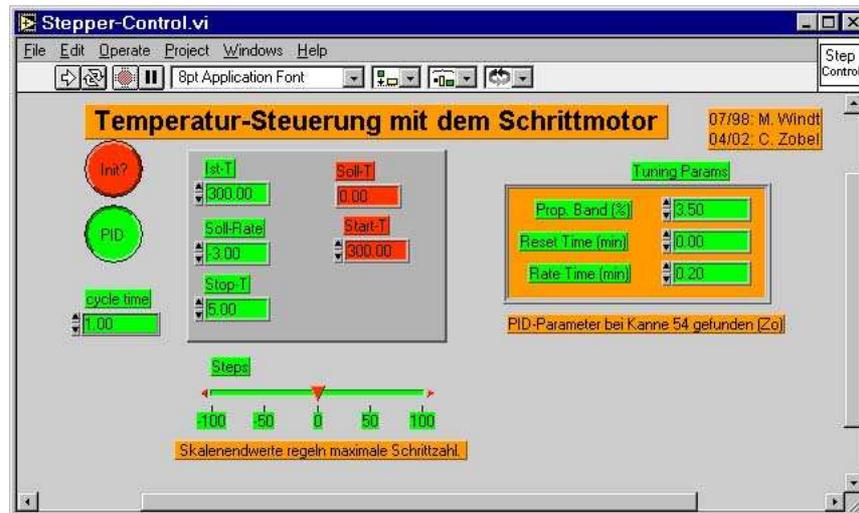


Abbildung 5.4: *Stepper-Control.vi* ist für die Temperatur-Steuerung beim Tieftemperatur-Widerstandsmesstand mit Hilfe des Schrittmotors verantwortlich.

5.2 *kSR.vi*

5.2.1 *kSR.vi* – Programmstruktur

Das Programm *kSR.vi* wurde ursprünglich erstellt zur temperatur- und magnetfeldabhängigen Messung von Wärmeleitfähigkeit und Thermokraft, die beide im Zug eines einzigen Messgangs bestimmt werden können. Dabei sind aufgrund der Abhängigkeit der Messgrößen von Temperatur und Magnetfeld im Prinzip zwei verschiedene Messabläufe denkbar. Zum einen kann man bei festem Feld die Temperatur verändert werden. Oder man variiert bei fester Temperatur das Magnetfeld.

kSR.vi kann nun im Rahmen des Steady-State-Messverfahrens beliebige Daten aufnehmen. So eignet es sich ebenfalls zu präzisen Eichmessungen, bei denen wegen der erforderlichen Messgenauigkeit ebenfalls äußere Bedingungen stabilisiert werden, anstatt im Temperaturdrift zu messen.

Bevor ich auf die Einzelheiten von *kSR.vi* genauer eingehe, möchte ich den Ablauf einer typischen Wärmeleitfähigkeits- bzw. Thermokraftmessung erklären.

Die zur Bestimmung der beiden Größen notwendigen Parameter sind bereits aus Abschnitt 4.4.1 und aus den Definitionsgleichungen 4.3 und 4.5 ersichtlich.

Zum einen gibt die verwendete Steady-State-Messmethode direkte Vorgaben an die Durchführung. Das sind die Bedingungen eines sich bereits etablierten Fließgleichgewichts, d.h. alle Messgrößen sind zum Zeitpunkt der Messwertnahme konstant im Rahmen der Messgenauigkeit. Zum anderen zwingt die Kleinheit der Messwerte (Thermospannungen im Sub- μ V-Bereich) dazu, bei jeder Datennahme eine sogenannte Nullmessung im thermischen Gleichgewicht, also ohne den Heizstrom und nach ausreichender Wartezeit, durchzuführen.

Mit ihrer Hilfe werden insbesondere parasitäre temperaturabhängige Thermospannungen subtrahiert.

Es ist also notwendig, sowohl das Magnetfeld als auch die Temperatur vor der eigentlichen Messung exakt³ zu stabilisieren. Versuche, die Größen im Temperatur- oder Feldsweep aufzunehmen, scheiterten daran, dass die Untergrundspannungen extrem temperaturabhängig und auch zeitlich nicht konstant sind.

In einem zweiten Messdurchgang wird mit Hilfe des Probenheizers ein Temperaturgradient längs der Probe erzeugt. Nachdem sich erneut stabile Bedingungen eingestellt haben, können nun wiederum alle Spannungen und Messgrößen aufgenommen werden.

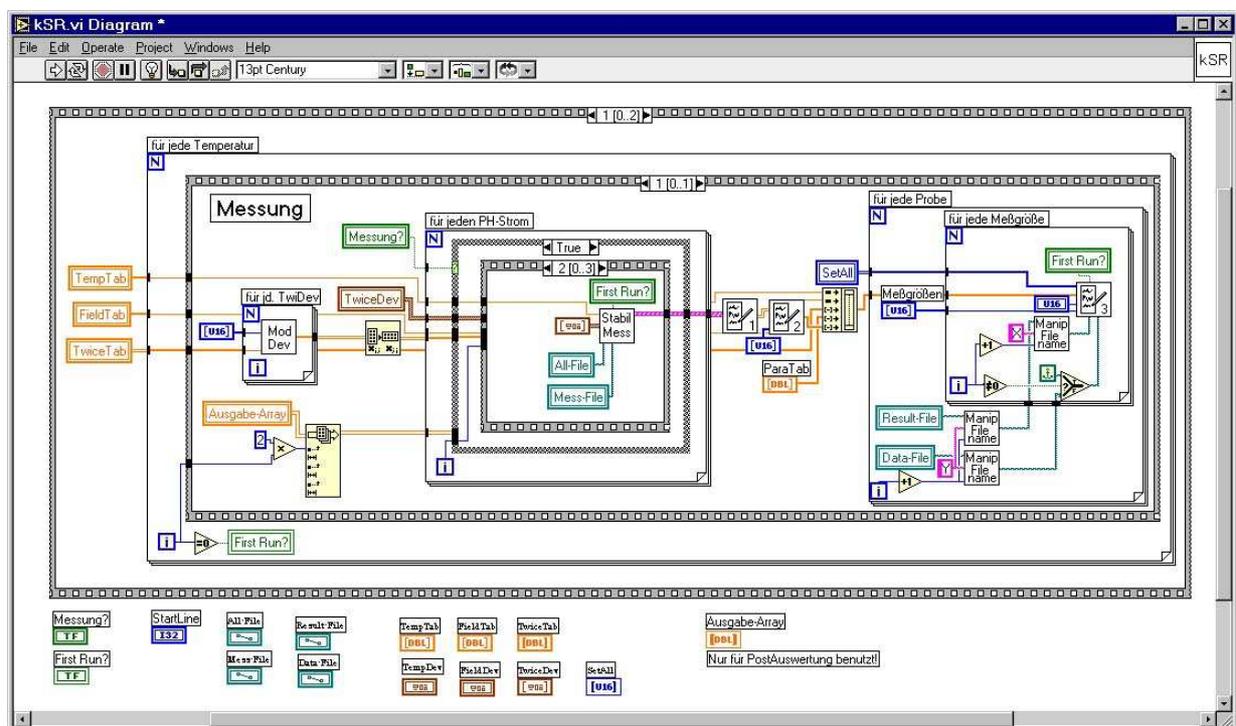


Abbildung 5.5: Flussdiagramm des Messprogramms *kSR.vi*. Es ist nur der wichtigste Teil mit der Mess- und Auswerteprozedur gezeigt

Zunächst erläutere ich anhand des Blockdiagramms von *kSR.vi* die Implementierung des Messablaufs. Anschließend werde ich im folgenden Abschnitt eine genaue Einweisung in die Benutzerschnittstelle geben. Im Vergleich zu *kSR-Sweeper.vi* stellt die Messvorschrift hier weit komplexere Anforderungen.

Der Ablauf der Gesamtmessung ist so, dass zunächst die eingestellte Punktzahl an Datenwerten Punkt für Punkt aufgenommen werden. Ist dieser Wert erreicht, wird nach jeder Datennahme überprüft, ob die vorgegebenen Stabilitätskriterien bereits erfüllt sind.

³ $\Delta T < 1 \text{ mK}$ bei 5 K und $\Delta T < 50 \text{ mK}$ bei 300 K

Ist das der Fall, wird der Messvorgang beendet, und die automatische Auswertung der genommenen Messdaten schließt sich an. Ansonsten wird im FIFO⁴-Verfahren der jeweils älteste Messpunkt entfernt, so dass von diesem Zeitpunkt an die Anzahl der Datenpunkte erhalten bleibt.

Der in Abb. 5.5 dargestellte Teil des gesamten Blockdiagramm von *kSR.vi* zeigt die essentielle Schleife, innerhalb derer die eigentliche Messung und Auswertung stattfinden. Sie ist mit „für jede Temperatur“ überschrieben. Diese Routine wird so oft wiederholt, wie der Experimentator Temperaturpunkte vorgegeben hat.

Etwa in der Bildmitte findet sich die Struktur, die die eigentliche Datennahme beinhaltet. Die Schleife darum („für jeden PH-Strom“) bewirkt, dass die Messung zum einen ohne und mit eingeschaltetem Probenheizerstrom durchgeführt wird.

Rechts schließen sich bereits Teile der Auswertung an. Daten werden zunächst gemittelt, dann gegebenenfalls die beiden Einzelmessungen voneinander subtrahiert und dann an die eigentliche Berechnung der gesuchten physikalischen Größe weitergeleitet.

Der rechte Bildbereich wird fast vollständig von diesem Teil der Auswertung eingenommen. Die zugrunde liegende Komplexität rührt von den verschiedenen Möglichkeiten der Auswertung her. So können mehrere Größen gleichzeitig mit ein oder mehreren Proben ausgewertet werden.

5.2.2 *kSR.vi* – Programmablauf

Die Oberfläche *kSR.vi*, wie sie in Abb. 5.6 gezeigt ist, gliedert sich grafisch in vier Bereiche, den Konfiguration-File-, Messgeräte-, Fix-Daten- und den Auswertungs-Bereich.

Unter Konfiguration-File wird die Interpretation der verwendeten Konfigurationsdatei festgelegt und entsprechend hierhin übernommen. Damit ist schon ein wesentlicher Punkt in der Vorgehensweise von *kSR.vi* erwähnt. Es entnimmt die vom Benutzer vorgegebenen Messpunkte einer Datei, die Werte können als nicht direkt in die Oberfläche eingetragen werden. Dieses Vorgehen hat in erster Linie die Vorteile, dass abkürzende Schreibweisen benutzt und bereits erarbeitete Konfigurationen wiederverwendet werden können.

Diese Textdatei ist tabellarisch anzulegen, wobei jede Zeile alle Stellwerte für eine Einzelmessung enthält. Ihre Syntax ist sehr einfach und fehlertolerant gehalten. So können die Spalten durch eine beliebige Anzahl von Leerzeichen oder Tabulatoren getrennt werden. Außerdem sind Kommentarzeilen an beliebiger Stelle innerhalb der Datei erlaubt. Sie müssen mit einem „#“ als ersten Zeichen beginnen. Leerzeilen werden schlicht ignoriert. Zur vereinfachten Erstellung der Datei ist eine abkürzende Schreibweise eingeführt worden. Sie kann angewandt werden, wenn sich nur eine der mindestens drei Spalten ändert. Dann kann innerhalb dieser Spalte eine Aufzählung (Trennzeichen „;“) angegeben werden. Beispielsweise ist das bei den meisten temperaturabhängigen Messungen in großen Intervallen anwendbar.

⁴first in, first out

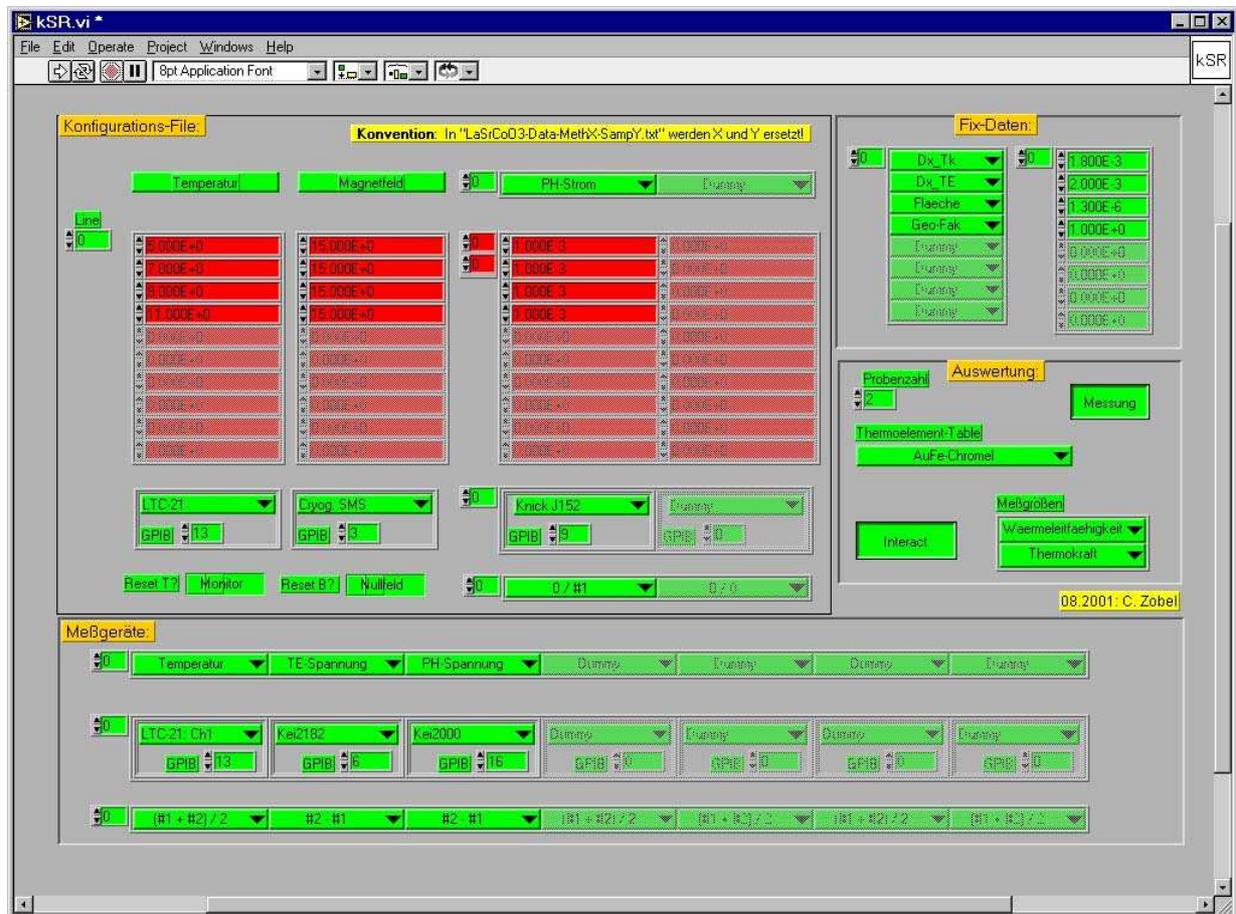


Abbildung 5.6: Messprogramm *kSR.vi*

Um eine automatische Auswertung zu ermöglichen, müssen die Messdaten physikalischen Größen zugeordnet werden. Bei vielen Programmen geschieht dies implizit dadurch, dass Messungen mit immer den selben Instrumenten durchgeführt werden. Bei *kSR.vi* muss diese Verbindung, wie bei *kSR-Sweeper.vi* auch schon, vom Experimentator explizit angegeben werden. Dieser Mehraufwand ist der Preis der Flexibilität von *kSR.vi*. Nur so ist es möglich, mit nur einem Programm verschiedene Arten von Messaufbauten zu kontrollieren. Lediglich die minimale Einschränkung, dass die ersten beiden Spalten als Temperatur und Magnetfeld interpretiert werden, ist zu beachten. Diese Sonderstellung resultiert aus dem Ablauf des Experiments heraus. Während alle weiteren Geräte während einer Messung zweimal gesetzt werden, sind Temperatur und Magnetfeld über die Dauer einer Messung fix und werden nur einmal zu Beginn gesetzt. Alle restlichen Spalten ab der dritten können über die Auswahlliste am Kopf der jeweiligen Spalte zu ihren jeweiligen Größen frei zugeordnet werden. Hier ist auch die mehrmalige Nennung eines Parameters erlaubt. Das macht allerdings nur Sinn, wenn mehrere Proben gleichzeitig untersucht werden und dies auch unter Probenanzahl eingetragen wurde. Details hierzu und über die notwendige wei-

tere Zuordnung zur jeweiligen Probe finden sich weitere unten bei der Beschreibung von **Probenanzahl** im Abschnitt zum Feld **Auswertung**.

Ist die Verbindung zwischen Dateispalte und Stellgröße hergestellt, muss jetzt noch die mit dem zuständigen Gerät stattfinden. Dazu sind zwei Angaben notwendig; der Gerätetyp, der wiederum aus einer Liste gewählt wird, und seine (eindeutige) GPIB-Nummer.

Aus experimentatorischen Erwägungen wurde die Möglichkeit eingebaut, **Temperatur** und **Magnetfeld** nach Beendigung der Messung zurückzusetzen oder aber auf dem zuletzt eingestellten Wert zu belassen. Die Felder sind mit **Reset X?** gekennzeichnet.

Wie bereits angesprochen, werden alle Geräte ab der dritten Spalte im **Konfigurations-File**-Bereich zweimal im Verlauf einer Messung gesetzt. Wie sich nun diese zwei Stellparameterwerte aus der Angabe in der Datei errechnen, wird in der untersten Zeile im **Konfiguration-File**-Bereich definiert. Der entsprechende Algorithmus wird aus einer Liste ausgewählt. Als Beispiel erzeugt `0 / #1` aus einem Tabellenparameter „1e-3“ das Paar „(0;1e-3)“.

Bei allen Spalten außer den ersten beiden besteht die Möglichkeit, in der Kopfzeile statt einer physikalischen Größe **Dummy** anzugeben. Da diese Zuordnung die Verwendung des Werts bei der anschließenden Auswertung bestimmt, wird er in diesem Fall ignoriert. Außerdem kann über dieses Verfahren der Wert auch ausschließlich für die Auswertung, und nicht zur Geräteeinstellung, verwendet werden. Dazu muss **Dummy** bei der Gerätezuordnung gewählt werden. Zum Beispiel ist das nützlich, wenn das Magnetfeld von Hand eingestellt und verändert wird.

Zum Abschluss der Besprechung dieses Segments der *kSR.vi*-Oberfläche ist der **Line-Zähler** noch anzuführen. Im allgemeinen gibt er lediglich die Nummer des Experiments wieder, während gleichzeitig die Stellwerte des aktuellen Durchgangs immer in der obersten Zeile der Parametertabelle zu finden sind. Der Zähler kann aber zum einen auch dazu verwendet werden, eine Konfigurationsdatei erst ab einem bestimmten Eintrag, und nicht von Beginn an, zu lesen. Zum anderen ermöglicht er nach einem Messungsabbruch den Neustart an der entsprechenden Stelle. Der Zähler wird also erst nach einem vollständigen erfolgreichen Durchlauf der Tabelle auf Null zurückgesetzt.

Der zweite Bereich, der sich unterhalb von **Konfigurations-File** befindet, ist mit **Messgeräte** betitelt. Die Verwendung ist ganz analog zu der in *kSR-Sweeper.vi*, nur dass hier noch ein Eintrag hinzugekommen ist, der bestimmt, wie die Datenwerte aus den beiden Messungen (mit und ohne Probenheizerstrom) gewonnen werden sollen. Typischerweise wird bei einer einfachen Wärmeleitfähigkeitsmessung der Eintrag „#2 - #1“ verwendet, wenn zunächst der Heizer aus- und anschließend eingeschaltet war. Bei der gleichzeitigen Untersuchung von zwei Proben kann es sinnvoll sein, abwechselnd zu heizen, um bei tiefen Temperaturen trotz der beschränkten Kühlleistung keine Erhöhung der Proben temperatur zu bewirken.

Wie bei *kSR-Sweeper.vi* gibt es auch bei *kSR.vi* ein Feld **Fix-Daten**, in dem Werte einzugeben sind, die für die gesamte Messung als konstant angenommen werden können. Auch hier wird es sich wieder in erster Linie um Geometriefaktoren `Dx_TE`, `Dx_Tk`, `Flä-`

che und Geo-Fak⁵ drehen. Allerdings kann z.B. auch ein konstantes Magnetfeld oder bei feldabhängigen Messungen eine konstante Temperatur oder auch ein konstanter Probenheizerstrom eingetragen werden. Wenn mehrere Proben gleichzeitig untersucht werden, müssen hier alle Geometriefaktoren mehrfach auftauchen. Eine einheitliche Reihenfolge erleichtern später die Zuordnung zur entsprechenden Probe. Fix-Daten und mit den Messgeräten gewonnene Werte, sowie die Parameterwerte aus dem Konfigurations-File-Bereich werden zusammen zur Auswertung weitergegeben.

Im vierten und letzten Feld, das mit **Auswertung** überschrieben ist, finden sich einige globale Angaben, die zur Auswertung der Daten benötigt werden. Es muss unter **Thermoelement-Table** angegeben werden, mit welcher Art von Thermoelement⁶ der Temperaturgradient auf der Probe bestimmt wird. Es kann unter **Messgrößen** eingestellt werden, welche physikalische Größen in der Auswertung errechnet werden sollen. Wenn sich mehr als eine Probe gleichzeitig im Experiment befinden, muss dies unter **Probenzahl** angegeben werden, damit mehrere Auswertungen stattfinden können. Außerdem kann man in diesem Fall mit dem Schalter **Interact / Use Defaults** bestimmen, ob die Zuordnung der Parameter vom Benutzer abgefragt werden soll oder ob eventuell schon gespeicherte Zuordnungsschemata verwendet werden sollen. Die genaue Funktionsweise der Parameterzuordnung wird weiter unter bei der Besprechung des SubVIs *Para-Zuordnung.vi* detailliert dargelegt.

Eine essentielle Fähigkeit von *kSR.vi* ist neben der Steuerung einer Messung die Möglichkeit der nachträglichen Auswertung der gewonnenen Daten. Es sind viele Umstände denkbar, bei denen diese Eigenschaft nützlich ist. Im einfachsten Fall wurden die Geometriefaktoren im Vorfeld nicht korrekt eingetragen oder es wurde versehentlich eine falsche Parameterzuordnung gemacht. Genauso kann unter der Annahme eines falschen Magnetfeldwertes ausgewertet worden sein. Sinnvoll kann es bei tiefen Temperaturen sein, durch Variation des Geometriefaktors g den Einfluss des Gradienten auf die Proben temperatur (s. oben) zu überprüfen.

Alle diese Umstände erfordern eine erneute Auswertung, die normalerweise mit einigem Zeitaufwand verbunden ist. *kSR.vi* erlaubt es durch Drücken des Schalters **Messung / Auswertung** nun den gesamten Programmdurchlauf erneut zu starten, wobei lediglich anstatt die Daten zu messen, sie aus der entsprechenden Datei gelesen werden. Dazu werden das Konfigurations-File (KonfigData-File) und die Messwertedatei (MeasData-File) benötigt.

Zusätzlich müssen vor dem Beginn der nachträglichen Auswertung alle Stell- und Messgeräte dem Dummy-Gerät zugeordnet werden, damit *kSR.vi* nicht versucht, mit der jeweiligen Hardware zu kommunizieren. Außerdem ist selbstverständlich darauf zu achten, dass alle Zuordnungen zu physikalischen Größen wieder in der selben Art wie bei der Messung

⁵Der Geometriefaktor g beeinflusst die errechnete Temperatur T gegenüber der gemessenen Proben temperatur T_{Pr} folgendermaßen: $T = g \cdot \Delta T + T_{Pr}$. Er bestimmt die Größe der Korrektur der Temperatur unter Einfluss des angelegten Temperaturgradienten. Je kleiner das Verhältnis $\frac{\Delta T}{T_{Pr}}$, desto unwichtiger ist diese Korrektur.

⁶Zur Eichung der hier verwendeten Thermoelemente siehe [123].

selbst gemacht werden. Ein Blick in die Spaltenüberschriften der Messwertedatei sollte dabei behilflich sein.

Auf eine besondere Fehlerquelle möchte ich noch aufmerksam machen: Wenn in den beiden zur nachträglichen Auswertung verwendeten Dateien eine unterschiedliche Anzahl von Messpunkten eingetragen ist, wird die geringere verwendet, d.h. wenn zu einer Konfigurationszeile keine Messpunkte mehr gefunden werden, beendet sich die Auswertung. Das ist dann auch die erwartete Vorgehensweise, wenn die eigentliche Messung vorzeitig abgebrochen wurde und nicht alle geplanten Messpunkte aufgenommen wurden. Man erkennt die überschüssige Anzahl der Konfigurationszeilen daran, dass in den roten Anzeigefeldern von *kSR.vi* noch verbleibende Einträge zu finden sind. *kSR.vi* überprüft außerdem nicht, ob die gemessenen Temperaturen in der Nähe der Zieltemperaturen liegen.

Des Weiteren kann eine überschüssige Anzahl von Messdatenblöcken, zu denen keine Konfigurationswerte vorliegen, nicht ohne weiteres erkannt werden. Dieses Problem ist nur denkbar, wenn eine Konfigurationsdatei im Nachhinein verändert wurde. Es sollten also stets die zugehörigen Konfigurationen mit den gewonnenen Messdaten zusammen verwahrt werden, um eine nachträgliche Auswertung zu ermöglichen.

Wenn nun alle vorab einzustellenden Werte und Größen überprüft und eingesetzt sind, kann *kSR.vi* gestartet werden. Es werden als erstes einige Namen von Dateien erfragt, in die im Verlauf der Messung die Daten eingetragen werden. Dabei die Ergebnisse unterschiedlicher Auswertestadien protokolliert, was die Fehlersuche vereinfachen soll. Zu allererst wird aber nach der Bezeichnung für die Konfigurationsdatei (KonfigData-File) verlangt. Darauf folgen noch weitere vier Dateinamen. Während der Messung werden alle gesammelten Informationen in der Datei mitgeschrieben, deren Namen als AllData-File erfragt wird. Sie dient vor allem dazu, Probleme bei der Stabilisierung und im allgemeinen Messverlauf zu erkennen. Mit ihrer Hilfe kann der Verlauf quasi chronologisch nachvollzogen werden. In der Regel wird sie nach erfolgreicher Messung nicht mehr benötigt. Die nächste Datei MessData-File beinhaltet genau die Rohdaten, die als stabil erkannt wurden und mit denen dann die anschließende Auswertung vollzogen wurde. Zu jedem errechneten Messpunkt gehören hier zwei Blöcke, die durch doppelte Leerzeilen voneinander getrennt sind. Die aus diesen Blöcken errechneten Mittelwerte finden sich dann in MtlwData-File. Die schließlich mit Hilfe der entsprechenden physikalischen Formeln berechneten gesuchten Größen finden sich zusammen mit der Temperatur und dem Magnetfeld in Result-File. Die letzten beiden Files werden mehrfach ausgegeben, je nachdem wie viele Proben untersucht und wie viele Größen jeweils berechnet wurden.

Als Unterstützung für die notwendige recht umfangreiche Angabe von Namen ist ein Mechanismus eingebaut, der sich die jeweils letzten Dateinamen samt der Verzeichnisse merkt und beim nächsten Mal als Vorschlag bereithält.

Um die zu erfragende Dateianzahl möglichst übersichtlich zu halten, wird folgendes Verfahren zur Dateinamengenerierung verwendet, wenn wegen der Untersuchung mehrerer Proben oder Messgrößen sich die Anzahl der erzeugten Dateien noch weiter steigert. Im erfragten Namen sollen die beiden Großbuchstaben „X“ und „Y“ enthalten sein. Sie werden dann so ersetzt, dass „X“ die Messgröße und „Y“ die Probennummer repräsentiert.

Z.B. ergibt sich aus „LaSrCoO3-Data-MessX-SampY.txt“ bei der ersten Messgröße und der zweiten Probe „LaSrCoO3-Data-Mess1-Samp2.txt“.

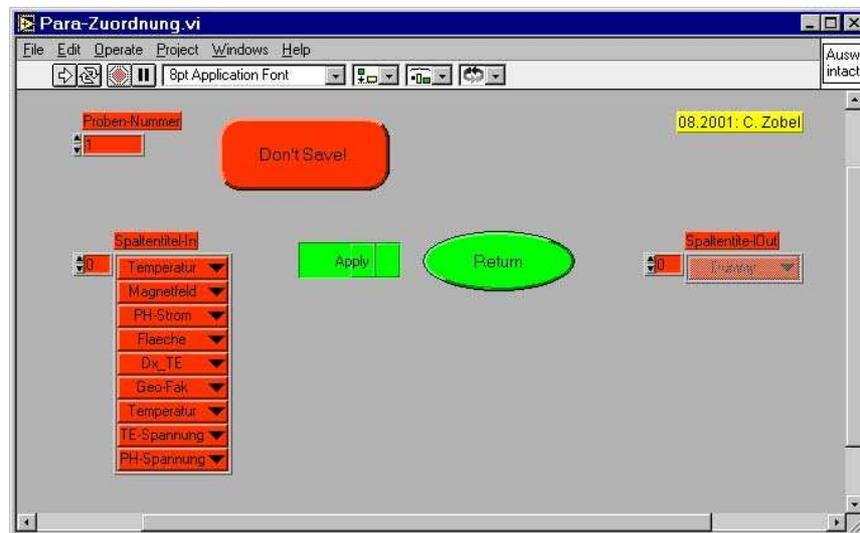


Abbildung 5.7: Die Routine *Para-Zuordnung.vi* ermöglicht die interaktive Zuordnung der Parameter zu den im Experiment befindlichen Proben.

Nachdem die Dateinamen festgelegt sind, erscheint bei der gleichzeitigen Untersuchung mehrerer Proben ein SubVI namens *Para-Zuordnung.vi*, wie in Bild Abb. 5.7 dargestellt ist. Seine Aufgabe ist die folgende. Wenn sich mehrere Proben (und nur dann) im Experiment befinden, gibt es zum einen Parameter, die für alle Proben identisch sind (z.B. Temperatur) und andere, die von Probe zu Proben variieren (z.B. Thermoelement-Spannung). Sie müssen den Proben zugeordnet werden. Dazu listet es alle unter Konfiguration-File, Fix-Daten und Messgeräte (in dieser Reihenfolge) spezifizierten Parameter unter der Überschrift Spalten-titel-In auf, und verlangt im ersten Durchlauf zunächst für die erste Probe nach der Angabe über die jeweilige Probenzugehörigkeit des Parameters (Apply oder Ignore) verlangt. Durch Betätigen der Taste Return wird der oberste Parametereintrag unter Spalten-titel-In nach rechts in die Spalte Spalten-titel-Out übernommen, falls gleichzeitig Apply geschaltet ist. In jedem Fall wird er aus Spalten-titel-In herausgenommen, während die restlichen Parameter nach oben nachrücken.

Dabei besteht die Möglichkeit, durch Drücken von Save as Default / Don't Save die erarbeitete Zuordnung in einer Konfigurationsdatei zu speichern. Sie kann dann beim nächsten Programmlauf benutzt werden, indem der Knopf Interact / Use Defaults in *kSR.vi* vor dem Start gedrückt wird.

Leider steht bisher kein intuitiveres Verfahren der Parameterzuordnung zur Verfügung.

Zu diesem Zeitpunkt ist *kSR.vi* erfolgreich gestartet worden. Jetzt erscheint *Stabil-Mess.vi* (Abb. 5.8), das für die eigentliche Datennahme verantwortlich ist. Es nimmt so-

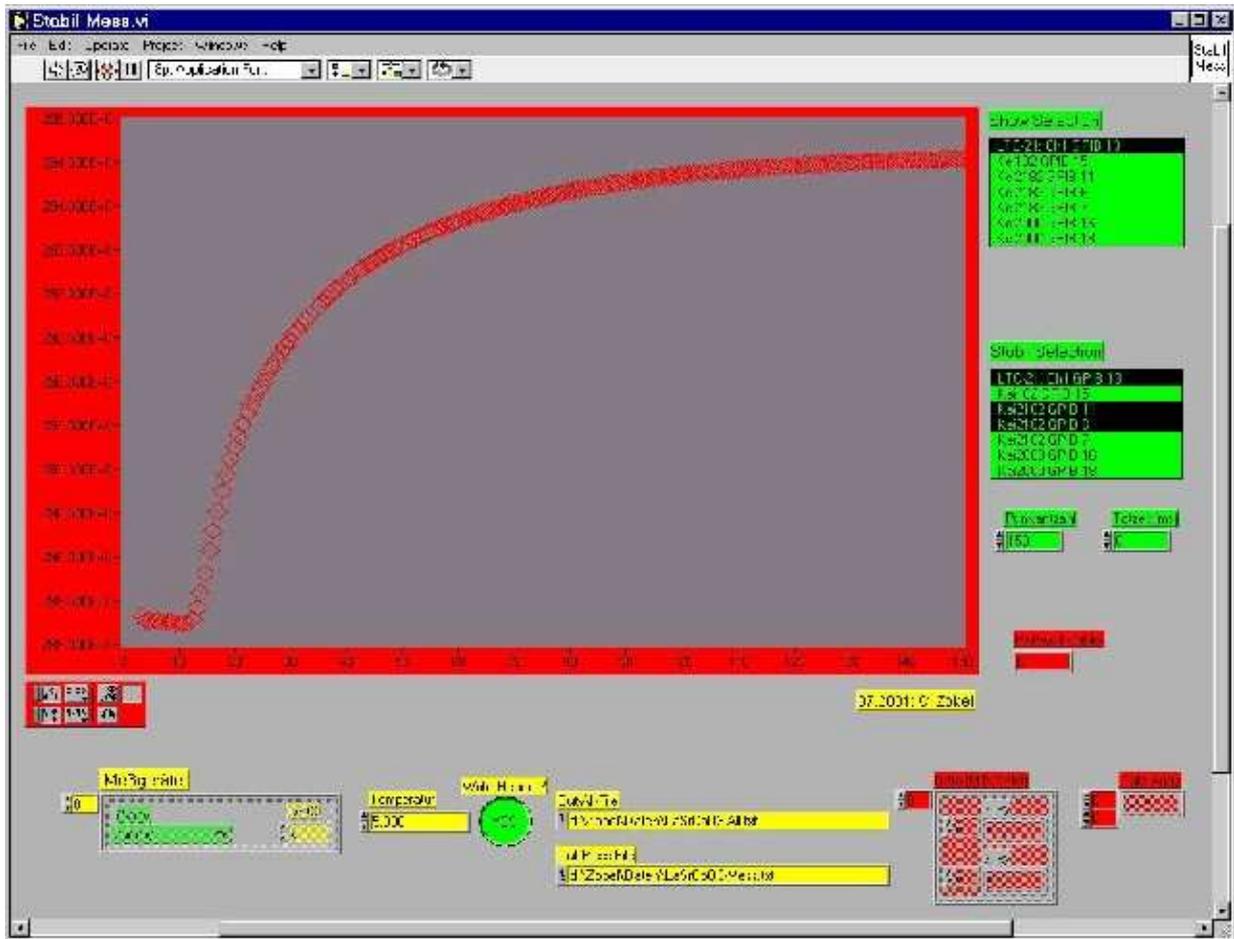


Abbildung 5.8: *Stabil-Mess.vi* nimmt Daten auf, zeigt sie an und lässt die letzten Punktzahl Daten auf Stabilität hin überprüfen.

lange Messwerte auf, bis die vom Experimentator festgesetzten Stabilitätskriterien eingehalten sind. *Stabil-Mess.vi* hat auch die Aufgabe, die Daten echtzeitabhängig aufzutragen. Dabei kann mit Hilfe der rechts oben befindlichen Liste während der Messung ausgewählt werden, welche Daten gerade anzuzeigen sind. Die untere Liste wählt aus, über welche Messsignale zu stabilisieren ist. Beide enthalten nach dem Starten des Programms als Einträge zur Geräteidentifikation die Kennung plus der eindeutigen GIPB-Adresse. Es kann weiter die Punktzahl der Messwerte festgelegt werden, über die zu stabilisieren ist. Die Totzeit zwischen aufeinanderfolgenden Geräteabfragen kann hier festgesetzt werden. Die im unteren Bildschirm Drittel platzierten Schalter werden vom aufrufenden VI übergeben und müssen nicht vom Benutzer eingestellt werden.

Stabil-Mess.vi kann auch alleine verwendet werden, wenn z.B. ein Signal einfach zeitlich überwacht oder aufgenommen werden soll. In diesem Fall sind die Felder im unteren Bildbereich ebenfalls auszufüllen – insbesondere die Messgeräte. Wenn die Dateinamen

leer bleiben, werden keine Dateien erzeugt.

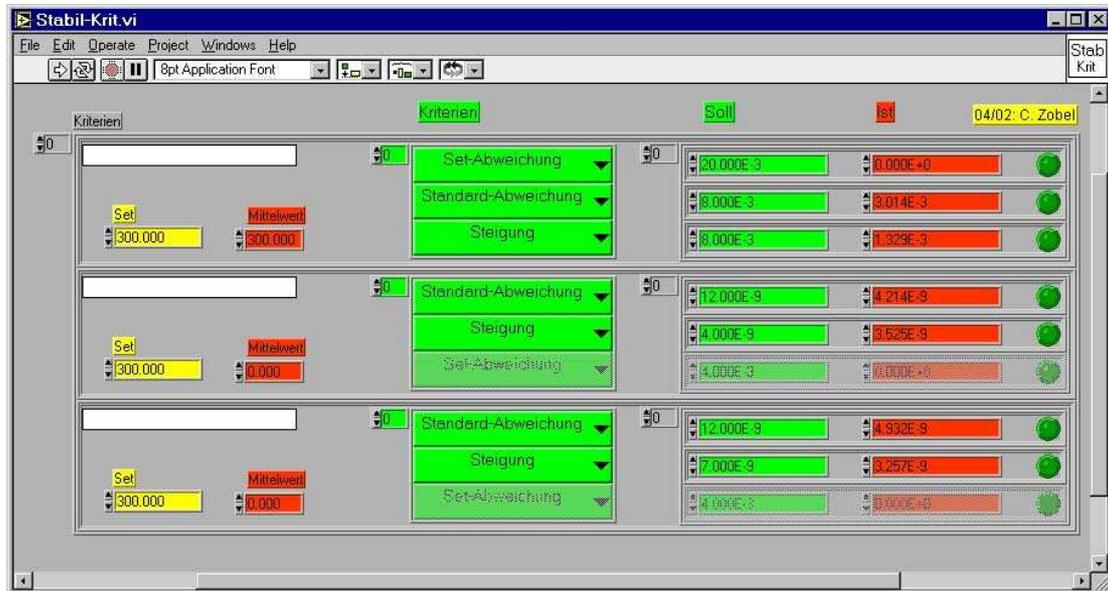


Abbildung 5.9: *Stabil-Krit.vi* beurteilt die Stabilität der Messdaten.

Die Bewertung der Stabilität der Messdaten wird von *Stabil-Krit.vi* in Abb. 5.9 übernommen. Es erscheint, wenn Messdaten zum ersten Mal bewertet werden müssen. Das ist nach Punktzahl Messpunkten der Fall. Die Art der Kriterien kann gewählt werden. Es stehen **Set-Abweichung**, **Standardabweichung** und **Steigung** zur Verfügung. Die zugehörigen Sollwerte für die maximalen Fehler lassen sich unter **Soll** jederzeit an die sich eventuell ändernden Anforderung anpassen. Rechts davon findet sich der ständig aktualisierte **Ist**-Wert. Die Stabilität der Messwerte gilt als erreicht, wenn alle vorgegebenen Kriterium für alle Messsignale gleichzeitig unterschritten werden.

Bei positiver Bewertung der Stabilität werden die Daten aufgenommen, in der Datei **MeasData-File** abgelegt und zur Auswertung weitergegeben. Die errechneten Werte werden in die Ergebnisdateien eingetragen und können mit externen Darstellungsprogrammen (z.B. *gnuplot*) visualisiert werden. Praktisch ohne zeitliche Verzögerung wird der nächste Messpunkt angefahren.

Bei Bedarf können leicht weitere Stabilitätskriterien in *Stabil-Krit.vi* implementiert werden.

Nachdem ich den Ablauf einer Messung unter Verwendung von *kSR.vi* ausführlich dargestellt habe, kann man folgende Eigenschaften von *kSR.vi* zusammenfassen.

1. *kSR.vi* kann verschiedenste Messgeräte benutzen und ist nicht auf einen festen Gerätepark angewiesen.

2. Gegebenenfalls können durch die Zusammenfassung der Kommunikation auf einfache Weise neue Geräte eingefügt werden.
3. *kSR.vi* erlaubt die frei Zuordnung von Messdaten zu physikalischen Größen.
4. Die Stabilität der Datenpunkte wird aktiv beurteilt.
5. Im Vergleich zu einfacheren Messalgorithmen, die zur Stabilisierung der Messsignale zur eine gewisse Zeit verstreichen lassen, kann *kSR.vi* die Messzeit wesentlich verkürzen.
6. Die zu stabilisierenden Signale und die Kriterien sowie deren Sollwerte können frei gewählt und jederzeit verändert werden.
7. *kSR.vi* erlaubt die visuelle Überwachung der Messdaten in Echtzeit, wobei das beobachtete Signal vom Experimentator zur Laufzeit gewählt werden kann.
8. Die integrierte automatisch Messdatenauswertung erleichtert die Nachbearbeitung.
9. Es können mehrere Proben gleichzeitig untersucht werden.
10. *kSR.vi* kann gemessene Daten nachträglich auswerten.

5.2.3 verwendete Funktionen

Filename-Default

Filename-Default.vi erlaubt es, bei der Abfrage von Dateinamen eine Möglichkeit vorzuschlagen. Die jeweils voreingestellten Dateinamen werden aus einer Konfigurationsdatei gelesen. Es handelt sich dabei um die zuletzt eingegebenen Namen.

Gerätekommunikation

QuXDevs.vi ist das VI, welches für die Messwertnahme verantwortlich ist. Es enthält selbst wiederum das Unterprogramm *Qu1Dev.vi*, welches, wie eingangs erwähnt, die zentrale Schnittstelle zu den Messgeräten darstellt. *QuXDevs.vi* bindet es in eine Schleife ein, so dass eine beliebige Anzahl von Geräten abgefragt werden kann, und notiert bei Angabe eines Filenamens die Messwerte.

Qu1Dev.vi nimmt lediglich die Bezeichnung des Geräts und seine eindeutige GPIB-Nummer entgegen und fragt damit den aktuellen Messwert ab. Die Geräte sind in *QuDev.ctl* als Typdefinitionen hinterlegt, wo auch jederzeit weitere Einträge hinzugefügt werden können. Damit neuen Einträge in alle aufrufenden VIs übernommen werden, muss als Work-around, während alle Messprogramme geöffnet sind, die **Representation** in *QuDev.ctl* temporär z.B. von „I16“ auf „I32“ verändert werden. Da alle eingetragenen Geräte anhand ihrer Bezeichnung erkannt werden, ist die Listenreihenfolge irrelevant.

Set1Dev.vi ist analog zu *Qu1Dev.vi* aufgebaut und verwaltet Stellgeräte. Auch hier können weitere Geräte auf die gleiche Weise hinzugefügt werden.

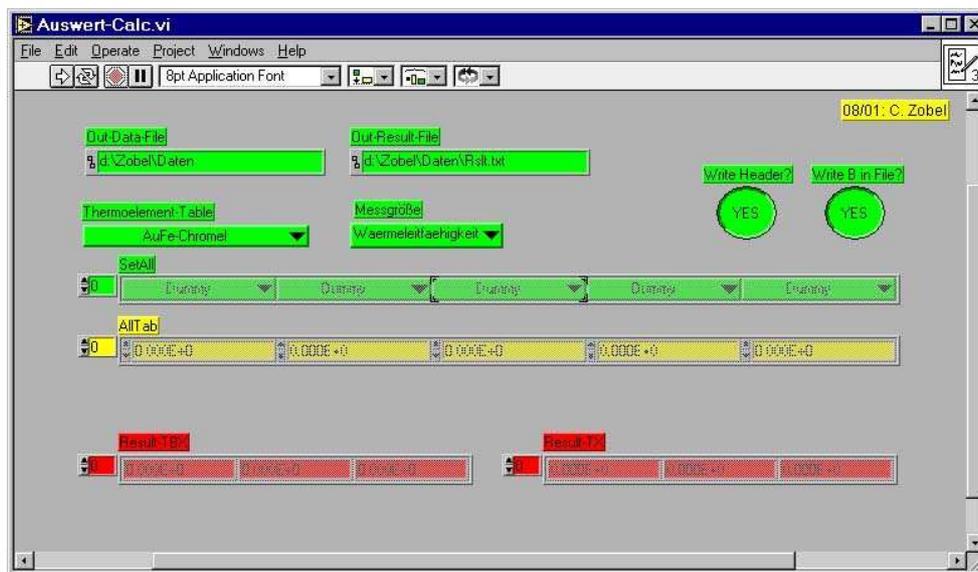


Abbildung 5.10: Die einheitliche Auswertungseinheit *Auswert-Calc.vi*.

Auswertung

Die Messgeräte-, Fix-Daten und bei *kSR.vi* zusätzlich die Konfigurations-File-Daten werden zusammen als vollständiger Datensatz an das SubVI *Auswert-Calc.vi* (Abb. 5.10) weitergegeben, wo sie zunächst entsprechend ihrer Verknüpfung mit einer physikalischen Größe zugeordnet bzw. sortiert werden. Es entsteht ein Vektor (Array) von Zahlen, bei dem jeder Index einer bestimmten physikalischen Größe entspricht. Dieser Zusammenhang ist fest und kann auch nicht durch den Benutzer verändert werden. Er schlägt sich in der Mittelwertedatei (MtlwData-File) nieder. Da nicht immer alle zur Verfügung stehenden Größen benutzt werden, entstehen auch bei korrekter Arbeitsweise von *kSR.vi* Null-Einträge.

Bei *kSR.vi* müssen vor der eigentlichen Auswertung mit *Auswert-Calc.vi* jedoch die Daten gemittelt (*Auswert-Mtlw.vi*) und die beiden Datenblöcke, die mit aus- bzw. angeschaltetem Probenheizer aufgenommen wurden, arithmetisch miteinander verknüpft (meist subtrahiert) werden. Die komplette Auswertung wird für alle Proben und für die verschiedenen Messgrößen einzeln durchgeführt. Es stehen neben dem (spezifischen) Widerstand auch die Wärmeleitfähigkeit und der Thermokraft zur Auswahl. Es muss bei Verwendung eines Temperaturgradienten noch die benutzten Thermoelement-Tabelle ausgewählt werden.

Die errechneten Daten werden entweder dreispaltig (Write B?) mit Temperatur, Magnetfeld und Ergebniswert oder zweispaltig ohne Magnetfeld ausgegeben. Weiterhin steht die Option (Write Header?), eine beschreibende Kommentarzeile mit auszugeben, zur Verfügung.

Diese Möglichkeiten werden vom aufrufenden Programm so ausgenutzt, dass nach Möglichkeit die sinnvollsten Eintragungen in die Ergebnisdatei stattfinden.

Die Bestimmung der Temperaturdifferenz anhand von den gemessenen Thermoelementspannungen geschieht anhand von Eich Tabellen. Da die Eichdaten nur an diskreten (T,B)-Werten vorliegen, wurde von M. Hofmann ein numerisches Programm namens *IntPol2D.dll* entwickelt, welches mit Hilfe von bilinearen Verfahren Werte interpoliert.

Dieses Pascal-Programm konnte in *Auswert-Calc.vi* eingebunden werden.

Kapitel 6

Probenherstellung

Es folgt in diesem Kapitel eine detaillierte Aufstellung aller im Rahmen dieser Arbeit präparierten Proben. Ich werde zunächst mit den polykristallinen, mit Hilfe der keramischen Methode hergestellten Proben beginnen. Anschließend gebe ich eine Zusammenfassung der im Zonenschmelzverfahren gezogenen Kristalle. Die Ergebnisse der ausführlichen Charakterisierungsuntersuchungen, die konkrete Aussagen über die Probenqualität und deren Einkristallinität zulassen, werden in diesem Zusammenhang diskutiert. Zusätzlich sind die experimentellen Rahmenbedingungen der jeweiligen Probenpräparation dokumentiert.

6.1 Polykristalline Proben

Die in Abschnitt 4.1.1 beschriebene Vorgehensweise bei der Präparation von Polykristallen wird jetzt durch detaillierte Angaben zur Herstellung von Strontium- und Kalzium-dotierten¹ $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ergänzt. Als Überblick sind die exakten Präparations- und Reaktionsbedingungen zur Synthese der in dieser Arbeit hergestellten $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ -Polykristalle in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Verfahrensschritt	Werte für $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$, $M=\text{Sr},\text{Ca}$
Ausglühen	La_2O_3 : $\simeq 800^\circ\text{C}$, 12 h
Einwaage	La_2O_3 , Co_3O_4 , (SrCO_3 , CaCO_3)
Kalzinieren	850°C , 48 h, Pt-Tiegel
Vorreaktionen	1200°C , 40 h, an Luft, Pt-Tiegel, 2-3 \times
Pressen	$d = 13\text{ mm}$, $F = 98\text{ kN} \Rightarrow \simeq 7.5\text{ kbar}$
Hauptreaktion	1200°C , 40 h, im O_2 -Fluss

Tabelle 6.1: Präparations- und Reaktionsbedingungen zur Synthese von $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$

¹Im folgenden wird die Bezeichnung $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ immer dann verwendet, wenn von unterschiedlichen Dotierungssubstanzen M die Rede ist. Hier gilt $M \in \{\text{Sr}, \text{Ca}\}$.

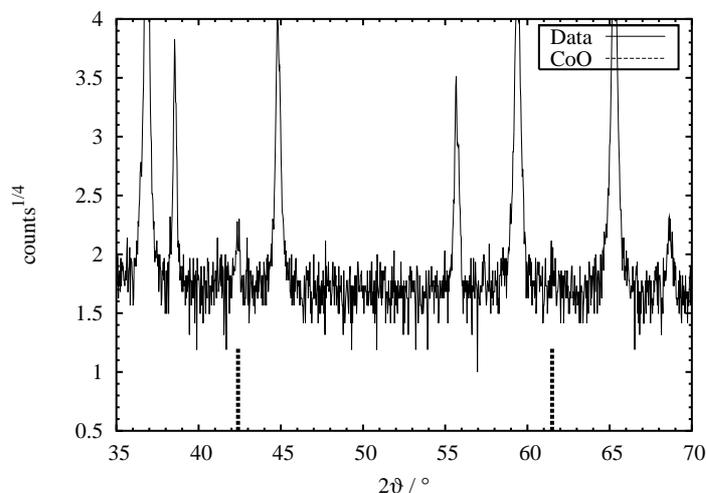


Abbildung 6.1: Röntgenspektrum der Einwaagesubstanz Co_3O_4 mit kleinen Fremdphasenanteilen von CoO . Die Lage der stärksten Peaks von CoO sind zusätzlich am unteren Bildrand markiert.

Die Reinheit der verwendeten Edukte wurde vom Lieferanten Strem Chemicals mit mindestens 99.99 % für La_2O_3 und Co_3O_4 angegeben. Lediglich bei den Dotierungssubstanzen SrCO_3 und CaCO_3 , die zumeist nur in kleinen Mengen verwendet wurden, lag die Reinheit niedriger (mindestens 99.9 %). Zusätzlich zu den vorliegenden Herstellerangaben zur Reinheit wurde bei Co_3O_4 röntgendiffraktometrisch nach Verunreinigungsphasen gesucht. Hintergrund dieses Vorgehens ist, dass Kobalt keine eindeutige Valenz und keine ausgezeichnete Oxidationsstufe besitzt. Die Tatsache, dass es sich bei Co_3O_4 selbst bereits um eine gemischtvalente Verbindung handelt, untermauert diese Aussage. Die Röntgenuntersuchung sollte Klarheit darüber bringen, ob weitere Kobalt-Sauerstoff-Verbindungen in der Ausgangssubstanz vorliegen. In Abb. 6.1 sind am unteren Rand die stärksten Streuwinkel von CoO eingezeichnet. Tatsächlich finden sich an den vorgegebenen Positionen schwache Peaks, die auf Verunreinigungen durch CoO im Prozentbereich hinweisen. Eine überschlägige Rechnung ergibt, dass die aus dem veränderten Co-O-Verhältnis resultierende Fehlstoichiometrie des Produkts in der Größenordnung von 1 ‰ liegt. Der Grund für die Vernachlässigbarkeit des Fehlers trotz der recht starken Verunreinigung liegt darin, dass die Masseverhältnisse zwischen Kobalt und Sauerstoff bei den beiden Verbindungen sich nur um etwa 7 % unterscheiden. Der Gesamtfehler wurde bei der Berechnung der Einwaage im weiteren vernachlässigt.

Die Einwaagemengen der Edukte werden über die chemische Reaktionsgleichung berechnet. Sie lautet für undotiertes LaCoO_3



In dieser Gleichung ergibt sich für die Sauerstoffstöchiometrie $\delta = \frac{17}{18} \simeq 0.17$. Um die erwünschte Stöchiometrie mit $\delta = 0$ zu erhalten, muss pro Formeleinheit $\frac{1}{2}\text{O}_2$ aus der Atmosphäre aufgenommen werden. Dieser Vorgang wird, wie ich weiter unten beschreibe, dadurch begünstigt, dass man als abschließenden Schritt die Endreaktion unter Sauerstoffdurchfluss durchführt. Das Masseverhältnis $\frac{m_i}{m_j}$ der Ausgangsstoffe lässt sich unter

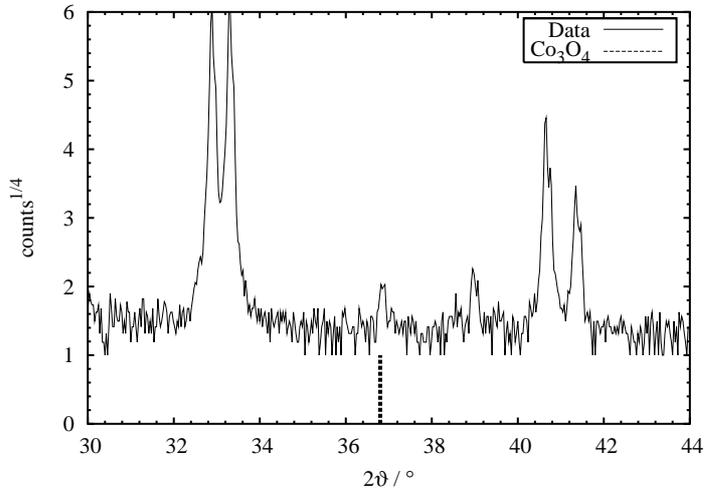


Abbildung 6.2: Röntgenspektrum von Probe Zo104 nach dem Kalzinieren und der ersten Vorreaktion bei 1200 K. Zu sehen sind fast ausschließlich Reflexe der LaCoO_3 -Struktur. Die Lage des stärksten Peaks von Co_3O_4 ist zusätzlich am unteren Bildrand eingezeichnet.

Vernachlässigung der Sauerstoffproblematik über die Molmassen M_i und die stöchiometrischen Koeffizienten aus der Reaktionsgleichung 6.1 berechnen.

$$\frac{m_{\text{La}_2\text{O}_3}}{m_{\text{Co}_3\text{O}_4}} = \frac{3}{2} \cdot \frac{M_{\text{La}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Co}_3\text{O}_4}} \quad (6.2)$$

Die Zahlenwerte für die Molmassen sind aus Tabellen zu entnehmen und für eine Substanz entsprechend ihrer Summenzusammensetzung zu addieren. Eine zweite Bedingungs-gleichung erhält man aus der Vorgabe der Gesamtmasse von etwa 3 - 5 g pro Probenansatz für polykristalline Sinterproben und etwa 25 g für Nährbarren zur Einkristallzüchtung. Zur Vereinfachung dieser Berechnung steht am Institut das Programm `EINWAAGE.BAS` von R. Borowski zur Verfügung.

Nach der Einwaage wird das bereits durch ausgiebiges Mörsern homogenisierte Substanzgemisch in Platintiegel gefüllt. Dabei musste auf reines Platin als Tiegelmateri-al zurückgegriffen werden. Die anfangs verwendeten Korundtiegel färbten sich stark blau ein, was auf Einlagerung von Kobalt in das Tiegelmateri-al und damit verbundenem einseitigem Materialverlust zu Lasten des Kobalts hindeutet. Neben der herausragenden Stabilität von Platin in oxidierender Umgebung ist der hohe Schmelzpunkt ($T_m = 1770 \text{ °C}$) ein weiterer Vorteil dieses Werkstoffs. Außerdem ist die Oberfläche von gegossenen Tiegel von vorne herein im Vergleich zum porösen Korundmater-ial durch die kleinere Oberfläche deutlich weniger reaktiv und anfällig für Einlagerungen. Die Kalzinierung und die anderen Vorreaktionen fanden durchweg in Kammeröfen statt. Die Temperaturrampen wurden beim Aufheizen stets auf 400 K/h eingestellt, während die Abkühlraten deutlich langsamer mit 100 K/h gefahren wurden.

Nach dem ersten Reaktionszyklus, dem sogenannten Kalzinieren, konnte bei den schwach dotierten Proben – vor allem Proben zur Herstellung von Nährbarren – keine signifikante Veränderung festgestellt werden. Das stimmt auch mit der Überlegung überein, dass bei den Temperaturen dieses Reaktionsschritts lediglich der Kohlenstoff aus den

beteiligten Karbonaten herausreagiert wird. Bei schwach dotierten Proben sind jedoch nur geringe Mengen an Karbonaten beteiligt, wie ein Blick in Tabelle 6.1 auf die verwendeten Edukte bestätigt. Entsprechend findet nur eine marginale Reaktion statt. Im Anschluss an die erste Reaktion bei hohen Temperaturen (1200 °C) stellte sich dann ein starker Volumenverlust (etwa 30%) bei gleichzeitigem starkem Zusammenbacken des Pulvers ein, was als Hinweis auf eine abgelaufene chemische Reaktion zu werten ist. Röntgenuntersuchungen zeigten bereits zu diesem Zeitpunkt nur noch geringe Anteile von Fremdphasen. Der Großteil der Reflexe ist durch die gewünschte Perowskitstruktur zu erklären. Damit ist die Synthese bereits fast abgeschlossen, und das Produkt liegt schon fast phasenrein vor. Abb. 6.2 zeigt ein in hoher Auflösung aufgenommenen Ausschnitt des Röntgendiffraktogramms. Zu sehen sind neben den dominierenden Signalen der Perowskitstruktur noch ein kleiner Fremdphasen-Peak, der dem stärksten Reflex des Edukts Co_3O_4 zugeordnet werden kann. Für die Einkristallzüchtung kann das Material zu diesem Zeitpunkt ohne weiteres zum Pressen eines Barrens verwendet werden.

Zur Polykristallpräparation wird das Material noch weiteren ein bis zwei Vorreaktionen bei 1200 K unterzogen, bevor die Hauptreaktion analog zu den Vorreaktionen allerdings unter Sauerstoffdurchfluss durchgeführt wird. Vor der Hauptreaktion wird das Pulver dann zu sogenannten Pellets oder Tabletten gepresst. Dazu wird eine hydraulische Presse in Verbindung mit einem speziellen Presswerkzeug der Firma Specac bestehend aus einem Stempel und einer passenden Hohlform verwendet. Die Pellets werden dann sehr vorsichtig in geschlitzten Korundschiffchen aufrecht hingestellt und unter einem leichten Sauerstoffdurchfluss in einem Rohrofen mit den selben Raten wie zuvor auf wiederum 1200 °C erhitzt und für 40 h dort belassen.

Meist waren die endreagierten Proben-tabletten über den größten Bereich der Querschnittsfläche homogen und kompakt, so dass z.B. Widerstandsmessungen problemlos daran durchzuführen waren. Lediglich in den Randbereichen traten Risse auf, und Kanten platzten ab. Dieser Mangel resultiert mit großer Wahrscheinlichkeit aus einem über die Gesamtfläche nicht völlig konstanten Druck. Tabelle 6.2 zeigt eine Übersicht der auf diese Weise hergestellten polykristallinen Strontium- bzw. Kalzium-dotierten $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$.

Die Qualität der polykristallinen Proben wurde durchweg mit Hilfe der Pulver-Röntgendiffraktometrie auf Fremdphasen hin untersucht. Dabei konnte fast allen Proben Phasenreinheit bescheinigt werden. Eine Ausnahme bildet dabei das höchstdotierte $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ mit $x = 27\%$. Hier wurden schwache Reflexe gefunden, die nicht der eigentlichen Kristallstruktur zugeordnet werden konnten. Außerdem fanden Präparationsversuche von V. Ganse mit noch höherer Ca-Dotierung statt, bei denen durchweg starke Verunreinigungen detektiert wurden [132].

6.2 Einkristalle

Es wurden im Rahmen dieser Arbeit Einkristalle von undotiertem LaCoO_3 und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ in einem Dotierungsbereich von $0\% < x < 25\%$ präpariert. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$

La _{1-x} Sr _x CoO ₃		La _{1-x} Ca _x CoO ₃	
x =	Name	x =	Name
0 %	Zo01	5 %	OZ20
20 %	ISi12	10 %	OZ21
25 %	ISi13	12.5 %	Ga04
28 %	ISi14	15 %	OZ22
30 %	Ga03	17 %	OZ30
30 %	ISi15	19 %	OZ31
40 %	ISi16	20 %	OZ32
50 %	ISi17	21 %	OZ33
		23 %	OZ34
		25 %	Ga05
		27 %	OZ35

Tabelle 6.2: Tabelle der hergestellten polykristallinen Sinterproben La_{1-x}M_xCoO₃ mit Strontium- (links) und Kalzium-Dotierung (rechts).

konnte nur in einem sehr kleinen Dotierungsfenster dargestellt werden. Die Vorgehensweise und Wahl der Parameter der Züchtung der Kristalle wird Thema dieses Abschnitts sein. Tabelle 6.3 gibt zunächst einen Überblick über die von mir verwendeten experimentellen Parameter der Einkristallzüchtung von La_{1-x}M_xCoO₃. Im folgenden gehe ich dann ausführlich auf die einzelnen Stationen der Einkristalldarstellung ein.

Zur Züchtung eines Einkristalls (s. Abschnitt 4.1.2) ist es zunächst erforderlich, einen polykristallinen Nährbarron von etwa 8 - 10 cm Länge zu erstellen. Dazu werden bei den vorliegenden Kobaltaten etwa 25 g Pulver entsprechend der in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Methode reagiert. Die bei der Präparation von Sinterpolykristallen abschließende Endreaktion entfällt hierbei. Eine eventuelle Phasenunreinheit kann an dieser Stelle in Kauf genommen werden, da die eigentliche Kristalldarstellung später im Züchtungsexperiment stattfindet. Auch dann besteht noch die Möglichkeit zu chemischen Reaktionen. Es muss nur sichergestellt sein, dass deren Ausmaß nicht die für das Wachstum erforderlichen

Parameter	Werte
Atmosphäre	O ₂ -Fluss, 0.2 ^l /min, 5 bar
Rotationsgeschwindigkeit	30 - 40 ¹ /min, gegensinnig
Wachstumsgeschwindigkeit	3.6 mm/h
Barrengeschwindigkeit	-1.2 mm/h
Lampentyp	4 × 1000 W, Halogen
Lampenspannung	54 - 60 %

Tabelle 6.3: Parameter der Einkristallzüchtung

extrem gleichmäßigen Bedingungen stört. Wichtig hingegen ist es in jedem Fall, eine gute Homogenität des Barrens hinsichtlich Dichte- und (eventueller) Komponentenverteilung zu gewährleisten. Die gleichmäßige Zylindergeometrie des Nährbarrens ist ebenso Grundvoraussetzung. Dazu werden die im folgenden beschriebenen Maßnahmen durchgeführt.

Das vorreagierte Pulver wird in einen einseitig geschlossenen Latexschlauch ($L = 12$ cm, $\varnothing = 8$ mm, Hersteller Piercan, Paris) gefüllt. Um die hohe und konstante Dichte des Materials entlang des Schlauchs sicherzustellen, werden von Präparateur zu Präparateur unterschiedliche Methoden angewandt. Möglich ist beispielsweise, dass man den Schlauch während des Befüllens regelmäßig schleudert oder versucht, durch Stopfen das Material zu verdichten. Um beim nachfolgenden Evakuieren zu verhindern, dass Pulver von der Pumpe angesaugt wird, darf der Schlauch nicht bis zum Rand gefüllt sein. Außerdem wird der verbleibende Raum über dem Pulver mit Watte ausgefüllt. Zum Verschließen des Schlauchs wird ein Gummistopfen verwendet. Das Evakuieren geschieht durch eine Hohnadel, die durch den Stopfen gestochen wird. Das Evakuieren erhöht die Wahrscheinlichkeit, das Pulver durch den folgenden Pressvorgang in Form bringen zu können. Der Schlauch mit seinem Inhalt wird in einen Pressbehälter² aus Edelstahl eingebracht, der mit einem Druckmedium (Wasser) gefüllt ist. Ein Stempel verschließt das Gefäß dicht, nachdem die eingeschlossene Luft über einen einfachen Entlüftungsmechanismus entwichen ist. Der Druck von 1.5 - 2.5 kbar wird von einer manuellen Öldruck-Kolbenpresse (CSI Modell HP-M-SD-200, 100 kN bzw. Weber Modell 1001069, bis 150 kN, s.a. [133]) aufgebaut. Die Entnahme des gepressten Barrens aus dem Latexschlauch gestaltet sich leider oft schwierig. Zum Sintern wird der Barren in ein Korundschißchen gelegt. An dieser Stelle ist Platin als Behältnismaterial nicht mehr notwendig, da der Kontakt zwischen dem Schißchen und dem Barren sich im Vergleich zum Pulver auf ein Minimum reduziert. Nach dem Sintern bei etwa 1100 °C für 20 Stunden oder mehr erhält man den fertigen Nährbarren. In der Regel ist er von harter Konsistenz und kann jetzt problemlos gehandhabt werden. Falls der erste Versuch nicht zu dem gewünschten Ergebnis führt, hilft es oft schon, die Prozedur zu wiederholen. Der Grund liegt vermutlich darin, dass LaCoO_3 hygroskopisch ist. Durch die Wassereinlagerung lässt das Material sich nicht mehr genügend komprimieren.

Bevor die eigentliche Kristallzüchtung beginnen kann, müssen Barren und Keim optimal im Zonenschmelzofen positioniert werden. Dazu wird der Nährbarren am oberen Schaft aufgehängt. Es werden zwei verschiedene Techniken verwendet. Bei ausreichender Stabilität des Barrens wird mit einem ca. 1.6 mm starken Bohrer ein Loch in sein oberes Ende gebohrt. Hierdurch kann ein Platin- oder Nickelchrom-Draht gezogen werden, der zu einer Öse zusammengedreht wird. Die andere Technik wird bei weicheren bzw. sehr spröden Materialien angewendet. Dabei wickelt man einen Draht um den Barrenumfang und verdrillt ihn. Darunter kann eine Schlaufe aus dem gleichen Drahtmaterial durchgeführt werden. Sie bildet dann die Öse, an der der Barren aufgehängt werden kann. Wichtig bei der Auswahl des Drahts ist lediglich, dass er unter oxidierenden Atmosphären und bei hohen

²Hersteller CSI. Der verwendete Pressstempel wurde aus zäherem Material (Thyssen, Thyrodur 2709, Zugfestigkeit etwa 1900 N/mm² nach spezieller Härtungsprozedur) nachgebaut, um höheren Drücken standhalten zu können.

Temperaturen verwendet werden kann. Aus diesem Grund eignen sich entsprechend spezifizierte Hochtemperatur-Thermoelement-Drähte (Pt, PtRh, Ni, NiCr) und Hochtemperatur-Heizdrähte (Kanthal) besonders. Nachdem der Barren im Ofen hängt, muss er sehr genau entlang der vertikalen Achse justiert werden, damit er weder bei der Rotation seine Lage verändert, noch bei fortschreitendem Wachstum aus der Längsachse verkippt.

Als Wachstumskeim wird möglichst ein Einkristall gleicher Dotierung verwendet. Falls ein solcher nicht zur Verfügung steht, kann auch auf einer polykristallinen Unterlage gestartet werden. In diesem Fall ist man zur Gewinnung eines Einkristalls jedoch auf die spontane Keimauslese angewiesen, wonach große Kristallite auf Kosten kleinerer an Volumen gewinnen und schließlich einen einkristallinen Querschnitt bilden. Natürlich kann auf diese Weise der unterste Teil des Kristalls durchaus aus mehreren verschiedenen Kristalliten zusammengesetzt sein. In der Praxis waren so gezüchtete Kristalle aber auch bereits nach etwa 1 cm Kristalllänge einkristallin. Der Einbau des Keims geschieht wieder mit einem temperaturbeständigen Draht, mit dem er in einem halbierten Korundröhrchen entsprechenden Durchmessers befestigt wird. Das Röhrchen kann dann mit Hilfe eines Edelstahladapters auf den unteren Schaft aufgeschraubt werden. Dieses Verfahren und einige experimentatorische Tricks können auch in [111] nachgelesen werden.

Die Schmelzzone wird etabliert, indem man den unteren Teil des hängenden Nährbarrens anschmilzt, bis sich ein homogener Tropfen gebildet hat. Dann wird der obere Schaft zusammen mit den Spiegeln sehr langsam nach unten gefahren, bis der Tropfen den Keim berührt und so eine flüssige Zone zwischen Nährbarren und Keim bildet. Bei zu hohen Temperaturen bzw. zu großer Flüssigkeitsmenge kann die Schmelze dabei leicht überschwappen.

Bei $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ mit 12.5 % Ca-Anteil bildete sich im Verlauf des Züchtungsexperiments in der Schmelze eine feste Phase. Dieses Phänomen wurde als Löslichkeitsproblem von CaCoO_3 in LaCoO_3 identifiziert, so dass keine $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ -Kristalle mit Dotierungen oberhalb von 3 % - wie sich später ergab - dargestellt werden konnten. Bei $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ in noch höheren Dotierungen (25 %) war bereits aufgrund eines Entmischungsphänomens das Bilden eines Tropfens nicht mehr möglich.

Eine Situation, nachdem eine Schmelzzone erfolgreich gebildet wurde, zeigt Abb. 6.3. Im Bild ist von oben hereinragend der Nährbarren und von unten der Keim bzw. der bereits gewachsene Teil des Kristalls zu sehen. Die flüssige Zone im Zentrum wird im Verlauf des Experiments durch den Nährbarren gezogen. Im Hintergrund sind als helle Stellen die Spiegelbilder der Glühwendeln zu erkennen.

Man kann erkennen, dass der Durchmesser des Kristalls kleiner ist als der des Barrens. Dafür sind im wesentlichen³ die verschiedenen Geschwindigkeiten verantwortlich, mit denen der Keim herausgezogen und der Barren nachgeführt werden. Die gezogenen Kristalle haben etwa einen Durchmesser von 5 mm bei einer Gesamtlänge von bis zu 10 cm. Die Dicke wird so gering gewählt, damit über eine größere Distanz ein Wachstum möglich ist. Das erhöht

³Die Verdichtung des Materials durch das Aufschmelzen und Rekristallisieren kommt als weiterer Grund in Frage. Allerdings geht man davon aus, dass stabile Nährbarren bereits einen Füllfaktor von mehr als 90 % erreicht haben müssen, so dass keine wesentliche Verdichtung mehr stattfindet [134].



Abbildung 6.3: Schmelzzone während des Züchtungsexperiments aufgenommen durch die CCD-Kamera [133]. Im Hintergrund sind die Bilder der Heizwendeln auf den elliptischen Spiegeln zu erkennen.

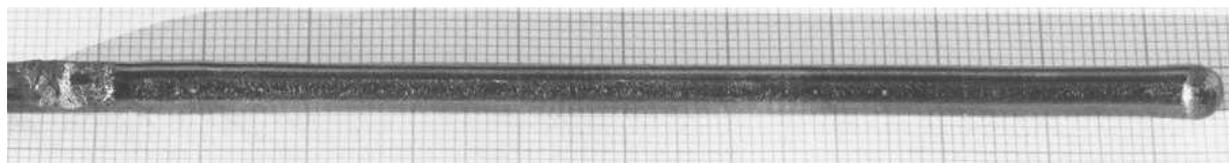


Abbildung 6.4: Gewachsener $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -Einkristall am Beispiel von Zo108.

die Wahrscheinlichkeit für die Einkristallinität der gezogenen Probe.

Es hat sich als sinnvoll erwiesen, möglichst wenig an den Züchtungsparametern während des Wachstums zu ändern. Bei erfolgversprechenden Bedingungen nehmen nach einigen Stunden sowohl die Form der Zone als auch der Kristalldurchmesser konstante Werte an. Wenn sich diese Indikatoren auch nach längerer Zeit noch verändern, ist das ein Zeichen dafür, dass bisher keine Gleichgewichtsbedingungen vorliegen. Im weiteren Verlauf eines solchen Versuchs musste das Züchtungsexperiment normalerweise abgebrochen werden. Außerdem ist dann davon auszugehen, dass im gewachsenen Kristall die Dotierung eine Funktion des Ortes ist. Nach einer Dauer von etwa 20 - 30 h ist bei erfolgreichem Experiment ein ca. 10 cm langer Kristall, wie ihn Abb. 6.4 zeigt, gewachsen. Am linken Bildrand ist noch der Keim bzw. der Beginn des Wachstums anhand der unregelmäßigen Struktur zu erkennen. Am rechten Ende sieht man die typische runde Kappe, die sich beim Abbruch des Wachstum durch langsames Auseinanderziehen der beiden Schäfte unter gleichzeitiger Verringerung der Lampenleistung ergibt. In Tabelle 6.4 gebe ich eine Zusammenstellung aller gezogenen Kristalle. Es ist zusätzlich eine Spalte mit einer Kurzbeurteilung der Qualität bzw. Einkristallinität der Proben angefügt. Die Proben TL01 - TL03 und Zo102 - Zo104 wurden am Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide, Université Paris-Sud,

Zo102-Zo104 in Zusammenarbeit mit P. Reutler erstellt. Neben den üblichen Charakterisierungsmethoden zur Bestätigung der Phasenreinheit, wie sie aus Abschnitt 4.2.1 bekannt sind, wurden die Kristalle auf ihre Einkristallinität hin untersucht. Die Methoden sind in Abschnitt 4.2.2 beschrieben.

La _{1-x} Sr _x CoO ₃		
x =	Name	Qualität
0.2 %	Zo102	+
1 %	Zo103	+
2 %	Zo105	+
4 %	Zo106	+
8 %	Zo108	+
12.5 %	TL01	+
15 %	Zo115	+
18 %	TL02	+
25 %	TL03	+
30 %	Zo116	Risse
30 %	AR016	Risse

LaCoO ₃ und La _{1-x} Ca _x CoO ₃		
x =	Name	Qualität
0 %	Zo104	3 Kristallite
0 %	Zo107	+
12.5 %	Zo109	3 %
12.5 %	Zo111	3 %
25 %	Zo110	-

Tabelle 6.4: Tabelle der gezogenen Kristalle. Links: La_{1-x}Sr_xCoO₃; rechts: LaCoO₃ und La_{1-x}Ca_xCoO₃. Ausführliche Qualitätsbeschreibung: s. Text.

Zunächst ist festzustellen, dass nach eingehenden Untersuchungen (polarisierter Lichtmikroskopie, Laue-Aufnahmen, Neutronenstreuuntersuchungen⁴) allen Sr-dotierten Kobaltate mit einer Ausnahme gute Qualität und Einkristallinität bescheinigt wurde. Bei dem Versuch einen mit 30 % Sr dotierten Kristall (Zo116) zu ziehen, zeigte sich zunächst während der Züchtung das gewohnte positive Bild. Allerdings musste nach dem Erkalten festgestellt werden, dass der gezogene Kristall von zahlreichen Rissen durchsetzt war und auseinanderbrach. Ein zweiter Versuch (AR016) unter Erhöhung des O₂-Drucks auf 8 bar scheiterte ebenso. Der Grund für die auftretenden Risse ist mit großer Wahrscheinlichkeit ein destruktiver fest-fest Phasenübergang [136] im Bereich zwischen Schmelz- und Raumtemperatur. Unter Umständen wäre ein weiterer Versuch mit extrem langsamen Wachstumsgeschwindigkeiten sinnvoll. Auf diese Weise könnte man die Abkühlrate verlangsamen und die Zerstörung des Kristalls durch die Phasenumwandlung möglicherweise vermeiden.

Exemplarisch zeige ich einige der Charakterisierungsergebnisse. Wie schon erwähnt kann bereits das bloße Betrachten der Kristalloberfläche Aufschlüsse über seine Qualität geben. In Abb 6.5 ist ein Sr-dotierter Kristall (Zo108) gezeigt. Es handelt sich lediglich um eine vergrößerte Aufnahme von Abb. 6.4. Man erkennt Streifen gleicher Reflektivität in Längsrichtung des Kristalls. Entsprechend finden sich auf dem Umfang des Einkristalls

⁴Die Neutronenstreuexperimente wurden von M. Braden am Forschungsreaktor in 91191 Saclay, Frankreich durchgeführt [135].

Bereiche unterschiedlicher Reflektivität. Man spricht von Facetten. Im Fall der trigonalen Kristallstruktur konnte stets sechszählige Symmetrie festgestellt werden. Das stimmt überein mit der hexagonalen Darstellung der trigonalen Einheitszelle.

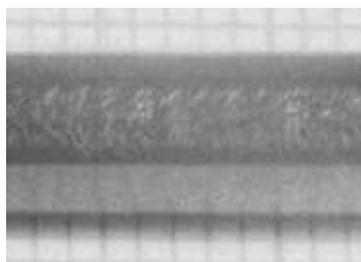


Abbildung 6.5: Facetten entlang der ganzen Oberfläche eines Sr-dotierten $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -Kristalls (Zo108) deuten auf Einkristallinität über die gesamte gewachsene Länge hin.

In Abb. 6.6 sind drei Fotos gezeigt, die durch ein gewöhnliches Lichtmikroskop unter Verwendung von polarisiertem Licht in verschiedenen Vergrößerungen und an verschiedenen Sr-dotierten Einkristallquerschnitten aufgenommen wurden. Im wesentlichen zeigt sich stets das selbe Bild paralleler, schmaler Streifen. Im linken oberen Bild ist Kristall Zo103 in einer Übersichtsaufnahme dargestellt. Im Großen und Ganzen stellt sich die gesamte Fläche homogen und ohne starke Kontraste dar. Die über die Gesamtfläche verteilten Streifen haben große Bereiche gleicher Richtung. Im rechten oberen Bild ist ein vergrößerter Ausschnitt am Beispiel von Kristall Zo105 gezeigt. Hier sind zwei Gebiete unterschiedlicher Streifenrichtung zu sehen. Im Grenzbereich ist deutlich ein Überlapp und keine scharfe Grenze zwischen den beiden Richtungen festzustellen. Damit kann ausgeschlossen werden, dass es sich um eine Korngrenze handelt. Somit ist der Kristall als einkristallin einzuordnen. Zum Vergleich ist im linken unten Teilbild (Zo107, undotiertes LaCoO_3) dargestellt, wie eine echte Korngrenze unter polarisiertem Licht erscheint. Der dunkle Bereich kennzeichnet einen Kristalliten, der durch eine Korngrenze vom weitaus größeren Restkristall getrennt ist. Auch die Streifen hören an dieser Korngrenze auf. Zo107 ist somit auch als einkristallin zu klassifizieren, besitzt aber an den Randbereichen Verunreinigungen bzw. Fremdphasen.

Die Ursache der in den Bildern sichtbaren Streifen sind wahrscheinlich Zwillingsgrenzen. Aufgrund der Tatsache, dass mehrere äquivalente Kristallrichtungen⁵ existieren und die trigonale Verzerrung sehr klein ist, lässt sich eine Verzwillingung kaum vermeiden. Die undotierten Kristalle Zo104 und Zo107 zeigen sich unter polarisiertem Licht ebenfalls als homogene Fläche – bis auf Randbereiche, wie in Abb.6.6 rechts dargestellt. Neutronenstreuuntersuchungen [135] zufolge besteht Zo104 aber über seine Gesamtlänge aus drei Kristalliten. Der Kristall Zo107 dagegen wurde als einkristallin charakterisiert.

In Abb. 6.7 ist ein Vergleich zwischen der undotierten LaCoO_3 -Probe Zo104, zwei undotierten, polykristallinen Proben und dem mit 2% Sr dotierten Einkristall Zo102 gezogen. Diese Messungen helfen dem Experimentator zwar nicht bei der Beurteilung der Einkristallinität. Man kann daraus aber Schlüsse über die Phasenreinheit und die Homogenität

⁵In trigonal verzerrten quasikubischen Kristallen treten vier Zwillingsrichtungen auf.

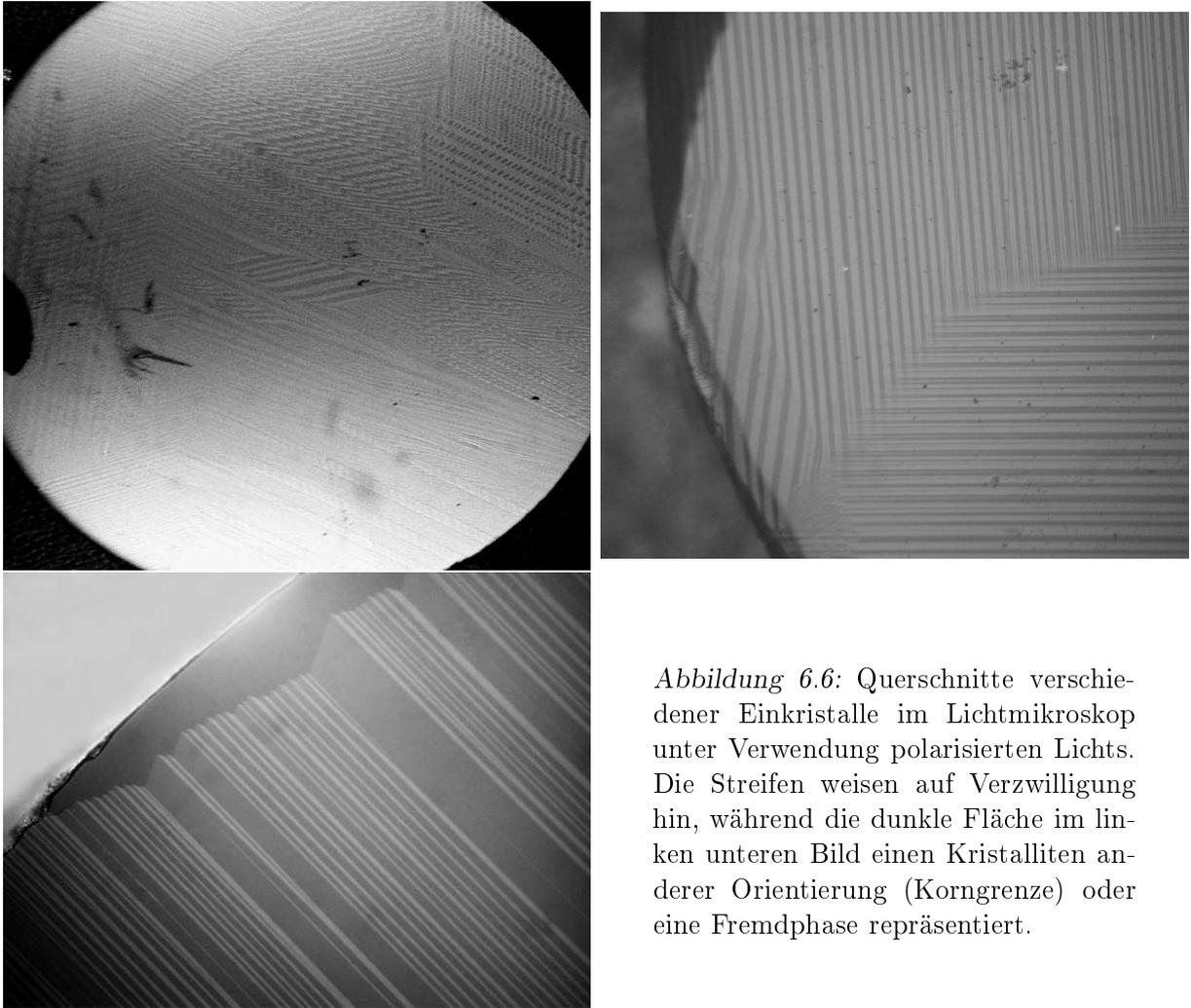


Abbildung 6.6: Querschnitte verschiedener Einkristalle im Lichtmikroskop unter Verwendung polarisierten Lichts. Die Streifen weisen auf Verzwillingung hin, während die dunkle Fläche im linken unteren Bild einen Kristalliten anderer Orientierung (Korngrenze) oder eine Fremdphase repräsentiert.

entlang eines Kristalls ziehen. Aufgrund der herausragenden Eigenschaft des unmagnetischen Grundzustands bei LaCoO_3 kann man die Reinheit quantitativ einschätzen. Im direkten Vergleich der beiden einkristallinen Proben lässt sich der Verunreinigungs- bzw. Sauerstoffdefektanteil δ (mit $\text{LaCoO}_{3-\delta}$) bei Zo104 auf maximal etwa 1‰ abschätzen. Dazu muss man davon ausgehen, dass der Effekt einer Verunreinigung oder einer Sauerstofffehlstelle sich im wesentlichen in der Suszeptibilität genauso äußert wie die Dotierung mit Sr. In Frage kommen für diesen Effekt neben den Sauerstofffehlstellen auch Lathan- bzw. Kobaltfehlstöchiometrien. Als zusätzliche Information sind zwei Messungen an polykristal- linem Material eingezeichnet. Bei der Probe Ga02 handelt es sich um einen Polykristall, der nach dem in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Festkörperreaktionsverfahren hergestellt wurde. Die andere Messung wurde an einem Reststück eines Nährbarrens durchgeführt, der zur Einkristallzüchtung von Zo104 verwendet wurde. Er war während des Züchtungs- experiments für etwa 20 Stunden einer Sauerstoffatmosphäre von 5 bar ausgesetzt. Dadurch

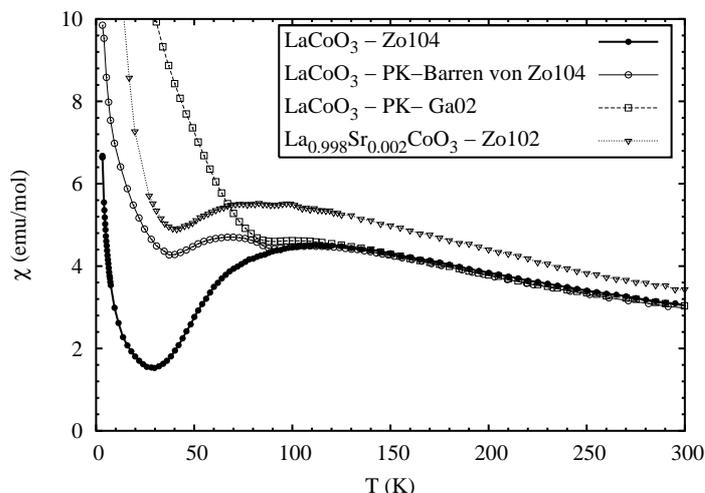
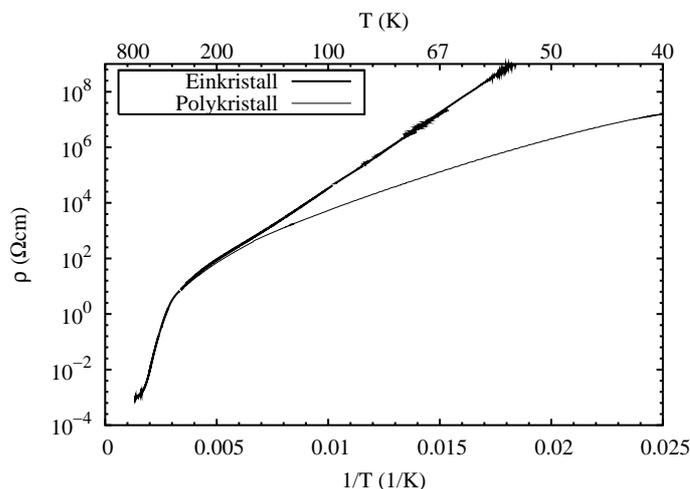


Abbildung 6.7: Suszeptibilitätsmessung: Vergleich zwischen der undotierten LaCoO_3 -Probe Zo104, zwei polykristallinen Proben (PK) und dem mit 2% Sr dotierten Einkristall Zo102

hat er vermutlich eine Sauerstoffnachtemperung erfahren. Nur so ist zu erklären, dass er offensichtlich weniger paramagnetische Defekte aufweist als die Probe Ga02. Beide Polykristalle zeigen jedoch, wie zu erwarten, deutlich mehr Fremdphasenanteile als der Einkristall. Man kann anhand dieser Vergleichsmessung festhalten, dass auch einphasige, polykristalline LaCoO_3 -Proben nicht an die Reinheit von entsprechenden Einkristallen heranreichen. Je nach Probe ist das Tieftemperaturminimum überhaupt nicht mehr zu erkennen und damit eine Analyse der magnetischen Daten im Hinblick auf den unmagnetischen Grundzustand kaum mehr möglich.



33

Abbildung 6.8: Vergleich zwischen der einkristallinen LaCoO_3 -Probe Zo104 und der polykristallinen Zo01 anhand des Widerstandsverhaltens. In der Arrhenius-Auftragung hat aktiviertes Verhalten eine konstante Steigung.

Abb 6.8 zeigt das Widerstandsverhalten zweier undotierter LaCoO_3 -Proben. Die eine Probe wurde wie beim Vergleich der Suszeptibilitäten im Festkörperreaktionsverfahren als polykristalline Sinterprobe (Zo01) hergestellt, während es sich bei der anderen (Zo104) um eine einkristalline Probe handelt. Zum einen besitzt die einkristalline Probe bei tiefen

Temperaturen einen deutlich höheren Widerstand. Das deutet darauf hin, dass wesentlich weniger Ladungsträger zur Verfügung stehen. Die Qualität der Probe ist damit als höher einzuschätzen, da LaCoO_3 selbst keine intrinsischen Ladungsträger besitzt, sondern lediglich über thermische Aktivierung Ladungstransport erlaubt. Das aktivierte Widerstandsverhalten ist im Arrhenius-Plot durch eine konstante Steigung gekennzeichnet. Diese Bedingung wird von dem Einkristall ebenfalls sehr gut erfüllt. Der Polykristall jedoch nicht. Anscheinend gibt es dort noch zusätzliche Beiträge zur Leitfähigkeit. Dies ist ein weiteres Indiz für die deutlich bessere Qualität einkristalliner Proben.

Bei den $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ -Kristallen konnte laut EDX-Analysen lediglich 3 - 4 % La durch Ca ersetzt werden. Das deutet auf eine Mischungslücke hin, wenngleich im analogen Fall den Polykristallen Einphasigkeit bis zu einer Dotierung von 25 % bescheinigt wurde. Der Wachstumsversuch mit der Bezeichnung Zo109 resultierte immerhin in einem Kristall von etwa 25 mm Länge. Daraufhin riss die flüssige Zone aufgrund der stetigen Anreicherung mit Ca ab. Weitere Versuche von A. Reichl [133], $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ -Kristalle herzustellen, schlugen ebenfalls fehl.

Kapitel 7

Messergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Messergebnisse dargestellt und analysiert. Nach Möglichkeit werden bekannte Theorien an die gewonnenen Daten angepasst bzw. eigene weiterführende Modelle entwickelt. Das Hauptaugenmerk liegt zum einen auf der Untersuchung des Spinübergangs von LaCoO_3 und zum anderen wird der Einfluss der teilweisen Substitution von Lanthan Ionen durch Strontium in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ betrachtet. Wir werden sehen, dass die Bestimmung verschiedener physikalischer Größen in Bezug auf das interessante Phänomen des Spinübergangs zu einer eindeutigen Interpretation führt. Alle im folgenden gezeigten Messungen wurden an Einkristallen durchgeführt.

7.1 Das undotierte LaCoO_3

7.1.1 Der Spinübergang

Zur Untersuchung des Spinübergangs in LaCoO_3 konnten im Rahmen dieser Arbeit drei Messgrößen verwendet werden: Suszeptibilität, thermische Ausdehnung und Wärmeleitfähigkeit. Die Suszeptibilität bietet als magnetische Messgröße naturgemäß den intuitivsten Zugang zur Untersuchung magnetischer Phänomene. Leider gibt es einige parasitäre Komponenten, wie den van-Vleck-Anteil und den paramagnetischen Beitrag von Defekten, die es hier nötig machen, zusätzliche Freiheiten in das Modell einzufügen. Die thermische Ausdehnung ist in diesem speziellen Fall hervorragend zur Analyse des Übergangs geeignet, da die magnetischen Anregungen inhärent auch Längenänderungen bei den Bindungen bewirken. Bei der Wärmeleitfähigkeit stellt sich heraus, dass sie eine geeignete Messgröße ist, um Aussagen über die durch den Spinübergang induzierte Unordnung abzuschätzen.

Suszeptibilität

Abb. 7.1 zeigt die magnetische Suszeptibilität von LaCoO_3 für Temperaturen von 5 - 1000 K. Die Kurve setzt sich aus zwei unterschiedlichen Messungen unter- und oberhalb von Raumtemperatur zusammen. Die Tieftemperaturdaten wurden von M. Kriener im Rahmen

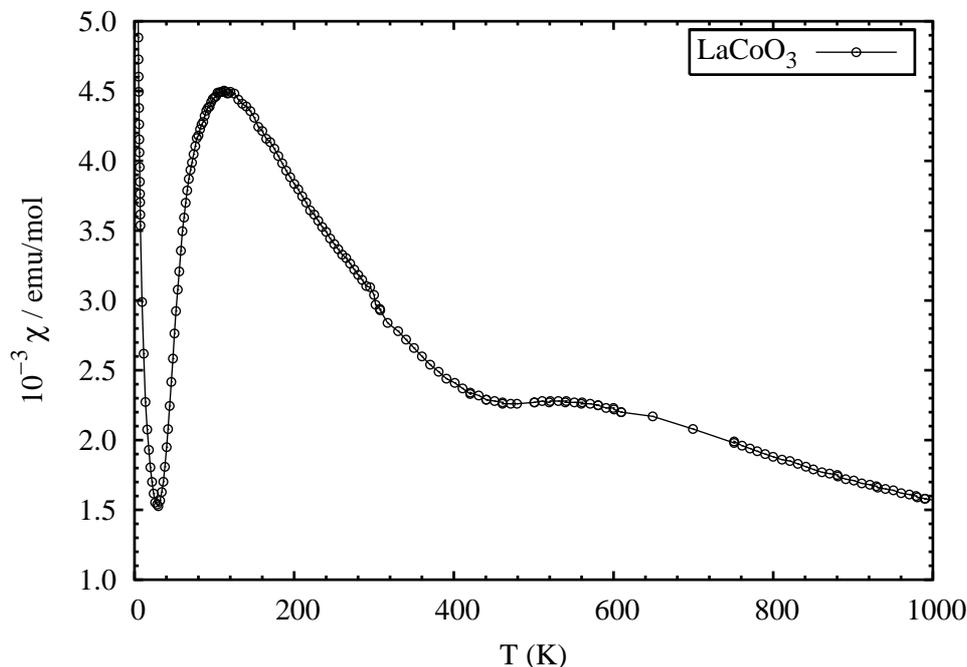


Abbildung 7.1: Magnetische Suszeptibilität von LaCoO_3 bei 1 T äußerem Feld für Temperaturen bis 1000 K [137, 138].

seiner Diplomarbeit [138] an einem kommerziellen SQUID-Magnetometer (Cryogenics, Typ S600X) gemessen, während die Hochtemperaturmessung anschließend von J. Baier [137] mit Hilfe einer Faraday-Waage aufgenommen wurde. Das äußere Feld betrug jeweils 1 T. Die Ergebnisse stimmen mit Literaturdaten (s. Abschnitt 3.2, [85]) gut überein. Diese Messdaten wurden an der Probe Zo104 ermittelt.

Der ungewöhnliche Verlauf der Suszeptibilität im Temperaturintervall von 4 - 1000 K zeichnet sich durch die folgenden Merkmale aus. Der Tieftemperaturabfall von tiefsten Temperaturen bis hin zu etwa 30 K lässt sich auf den Magnetismus paramagnetischer Defekte zurückführen und ist damit keine intrinsische Eigenschaft von LaCoO_3 . Er wird in diesem Abschnitt daher nicht weiter untersucht werden. Die genaue Lage des sich anschließenden Minimums hängt damit von der Probenreinheit ab. Es kann zwar bei Messungen unter gleichen Anregungsfeldern zum Vergleich der Qualität der Proben dienen, gibt aber keine Auskünfte über das intrinsische magnetische Verhalten von LaCoO_3 . Oberhalb des Maximums bei etwa 110 K zeigt sich ein weiterer paramagnetischer Abfall der Messdaten. Nach einem nahezu konstanten Verlauf um 600 K findet sich schließlich ein drittes Curie-paramagnetisches Verhalten.

Konzentrieren wir uns zunächst auf die Modellierung der experimentellen Daten bei tiefen Temperaturen. Zu ihrer Anpassung bis 30 K sind lediglich zwei Terme erforderlich. Das sind zum einen der Curie-Term der magnetischen Verunreinigungen P/T und zum

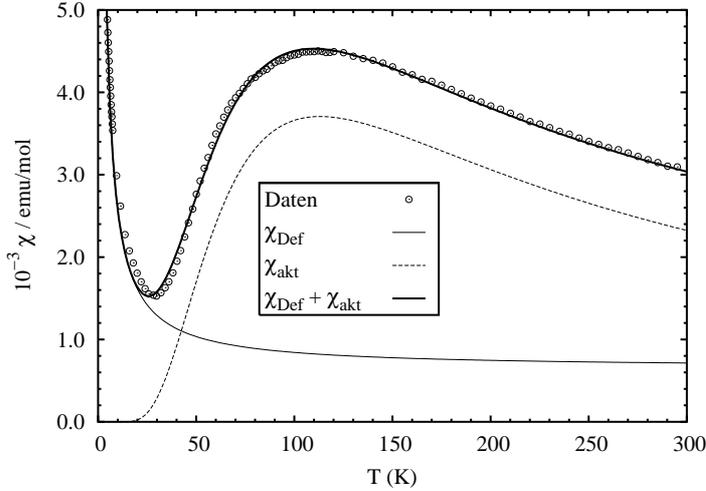


Abbildung 7.2: Empirische Anpassung der Suszeptibilität von LaCoO_3 für Temperaturen bis 300 K. Der Tieftemperaturanteil χ_{Def} lässt sich durch Verunreinigungen und van-Vleck-Beiträge erklären, während ab der Temperatur des Minimums eine signifikante thermische Besetzung eines um Δ angeregten magnetischen Zustands einsetzt (χ_{akt}).

anderen ein als konstant angenommener Term χ_0 . Der erste Beitrag beschreibt das gewöhnliche magnetische Verhalten von Verunreinigungen, deren Dichte gering ist, so dass sie als gegeneinander isoliert zu betrachten sind und nicht miteinander wechselwirken. Dann ist das Curie-Gesetz anwendbar. Der zweite Term setzt sich additiv aus dem van-Vleck-Magnetismus des an sich unmagnetischen¹ Kobalt-Ions und dem Diamagnetismus aller gefüllter Schalen (La^{3+} , Co^{3+} , O^{2-}) zusammen und ist hier als temperaturunabhängig angenommen. Deshalb muss diese Korrektur auch mit steigenden Temperaturen additiv berücksichtigt werden. Als Gesamtbeitrag ergibt sich für den „Defekt“-Paramagnetismus χ_{Def} bei tiefen Temperaturen die nachfolgende Gleichung.

$$\chi_{Def} = \frac{P}{T} + \chi_0 \quad (7.1)$$

Der Fit für das Temperaturintervall bis 30 K ist in Abb. 7.2 eingezeichnet. Man erkennt, dass die Anpassung eine recht gute Übereinstimmung im gegebenen Intervall bringt. Außerdem sieht man, dass oberhalb der Temperatur des Minimums der Defektanteil χ_{Def} temperaturunabhängig wird und in χ_0 mündet. Bei der Anpassung an die Messdaten bis 30 K ergeben sich Werte von $P = 0.02 \text{ emu K/mol}$ und $\chi_0 = 6.5 \cdot 10^{-4} \text{ emu/mol}$. Beide sind mit Angaben aus der Literatur konform [85, 139, 140]. Die Berechnung der Defektdichte aufgrund des paramagnetischen Tieftemperaturanstieg ergibt Werte von weniger als 1%. Dabei wurde davon ausgegangen, dass die Defekte ebenfalls die Formierung von Spinpolaronen mit $S = 10 - 16$ unterstützen, wie es bei der Dotierung durch Strontium vorgeschlagen wird [51]. Auf dem Verlauf der Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen basierend ist bereits in Abschnitt 6.2 bei Abb. 6.7 der maximale Defektanteil auf denselben Wert von 1% abgeschätzt worden.

¹Gemeint ist, dass Co^{3+} in der Low-Spin Konfiguration nur abgeschlossene Elektronenschalen besitzt und somit nach der klassischen Betrachtungsweise unmagnetisch sein sollte.

Folgt man dem Verlauf der Suszeptibilität bis Raumtemperatur, so lässt sich dieser aus zunächst rein phänomenologischer Perspektive als Curie-Paramagnetismus einer nicht gefüllten Schale mit Entartung n beschreiben. Man muss dazu zusätzlich ein thermisches Aktivierungsverhalten mit dem Energieparameter Δ nach der Boltzmann-Verteilung annehmen. Der Grundzustand muss unmagnetisch sein, damit diese Suszeptibilität zu tiefen Temperaturen verschwindet.

$$\chi_{akt} = \frac{P'}{T} \cdot \frac{n_1 e^{-\Delta/T}}{n_0 + n_1 e^{-\Delta/T}} \quad (7.2)$$

In Abb. 7.2 sind zur Veranschaulichung sowohl beide Suszeptibilitätsbeiträge, χ_{akt} und χ_{Def} einzeln, als auch ihre Summe eingezeichnet. Fast perfekt werden die Daten von der Fitfunktion reproduziert. Hierzu werde ich im folgenden ein theoretisches Modell beschreiben.

Nach Abzug des Tieftemperatur-Defektanteil ergibt sich kein weiterer magnetischer Beitrag von LaCoO_3 zu tiefen Temperaturen. Die Substanz verfügt über einen Grundzustand, der unmagnetische oder eventuell antiferromagnetische Eigenschaften zeigt. Messungen an verschiedenen orientierten Einkristallen zeigen jedoch, dass das Verschwinden der Magnetisierung bzw. Suszeptibilität für $T \rightarrow 0$ nicht richtungsabhängig ist und es sich also nicht um Antiferromagnetismus handeln kann. Prinzipiell liefern bereits Messungen an polykristallinen Proben aufgrund ihrer inhärenten Richtungsmittelung dieses Ergebnis (s. Abb. 6.7). Zudem wurden in Neutronenstreuexperimenten gleichfalls keine Hinweise auf antiferromagnetische Wechselwirkungen bei Raumtemperatur gefunden [59]. Sie bestätigen zusätzlich das verschwindende Moment zu tiefen Temperaturen hin.

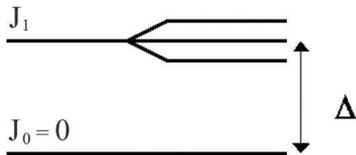


Abbildung 7.3: Dem Modell zugrundeliegendes Energieschema. Der Grundzustand ist unmagnetisch mit $J_0 = 0$, darüber liegt ein magnetischer Zustand mit Gesamtdrehimpuls J_1 . (Im Bild dreifach entartet dargestellt.)

Der Beschreibung der Magnetisierung bzw. Suszeptibilität eines Ensembles aus einem unmagnetischen Grundzustand und einem thermisch zu besetzenden, magnetischen angeregten Zustands liegt das in Abb. 7.3 dargestellte Bild zugrunde. Man betrachtet ein Zwei-Niveau-System, dessen Zustände durch die Energie Δ getrennt sind. Der angeregte Zustand besitzt im Gegensatz zum Grundzustand (J_0) ein magnetisches Moment, welches aus dem Drehimpuls J_1 resultiert. In der Skizze ist beispielhaft ein Zustand mit $J_1 = 1$ und entsprechender dreifacher ($2J + 1$) Aufspaltung angedeutet. Die Multiplizität dieses Zustands im Fall des LaCoO_3 ist an dieser Stelle noch nicht geklärt und wird im weiteren wesentlichen Thema sein. Zur Betrachtung des LaCoO_3 möchte ich erinnern, dass man allgemein von einem gequenchten Bahndrehimpuls ($L = 0$) ausgeht und daher zunächst nur die reinen Spinmomente betrachtet. Zusätzlich führe ich hier eine (orbitale) Entartung ν ein, so dass sich die Gesamtentartung damit zu $\nu \cdot (2S + 1)$ ergibt.

Zur Berechnung der Suszeptibilität χ_{Para} des in Abb. 7.3 dargestellten Schemas betrachten wir den Paramagnetismus nicht vollbesetzter Schalen (z.B. [5]). Für die molare Suszeptibilität erhält man dann

$$\chi_{Para} = \frac{g^2 \mu_B^2 N_A \cdot S(S+1)}{3k_B T} \cdot \frac{\nu(2S+1) \cdot e^{-\Delta/T}}{1 + \nu(2S+1) \cdot e^{-\Delta/T}}, \quad (7.3)$$

wobei N_A die Avogadro-Zahl, μ_B das Bohrsche Magneton, g der g -Faktor und k_B die Boltzmann-Zahl sind. Es gilt außerdem für den konstanten, materialunabhängigen Vorfaktor $\frac{g^2 \mu_B^2 N_A}{k_B} \simeq 0.375 g^2 \text{ emu K/mol}$. Gleichung 7.3 lässt sich aufgrund ihres Aufbaus auf Gleichung 7.2 abbilden. Sie teilt sich in zwei Faktoren, wobei der erste dem Curie-Paramagnetismus des angeregten Zustands entspricht. Der zweite Faktor gibt lediglich seine thermische Besetzungswahrscheinlichkeit wieder. Der g -Faktor kann als Parameter nicht frei angepasst werden, sondern unterliegt gewissen Plausibilitäts Grenzen. Als einzigen frei anpassbaren Parameter steht die Energielücke Δ zur Verfügung.

Zur Interpretation des obigen Modells für LaCoO₃ wendet man die in Kapitel 3 dargelegten Randbedingungen an. Bei dreiwertigem Kobalt-Ion sind im Rahmen des ionischen Bilds verschiedene Grundzustände möglich. Offensichtlich befinden wir uns bei LaCoO₃ im Limes großer Kristallfelder, so dass ein Low-Spin Grundzustand vorliegt (s.a. Kapitel 2). Des Weiteren ist klar, dass ein anderer Zustand energetisch so nahe liegen muss, dass er thermisch zu besetzen ist. Die offene Frage bleibt, um welchen Zustand es sich dabei handelt. Vor allem in der älteren Literatur wird der High-Spin Zustand ($S = 2$) vorgezogen. Er stellt im rein ionischen Bild die einzig mögliche Alternative zum Low-Spin dar. Zumindest hypothetisch kommt noch der sogenannte Intermediate-Spin Zustand ($S = 1$) in Frage.

Eine Anpassung der experimentellen Daten im Temperaturbereich bis 300 K unter Berücksichtigung des Defektanteils χ_{Def} auf der Grundlage des entwickelten Modells liefert die in Abb. 7.4 dargestellte Situation. Dabei werden die eingangs bereits ermittelten und von unserem Modell nicht abhängigen Parameter P und χ_0 festgehalten.

Es werden für den Spin S und die Entartung ν physikalisch sinnvolle Werte angenommen und entsprechend vier unterschiedliche Modellvarianten simuliert. Dazu nimmt S die Werte $S = 1$ bzw. $S = 2$ entsprechend dem Übergang zum Intermediate bzw. High-Spin an. Die orbitale Entartung ν hängt normalerweise von der Natur des angeregten Zustands ab. Es ist hier $\nu = 1$ oder 3 für beide Spinzustände möglich (s. Kapitel 3).

Zunächst wird $S = 2$ und $\nu = 1$ entsprechend den Werten des High-Spin Zustands ohne weitere Entartung gesetzt. Diese Situation wird vom ionischen Bild nahelegt. Der g -Faktor wird mit $g = 2$ festgehalten. Bei einem Fit über das gesamte Intervall bis 300 K ($\chi_{S=2}^{300K}$ in Abb. 7.4) lässt sich zunächst nicht einmal die Lage der beiden Extrema modellieren. Deshalb wurde die Anpassung auf den Temperaturbereich $T < 80$ K beschränkt. Es zeigt sich, dass der Absolutwert der Fitfunktion ($\chi_{S=2}^{80K}$ in Abb. 7.4) ab Temperaturen von 100 K um mehr als das doppelte über den experimentellen Werten zu liegen kommt und damit das experimentelle Maximum bei weitem überschätzt wird. Bei dieser Anpassung des unteren Temperaturbereichs ergibt sich die Energielücke zu $\Delta \simeq 260$ K, kann aber ohne Einfluss auf die (schlechte) Qualität des Fits um mehrere 10 K variiert werden. Der Mangel dieses Fits

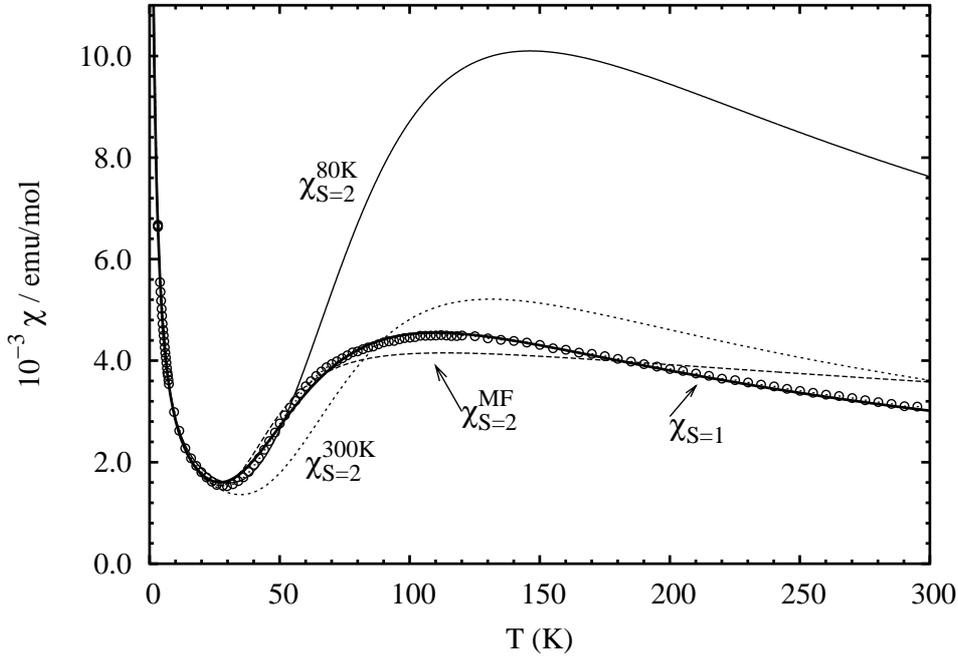


Abbildung 7.4: Anpassung der Suszeptibilität von LaCoO_3 für Temperaturen bis 300 K. Es wurde das vorgestellte Modell mit verschiedenen Variationen der Parameter entsprechend einer thermischen Besetzung eines High- bzw. eines Intermediate-Spin Zustands gefittet. Beschreibung der Modellvarianten: s. Text

liegt darin begründet, dass für die molare Suszeptibilität bei gegebenem S (und g -Faktor) kein freier Parameter mehr zur Korrektur ihres Absolutwertes zur Verfügung steht.

Um dieses Problem in den Griff zu bekommen, kann man zum einen den g -Faktor signifikant senken. Erforderlich zur Anpassung der Daten ist ein Wert von $g \simeq 1.1$ bei einer Energielücke von $\Delta \simeq 190$ K. Ein solch niedriger g -Faktor erscheint jedoch sehr unwahrscheinlich. Zum anderen kann die Fitfunktion dahingehend modifiziert werden, dass eine magnetische Wechselwirkung zwischen benachbarten Ionen eingeführt wird. Eine magnetische Wechselwirkung zwischen den (ursprünglich rein paramagnetischen) Ionen führt zur mathematischen Einführung eines Molekularfelds² gemäß der Theorie von Weiss (z.B. [5,141]). Man ersetzt dann χ_{Para} aus Gleichung 7.3 durch den folgenden Zusammenhang.

$$\chi_{MF} = \frac{\chi_{Para}}{1 + \frac{k_B}{N_a g^2 \mu_B^2} z J_{AF} \chi_{Para}} \quad (7.4)$$

Dabei ist J_{AF} die antiferromagnetische Austauschkonstante (berechnet in [51]) und z die Koordinationszahl des Kobalt-Ions. Sie beträgt bei Perowskiten sechs. Das Ergebnis der Anpassung dieses Modells kann auf diese Weise deutlich verbessert werden, wie es die Kurve

²auch: mean-field oder random-phase-Näherung.

$\chi_{S=2}^{MF}$ in Abb. 7.4 zeigt. Man hat nun eine gute Annäherung der errechneten Funktion an die experimentellen Daten. Es ergibt sich jetzt für die Energielücke ein Wert von $\Delta \simeq 220$ K. J_{AF} erreicht einen Wert von etwa 55 K.

Um ein Gefühl für die Bedeutung des Werts der Austauschkonstanten J_{AF} zu bekommen, betrachten wir einen einfachen dreidimensionalen Paramagneten mit zusätzlichem Molekularfeld. Dort gilt der Zusammenhang

$$T_N = \frac{S(S+1)}{3} \cdot z J_{AF}, \quad (7.5)$$

wobei T_N die Néel-Temperatur ist, die den Phasenübergang zur antiferromagnetisch geordneten Phase markiert. S ist wiederum der Spin. Für $J = 55$ ergibt sich somit eine sehr hohe kritische Temperatur von $T_N = 670$ K. Im Fall von LaCoO_3 ist dieser Wert eine obere Abschätzung, da wegen des Spinübergangs nur maximal 5/6 der Kobalt-Ionen im High-Spin sind. Trotzdem sollte man bei einer solch starken antiferromagnetischen Wechselwirkung eine antiferromagnetische Ordnung im Bereich von einigen 100 K erwarten. Darüber hinaus steht eine antiferromagnetische Wechselwirkung im Widerspruch zu magnetischen Neutronenstreudaten [59]. Somit kann auch diese Modellmodifikation die magnetischen Suszeptibilitätsdaten nicht korrekt beschreiben. Es konnte also nicht erreicht werden, die vorliegenden Messdaten konsistent mit einem *Low-Spin High-Spin Übergang* zu beschreiben. Wir werden daher im folgenden die Möglichkeit eines Low-Spin Intermediate-Spin Übergangs überprüfen.

Wir kommen also zurück zu Gleichung 7.3 und setzen nun den Spin auf $S = 1$ und die orbitale Entartung auf $\nu = 1$. Das entspricht einem Übergang zum nicht weiter (orbital) entarteten Intermediate-Spin Zustand. Es ergibt sich eine wesentlich verbesserte Übereinstimmung der angepassten Kurve $\chi_{S=1}$ in Abb. 7.4 mit den Daten. Die Energielücke erreicht in dieser Variation des Modells einen etwas kleineren Wert von $\Delta \simeq 180$ K. Auch bei Freigabe des g-Faktors zur Anpassung ergibt sich ein vernünftiger Wert von $g = 2.11$ [142].

Anhand der verschiedenen Ergebnisse, die durch Variation der in Frage kommenden Fitparameter in Gleichung 7.3 zustande kommen, lässt sich schließen, dass es sich bei dem Spinübergang nach den vorliegenden Suszeptibilitätsdaten aller Wahrscheinlichkeit nach um einen *Übergang vom Low-Spin zum Intermediate-Spin Zustand* hin handelt.

Der zusätzliche Parameter ν wurde bis hierhin nicht benötigt. Man hat bis zu dieser Stelle also im vorliegenden Modell einen gequenchten Bahndrehimpuls vorliegen. Es wurde bei allen Fits getestet, ob sich die Übereinstimmung zwischen berechneter Kurve und experimentellen Punkten durch Variation von ν noch verbessern ließe. Das optimale Ergebnis wurde jedoch jeweils mit einer minimalen Entartung von $\nu = 1$ erreicht.

Wie eingangs angesprochen ist im ionischen Bild der Intermediate-Spin als Grundzustand überhaupt nicht möglich (s. Abb. 3.6). Auch eine thermische Besetzung ist aufgrund der großen Energieabstände nur für den High-Spin Zustand denkbar. Da unsere Ergebnisse aber in recht eindeutiger Sprache auf eine Population des Intermediate-Spin Zustands hinweisen, gilt es nun eine Erklärung dieses Sachverhalts zu suchen. Es müssen also Mechanismen vorhanden sein, die eine relative Energieabsenkung des Intermediate-Spin Niveaus

gegenüber den beiden anderen beteiligten Spinzuständen erlaubt. Zum einen sind an dieser Stelle die in Kapitel 3 bereits angeführten LDA+U Rechnungen von Korotin *et al.* anzuführen, wonach der Spin des ersten angeregten Zustands sich zu $S = 1$ ergibt. Sie erreichen diese relative Absenkung im Vergleich zum ionischen Bild durch eine Einbeziehung der sehr starken Hybridisierung zwischen Co-3d- und O-2p-Orbitalen. Zum anderen wird die Energie des Intermediate-Spin Zustands dadurch abgesenkt, dass er eine ausgeprägte Jahn-Teller Aktivität besitzt, wofür in erster Linie das einzelne Elektron im e_g Niveau verantwortlich ist. Im Vergleich dazu ist beim High-Spin die Jahn-Teller-Aktivität zwar nicht verschwunden, doch aber sehr klein, da nur ein Energiegewinn durch Aufspaltung des t_{2g} Niveaus möglich ist. Dieser Effekt ist typischerweise kleiner. Es ergibt sich also eine deutliche Energieabsenkung des Intermediate-Spin gegenüber den beiden anderen Zuständen, und das oben skizzierte Modell seiner thermischen Besetzung gewinnt an theoretischem Fundament.

Bevor ich nun versuche, den Hochtemperaturverlauf der Suszeptibilität (s. Abschnitt 7.1.2) zu modellieren, werde ich zunächst die thermische Ausdehnung von LaCoO_3 betrachten und weitere Evidenzen für den Übergang zum Intermediate-Spin finden. Mit Hilfe dieser zusätzlichen Messgröße wird sich auch die Frage nach der orbitalen Entartung des Intermediate-Spin Zustands klären.

Thermische Ausdehnung

In Abb. 7.5 sind die experimentellen Daten der thermischen Ausdehnung des undotierten LaCoO_3 (Zo104) gegen die Temperatur aufgetragen. Als Referenz sind außerdem die Daten von $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ (TL02) dargestellt. Die Differenz zwischen den beiden Datensätzen wird zur weiteren Analyse des Spinübergangs in der thermischen Ausdehnung verwendet und ist gleichfalls in die Grafik eingezeichnet. Sie wird im folgenden als anomaler Beitrag α_{ano} der thermischen Ausdehnung bezeichnet. Die Daten wurden mit Hilfe eines im Hause aufgebauten kapazitiven Dilatometers [143, 144] von M. Kriener [145] und T. Lorenz aufgenommen.

Zur Begründung, warum die Messdaten von $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ als Referenz bzw. „normaler“ Untergrund verstanden werden dürfen, ist zu sagen, dass die thermische Ausdehnung selbst und auch andere Messgrößen, wie die Suszeptibilität, Anhaltspunkte dafür zeigen, dass in $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ aufgrund der hohen Sr-Dotierung kein thermisch getriebener Spinübergang mehr stattfindet. In $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ wird der in LaCoO_3 existente unmagnetische Grundzustand unterdrückt. Dadurch verliert das Spinübergangsszenario seine Grundlage. Die Ursache liegt darin, dass Sr^{2+} -Ionen zum Auftreten von Co^{4+} -Ionen führen. Die Co^{4+} -Ionen sind zum einen selbst magnetisch und zum anderen werden in ihrer Umgebung weitere magnetische Momente induziert; es entstehen sogenannte Spinpolaronen. Es werden bereits bei kleinen Dotierungen im Promillebereich effektive Spinnomente von $S = 10 - 16$ errechnet [51]. Auf diese Weise unterdrücken magnetische Kobalt-Ionen sehr effektiv die Existenz unmagnetischer Zustände. Dieser Umstand wurde bereits in Abschnitt 6.2 zur Bestätigung der Probenqualität des undotierten LaCoO_3 herangezogen. Die

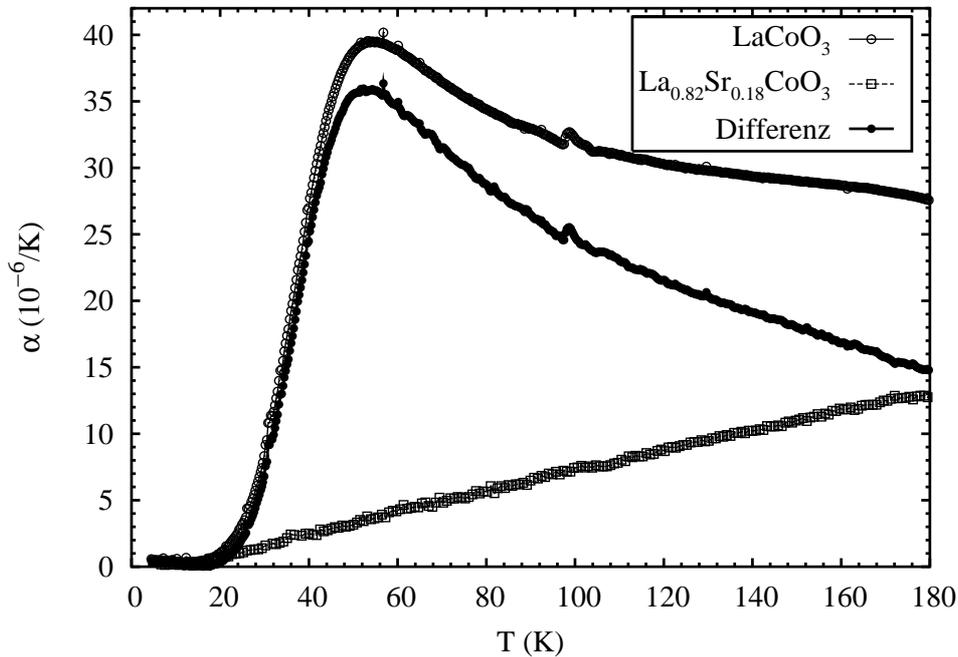


Abbildung 7.5: Thermische Ausdehnung von LaCoO_3 und $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ für Temperaturen von 4 - 180 K. Die Differenz der beiden Datensätze wird für die weitere Analyse benutzt.

Verwendung von anderen relativ hoch dotierten Lanthan-Kobaltaten als Referenzsubstanz, wie z.B. $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$, bringt keine wesentlichen Veränderungen bei der Auswertung der im folgenden vorgestellten Analyse, was als weiterer Hinweis gewertet werden kann, dass $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ sich als Referenz eignet.

Betrachtet man zunächst die unbereinigten Daten von LaCoO_3 , so erkennt man den ungewöhnlichen Verlauf der thermischen Ausdehnung, der sich am auffälligsten im ausgeprägten Maximum bei 55 K äußert. An seiner Tieftemperaturflanke ist ein überaus steiler Verlauf der thermischen Ausdehnung bei Temperaturen ab etwa 20 K zu finden. Auf der Hochtemperaturseite des Maximums erkennt man dagegen einen flachen Abfall der thermischen Ausdehnung bis hin zur höchsten gemessenen Temperatur von 180 K. Die korrigierten Werte, die in Abb. 7.5 mit „Differenz“ bezeichnet sind, zeigen die selben wesentlichen Charakteristiken. Der Hochtemperaturabfall wird sogar noch verstärkt. An der Position und dem Absolutwert des Maximums hingegen ändert sich nur wenig.

Um zunächst ein grundlegendes Verständnis der physikalischen Größe der thermischen Ausdehnung α zu wecken, beginne ich mit ihrer Definition.

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T} \quad (7.6)$$

Sie gibt also die relative Längenänderung mit der Temperatur an. Meist liegt dieser Wert

im Bereich von 10^{-6} 1/K .

Zur Analyse der experimentellen Daten der thermischen Ausdehnung im vorliegenden Fall von LaCoO_3 verwende ich folgenden Ansatz. Prinzipiell setzt sich die Gesamtlänge L eines Kristalls aus den verschiedenen Längen aller in einem Kristall auftretenden Bindungen zusammen. Das Problem der Analyse der thermischen Ausdehnung beschränkt sich also auf die Errechnung der mittleren Bindungslängen a in einer Einheitszelle, aus denen sich abhängig von den Geometriefaktoren der Struktur die Gitterkonstante ergibt.

$$\alpha = \frac{1}{\bar{a}} \frac{\partial \bar{a}}{\partial T} \quad (7.7)$$

Die Besonderheit bei LaCoO_3 liegt darin, dass aufgrund des Spinübergangs je nach Spin-zustand verschiedene Co-O Bindungslängen³ a_i auftreten. Die thermische Ausdehnung, die durch das veränderliche Besetzungsverhältnis zwischen Low- (LS) und Intermediate-Spin⁴ (IS) zustande kommt, soll jetzt betrachtet werden. Mit den relativen (temperaturabhängigen) Besetzungszahlen n_i der Spinniveaus ergibt sich die mittlere Bindungslänge \bar{a} der Co-O Bindung als gewichtetes Mittel.

$$a = n_{LS} a_{LS} + n_{IS} a_{IS} = (1 - n_{IS}) a_{LS} + n_{IS} a_{IS} \quad (7.8)$$

Damit ist die durch die Co-O Bindung verursachte thermische Ausdehnung zu schreiben als

$$\alpha = \alpha_{LS} + \frac{1}{\bar{a}} \frac{\partial}{\partial T} (n_{IS} (a_{IS} - a_{LS})) \quad (7.9)$$

$$= \alpha_{LS} + d \cdot \frac{\partial n_{IS}}{\partial T} \quad (7.10)$$

$$(7.11)$$

Hierbei wurde angenommen, dass die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Bindungslängen gegenüber der der Besetzungszahl zu vernachlässigen ist ($\alpha_{LS} \simeq \alpha_{IS}$). Außerdem wurde die Schreibweise $d = (a_{IS} - a_{LS})/\bar{a}$ eingeführt. Jetzt ergibt sich für den anomalen Anteil $\alpha_{ano} = \alpha - \alpha_{LS}$ der thermischen Ausdehnung folgender Zusammenhang.

$$\alpha_{ano} = d \cdot \frac{\partial n_{IS}}{\partial T} \quad (7.12)$$

Wie oben bereits erwähnt, ist es zur experimentellen Bestimmung von α_{ano} notwendig ist, über eine Referenz zu verfügen, die den normalen Anteil α_{LS} ($\simeq \alpha_{IS}$) der thermischen Ausdehnung repräsentiert. Wir benutzen dazu eine hochdotierte $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -Probe.

³Der Raumbedarf eines High- oder Intermediate-Spin Kobalt-Ions ist größer im Vergleich zu einem Low-Spin Ion, da zusätzlich weiter vom Kern entfernte Kristallfeldniveaus (e_g) besetzt werden. Sie zeigen in direkter Richtung auf die Sauerstoffliganden und sind aufgrund der Coulombabstoßung energetisch ungünstiger. Es ist naheliegend anzunehmen, dass folgender Zusammenhang für die Co-O Bindungslänge gilt: $a_{LS} < a_{IS} < r_{HS}$.

⁴Es wird bei der Berechnung im weiteren ohne Beschränkung der Allgemeinheit davon ausgegangen, dass es sich beim angeregten Spinzustand um den Intermediate-Spin handelt.

Weiter gilt es nun die thermische Besetzungsfunktion n_{IS} näher zu betrachten. Die Boltzmann-Verteilung ergibt für unser Szenario aus Abb. 7.3 die folgende Temperaturabhängigkeit.

$$n_{IS} = \frac{\nu (2S + 1) e^{-\Delta/T}}{1 + \nu (2S + 1) e^{-\Delta/T}} \quad (7.13)$$

Setzt man Gleichung 7.13 in 7.12 ein, ergibt sich nach der Differentiation für den anomalen Anteil α_{ano} der thermischen Ausdehnung der folgende Zusammenhang.

$$\alpha_{ano} = d \frac{\Delta}{T^2} \frac{\nu (2S + 1) e^{-\Delta/T}}{(1 + \nu (2S + 1) e^{-\Delta/T})^2} \quad (7.14)$$

Es wurde der Übergang von der Betrachtung der Co-O Bindungslänge zu dem thermischen Verhalten des Gesamtkristalls gemacht. Man kann aufgrund der Mittelung über verschiedene Bindungstypen bzw. -längen davon ausgehen, dass der oben auf der Grundlage einer ionischen Co-O Bindung angegebene Wert für d als oberes Limit interpretiert werden kann. Der Parameter d für Co-O lässt sich auf der Grundlage ionischer Bindungen [43] berechnen, man erhält $d = 3.4\%$ für das relative Längenverhältnis zwischen Low-Spin und High-Spin Ionenradien.

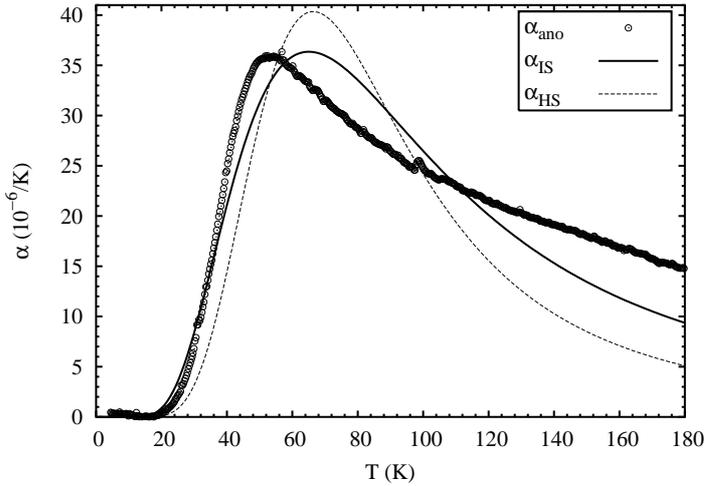


Abbildung 7.6: Anpassung der Modellrechnung an die Daten der thermischen Ausdehnung. Es sind die beiden Fits mit der besten und der schlechtesten Übereinstimmung mit den Daten gezeigt.

Gleichung 7.14 wird jetzt an die Messdaten aus Abb. 7.5 angepasst. Dabei sind als freie Parameter Δ und d zugelassen. S und ν werden entsprechend den vier verschiedenen Varianten des im vorherigen Abschnitt konstruierten Modells festgehalten. Das bedeutet, dass nacheinander die thermische Besetzung eines High- bzw. Intermediate-Spin Zustands ($S = 2$ bzw. $S = 1$) mit und ohne orbitaler Entartung ($\nu = 3$ bzw. $\nu = 1$) durchzuspielen sind. Zwei Ergebnisse sind in Abb. 7.6 gezeigt. Bei α_{HS} handelt es sich um die Anpassung entsprechend einem High-Spin Zustand ($S = 2, \nu = 3$), während α_{IS} den Intermediate-Spin ohne orbitaler Entartung, also mit $S = 1$ und $\nu = 1$, repräsentiert. Die anderen beiden möglichen Fits liegen zwischen den beiden gezeigten Kurven. Damit ist das Intermediate-Spin Szenario wiederum das dem Experiment am besten entsprechende. Auch wenn man

an dieser Stelle eingestehen muss, dass der Vorsprung gegenüber den anderen Anpassungen nicht so eindeutig ist wie bei der Modellierung der Suszeptibilität (s. Abb. 7.4). Die Energielücke bestimmt sich bei α_{IS} zu $\Delta = 185$ K und der Skalierungsfaktor zu $d = 6.6 \cdot 10^{-3}$. Das oben gefundene obere Limit (für ionische Bindungslängen) lag zum Vergleich bei 3.4%. Die einzelnen angepasste Werte (Δ und d) für die Modelle sind weiter unten in Tabelle 7.1 aufgelistet.

Insgesamt ist die Übereinstimmung der experimentellen Daten aus der thermischen Ausdehnung mit dem aus dem Modell resultierenden Verlauf durchaus gut. Es ist bei seiner Bewertung besonders die geringe Anzahl der freien Parameter (nur Δ und d) zu berücksichtigen. Bei der Wahl der Referenzsubstanz als temperaturabhängigen Untergrund „normaler“ thermischer Ausdehnung macht man einen weiteren systematischen Fehler. Im Bereich höherer Temperaturen, wo der Untergrund relativ zum Probensignal einen deutlichen Anteil ausmacht, steigt dieser Fehler entsprechend an. Damit kann die mangelnde Übereinstimmung bei höheren Temperaturen oberhalb des Maximums liegen. Bei der Fehlerbetrachtung ist weiterhin in Erwägung zu ziehen, dass die Spinlücke sicherlich temperaturabhängig ist.

Im Vergleich zur Suszeptibilität ist anzumerken, dass bei der thermischen Ausdehnung eine Ableitung nach der Temperatur betrachtet wird.

Skalierbarkeit von Suszeptibilität und thermischer Ausdehnung

Sowohl die thermische Ausdehnung als auch die Suszeptibilität liefern eindeutige Hinweise, die auf einen Low-Spin nach Intermediate-Spin Übergang deuten. Zudem ergibt sich ebenfalls konsistent aus beiden Messgrößen, eine Energielücke von $\Delta = 180 - 185$ K. An dieser Stelle endet die Vergleichbarkeit aber noch nicht, sondern geht um einiges weiter. Wir vergleichen die beiden berechneten Größen unter Verknüpfung der Gleichungen 7.3 und 7.14. Dabei findet sich ein einfaches Skalierungsverhalten. Es gilt

$$\frac{\partial(\chi_{Para}T)}{\partial T} = c \cdot \alpha_{ano} \quad (7.15)$$

$$\text{mit } c = \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{k_B} \cdot \frac{S(S+1)}{3 d \nu}. \quad (7.16)$$

Die Verbindung zwischen den beiden Gleichungen gelingt, da jeweils die thermische Besetzung eines Energieniveaus entsprechend der Boltzmann-Verteilung eingeht. Es ergeben sich auf diese Weise zwei unterschiedliche und fast vollständig unabhängige Möglichkeiten, den Parameter c zu ermitteln.

Einerseits können die beiden experimentellen Datensätze, α_{ano} und $\frac{\partial(\chi_{Para}T)}{\partial T}$, aufeinander skaliert werden. Hieraus ergibt sich als Skalierungsgröße der Faktor c nach Gleichung 7.15 mit $c = 172 \text{ emu K/mol}$. $\partial(\chi_{Para}T) / \partial T$ und $c \cdot \alpha_{ano}$ sind beide in Abb 7.7 dargestellt. Andererseits kann c aus den in Abb. 7.6 bereits vorgenommenen Fits der thermischen Ausdehnung für die vier verschiedenen Modellvarianten berechnet werden. Dazu verwendet man Gleichung 7.16. Es geht neben den Parametern der Modellvariante (S und ν) nur

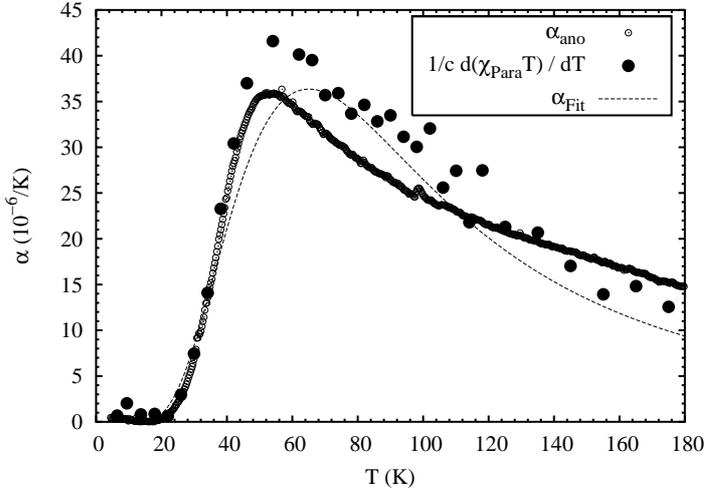


Abbildung 7.7: Die thermische Ausdehnung, der zugehörige Fit und die skalierte Ableitung der Suszeptibilität $1/c \cdot \partial(\chi_{\text{Para}} T) / \partial T$. Im Bild ist die Anpassung mit $c = 172 \text{ emu K/mol}$ dargestellt.

die relative Längenänderung d aus dem Fit in die Ermittlung von c ein. Die berechneten Werte sind in Tabelle 7.1 zusammen mit den dafür verwendeten Parametern für alle Modellvarianten aufgelistet. Der g -Faktor wurde hierzu mit $g = 2.11$ festgehalten.

Variante	LS-IS, $S = 1$		LS-HS, $S = 2$	
ν	1	3	1	3
$d (10^{-3})$	6.6	4.4	5.5	3.8
Δ (K)	185	265	205	256
c (emu K/mol)	167	84	601	290

Tabelle 7.1: Auflistung der nach Abb. 7.6 angepassten Parameter und daraus resultierenden Skalierungsfaktoren c nach Gleichung 7.16 für die vier verschiedenen Modellvarianten. Der experimentell ermittelte Wert liegt bei 172 emu K/mol

Als wichtigster Punkt aus dem Skalierungsverhalten lässt sich festhalten, dass das anomale Verhalten der thermischen Ausdehnung unzweifelhaft durch den Spinübergang verursacht wird. Weiter lässt sich aufgrund der Ergebnisse für den Wert von c schließen, dass die vorgestellten Ergebnisse eindeutig auf der Basis eines Low-Spin Intermediate-Spin Szenarios ohne orbitale Entartung ($\nu = 1$) interpretiert werden können. Die Übereinstimmung des aus der empirischen Skalierung gewonnenen Faktors von 172 emu K/mol steht in nahezu perfekter Übereinstimmung mit dem für dieses Modell erwarteten Wert von 167 emu K/mol . Die berechneten Werte von c für die anderen drei Varianten weichen dramatisch von diesem Wert ab.

In dem vorgestellten Modell und aufgrund unserer Messdaten erscheint das Low-Spin Intermediate-Spin Übergangsszenario als offensichtlich. Das ist insofern verblüffend, da es in eindeutigen Widerspruch zum einfachen ionischen Bild steht. Daraus lässt sich schließen, dass die Bedingungen des ionischen Bilds nicht die Realität in LaCoO_3 repräsentieren.

Schließlich ist noch anzumerken, dass man aus der Analyse der makroskopischen Größen Suszeptibilität und thermische Ausdehnung natürlich nicht zwingend auf das mikroskopische Bild der Besetzung des Intermediate-Spin Zustands schließen muss. Man kann jedoch zweifelsfrei resümieren, dass unsere Messdaten konsistent mit einem Zwei-Niveau-System bestehend aus einem unmagnetischen Singulett Grundzustand und einem Triplett, welches ein magnetisches Moment von $2.1 \mu_B$ besitzt. Die dargelegte Skalierung ist insofern prädestiniert zum Test anderer Modelle.

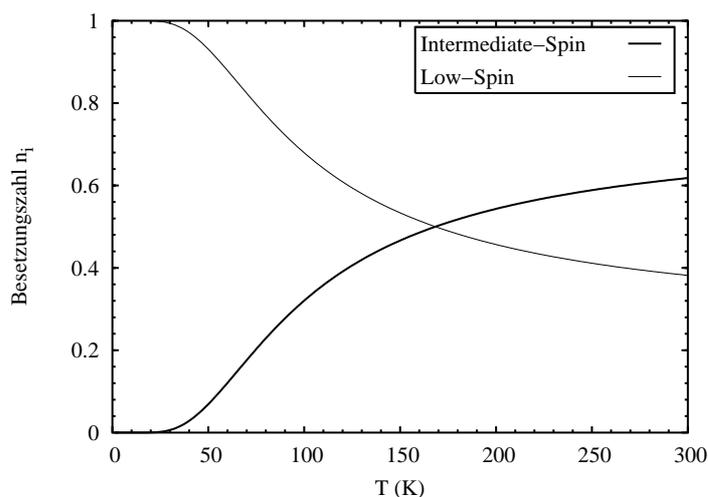


Abbildung 7.8: Besetzungszahl n_i der beiden beteiligten Spinzustände

In Abb. 7.8 sind abschließend noch die Besetzungszahlen der beiden beteiligten Spinzustände aufgetragen. Sie ergeben sich direkt aus der Suszeptibilität bzw. der thermischen Ausdehnung nach Gleichung 7.13. Es wurden die Parameter $\Delta = 185$ K, $S = 1$ und $\nu = 1$ verwendet. Man kann deutlich erkennen, dass die Besetzung des Intermediate-Spin Zustands erst bei etwa 20 K einsetzt, was man auch direkt aus den Daten der thermischen Ausdehnung erkennen kann. Bei 170 K ist eine Gleichbesetzung erreicht. Danach ändert sich das Verhältnis nur noch langsam. Die Grenzwerte sind den Entartungen entsprechend $\nu_{max}^{S=1} = 3/4$ und $\nu_{max}^{S=0} = 1/4$.

Wärmeleitfähigkeit

Abb. 7.9 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von LaCoO_3 im Nullfeld und bei 15 T. Bei der Probe handelt es sich um eine vom Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide, Université Paris-Sud zur Verfügung gestellte Probe. Bei einer Temperatur von 25 K findet sich ein für phononische Wärmeleitfähigkeiten typisches Maximum. Mit weiter steigenden Temperaturen fallen die Messwerte extrem rasch ab und bilden bei etwa 150 K ein flaches Minimum. Im weiteren Bereich vom Minimum bis Raumtemperatur steigt die Wärmeleitfähigkeit leicht an. Auffällig an dem Verlauf der experimentellen Daten sind vor allem der steile Abfall auf der Hochtemperaturseite des Maximums und der sich anschließende leichte Anstieg. Bemerkenswert sind auch die kleinen Absolutwerte,

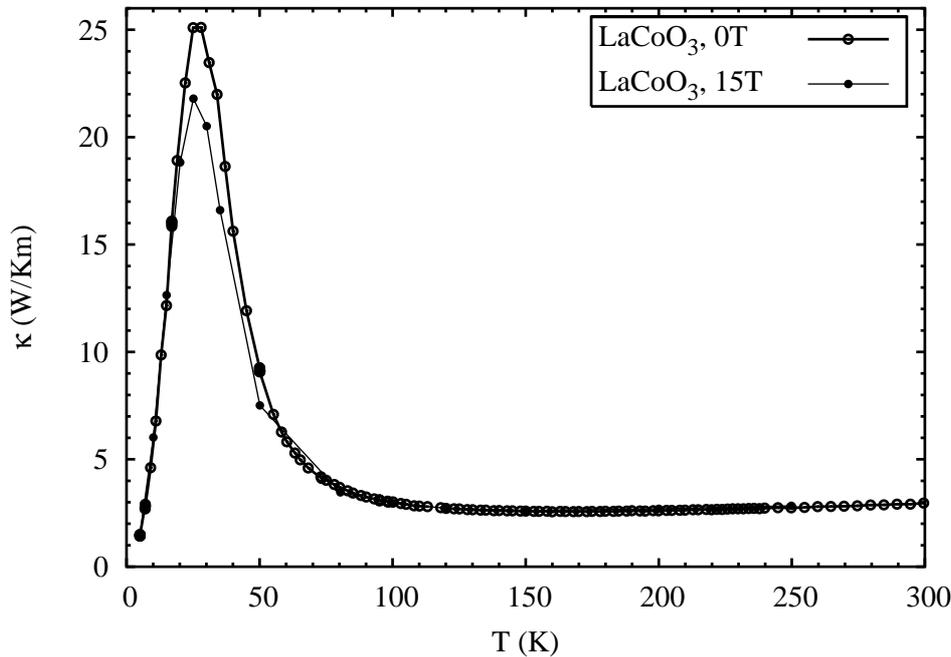


Abbildung 7.9: Wärmeleitfähigkeit von LaCoO_3 für Temperaturen von 4 - 300 K bei Magnetfeldern von 0 und 15 T. Auffällig ist der untypische leicht ansteigende Verlauf oberhalb von etwa 100 K.

die die Wärmeleitfähigkeit ab etwa 100 K annimmt. In dieser linearen Auftragung erscheinen die Werte oberhalb von 100 K nahezu konstant. In der logarithmischen Auftragung in Abb. 7.10 ist das Ansteigen deutlicher zu erkennen. Die Magnetfeldabhängigkeit ist über den gesamten Temperaturbereich marginal.

Zur besseren Analyse der experimentellen Ergebnisse zeige ich in Abb. 7.10 die Daten in doppellogarithmischer Auftragung in Verbindung mit zwei theoretischen Berechnungen. Dazu ist mit Hilfe eines von M. Hofmann [123] erstellten Programms die phononische Wärmeleitfähigkeit unter Annahme geeigneter Parameter simuliert worden. In erster Linie wurde versucht, den starken Abfall des Verlaufs im Temperaturbereich unterhalb von 100 K zu reproduzieren, da es sich bei diesem Phänomen um eine Besonderheit dieser Substanz handelt. Der Temperaturbereich darüber ist theoretisch schwerer zugänglich, da die Debye-Näherung, die der Modellierung der Wärmeleitfähigkeit zugrundeliegt, bei höheren Temperaturen ($T > \Theta_D/5$) zu versagen beginnt.

Aus der Analyse der Daten von thermischer Ausdehnung und Suszeptibilität in den vorherigen Abschnitten ist bekannt, dass gerade in dem Temperaturbereich, in dem die Wärmeleitfähigkeit schnell abzufallen beginnt, die thermische Besetzung des Intermediate-Spins beginnt. Der Einfluss einer solchen Änderung des Spinzustands auf die Wärmeleitfähigkeit ist auf den ersten Blick nicht offensichtlich, da Phononen in der Regel nicht direkt von magnetischen Effekten abhängen. Nun ist aber, wie die Daten der thermischen Ausdeh-

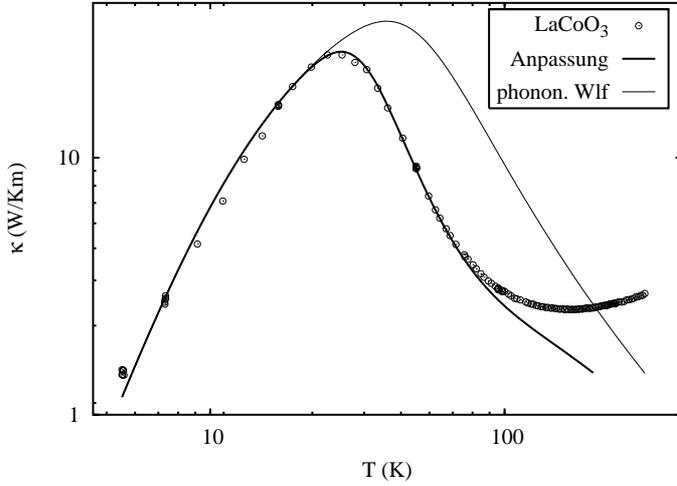


Abbildung 7.10: Wärmeleitfähigkeit von LaCoO_3 in doppellogarithmischer Auftragung. Die „Anpassung“ zeigt berechnete Werte unter Berücksichtigung eines zusätzlichen Streubeitrags (Gleichung 7.20). Die zweite Kurve zeigt die reine phononische Wärmeleitfähigkeit, die mit den selben Parametern unter Auslassung der zusätzlichen Streuung errechnet wurde (vgl. Text).

nung deutlich zeigen, mit der thermischen Besetzung des Intermediate-Spin eine anomale Änderung der Gitterkonstanten zu beobachten, die auf den unterschiedlichen Bindungslängen bei verschiedenen Spinzuständen beruht. Die mathematische Modellierung soll im folgenden dargelegt werden. Ich werde versuchen, durch die aus bisherigen Messungen bekannte Größe der Energielücke $\Delta = 180 \text{ K}$ die Unterdrückung der Wärmeleitfähigkeit im fraglichen Temperaturbereich von etwa 100 K zu simulieren. Dazu motiviere ich zunächst den mathematischen Zusammenhang der für die normale phononische Wärmeleitfähigkeit verantwortlich ist, bevor ich einen weiteren Term für die zusätzliche Streurrate τ_{el}^{-1} einführe. Die allgemeine Formel zur Bestimmung der phononischen Wärmeleitfähigkeit schreibt sind als [123]

$$\kappa_{ph} = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^3 T^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x \tau(\omega, T)}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (7.17)$$

Darin sind v die Schallgeschwindigkeit, Θ_D die Debye-Temperatur, ω die Phononenfrequenz, $x = \hbar\omega/k_B T$ und $\tau(\omega, T)$ die mittlere Lebensdauer eines Phonons. Die gesamte Streurrate τ^{-1} wird bei elektrischen Isolatoren unter der Annahme, dass sich die Streukanäle nicht gegenseitig beeinflussen, durch die Summe folgender Einzelprozesse gegeben.

$$\tau^{-1} = \tau_{bd}^{-1} + \tau_{pt}^{-1} + \tau_{um}^{-1} \quad (7.18)$$

Die phononische Wärmeleitfähigkeit wird üblicherweise durch drei Standardrelaxationsprozesse dominiert. Sie führen zu den Relaxationsraten durch Grenzflächenstreuung τ_{bd}^{-1} , Punktdefektstreuung τ_{pt}^{-1} und Umklappstreuung τ_{um}^{-1} . Es gilt $\tau_{bd}^{-1} = v/L$ mit der charakteristischen Probenabmessung L . Die Punktdefektstreuung ist durch $\tau_{pt}^{-1} = P\omega^4$ zu erhalten, während die Umklappstreuung durch $\tau_{um}^{-1} = UT\omega^3 \exp(\Theta_D/uT)$ angenähert wird [146]. Bei tiefen Temperaturen ergibt sich ein Anstieg mit T^3 , gefolgt von einem Maximum und einem Abfall zu hohen Temperaturen, der proportional zu $1/T$ ist.

Dieser Verlauf findet sich mit den Zahlenwerten $v = 3500 \text{ m/s}$, $\Theta_D = 600 \text{ K}$, $L = 2.9 \text{ }\mu\text{m}$, $P = 3.9 \cdot 10^{-43} \text{ s}^3$, $U = 3.5 \cdot 10^{-30} \text{ s}^2/\text{K}$, $u = 5$ in Abb. 7.10 mit der Bezeichnung „phononische Wärmeleitfähigkeit“ wieder. Die charakteristische Probenabmessung musste hier zur Anpassung der Tieftemperaturflanke im μm -Bereich angenommen werden. Bei tatsächlichen Geometrien von einigen Millimetern lässt sich dieser Wert trotzdem mit der starken Verzwilligung der Kristalle begründen. Die Debye-Temperatur Θ_D wurde der Literatur [57] entnommen und nicht als freier Parameter verwendet. Man kann beim angepassten Verlauf erkennen, dass die Daten bis zum Maximum gut beschrieben werden können. Das Maximum selbst und der überaus steile Abfall zu höheren Temperaturen ist jedoch nicht mit diesem konventionellen Modell in den Griff zu bekommen.

Die zusätzliche durch die Besetzung des angeregten Spinzustands hervorgerufene Phononenstreuung wird durch den Term τ_{el}^{-1} simuliert. Gleichung 7.18 ändert sich damit zu

$$\tau^{-1} = \tau_{bd}^{-1} + \tau_{pt}^{-1} + \tau_{um}^{-1} + \tau_{el}^{-1} \quad (7.19)$$

mit

$$\tau_{el} = C\omega^4 \frac{\mu e^{-\Delta/T}}{(1 + \mu e^{-\Delta/T})^2} \quad \text{und} \quad \mu = 2S + 1 = 3 \quad (7.20)$$

Dieser Term repräsentiert elastische Deformationen des Kristallgitters, die durch die Besetzung von angeregten Zuständen entstehen. Im vorliegenden Fall kommt als Anregung in erster Linie der Intermediate-Spin Zustand in Frage. Aufgrund der Volumendifferenz zwischen ihm und dem Grundzustand, die wir schon in der thermischen Ausdehnung beobachten konnten, liegt es nahe, eine derartige zusätzliche Streuung für Phononen anzunehmen. Die funktionelle Abhängigkeit von Gleichung 7.20 von ω^4 beinhaltet, dass prinzipiell eine Streuung an Punktdefekten angenommen wird. Der zweite Faktor stellt das Produkt der Besetzungszahlen⁵ der beiden beteiligten Spinzustände dar [123, S. 54]. Konkret wurde in Gleichung 7.20 $\mu = 3$ für die Entartung des angeregten Zustands ($2S + 1$) verwendet. Er korrespondiert mit dem Ergebnis aus Abschnitt 7.1.1, wo der Intermediate-Spin als angeregter Zustand bestimmt wurde.

In Abb. 7.10 in das Ergebnis dieser „Anpassung“ eingezeichnet. Die verwendeten Parameter sind dieselben wie oben bereits angegeben. Außerdem ergibt sich eine Energielücke von $\Delta = 220 \text{ K}$ und eine Kopplungskonstante von $C = 1.3 \cdot 10^{-40} \text{ s}^3$. Der Zahlenwert der Energielücke von 220 K zeigt eine gute Übereinstimmung mit den sowohl aus der Suszeptibilität als auch der thermischen Ausdehnung berechneten Werten von 185 K. Es fällt auf, dass im gesamten Temperaturbereich bis 100 K eine sehr gute Übereinstimmung zu erzielen ist. Es sei daran erinnert, dass dieses Ergebnis nicht ohne Einführung der zusätzlichen Streurrate τ_{el}^{-1} erreicht werden kann. Was man im direkten Vergleich der beiden berechneten Kurven sehr plastisch erkennen kann, ist die signifikante Unterdrückung der Wärmeleitfähigkeit in Bereich von 25 K bis hin zu Raumtemperatur durch das Auftreten der Gitterdeformationen bedingt. Ab 100 K etwa weicht jedoch die Anpassung deutlich von

⁵Gleichung 7.13 gibt die Besetzungszahlen beider Zustände wieder, wenn man für den Low-Spin $\nu = 1$ und $S = 0$ und für den angeregten Zustand $\nu = 1$ und $S = 1$ setzt.

den Daten ab. Die theoretischen Werte können zwar einen Knick im Verlauf der Wärmeleitfähigkeit generieren, behalten jedoch weiterhin ihre fallende Charakteristik bei, während die experimentellen Daten ab 150 K beginnen anzusteigen.

Im Rahmen dieses einfachen Modells ist es allerdings auch nicht zu erwarten, dass bei hohen Temperaturen das Modell noch gut die Realität beschreiben kann. Ein Grund dafür liegt im Versagen, der Debye-Näherung ($T \ll \Theta_D$), die von akustischen Phononen mit linearer Dispersionsrelation ($\omega = ck$) ausgeht. Sobald diese Linearität nicht mehr gewährleistet ist oder optische Phononen in Erwägung zu ziehen sind, scheitert das Modell.

In den experimentellen Daten in Abb. 7.9 oder 7.10 folgt in der Gegend von 150 K ein Minimum und anschließend ein sehr flaches Ansteigen der Wärmeleitfähigkeit bis Raumtemperatur. Für glasartige oder amorphe Substanzen ist ein derartiges Anwachsen der Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur bei gleichzeitig kleinen Absolutwerten bekannt [127]. Für kristalline Substanzen ist dieses Verhalten jedoch auf den ersten Blick unverständlich. Man kann sich jedoch vorstellen, dass das Kristallgitter aufgrund der elastischen Deformationen durch die Anregung bestimmter Zustände in einem hohen Maß an Ordnung verliert und seine Periodizität fast vollständig einbüßt. In einem solchen Fall könnte man den Kristall zumindest bezüglich der Phononen als glasartig betrachten. Mit Hilfe der Formel aus der kinetischen Theorie [147]

$$\kappa = \frac{1}{3}cvl \quad (7.21)$$

und den entsprechenden experimentellen Daten⁶ lässt sich abschätzen, dass die kleinste mit Hilfe des Debye-Modell errechenbare Wärmeleitfähigkeit $\kappa_{min} \simeq 0.2 \text{ W/Km}$ ist. Da die gemessenen Werte noch um eine Größenordnung darüber angesiedelt sind, widerspricht diese einfache Abschätzung der Idee, dass LaCoO_3 in den Bereich der glasartigen Substanzen zu zählen ist. Eine weiterführende Diskussion auf der Grundlage der Wärmeleitfähigkeitsdaten der dotierten Lanthan-Kobaltate $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ findet sich in Abschnitt 7.2.3.

Trotz der Unzulänglichkeit des theoretischen Modells bei Temperaturen ab 100 K zeigt sich doch eine gute Übereinstimmung mit den Daten im Tieftemperaturbereich. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Messwerte dort in Einklang stehen mit einer thermisch aktivierten, dynamischen Verzerrung des Kristallgitters. Die entsprechende Energielücke wurde mit einem Wert von $\Delta = 220 \text{ K}$ bestimmt und liegt damit nur knapp 20 % höher als die aus der thermischen Ausdehnung und der Suszeptibilität errechneten.

Gegenüberstellung von LaCoO_3 und EuCoO_3

Um die These, dass die Wärmeleitfähigkeit von LaCoO_3 ab Temperaturen von 30 K durch die thermisch aktivierten Gitterfluktuationen stark unterdrückt wird, zu überprüfen, stellt sich folgende Frage: Gibt es eine Möglichkeit, die Gitterfluktuationen durch experimentell zugängliche Parameter zu variieren oder auszuschalten? Die thermische Besetzung des

⁶Wärmekapazität $c \simeq 30 \text{ W/K mol}$ [57], Schallgeschwindigkeit $v \simeq 3500 \text{ m/s}$ nach obigem Fit, minimale freie Weglänge $l_{min} \simeq a$, Gitterkonstante a [46, 47]

angeregten Spinzustands wird durch die Konkurrenz von Kristallfeld und Hundscher Kopplung bestimmt. Auf letztere kann man nur schwerlich Einfluss nehmen, da es sich um eine intraatomare Größe handelt. Andererseits ist das Kristallfeld relativ einfach zu beeinflussen. Man muss dafür die Gitterabstände verändern. Das geschieht durch den Einbau einer Atomsorte anderer Ionengröße. Um die anderen physikalischen Eigenschaften möglichst wenig zu beeinflussen, benötigt man ein ebenfalls dreiwertiges Ion, das außerdem noch unmagnetische Eigenschaften besitzt. Diese Kriterien werden nur von wenigen Elementen erfüllt. Zum einen bietet sich Yttrium an. Präparationsversuche von A. Reichl [148] scheiterten jedoch. Vermutlich aufgrund des zu geringen Ionenradius ließen sich keine phasenreinen Proben herstellen. Zum anderen scheint Europium prädestiniert zur Substitution von Lanthan in LaCoO_3 . Schließlich konnten sogar Einkristalle mit teilweise oder vollständiger Ersetzung des Selten-Erd-Ions dargestellt werden [133]. Das kleinere Europium-Ion sollte den Einfluss des Kristallfelds auf das Kobalt-Ion vergrößern und die energetische Lücke zwischen Low-Spin Grundzustand und dem angeregten Spinzustand vergrößern.

Tatsächlich zeigen Messungen der Suszeptibilität [137, 149] an der Dotierungsreihe $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$, dass mit steigendem Eu-Gehalt x das Spingap Δ stetig zunimmt. Bei Dotierungen oberhalb von 50% kann es aufgrund des beschränkten experimentellen Temperaturbereichs und der großen Europium-van-Vleck-Suszeptibilität nicht mehr aus einem Fit bestimmt werden. Eine Extrapolation liefert jedoch einen Wert von etwa $\Delta_{Eu} = 1300$ K. Damit ist der angeregte Spinzustand energetisch deutlich weiter entfernt als bei LaCoO_3 ($\Delta_{La} = 185$ K) und eine thermische Besetzung sollte entsprechend erst bei viel höheren Temperaturen⁷ erfolgen. Die Bestimmung der thermischen Ausdehnung an EuCoO_3 [150] zeigt ebenfalls, dass bis zum Ende des untersuchten Temperaturbereichs bei 180 K keine Anomalie der Längenänderung der Probe zu verzeichnen ist.

Die Konsequenz für den Verlauf der Wärmeleitfähigkeit durch die signifikante Vergrößerung der Spinlücke wäre, dass die zusätzliche Streurate τ_{el} bis Raumtemperatur die Wärmeleitfähigkeit kaum merklich beeinflussen sollte. Um Gitterfehler und damit zusätzliche Störstellen im Kristall durch die Dotierung zu minimieren, wurde die Messung an einer Probe durchgeführt, bei der Lanthan vollständig durch Europium ersetzt wurde. Die Überprüfung der Übereinstimmung von These und Experiment wurde von K. Berggold [151] an einem von A. Reichl präparierten EuCoO_3 -Einkristall durchgeführt.

Die Messergebnisse sind im direkten Vergleich mit den Werten von LaCoO_3 und dem theoretischen Modell in Abb. 7.11 dargestellt. Auf den ersten Blick fällt ins Auge, dass die Unterdrückung der Wärmeleitfähigkeit im oberen Temperaturbereich bei EuCoO_3 nicht auftritt. EuCoO_3 verfügt über einen Verlauf der Wärmeleitfähigkeit, der recht gut mit normalem phononischem Wärmetransport zu beschreiben ist. Das zeigt die Anpassung der Daten anhand des „phononischen Fits“. Dazu wurde Gleichung 7.17 mit einem konventionellen phononischen Streuterm nach Gleichung 7.18 verwendet. Die gute Übereinstimmung von Daten und Anpassung zeigt, dass im fraglichen Temperaturbereich der Spinübergang noch keine Rolle für das Wärmeleitverhalten der Probe spielt. Im übrigen sind die Ab-

⁷Eine Betrachtung der Besetzungszahlen bei einem Energieabstand von 1300 K lässt auf eine beginnende signifikanten Besetzung des höheren Niveaus bei $T > 150$ K schließen.

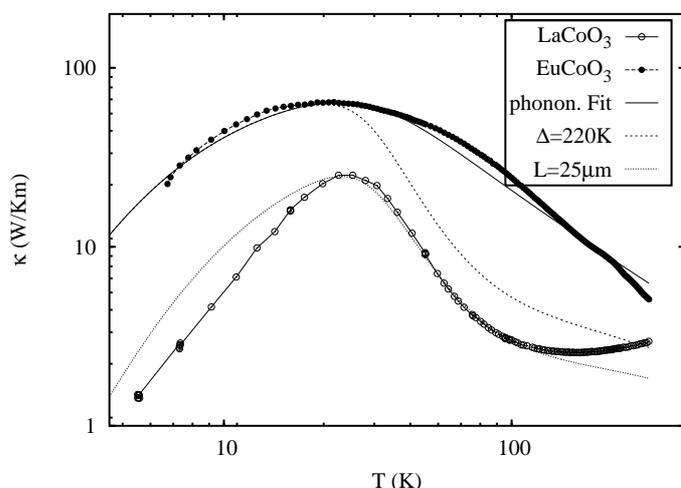


Abbildung 7.11: Wärmeleitfähigkeit von EuCoO_3 zum Vergleich mit den Daten von LaCoO_3 . Die Beschreibung der eingezeichneten Kurven findet sich im Text.

solutwerte bei EuCoO_3 im Vergleich zur LaCoO_3 -Probe im gesamten Temperaturintervall deutlich höher. Eine mögliche Erklärung dafür bietet die Möglichkeit, dass die Verzwilligung der Probe nicht im gleichen Ausmaß wie in LaCoO_3 vorhanden ist.

Es wurde nun untersucht, ob durch Hinzunahme eines elastischen Streutерms nach Gleichung 7.20 ein Spinübergang simuliert werden kann und so ein Übergang des Verlaufs von EuCoO_3 in Richtung der Daten der LaCoO_3 -Probe nachzubilden ist. Dazu wird der Wert der bei LaCoO_3 aus der Wärmeleitfähigkeit errechneten Energielücke von 220 K verwendet. Das Ergebnis ist in Abb. 7.11 mit „ $\Delta = 220 \text{ K}$ “ bezeichnet. Im direkten Vergleich mit der Wärmeleitfähigkeit von LaCoO_3 kann man sehen, dass die Unterdrückung des Verlaufs recht genau im fraglichen Temperaturintervall erfolgt. Die Simulation liegt im Vergleich mit den Daten der Lanthan-Probe in ihren Absolutwerten jedoch durchweg etwas zu hoch. Das steht allerdings in Einklang damit, dass auch bei den tiefsten Temperaturen die Werte von EuCoO_3 deutlich höher liegen. Dort ist aber für beide Proben der Spinübergang irrelevant. Das lässt auf einen Mechanismus schliessen, der zusätzlich über den gesamten Bereich und vor allem bei tiefen Temperaturen die Wärmeleitfähigkeit unterdrückt. Wie eingangs angesprochen, kann hierfür eine stärkere Verzwilligung in Frage kommen. Um diesen Effekt zu berücksichtigen, wird die Probendimension von LaCoO_3 L von $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ auf $2.0 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ heruntersgesetzt. Damit wird dem Term der Grenzflächenstreurrate τ_{bd}^{-1} wesentlich mehr Gewicht verliehen. Darin besteht in diesem Modell die einzige Möglichkeit, die Absolutwerte bei tiefen Temperaturen zu verringern. Die somit errechnete Kurve (bezeichnet mit „ $L = 25 \mu\text{m}$ “) zeigt ein Verhalten, welches im Bereich bis 100 K sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment liefert. Der sehr steile Abfall auf der Hochtemperaturseite des Maximums kann gut approximiert werden. Im Bereich des Minimums des Datenverlaufs ist ein Knick bei der Simulation zu finden. Der Anstieg darüber konnte auch bereits bei der reinen Anpassung der LaCoO_3 -Daten in Abb. 7.10 nicht erreicht werden. Diese Möglichkeit besteht innerhalb dieses einfach Modells nicht.

Es kann schließlich resümiert werden, dass der Vergleich der Wärmeleitfähigkeitsdaten

von LaCoO_3 und EuCoO_3 eindeutig darauf hinweist, dass bei LaCoO_3 zusätzliche Streuphänomene bei Temperaturen um 100 K auftreten. Das dargelegte Modell nimmt eine Streuung aufgrund der Besetzung des energetisch angeregten Spinzustands an. Es konnte mit dieser These bei einer Spinlücke von 220 K und der zusätzlichen Anpassung des Parameters der Grenzflächenstreuung der Übergang der Wärmeleitfähigkeitsdaten von LaCoO_3 zu EuCoO_3 in guter Übereinstimmung simuliert werden. Die Daten der Wärmeleitfähigkeit lassen keine Beurteilung zu, welche Entartung dieser besitzt. Es lässt sich anhand dieser Messgröße nicht zwischen Intermediate- bzw. High-Spin Zustand unterscheiden.

7.1.2 Der Metall-Isolator-Übergang

Neben dem Spinübergang bei tiefen Temperaturen ist ein weiteres interessantes Phänomen, welches LaCoO_3 bereithält, der bei höheren Temperaturen um etwa 500 K angesiedelte Metall-Isolator-Übergang. Er überspannt einen weiten Bereich von mehr als 100 K Breite. Innerhalb dieser Temperaturspanne bricht der spezifische Widerstand um drei Größenordnungen auf Werte im $\text{m}\Omega$ -Bereich ein. Seine Natur ist bisher unverstanden.

Widerstand

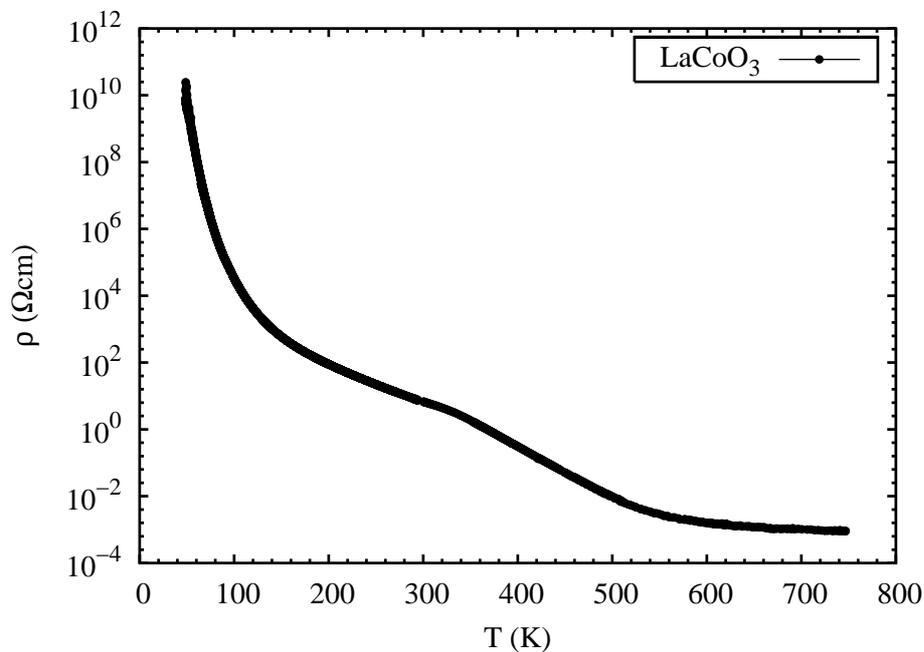


Abbildung 7.12: Spezifischer Widerstand von LaCoO_3 im Temperaturbereich von etwa 50 K bis 750 K in halblogarithmischer Auftragung.

In Abb. 7.12 ist der Widerstand von LaCoO_3 (Zo104) in Abhängigkeit von der Temperatur auf einer halblogarithmischen Skala aufgetragen. Die Daten stimmen sowohl in den Absolutwerten als auch im Verlauf sehr gut mit Literaturwerten (z.B. [51]) an Einkristallen überein. Von tiefen Temperaturen kommend ist ein einfaches halbleitendes bzw. isolierendes Verhalten bis hin zu etwa 300 K zu erkennen. Von 50 - 300 K fällt der Widerstand um zehn Dekaden. Es schliesst sich bei etwa 400 K ein rascher Abfall an, der allgemein als Metall-Isolator-Übergang bezeichnet wird. Allerdings behält der Widerstandsverlauf auch in diesem Bereich und bis zu höchsten Temperaturen von 750 K seine halbleitende Charakteristik. Für andere Einkristalle⁸ wurde ein ähnliches Verhalten gefunden. Lediglich die Größe der Aktivierungsenergie kann in einem Bereich von weniger als 10 % variieren.

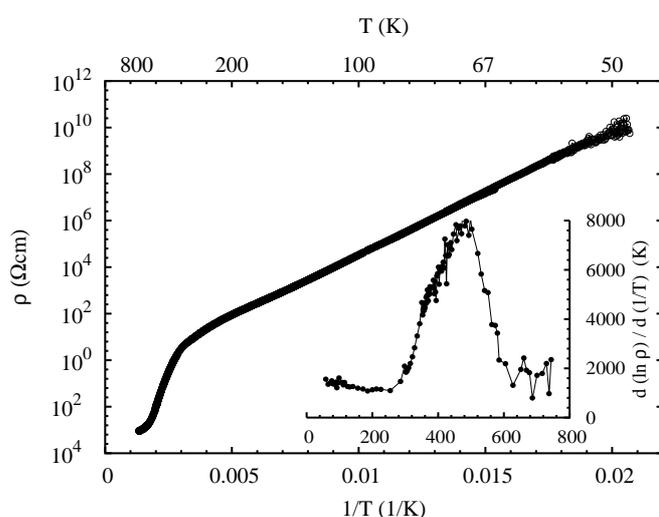


Abbildung 7.13: Spezifischer Widerstand ρ von LaCoO_3 als Arrhenius-Plot. Zusätzlich ist ein Fit für aktiviertes Verhalten mit $E_A = 1200$ K eingezeichnet. Im Inset in der rechten unteren Ecke ist die Ableitung des logarithmischen Widerstands aufgetragen.

Abb. 7.13 zeigt dieselben Daten als Arrhenius-Plot aufgetragen. Hier lässt sich das für aktiviertes Verhalten erwartete lineare Verhalten im weiten Bereich von tiefsten Temperaturen bis etwa 300 K gut erkennen. Im Inset ist die Ableitung des logarithmischen Widerstands nach der inversen Temperatur $\partial(\ln \rho)/\partial(1/T)$ über der Temperatur aufgetragen. Diese Darstellung zeigt bei aktiviertem Verhalten eine Konstante. Man kann hier deutlich sehen, dass für LaCoO_3 dies nur bis etwa 300 K zutrifft. Aufgrund der Tatsache, dass sich der Metall-Isolator-Übergang über mehr als 100 K erstreckt, eignet sich diese Auftragung auch sehr gut zur Festlegung eines dem Übergang zuzuordnenden Temperaturwerts. So lässt sich zum Vergleich mit anderen Proben das Maximum des Peaks als Maß die Lage des Metall-Isolator-Übergangs verwenden. Bei der Probe Zo104 ergibt sich etwa 480 K (s.a. [133, S. 49]).

Die Anpassung eines aktivierten Verhaltens der Ladungsträger wurde mit Hilfe der folgender Gleichung durchgeführt.

$$R(T) = R_0 \cdot e^{-E_A/k_B T} \quad (7.22)$$

⁸Zur Verfügung gestellt vom Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide, Université Paris-Sud.

Dabei ist E_A die Energie der Anregung eines Ladungsträgers. Es ergibt sich eine Aktivierungsenergie von etwa $E_A = 1200$ K. Zum Vergleich sind aus optischen Leitfähigkeitsmessungen Werte für elementare Teilchen-Loch-Anregungen bekannt. Sie werden mit 2600 K angegeben [79]. Das ist äquivalent zu einer Aktivierungsenergie nach obiger Definitionsgleichung 7.22 von $E_A = 1300$ K. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem hier bestimmten DC-Widerstand nach Abb. 7.12 und 7.13. Im Gegensatz dazu unterscheidet sich der Wert sehr stark von dem aus den thermodynamischen Messgrößen ermittelten Wert für die Lücke für magnetische Anregungen. Es ergibt sich übereinstimmend aus der thermischen Ausdehnung und der magnetischen Suszeptibilität ein Wert von rund $\Delta = 185$ K. Aus der Wärmeleitfähigkeit errechnete sich ein Wert von 220 K, der ebenfalls auf Spinanregungen zurückgeführt wurde. Aufgrund der Verschiedenheit der beiden Lücken lässt sich sagen, dass es sich um zwei unabhängige Effekte handeln muss.

Außerdem ist in dem bei der Suszeptibilität und der thermischen Ausdehnung interessanten Intervall um 50 - 100 K keinerlei Abweichung vom aktivierten Verhalten im Widerstand zu finden. Erst bei sehr viel höheren Temperaturen von über 400 K tritt der Metall-Isolator-Übergang ein. Der dann auftretende Effekt spiegelt sich auch in der Suszeptibilität wider. Zusätzlich sei erwähnt, dass der Widerstand auch in einem Magnetfeld von 8 T gemessen wurde. Die Werte sind nahezu deckungsgleich mit den hier gezeigten Nullfelddaten.

Suszeptibilität

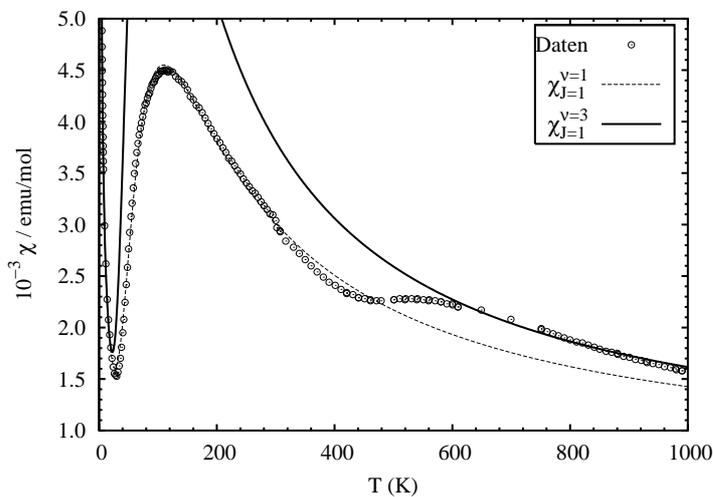


Abbildung 7.14: Suszeptibilität von LaCoO_3 im gesamten untersuchten Temperaturbereich und simulierter Hochtemperaturverlauf. Der errechnete Hochtemperaturverlauf ergibt sich durch $\nu = 3$ unter Beibehaltung der restlichen Parametern.

In Abb. 7.14 sind die aus Abb. 7.1 bekannten Suszeptibilitätsdaten aufgetragen. Nachdem in Abschnitt 7.1.1 die Tieftemperatur-Messdaten im Hinblick auf den Spinübergang analysiert wurden, werde ich jetzt den im Bereich von 400 K bis 600 K zu findenden Metall-Isolator-Übergang untersuchen. Neben den Daten und der Anpassung der Tieftemperaturdaten im Rahmen des Spinübergangsszenario ist hier auch eine Modellierung

der Hochtemperatur-Suszeptibilität gezeigt. Die zusätzlich eingezeichnete Kurve stellt allerdings keinen erneuten Fit dar. Es wurde dabei unter Beibehaltung aller weiteren Parameter der Tieftemperaturanpassung nur die orbitale Entartung auf $\nu = 3$ gesetzt. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Werten bis 1000 K.

Die Erklärung für dieses Vorgehen kann durch die Aufhebung eines Jahn-Teller-Effekts gegeben werden. Durch das Ansteigen der Leitfähigkeit im Bereich des Metall-Isolator-Übergangs verliert der auf lokalisierten Ionen beruhende Jahn-Teller-Effekt seine Stabilisierung. Er verschwindet und damit tritt die im Tieftemperaturbereich durch ihn aufgehobene Entartung wieder zum Vorschein. Bei der ligandenfeld-theoretischen Betrachtung [22] (s. Abb. 2.4) ergibt sich für den Intermediate-Spin eine Triplet-Entartung⁹. Mit Hilfe des Jahn-Teller-Effekts lässt sich also rückblickend auch die aufgehobene Entartung von $\nu = 1$ bei tiefen Temperaturen verstehen. Sie ist eine Eigenschaft des Jahn-Teller Zustands. Die Verzerrung des Kristalls bewirkt die Energieniveaueaufspaltung.

In der strukturell nah verwandten Materialklassen der Manganate ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) bricht der Jahn-Teller Zustand ebenfalls in der Nähe von Raumtemperatur zusammenbricht (z.B. [25]).

Es lässt sich auf diese Weise der gesamte Verlauf der experimentellen Suszeptibilitätsdaten im weiten Temperaturbereich von 5 - 1000 K schlüssig erklären. Das Plateau im Bereich des Metall-Isolator-Übergangs wird im Rahmen dieses Modells als Übergangsbereich verstanden. Allerdings sollte die Größe der Energielücke Δ bei Aufhebung des Jahn-Teller-Effekts größer werden, da die starke energetische Begünstigung des Intermediate-Spin Zustands verschwindet. An dieser Stelle besteht noch weiterer Forschungsbedarf.

7.2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

Zum besseren Verständnis des Spinübergangs wurde LaCoO_3 über die Substitution von Lanthan durch Strontium mit Ladungsträgern dotiert. Es ändert sich dadurch formal die Valenz des Kobalt-Ions von Co^{3+} nach Co^{4+} . Der zusätzlich eingebrachte Spin hat gravierenden Einfluss auf den Magnetismus, den Transport und den Metall-Isolator-Übergang. Die Dotierung bietet somit neben der Temperatur eine zweite Möglichkeit einen anderen Spinzustand zu besetzen.

Alle Messungen wurden, wenn nicht ausdrücklich erwähnt, an den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Einkristallen durchgeführt. Eine Auflistung findet sich in Tabelle 6.4.

7.2.1 Magnetismus

In Abb. 7.15 sind die Magnetisierungsdaten der gesamten Dotierungsreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ dargestellt. Zwischen den Darstellungen wechselt die Skala der Magnetisierung um jeweils eine Größenordnung. Es ist prinzipiell eine ansteigende Magnetisierung mit der Strontiumdotierung bei konstanter Temperatur zu erkennen. Eine ausführliche Diskussion der im

⁹Es ist im oktaedrischen Kristallfeld maximal eine dreifache Entartung zu erwarten.

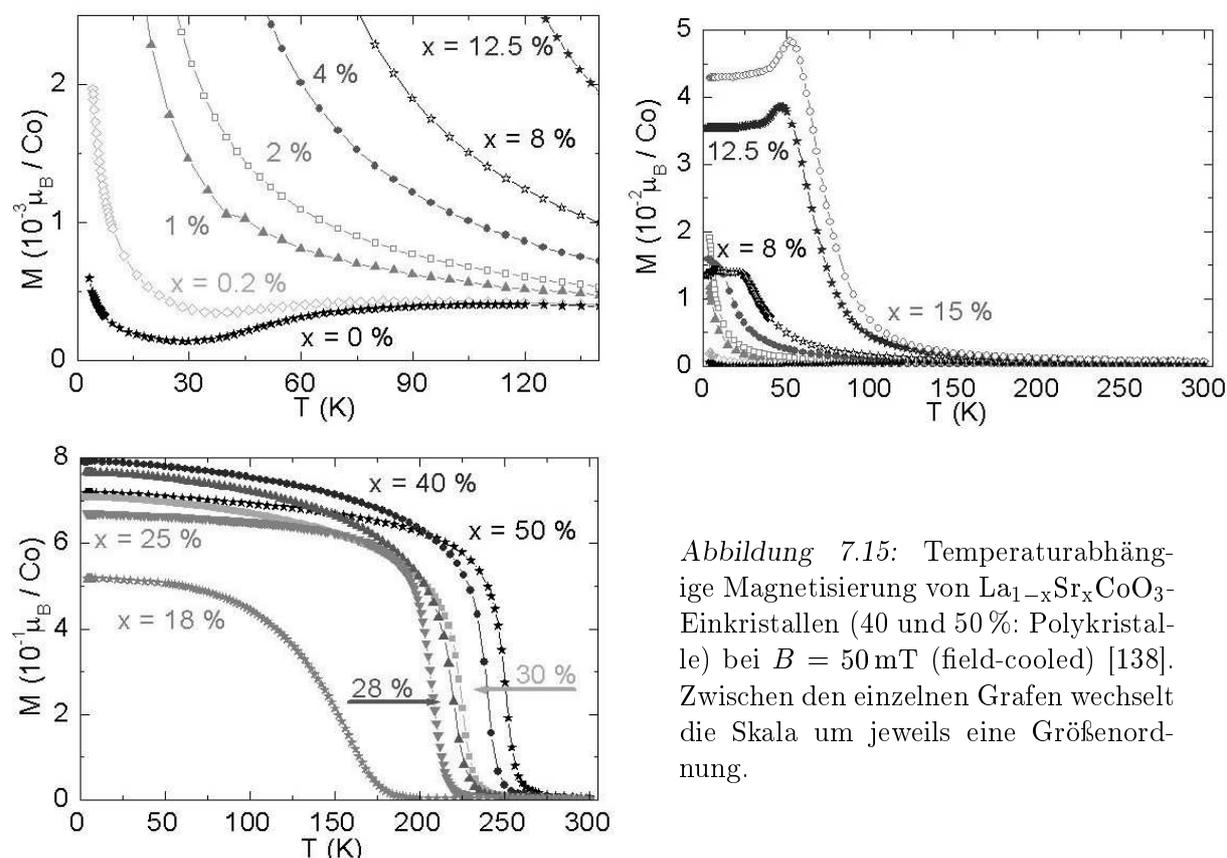


Abbildung 7.15: Temperaturabhängige Magnetisierung von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -Einkristallen (40 und 50%: Polykristalle) bei $B = 50 \text{ mT}$ (field-cooled) [138]. Zwischen den einzelnen Grafen wechselt die Skala um jeweils eine Größenordnung.

Rahmen der Diplomarbeit von M. Kriener gewonnenen Daten ist in [138] zu finden. Hier soll in erster Linie der Spinübergang bei tiefen Temperaturen mit Hilfe dieser Magnetisierungsdaten diskutiert werden.

Links oben sind die Substanzen mit niedrigen Dotierungen zusammengefasst. Die bereits im vorherigen Abschnitt angeführte Magnetisierung vom undotierten LaCoO_3 ist als Anhaltspunkt nochmals gezeigt. Sie besitzt die kleinste Magnetisierung. Aufgrund des unmagnetischen Grundzustands geht sie für $T \rightarrow 0$ gegen Null. Zusätzliche Verunreinigungen bzw. Oberflächendefekte führen, wie in Abschnitt 7.1.1 ausführlich dargelegt, zu dem leichten Anstieg zu tiefsten Temperaturen hin. Der Einfluss der Dotierung besteht in magnetischer Hinsicht in erster Linie darin, dass unmagnetische Co^{3+} - durch magnetische Co^{4+} -Ionen ersetzt werden. Sie tragen aufgrund ihrer $3d^5$ Konfiguration mindestens einen Spin von $S = 1/2$ (s. Abschnitt 3.3, Abb. 3.9). Mit diesem Wissen wird man mit zunehmender Dotierung auch einen Anstieg der Magnetisierung erwarten. Er ist natürlich im Tieftemperaturbereich am offensichtlichsten, da man hier für die verbleibenden Co^{3+} -Ionen zunächst in Analogie zum LaCoO_3 den unmagnetischen Low-Spin Zustand erwartet. Betrachtet man die experimentellen Daten dotierter Proben, so sieht man, dass bereits bei einer nur geringfügigen Ersetzung (2%) der Lanthan-Ionen durch Strontium das in LaCoO_3 bei etwa 30 K auftretende Minimum der Magnetisierung fast vollständig unter-

drückt wird. Bei einer quantitativen Analyse stellt sich heraus, dass der effektive Spin pro substituiertem Ion bei $S \simeq 10$ liegt [51, 138]. Bei dieser Berechnung wurde davon ausgegangen, dass alle Co^{3+} im Low-Spin verbleiben und dem Anteil an Co^{4+} -Ionen das gesamte magnetische Moment zuzuordnen ist. Da dieser Wert jedoch gegenüber dem Maximalwert für Co^{4+} von $S = 5/2$ (s. Abb 3.9) viel zu hoch liegt, ist dieses Modell offensichtlich keine sehr gute Projektion der mikroskopischen Verhältnisse. Es lässt jedoch den Schluss zu, dass jedes Sr-Ion einen Einfluss auf den Magnetismus der Substanz hat, der weit über seinen eigenen magnetischen Beitrag hinausgeht. Die Vermutung liegt nahe, dass es seine Umgebung polarisiert und sogenannte Spin-Polaronen bildet. Yamaguchi *et al.* [51] konnten die hohen Werte von $S = 10 - 12$ auch auf der Grundlage von magnetfeldabhängigen Magnetisierungsmessungen finden. Bei weiter ansteigender Dotierung (ab $x \geq 1\%$) verschwindet das Minimum vollständig. Man kann aus den Daten der Suszeptibilität nicht mehr folgern, dass der Low-Spin Zustand der verbleibenden Co^{3+} -Ionen weiterhin erhalten bleibt. Es finden sich also hier keine Hinweise mehr auf einen thermisch aktivierten Spinübergang ab einer Dotierung mit 1% Strontium.

Bereits ab einer Dotierung von $x = 4\%$ finden sich in temperaturabhängigen Suszeptibilitätswmessungen bei festem äußerem Feld Anzeichen für den Übergang in eine Spinglas-Phase. Sie manifestiert sich durch das Abknicken der field-cooled (FC) $\chi(T)$ -Kurven für $T \rightarrow 0$. Der für Spingläser typische Peak¹⁰ bei der Glastemperatur T_g tritt erst ab einer Dotierung von 12.5% Strontium (Abb. 7.15, rechts oben) deutlich hervor. Die Existenz einer Spinglas-Phase wird in der Literatur [33, 87–92] als Indiz für konkurrierende ferro- und antiferromagnetische Wechselwirkungen gewertet. Bei Dotierungen oberhalb von 18% (Abb. 7.15, links unten) findet man ein ferromagnetisches Verhalten. Bei Itoh *et al.* [85] wird aufgrund von Relaxationsmessungen in diesem Dotierungsbereich eine sogenannte Cluster-Glas-Phase postuliert. Die zugehörigen kritischen Temperaturen wurden in [138] bestimmt.

7.2.2 Thermische Ausdehnung

In Abb. 7.16 sind die Daten der thermischen Ausdehnung für $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ im Temperaturbereich von 4 - 180 K dargestellt. Es wurden Messungen im Dotierungsbereich $0 \leq x \leq 25\%$ durchgeführt [150]. In der Grafik nimmt die Dotierung von oben nach unten zu. Der bereits in Abschnitt 7.1.1 diskutierte Verlauf des undotierten LaCoO_3 zeigt in dieser Dotierungsreihe die stärkste Tieftemperaturanomalie. Durch die Substitution von 0.2% bis 2% Lanthan durch Strontium wird das Maximum bereits stark unterdrückt. Der steile Anstieg im Bereich um 20 K bleibt bei diesen Proben noch erhalten. Ab 8% wächst in diesem Intervall die thermische Ausdehnung deutlich langsamer. Der Verlauf wird insgesamt flacher und nähert sich dem typischen Verlauf einer normalen thermischen Ausdehnung an [143]. Die beiden Proben $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ und $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ ($\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$: vgl. auch Abb 7.5) besitzen eine unauffällige Temperaturabhängigkeit. Hier sind keine An-

¹⁰Bei FC-Messungen ist ein Anstieg der Magnetisierung bei steigender Temperatur aufgrund einer einzigen Wechselwirkung nicht zu verstehen.

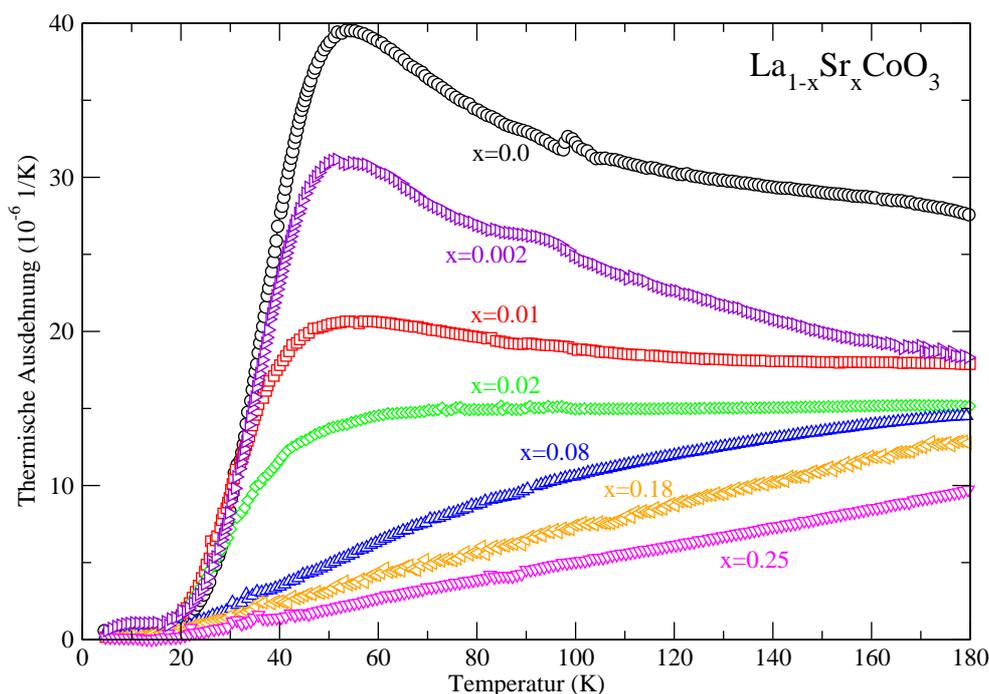


Abbildung 7.16: Thermische Ausdehnung von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ im Temperaturbereich von 4 - 180 K.

zeichen eines thermisch aktivierten Spinübergangs mehr zu erkennen. Im Vergleich zu den Magnetisierungsdaten aus vorigem Abschnitt äußert sich der Spinübergang bis zu deutlich höheren Dotierungen. Während bei der Suszeptibilität bereits bei einer Dotierung von 1% Strontium keine Anzeichen einer thermischen Besetzung mehr zu sehen waren, können bei der thermischen Ausdehnung bis 2% klare Hinweise dafür gefunden werden. Zur Analyse der Veränderung der Spinlücke mit der Dotierung ist demnach die thermische Ausdehnung die geeignetere Messgröße.

Zur Anpassung durch das Modell nach Abschnitt 7.1.1 (Gleichung 7.14) muss zunächst wieder die thermische Ausdehnung einer Referenzsubstanz abgezogen werden. Wie dort wurde auch hier $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ verwendet, um den normalen Beitrag von LaCoO_3 zu eliminieren. Das Ergebnis der Subtraktion der Messdaten findet sich in Abb. 7.17. Die entsprechende Gleichung wiederhole ich zur Übersichtlichkeit an dieser Stelle.

$$\alpha_{ano} = d \frac{\Delta}{T^2} \frac{\nu (2S + 1) e^{-\Delta/T}}{(1 + \nu (2S + 1) e^{-\Delta/T})^2}$$

Außerdem sind gleichzeitig in Abb. 7.17 die Fits nach obiger Gleichung eingezeichnet. Dem Verlauf nach zu urteilen, ist es bis zu Dotierungswerten von 2% sinnvoll, ein Spinübergangsszenario an die thermische Ausdehnung anzupassen. Sogar bei der 8%-Probe kann man noch eine schwache Tendenz dahingehend ausmachen. Dort ist jedoch das Maximum extrem breit. Hinzu kommt, dass die Absolutwerte von α_{ano} mit zunehmender Dotierung

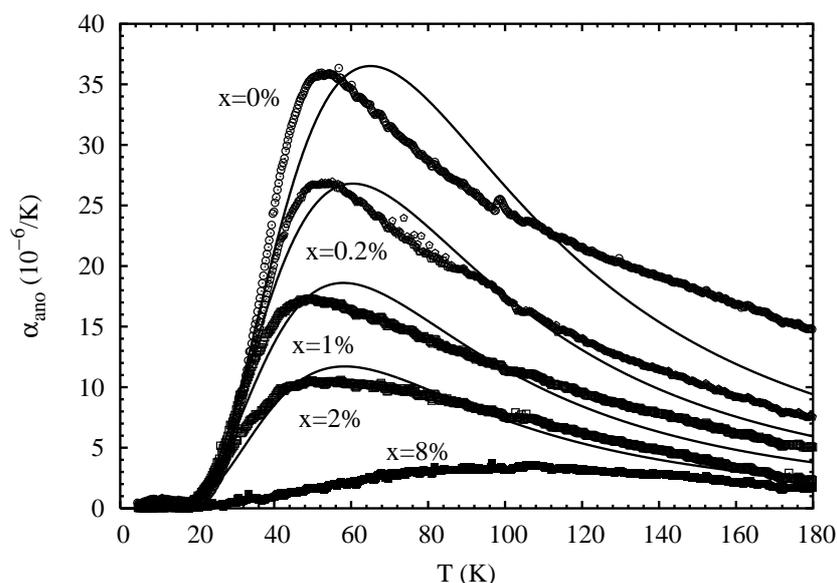


Abbildung 7.17: Anomale thermische Ausdehnung α_{ano} von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ im Temperaturbereich von 4 - 180 K. Als Referenz wurden die Werte von $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ subtrahiert.

fallen und sich nicht mehr sehr von den Werten der als Untergrund angenommenen Probe $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ unterscheiden. Die Unsicherheit wächst mit steigender Dotierung und Temperatur.

x	Δ	d	g
0 %	185 K	$6.6 \cdot 10^{-3}$	100 %
0.2 %	172 K	$4.5 \cdot 10^{-3}$	70 %
1 %	165 K	$3.0 \cdot 10^{-3}$	45 %
2 %	166 K	$1.9 \cdot 10^{-3}$	29 %

Tabelle 7.2: Ergebnisse der Anpassung an die anomale thermische Ausdehnung der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -Proben mit Dotierungsanteil x . Die zweite und dritte Spalte geben die beiden Fitparameter - die Energielücke Δ und die relativen Längendifferenz d der beiden Spinzustände - an. In der letzten Spalte ist mit g der berechnete Anteil der verbleibenden Low-Spin Ionen aufgelistet (s. Text).

In Tabelle 7.2 sind alle aus den Fits gewonnenen Informationen zusammengefasst. Die Energielücke Δ zeigt nur eine schwache Dotierungsabhängigkeit. Das ist aus den Messdaten bereits dadurch erkenntlich, dass der Anstieg zur Anomalie stets bei etwa der gleichen Temperatur festzumachen ist. Eine dotierungsabhängige Verbreiterung der Lücke wurde in das Modell nicht mit aufgenommen. Der Parameter d hat den Charakter eines Skalierungsfaktors und beinhaltet das Verhältnis der Bindungslängen der beiden Spinzustände. Sein

Wert nimmt systematisch mit der Dotierung ab, obwohl der Spinübergang noch eindeutig zu beobachten ist. Wir nehmen an, dass aufgrund der Dotierung nur noch ein gewisser Anteil der Kobalt-Ionen den Spinübergang vollzieht. Diesen Anteil erhalten wir aus dem Verhältnis von d zu dem des undotierten LaCoO_3 .

$$g = d / d_{\text{LaCoO}_3}$$

Der Wert von g fällt bereits für 0.2% Strontium auf 70% drastisch ab. Wird nur 1% der Lanthan-Ionen ersetzt, machen nur noch etwa die Hälfte der Kobalt-Ionen einen Spinübergang. Damit ist der errechnete Anteil g der Ionen, die noch einen Spinübergang zeigen, viel kleiner als der Anteil verbleibender Co^{3+} -Ionen: $g \ll 1 - x$.

Abschließend möchte ich noch anmerken, dass die Qualität der Fits recht gut ist – vor allem vor dem Hintergrund, dass zur Anpassung bei gleichbleibender Energielücke Δ nur eine Skalierungsgröße zur Verfügung steht, mit der der Verlauf von LaCoO_3 verändert wird, um den der dotierten Substanz zu generieren. Als zusätzliche Überprüfung wurde die gesamte Prozedur nochmals unter Verwendung von $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ als Referenzsubstanz durchgeführt. Es ergeben sich nur geringe Veränderungen. Dadurch dass der anomale Beitrag um 50 K den Referenzbeitrag bei weitem überwiegt, ist hier aufgrund der Subtraktion nur eine kleine Unsicherheit gegeben.

7.2.3 Wärmeleitfähigkeit

In Abb. 7.18 ist die Wärmeleitfähigkeit der Dotierungsreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ im Bereich von 4 - 300 K dargestellt. Zum Vergleich und zur systematischen Auswertung sind die Daten für die undotierte Probe eingezeichnet, wie sie in Abschnitt 7.1.1 bereits diskutiert wurden. Zur Analyse der Messwerte möchte ich zunächst auf das dotierungsabhängige Verhalten bei tiefen Temperaturen eingehen, bevor ich auf den Temperaturverlauf oberhalb des Phononenmaximums zurückkomme. Das besagte Maximum wird sehr rasch unterdrückt. Der Wert bei LaCoO_3 von 25 W/Km wird bereits bei einer sehr geringen Dotierung von nur 0.2% Strontium um einen Faktor Vier auf einen Peakwert von 6 W/Km reduziert. Dabei ändert sich seine Lage kaum ($\leq 5 \text{ K}$). Bei 1%, 4% und 8% ist das Maximum fast nicht mehr als solches zu erkennen.

Es ist bekannt, dass Defekte in Einkristallen dazu führen, dass das phononische Maximum unterdrückt [152] wird. Ebenso kann die Höhe des Maximums oft als Maß für die Qualität eines Kristalls hinsichtlich Verunreinigungen sowie Gitterdefekten angesehen werden. Anschaulich ist auch zu verstehen, dass eine Störung der Gitterperiodizität einen zusätzlichen Streumechanismus für Phononen darstellt. Allerdings ist der Effekt in der Regel nicht von solchem Ausmaß.

Bei LaCoO_3 bedingt die Dotierung jedoch noch weitere Effekte. Die Substitution von Lanthan durch Strontium generiert nicht nur Unregelmäßigkeiten im Gitter durch seinen kleineren Ionenradius und damit zusätzliche Streuzentren für Phononen. Durch den elektronischen Charakter der Dotierung werden Co^{4+} -Ionen erzeugt. Sie wiederum können

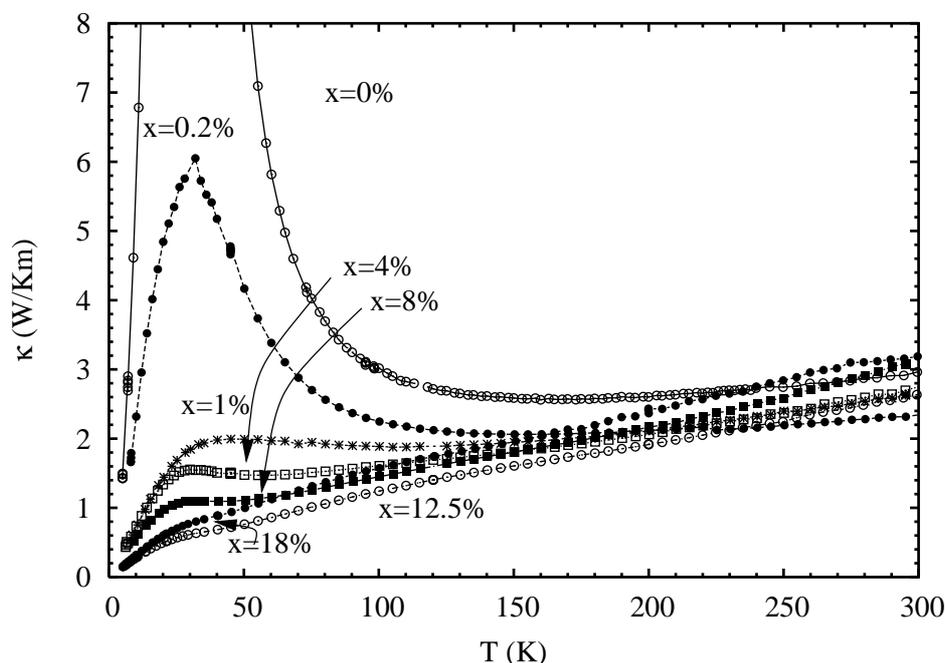


Abbildung 7.18: Dotierungsabhängige Wärmeleitfähigkeit von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ im Temperaturbereich von 4 - 300 K.

keinen unmagnetischen Zustand einnehmen. Man kann annehmen, dass daher ihr Low-Spin Zustand im Gegensatz zu dem des LaCoO_3 energetisch weniger begünstigt ist. Bei anderen Spinzuständen besetzen sie äußere e_g -Kristallfeldniveaus und haben eine um etwa 3 % größere Co-O-Bindungslänge [43]. Außerdem beeinflussen sie magnetischen Messungen [51, 138] (s. Abschnitt 7.2.1) zufolge auch Nachbar-Ionen. Man spricht von sogenannten „giant spin polarons“ [72], die einen Spin von $S = 10 - 16$ tragen. Auch die Messungen der thermischen Ausdehnung, vorgestellt in Abschnitt 7.2.2, deuten in gleicher Richtung. Dort wurde der Anteil der verbleibenden (Low-Spin) Ionen, die thermisch aktiviert ihren Spinzustand ändern können, auf nur noch rund 70 % bei besagter Dotierung mit 0.2 % Strontium ermittelt. Vereinfacht ausgedrückt generieren 0.2 % Strontium 30 % Fehlstellen. Offensichtlich ist also nicht der reine, durch die Dotierung erzeugte Defekt der Grund für die Streuung bzw. Unterdrückung der Wärmeleitfähigkeit, sondern die durch die Strontium-Dotierung am Kobaltplatz hervorgerufenen Spin-Effekte. In diesem Rahmen ist auch die starke Unterdrückung der Wärmeleitfähigkeit laut den in Abb. 7.18 vorgestellten Messungen zu verstehen. Um diesen Effekt bestätigt zu wissen, wäre es interessant die Wärmeleitfähigkeit von $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ zu untersuchen. Die Hypothese ist, dass in diesem Fall aufgrund des unmagnetischen Charakters von Europium die Unterdrückung des phononischen Maximums alleine aufgrund der eingebauten Gitterdefekte erfolgt und deshalb von weit geringerem Ausmaß ist.

Um nun den Hochtemperaturverlauf zu analysieren, schicke ich zunächst einige Bemerkungen

kung hinsichtlich der Zusammensetzung der Wärmeleitfähigkeit voraus. In den Regel setzt sie sich aus zwei Termen zusammen – der phononischen (κ_{ph}) und der elektronischen (κ_{el}) Wärmeleitfähigkeit. Beide Beiträge lassen sich zur Gesamtwärmeleitfähigkeit addieren.

$$\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_{el} \quad (7.23)$$

Bei Isolatoren sind die elektronischen Beiträge naturgemäß vernachlässigbar. So setzen sich die dargestellten Wärmeleitfähigkeiten aufgrund des meist hohen Widerstands (s. Abb 7.2.4) der Proben vorwiegend aus dem phononischen Anteil zusammen. Um das zu bestätigen, folgt hier eine Überschlagsrechnung. Der elektronische Beitrag kann nach dem Wiedemann-Franz-Gesetz

$$\kappa_{el} = L_0 \sigma T \quad \text{mit} \quad \sigma = \frac{1}{\rho} \quad (7.24)$$

abgeschätzt werden. Für die Lorenz-Zahl gilt $L_0 = 2.45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$. Für die Berechnung wird $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ exemplarisch verwendet, da diese Probe mit $\rho(300 \text{ K}) \simeq 1 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ über die maximal auftretende Leitfähigkeit verfügt. So erhält man einen oberen Grenzwert von $\kappa_{el}^{max} = 0.7 \text{ W}/\text{Km}$. Das sind bei einer Gesamtwärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur von $\kappa = 3 \text{ W}/\text{Km}$ etwa 25 %. Damit lässt sich erklären, warum diese Probe die temperaturabhängigen Verläufe der anderen Proben anscheinend unsystematisch schneidet und bei 300 K den größten Absolutwert der Wärmeleitfähigkeit zeigt. Der Charakter des Temperaturverlaufs ändert sich durch diese Korrektur allerdings nicht. Zusätzlich muss man einen systematischen Fehler von etwa 10 % aufgrund von Fehlbestimmungen bei der Probengeometrie in Erwägung ziehen.

Im Rahmen dieser Genauigkeit kann man sagen, dass das Verhalten der Kurven zu hohen Temperaturen fast identisch ist. Ab einer Temperatur von etwa 100 K nähern sich alle Datensätze gegenseitig an und verlaufen nahezu linear bis 300 K weiter. Dort nehmen sie dann Werte zwischen 2 und 3 W/Km an. Dieses Verhalten mit steigenden Temperaturen wurde bereits bei LaCoO_3 in Abschnitt 7.1.1 diskutiert. Durch den in diesem Temperaturintervall kaum merklichen Einfluss der Strontiumdotierung hat man einen weiteren Hinweis auf die thermische Besetzung eines angeregten Spinzustands in LaCoO_3 .

Da bereits schwach dotierte $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -Kristalle kein phononisches Maximum mehr ausbilden, liegt die Annahme nahe, dass ihr Kristallgitter (zumindest aus Sicht der Phononen) bereits bei tiefen Temperaturen stark gestört ist. Die freie Weglänge l der Phononen ist bereits minimal. Der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit zu hohen Temperaturen ist dann wie der experimentell beobachtete. Er ist durch den Anstieg der spezifischen Wärme (Abb. 3.5) zu erklären¹¹ (nach Debye-Modell, Gleichung 7.21). Das sind aber gerade die Randbedingungen für ein „phononisches“ Glas. Wie aus Abb. 7.19 (unterste Kurve) ersichtlich ist, findet sich für eine glasartige Substanz auch der typische lineare Anstieg als Funktion der Temperatur.

Wir müssen also davon ausgehen, dass trotz des in Abschnitt 7.1.1 abgeschätzten Werts für die Wärmeleitfähigkeit bei Zerstörung der Gitterordnung von $\kappa^{min} = 0.2 \text{ W}/\text{Km}$ bereits

¹¹Die Änderung der Phononengeschwindigkeit v wird als gering betrachtet.

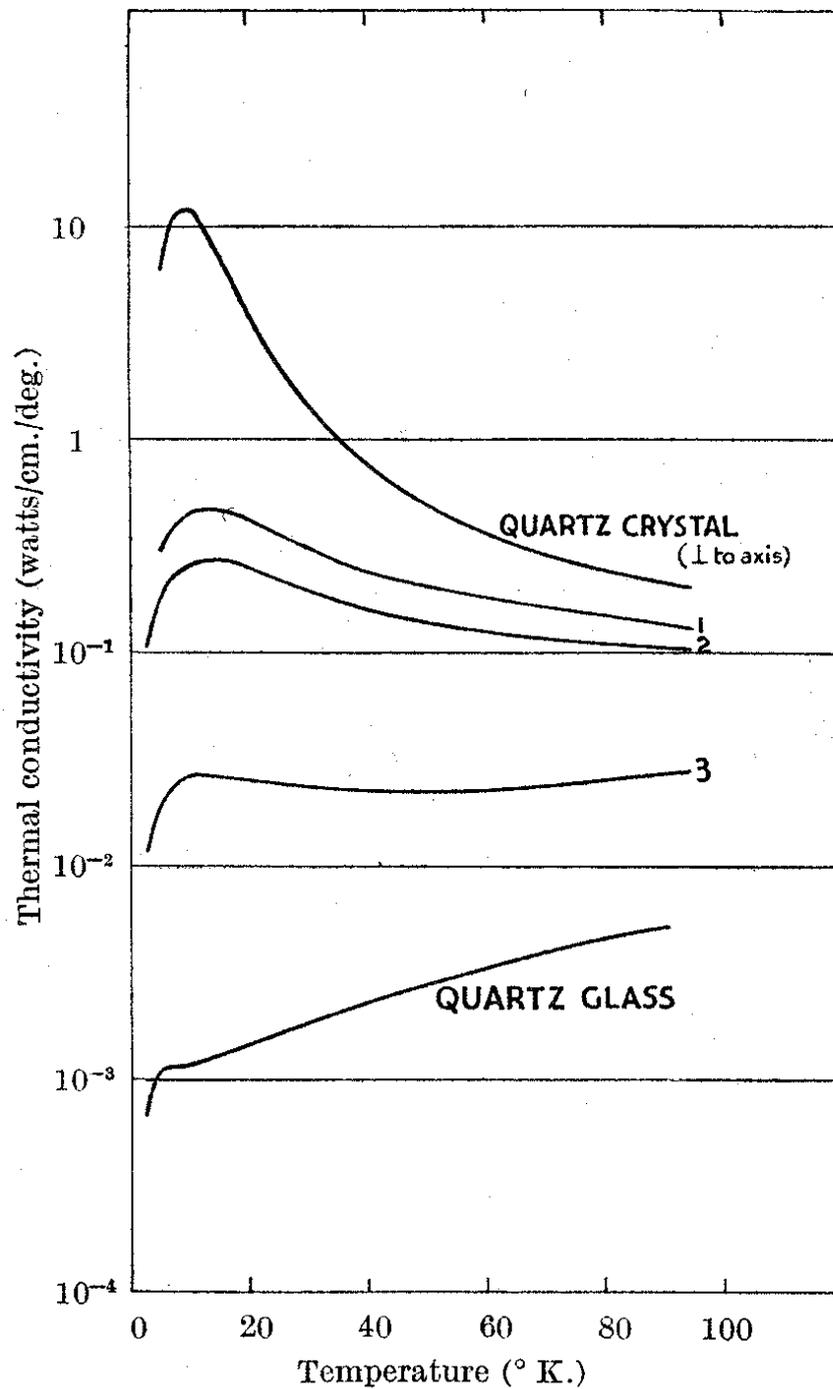


Abbildung 7.19: Wärmeleitfähigkeit von kristallinem Quarz bei unterschiedlicher Gitterdefektdichte und Quarzglas [152].

für tiefe Temperaturen bei dotierten Proben eine Art Glas im Sinne der Unordnung vorliegt. In der Konsequenz ist es in Übereinstimmung mit den Messdaten nicht zu erwarten, dass eine weitere Dotierung Änderungen im Verlauf der Wärmeleitfähigkeit hervorruft. Tatsächlich liegen alle Messkurven mit $x \geq 4\%$ bereits für tiefe Temperaturen (50 K) im Rahmen des Messfehlers aufeinander.

Für $x < 4\%$ werden mit ansteigenden Temperaturen die bisher im Low-Spin verbliebenen Kobalt-Ionen thermisch aktiviert. In diesem Fall wird die minimale freie Weglänge (maximale Gitterstörung) als Funktion der Temperatur erreicht. Es bedarf einer thermischen Aktivierung, um die verbliebene Ordnung des Gitters zu zerstören. Der Effekt ist der gleiche. Alle Kurven dotierter Proben (auch für $x < 4\%$) verlaufen oberhalb einer Temperatur von 130 K entlang einer gemeinsamen Geraden ihrem Raumtemperaturwert entgegen.

In Abschnitt 7.1.1 konnte durch die Gegenüberstellung mit EuCoO_3 erklärt werden, dass durch die thermische Besetzung des Intermediate-Spin Zustands die Wärmeleitfähigkeit bei LaCoO_3 signifikant unterdrückt wird. Unschwer lässt sich nun anhand seines Temperaturverlaufs und seiner Ähnlichkeit im Hochtemperaturbereich mit dem der dotierten Proben folgern, dass auch das undotierte LaCoO_3 spätestens oberhalb von 170 K genügend thermische Gitterfluktuationen [64] entwickelt hat, um ebenfalls als Glas betrachtet zu werden. Im direkten Vergleich mit defektabhängigen Wärmeleitfähigkeiten aus der Literatur (Abb. 7.19, Kurve 3) ist der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit bei bereits schwach dotiertem $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ einer stark gestörten Gitterperiodizität zuzuordnen.

7.2.4 Widerstand

Der dotierungsabhängige Widerstand als Funktion der Temperatur, in Abb. 7.20 dargestellt, überstreicht einen weiten Bereich von $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ bis zum höchsten detektierbaren Widerstand von $10 \text{ G}\Omega \text{ cm}$ (entspricht bei gegebenen Probengeometrien etwa $1 \text{ G}\Omega$). Die Werte stehen in guter Übereinstimmung mit Daten aus der Literatur [51, 56, 72, 153]. In Abschnitt 7.1.2 wurde bereits diskutiert, dass der Spinübergang in LaCoO_3 keine Anomalie im elektrischen Widerstand bewirkt.

Zum besseren Verständnis der Änderung des Widerstandsverhaltens bei schwacher Dotierung ist in Abb. 7.21 ein Arrhenius-Plot dargestellt. Er zeigt den Ausschnitt zwischen der maximalen Temperatur von 800 K und 33 K. Zur besseren Orientierung sind am oberen Rand die Temperaturen in K angegeben. Der aus Abb. 7.13 bekannte Verlauf von LaCoO_3 ist als obere Kurve dargestellt. Aus der Steigung in dieser Auftragung ergibt sich die Aktivierungsenergie von $E_{0\%} = 1200 \text{ K}$. Nach der Dotierung mit 1% Ladungsträgern ändert sich im Temperaturbereich zwischen dem Metall-Isolator-Übergang und etwa 80 K die Steigung nicht wesentlich. Es sinkt allerdings der Absolutwert des Widerstands um etwa eine Größenordnung. Zu tieferen Temperaturen knickt der Verlauf jedoch ab. Aufgrund der uneinheitlichen Steigung in der Arrhenius-Auftragung kann man an dieser Stelle nicht von rein aktiviertem Verhalten des elektrischen Transports sprechen. Seltsamerweise lässt sich an den Verlauf der mit 4% Strontium dotierten Probe wieder mit guter Übereinstim-

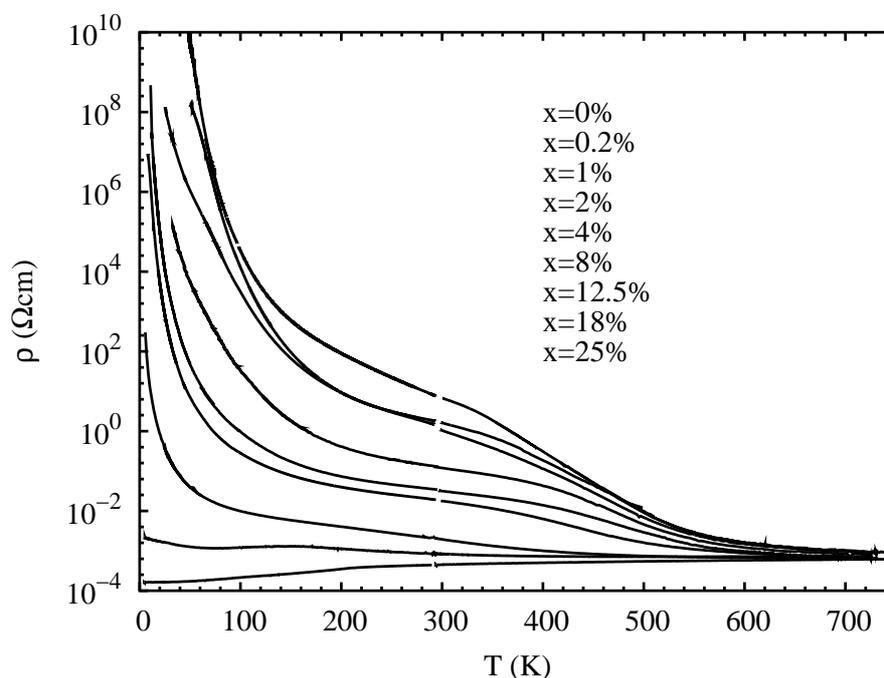


Abbildung 7.20: Dotierungsabhängiger Widerstandsverlauf von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ im Temperaturbereich von 4 - 800 K.

mung ein einfach aktiviertes Verhalten anfitzen. Die zugehörige Energie sinkt dabei auf $E_{4\%} = 440$ K ab.

Der dotierungsabhängige Metall-Isolator-Übergang wird wie in der Literatur auch bei etwa 18 - 20 % [93] gefunden. Für hochdotierte Proben ($x \geq 25\%$) gilt innerhalb der metallisch-ferromagnetischen Tieftemperaturphase für den temperaturabhängigen Verlauf etwa $\rho \sim T^2$ (s. Abb. 7.22 (rechts) für $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$). Oberhalb der kritischen Temperatur T_c [138] zeigt sich ein in etwa linearer Zusammenhang des Widerstands mit der Temperatur. Mit dem Transportverhalten hochdotierter $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -Proben beschäftigt sich [101] ausführlich.

Die in Abb 7.20 gezeigten Messungen wurden durchweg an Einkristallen durchgeführt. An polykristallinen Proben ergaben sich je nach Dotierung deutliche Abweichungen. Repräsentativ sind Messungen an Polykristallen von LaCoO_3 und $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ in Abb. 7.22 dargestellt. Die polykristalline LaCoO_3 -Probe zeigt um Raumtemperatur ein dem Einkristall ähnliches Widerstandsverhalten, die Steigung in Abb. 7.21 nimmt aber zwischen 300 K und etwa 150 K kontinuierlich ab und mündet in eine im Vergleich zu LaCoO_3 deutlich geringere Aktivierungsenergie von 600 K. Bei undotierten Proben macht sich die Polykristallinität im Widerstand also durchaus wie eine leichte Ladungsträgerdotierung im Bereich unter 1 % aus. Die Aktivierungsenergie, die dieser Polykristall für tiefe Temperaturen annimmt, ist allerdings mit 600 K noch etwas über den Werten aller ladungsträgerdotierten $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -Proben. Bei hohen Dotierungen (hier: 30 %) trat zu tiefen Temperaturen

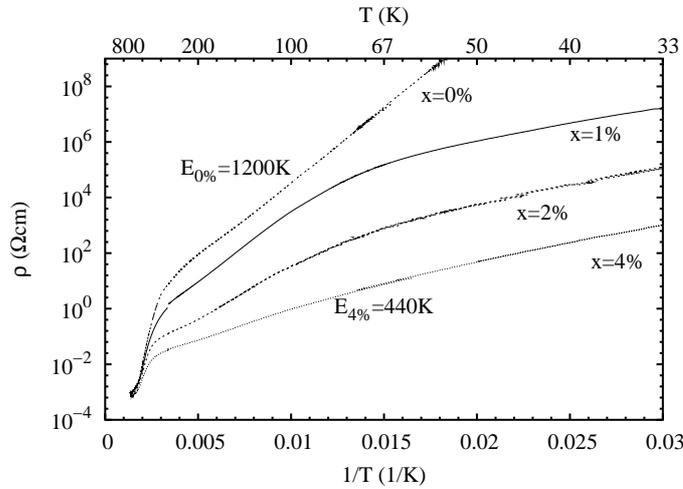


Abbildung 7.21: Widerstand von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ für $x \leq 4\%$ als Arrhenius-Plot (inverse Temperaturskala) im Temperaturbereich von 33 - 800 K.

bereits ab 50 K ein deutlicher Anstieg auf. Meist wird ein solches Verhalten mit Bezug auf Korngrenzen diskutiert. Der Effekt sollte dann aber eher bei noch tieferen Temperaturen einsetzen. Man hat zusätzlich den Hinweis, dass er bei Kalzium-dotierten Polykristallen nochmals wesentlich deutlicher auftritt (s. Anhang A.2, Abb. A.2). Beide Punkte zusammen sprechen eher gegen die Korngrenzen-These, da der Korngrenzeneffekt im wesentlichen von der Topologie der Kristallite und nicht vom Dopanden-Ion abhängen sollte. Da Ca-dotierte Kristalle bisher nur mit minimaler Dotierung einkristallin hergestellt werden konnten (s.a. [133]), ist der zu Abb. 7.22 analoge Vergleich zwischen Poly- und Einkristallen im metallischen Regime mit Kalzium als Dopanden leider nicht möglich.

7.2.5 Thermokraft

Abb. 7.23 zeigt eine Übersicht der Thermokräfte $S(T, B)$ der gesamten Dotierungsreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ im Temperaturbereich von 4 - 300 K. Eine Ausschnittsvergrößerung ist in Abb. 7.24 dargestellt. Messdaten für LaCoO_3 und niedrigdotierte Proben konnten teilweise nicht bis zu den tiefsten erreichten Temperaturen ($\simeq 4$ K) aufgenommen werden. Die obere Grenze zu ihrer experimentellen Bestimmung ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit durch den mit sinkender Temperatur exponentiell ansteigenden Widerstand der Probe. Ab einer von der Dotierung abhängigen Temperatur gelangt der Probenwiderstand in die Größenordnung von $1 \text{ M}\Omega\text{cm}$. Es zeigte sich systematisch, dass dann die Bestimmung der Thermokraft nicht mehr gelingt, obwohl der Innenwiderstand des verwendeten Messgeräts (Keithley 2182: $20 \text{ G}\Omega$) den Probenwiderstand noch bei weitem übersteigt. Es wurden auch weitere Versuche mit hochohmigeren Messgeräten (Keithley 6517A, Beschreibung: s. Abschnitt 4.3.2) und optimierten Kontaktwiderständen unternommen (s.a. [25]). Allerdings blieben auch diese ohne Erfolg.

Das positive Vorzeichen der Thermokraft deutet darauf hin, dass die elektrische Leitfähigkeit in erster Linie durch positive Ladungsträger verursacht wird. Die ungewöhnlich

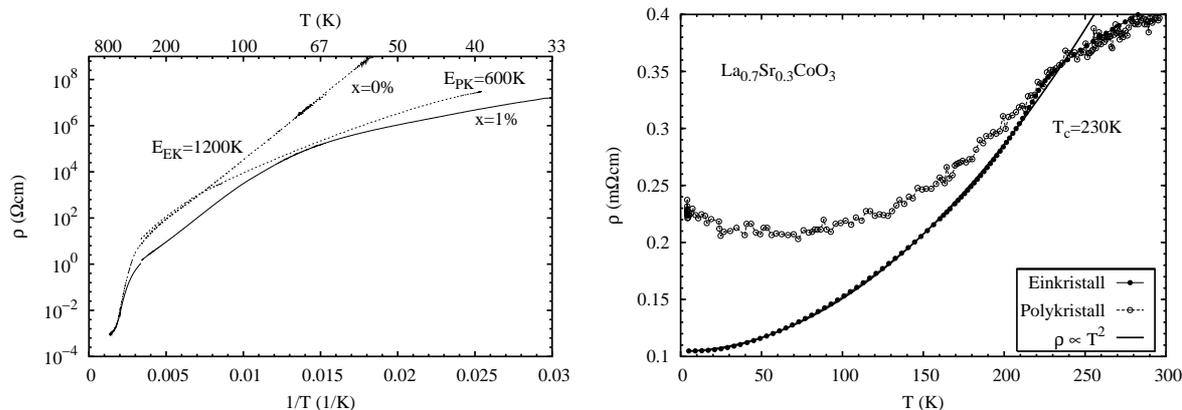


Abbildung 7.22: Widerstand von LaCoO_3 (links) und $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ (rechts) im Temperaturbereich von 4 - 300 K für einen Poly- und einen Einkristall. In der linken Grafik sind neben den Daten von LaCoO_3 auch die von $\text{La}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{CoO}_3$ eingetragen. Rechts ist zusätzlich ein quadratischer Verlauf an die einkristalline Probe angefitet. Bei $T_c = 230\text{ K}$ zeigt sich im Widerstand eine drastische Änderung der Temperaturabhängigkeit.

hohen Absolutwerte der niedrigdotierten $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ treten besonders auffällig hervor. Es werden Werte von bis zu $1000\ \mu\text{V}/\text{K}$ erreicht¹². Der Absolutwert der Thermokraft bei Raumtemperatur nimmt nahezu stetig mit sinkender Dotierung ab (s.a. Abb 7.24). Soweit entspricht dieses Verhalten den Erwartungen, da die Thermokraft in der Regel einen ähnlichen Verlauf wie der Widerstand besitzt. Auffällig und diese Regel brechend ist aber, dass die Thermokraft des vollständig undotierten Einkristalls gegenüber der des mit 0.2% Sr dotierten stark absackt und nur noch ein Viertel von dessen Wert bei 300 K beträgt. Der relative Verlauf der beiden Datensätze ist allerdings bemerkenswert ähnlich. Bei genauerer Betrachtung der Daten der 0.2%-Probe bemerkt man gegenüber der mit 1% Strontium dotierten Probe auch schon einen überaus steilen Abfall zu Raumtemperatur hin. Er lässt einen Schnittpunkt dieser beiden Kurven bei etwa 320 K vermuten. In dieser Weise verhalten sich die Verläufe der niedrigdotierten Proben ungewöhnlich. Dieser Sachverhalt wird weiter unten in Verbindung mit einem theoretischen Modell von Koshibae *et al.* [49] diskutiert.

Beginnend mit dem undotierten LaCoO_3 möchte ich zunächst einen Vergleich mit Literaturdaten ziehen. Teilweise unterscheiden sich die hier gezeigten Daten von den in der Literatur zu findenden gravierend. Allerdings sind auch in der Literatur selbst stark unterschiedliche Angaben zu Absolutwerten und Verläufen der Thermokräfte von LaCoO_3 gemacht. Sogar das Vorzeichen wird an mancher Stelle in Frage gestellt [154]. Señaris-Rodríguez und Goodenough [52] finden wie wir positive Werte im fraglichen Temperaturintervall. Dort liegen sie jedoch um den Faktor 2 - 4 höher, und der Verlauf zeigt LaCoO_3 die hier bei 250 K auftretende Schulter erst bei etwa 350 K. Bei Sehlin *et al.* [154] zeigen sich

¹²Metallische Thermokräfte liegen bei wenigen $1\ \mu\text{V}/\text{K}$, die der verwendeten AuFe 0.07%/Chromel-Thermoelemente bei maximal $18\ \mu\text{V}/\text{K}$.

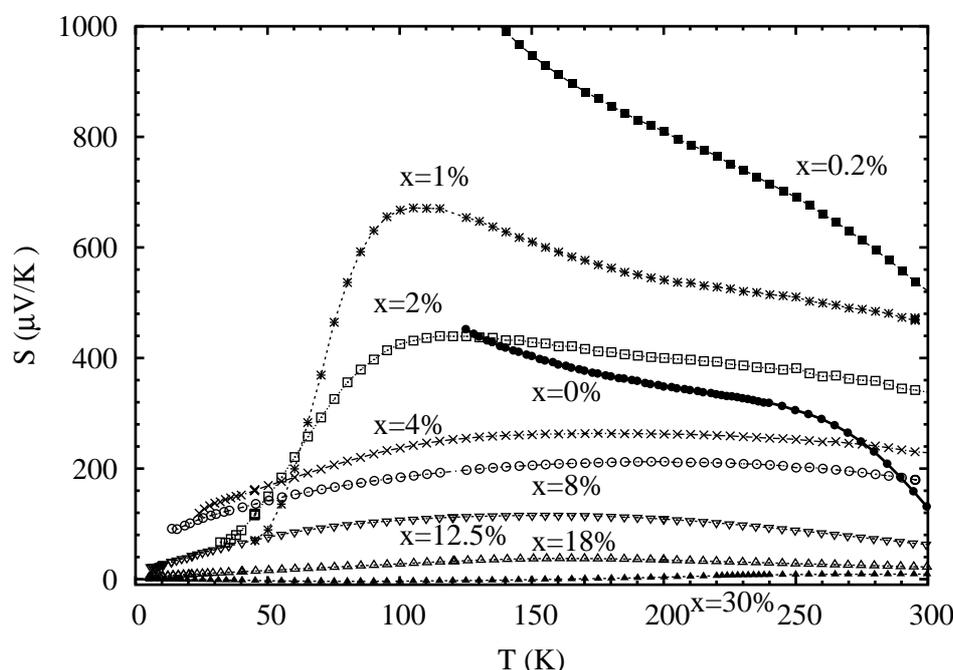


Abbildung 7.23: Thermokraft von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ im Temperaturbereich von 4 - 300 K

Werte gleicher Größe aber mit umgekehrtem Vorzeichen. Allerdings sollte erwähnt werden, dass dort die Leitfähigkeit auch kein eindeutig aktiviertes Verhalten besitzt. Da die Thermokraft sehr empfindlich auf Verunreinigungen oder gar Fremdphasen reagiert, kann darin der Grund für diese Verschiedenheit liegen. In einer frühen Veröffentlichung von Heikes *et al.* [53] sind ebenfalls Daten der Thermokraft zu finden. Sie zeigen ein vollständig anderes Temperaturverhalten, haben jedoch die großen, positiven Absolutwerte von mehreren $100 \mu\text{V}/\text{K}$ mit den Daten von Señaris-Rodríguez *et al.* und den hier gezeigten gemeinsam.

Betrachtet man in Abb. 7.23 die Messdaten der stärker dotierten Proben, findet man ein recht systematisches Verhalten mit zunehmender Dotierung. Zunächst werden die Absolutwerte der Thermokräfte bei fester Temperatur mit steigender Dotierung stetig kleiner. Zum anderen bewegt sich das Maximum von 100 K bei 1% Strontium zunächst zu höheren Temperaturen (180 K bei 4%, 200 K bei 8%). Dabei wird es wesentlich breiter. Bei 12.5% wandert es wieder leicht zu tieferen Temperaturen (150 K). Sobald die Dotierung den metallisch-ferromagnetischen Phasenbereich ($x \geq 18\%$) erreicht hat, wird das Maximum schärfer und markiert die kritische Temperatur T_c . Bei $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ nimmt die Thermokraft unterhalb von 150 K negative Werte an. Zusammen mit den geringen Absolutwerten deutet dieser Sachverhalt in Übereinstimmung mit den Widerstandsmessungen (Abb. 7.2.4) selbst auf metallische Leitfähigkeit hin. Bei dieser Probe wurde eine leichte Magnetfeldabhängigkeit im Bereich von T_c bei 230 K festgestellt. Bei Einschalten eines äußeren Feldes wird der Knick im Temperaturverlauf der Thermokraft deutlich „ausgewaschen“. Das entspricht der Verbreiterung des ferromagnetischen Übergangs im Magnetfeld.

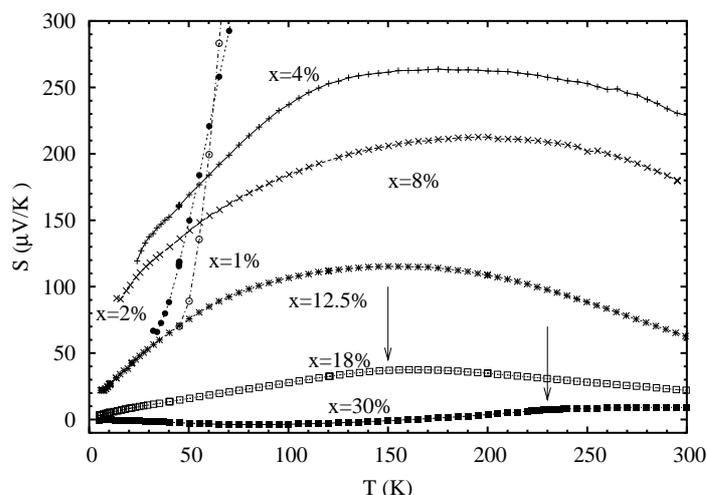


Abbildung 7.24: Thermokraft von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. Ausschnittsvergrößerung von Abb. 7.23 zur besseren Auflösung der Daten niedrigdotierter Proben.

das bedeutet, der Knick im Verlauf der Thermokraft ist eine Folge der ferromagnetischen Dotierung.

Die Thermokraftdaten oberhalb von 2% Strontium sind im wesentlichen¹³ mit den von Señaris-Rodríguez *et al.* in [52] veröffentlichten konsistent. Allerdings wird dort bei 5% Strontium in der Thermokraft ein Plateau im Bereich zwischen 110 K und 350 K festgestellt. An diesem Merkmal wird der Bereich einer sogenannten super-paramagnetischen Phase festgemacht. Da der Knick bei 110 K in den hier vorgelegten Messwerten nicht auftritt, kann eine entsprechende Begrenzung eines Phasenbereichs nicht unterstützt werden. Damit wird das bei Señaris-Rodríguez *et al.* [52] aufgestellte Phasendiagramm für die Dotierungsreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ in Frage gestellt.

Koshibae *et al.* [80] berechnen durch Verallgemeinerung der sogenannten Heikes Formel [155, 156] die Thermokraft im Limes für hohe Temperaturen gegen die Spinlücke am speziellen Fall gemischtvalenter Kobaltate. Dazu zählen neben der Verbindung NaCo_2O_4 [157–161] auch die Strontium-dotierten $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. Sie entwickeln den Zusammenhang

$$S(x) = -\frac{k_B}{e} \ln\left(\frac{g_3}{g_4} \frac{x}{1-x}\right) \quad (7.25)$$

Hierin bedeuten g_3 bzw. g_4 die Entartungen der Co^{3+} - bzw. Co^{4+} -Zustände. x ist der Anteil der Co^{4+} -Ionen, also die Dotierung. Eine Veränderung des Verhältnisses g_3/g_4 generiert lediglich eine vertikale Verschiebung des Kurvenverlaufs.

Nimmt man an, dass die Co^{4+} -Ionen sich im High-Spin Zustand befinden, ist $g_4 = 6$ (s. Abb. 3.9). Die Ermittlung von g_3 beschränkt sich durch die Voraussetzung, dass $T \gg \Delta$ gilt, auf die Addition der Entartungen der in Frage kommenden Spinzustände. Es ergibt

¹³Das Verhalten, welches Señaris-Rodríguez *et al.* bei einer Probe mit 5% Dotierung sehen, kann hier bereits bei nur 2% nachvollzogen werden. Dort werden allerdings polykristalline Proben untersucht, bei denen ein höherer Defektanteil in Kauf zu nehmen ist.

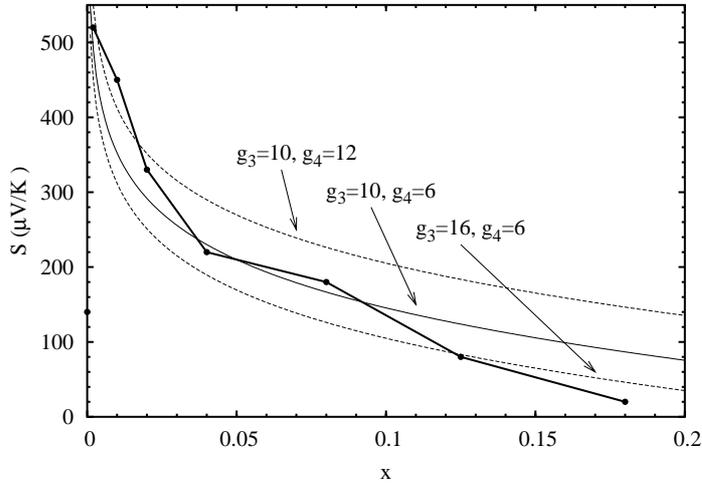


Abbildung 7.25: Von Koshibae *et al.* [80] berechnete Thermokräfte von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ im Limes für Temperaturen, die groß gegen die Spinlücke sind. Es sind drei verschiedene Spinszenarien berechnet. Dem wurden unsere Messwerte bei Raumtemperatur gegenübergestellt.

sich in dem von uns favorisierten Modell des Low-Spin Intermediate-Spin Übergangs also eine Gesamtentartung von $g_3 = 10$. Dieser Wert ist auch in Abb. 7.25 zur Berechnung der Thermokraft nach Gleichung 7.25 angenommen. Zur Beurteilung des Ergebnisses wurde das Verhältnis der Entartungen g_3/g_4 noch für zwei andere Szenarien eingetragen. Für $g_3 = 10$ und $g_4 = 12$ ändert sich für die Co^{3+} -Ionen nichts, während die Co^{4+} einen Intermediate-Spin einnehmen. $g_3 = 16$ und $g_4 = 6$ dagegen nimmt an, dass die Co^{3+} -Ionen zum High-Spin angeregt werden, während die Co^{4+} ebenfalls im High-Spin Zustand sich befinden.

Der in Abb. 7.25 dargestellte mittlere Verlauf ($g_3 = 10$, $g_4 = 6$) der durch das Modell von Koshibae *et al.* gegebenen Funktion stellt gerade das von uns präferierte Modell dar und trifft die Absolutwerte der Raumtemperaturwerte aus dem Experiment mit einer überraschenden Systematik. Er kann den raschen Abfall bei kleinen Dotierungen wiedergeben. Der experimentelle Thermokraftwert des undotierten LaCoO_3 passt, wie oben diskutiert, nicht sehr gut in die Systematik des dotierungsabhängigen Verlaufs der experimentellen Daten hinein. So versagt auch die theoretische Wiedergabe diese Messwerte. Das Modell nach Koshibae *et al.* erhebt allerdings auch keinen Anspruch darauf, diesen Sonderfall beschreiben zu können. Vielmehr brechen in diesem Grenzwert die Voraussetzungen des Modells zusammen [80]. So ist vom empirischen Standpunkt auch das recht unsystematische Verhalten von LaCoO_3 in Abb. 7.23 zu begreifen. Der Wert der Thermokraft von LaCoO_3 ist somit vermutlich nicht mit dem Grenzwert der Thermokraft für abnehmende Dotierungen ($x \rightarrow 0$) identisch.

Mit steigenden Dotierungen verliert sich die Übereinstimmung zwischen Daten und errechnetem Verlauf. Trotzdem kann man sagen, dass diese Theorie im Limes kleiner Dotierungen mit den angenommenen Parametern g_3 und g_4 recht gute Ergebnisse liefert. Die Berechnung hängt allerdings nicht sehr sensibel von diesen Werten ab und kann so nur wenig über die beteiligten Spinzustände und ihre Entartungen aussagen.

7.3 Der Nutzfaktor ZT

Zum Abschluss dieses Kapitels möchte ich noch kurz auf einen potentiell anwendungsrelevanten Aspekt eingehen – die Rede ist von thermoelektrischer Kühlung¹⁴ bzw. Stromerzeugung [155]. Bei der thermoelektrischen Stromerzeugung wird unter Ausnutzung der Thermokraft einer Substanz die bei Anlegen eines Temperaturgradienten an das Element entstehende Spannung als Quelle für einen äußeren Stromkreis benutzt. Dabei ist offensichtlich, dass zur Steigerung der Effizienz die Thermokraft möglichst groß sein muss. Außerdem ist es sinnvoll einen geringen Substanzwiderstand zu haben, um Eigenheizeffekte zu vermeiden. Als dritter Punkt geht die Wärmeleitfähigkeit des potentiellen thermoelektrischen Elements ein. Sie soll möglichst gering sein, damit der benötigte Temperaturgradient nur kleine Heizleistungen bedingt. Somit hat man die wesentlichen Punkte, die die Effizienz einer solchen Anwendung ausmachen, bereits qualitativ verstanden.

Der Nutzfaktor fasst diese Bedingungen in eine quantitative Form. Er gilt als Gütemaß zur Klassifizierung von thermoelektrischen Bauelementen. Es werden dabei Werte von $ZT \geq 1$ angestrebt [162]. Normale Metalle verfügen über nicht mehr als $ZT \simeq 10^{-3}$. Experimentell müssen zu seiner Berechnung die drei Transportgrößen Wärmeleitfähigkeit κ , Thermokraft S und spezifischer Widerstand ρ ermittelt werden. Dann ergibt sich sein Wert nach folgendem Zusammenhang.

$$ZT = \frac{S^2}{\kappa\rho} T \quad (7.26)$$

Die Rahmenbedingungen sind bei niedrigdotiertem $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ durchaus gegeben. Sie verfügen über hohe Thermokräfte bei fast gleichzeitig sehr niedriger Wärmeleitfähigkeit. Der beschränkende Faktor wird sicherlich die relativ schlechte Leitfähigkeit sein. Die quantitative Analyse des Nutzfaktors von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ soll im folgenden durchgeführt werden.

In Abb. 7.26 ist der Nutzfaktor ZT als Funktion der Temperatur im Intervall von 4 - 300 K aufgetragen. Man findet, dass vor allem Substanzen mittlerer Dotierung hohe Nutzfaktoren besitzen. Der größte Wert 0.035 wird von $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{CoO}_3$ bei einer Temperatur von 220 K erreicht. Von hier aus bricht der Nutzfaktor in beide Richtungen der Dotierung stark ein. Zu höheren Werten von x wird die metallische Phase erreicht. Entsprechend läuft der Nutzfaktor auch in Richtung metallischer Werte. Für kleinere Dotierungswerte kann offensichtlich die Zunahme der Thermokraft den Anstieg des Widerstands nicht kompensieren. Auch hier sinken die ZT -Werte rasch. Die erreichten Nutzfaktoren sind zwar durchaus bemerkenswert, verfehlen aber gewünschte Zahlenwerte noch um 1 - 2 Größenordnungen.

¹⁴auch: Peltier-Kühlung

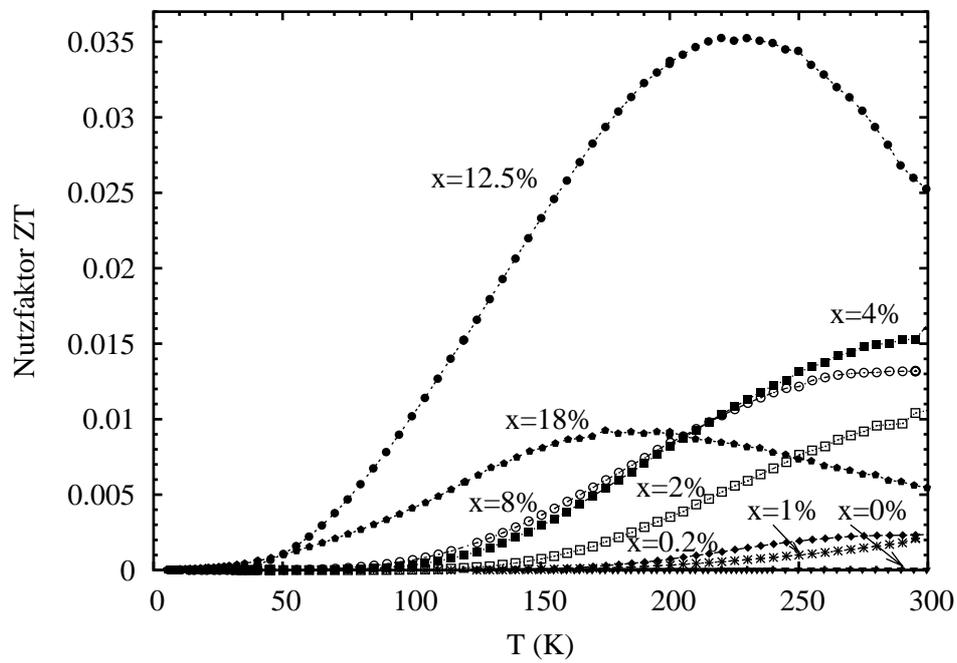


Abbildung 7.26: Nutzfaktor von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ im Temperaturbereich von 4 - 300 K

Anhang A

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$: Magnetismus und Widerstand

Bisher wurde die Ladungsträgerdotierung stets mit Strontium vorgenommen. Jetzt wurde Lanthan bei einigen Dotierungen auch durch Kalzium ersetzt. Vom elektronischen und magnetischen Standpunkt her sollten sich die beiden Dopanden nicht gravierend unterscheiden. Das Kalzium-Ion verfügt allerdings beim Einbau in das Perowskitgitter über einen kleineren Ionenradius (s. Kapitel 3). Die direkte Gegenüberstellung mit der Strontiumreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ zeigt jetzt, dass vermutlich diese Abweichung deutliche Unterschiede mit sich bringt.

Die vorliegenden Messungen wurden an Polykristallen (s. Abschnitt 6.1) durchgeführt. Lediglich bei der 3 %-igen Probe handelt es sich um einem nach dem Zonenschmelzverfahren gezüchteten Kristall („Zo109“, s. Abschnitt 6.2).

A.1 Magnetismus

Die in Abb. A.1 dargestellten Magnetisierungskurven der Kalzium-dotierten Proben $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ im Dotierungsbereich mit $5 \leq x \leq 25\%$ wurden von M. Kriener [138] bestimmt. Der Datenverlauf legt unabhängig von der Dotierung ein ferromagnetisches Verhalten nahe. Bei kleiner Dotierung ($x = 5\%$) ist zwar der ferromagnetische Übergang sehr breit und die Tieftemperaturmagnetisierung recht klein, trotzdem zeigt der Verlauf eindeutig ein sättigendes Verhalten, wie es für Ferromagneten typisch ist. In [138] wurde außerdem die Magnetisierung als Funktion des äußeren Magnetfelds an einigen ausgewählten Proben untersucht. Ein systematisches Verhalten zeigt die Abhängigkeit der ferromagnetischen kritischen Temperatur T_c als Funktion der Dotierung. Mit steigender Dotierung nimmt auch sie zu. Diesen einfachen Zusammenhang kann man aufgrund der zunehmenden Anzahl der mit der Dotierung injizierten magnetischen Zentren auch erwarten. Ein Phasendiagramm wurde erstellt [138].

Im direkten Vergleich mit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (s. Abb 7.15) erkennt man den wichtig-

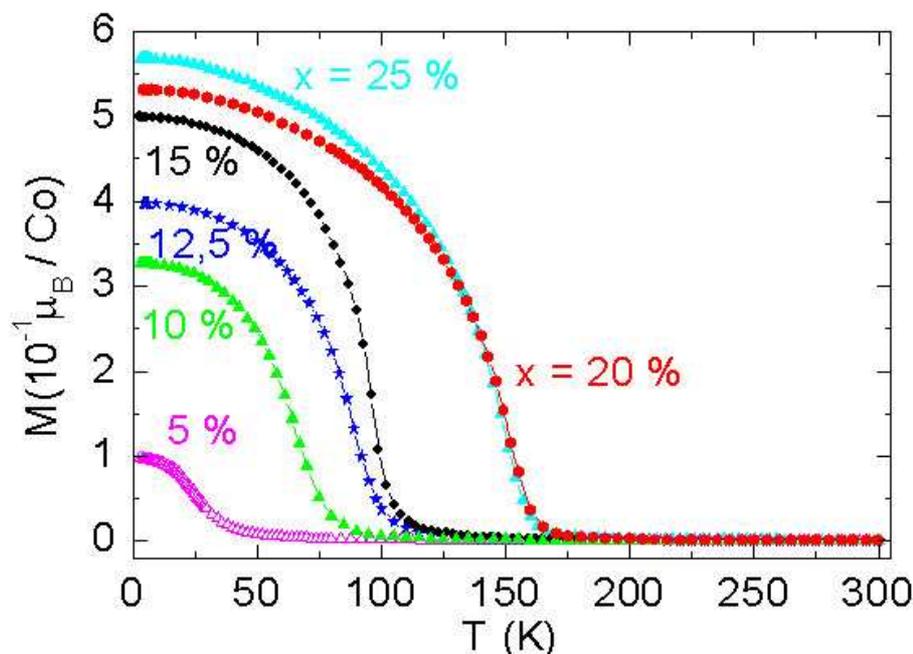


Abbildung A.1: Temperaturabhängige Magnetisierung von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ -Polykristallen bei $B = 50 \text{ mT}$ (field-cooled) im Dotierungsbereich von $5\% \leq x \leq 25\%$ [138].

sten Unterschied. Bei der Strontiumreihe tritt im breiten mittleren Dotierungsbereich ($4\% \leq x \leq 18\%$) eine Spinglas-Phase auf. Im hier untersuchten Kalzium-Analogen nicht. Die Ursache dieses Unterschieds ist nicht geklärt. Da das Auftreten von Spingläsern seine Ursache im Wechselspiel zweier konkurrierender Wechselwirkungen hat, kann man schließen, dass bei $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ aufgrund der kleineren Gitterabstände die antiferromagnetische Komponente gegenüber der ferromagnetischen an Gewicht verliert, so dass über das gesamte Dotierungsintervall eine ferromagnetische Ordnung auftreten kann.

Die Intention der Analyse der in den nächsten Abschnitten folgenden Messgrößen wird es daher sein, die Auswirkungen dieses Unterschieds zu bestimmen.

A.2 Widerstand

In Abb. A.2 ist der temperaturabhängige Widerstandsverlauf der gesamten Dotierungsreihe $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ dargestellt. Zusätzlich ist die LaCoO_3 -Probe eingezeichnet. In der Grafik nehmen die Dotierungen nach unten hin zu. Entsprechend nimmt systematisch der Widerstand mit zunehmender Dotierung ab. Allerdings zeigen selbst hochdotierte Proben ($x \geq 20\%$) trotz ihres bereits sehr geringen Absolutwerts kein echtes metallisches Verhalten. Alle Proben behalten ihr ansteigendes Widerstandsverhalten zu tiefen Temperaturen

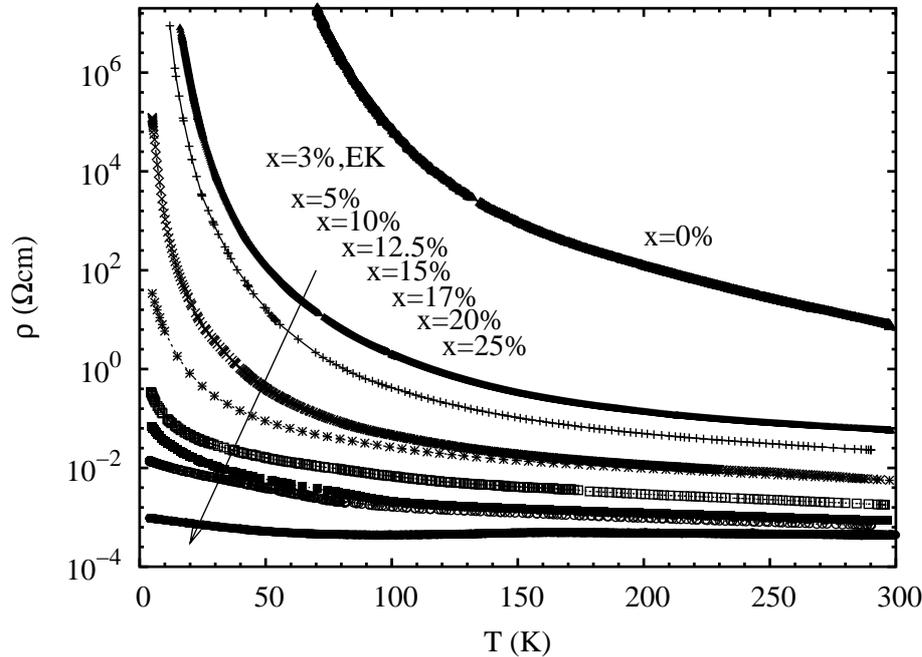


Abbildung A.2: Spezifischer Widerstand von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ im Temperaturbereich von 4 - 300 K.

hin. Lediglich bei $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$, der Probe mit der höchsten Kalzium-Dotierung, ist im Bereich von 100 - 150 K ein Ansteigen des Widerstands mit der Temperatur zu beobachten (s. Abb. A.3).

In dieser Hinsicht unterscheidet sich die Kalzium-dotierte Probenreihe von der Strontium-dotierten. Dort wird zumindest ab Dotierungen von $x \geq 25\%$ eine bis zu tiefen Temperaturen hin in der Regel metallische Widerstandscharakteristik erreicht. Abb. A.3 zeigt in vergrößerter Ansicht den dominierenden Anstieg bei $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$ zu tiefen Temperaturen hin. Ihr Verlauf und die Absolutwerte ähneln der mit 18% Strontium dotierten Probe. Genau wie diese besitzt sie neben dem Anstieg zu tiefen Temperaturen auch eine fallende Charakteristik in Richtung hoher Temperaturen, während die mit 25% Sr dotierte in diesem Bereich ein ansteigendes Verhalten zeigt. Ebenso sind die Absolutwerte des Widerstands bei $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$ größer.

Man kann nun argumentieren, dass es sich bei den Strontium-Proben durchweg um Einkristalle handelt, wohingegen die hier vorgestellten Ca-Proben polykristallin sind. Ein Blick zurück auf Abb. 7.22 zeigt allerdings, dass der Widerstandsunterschied am Beispiel des $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ in dem metallischen Regime nicht sehr gravierend ist. Es bleibt also der signifikante Unterschied sowohl im Verlauf als auch den Absolutwerten und vor allem dem Tieftemperaturverhalten zwischen den mit 25% Strontium bzw. Kalzium dotierten Proben festzuhalten.

Der auffallende Knick in den Kurve in Abb. A.3 zwischen 150 K und 230 K hat seine Ur-

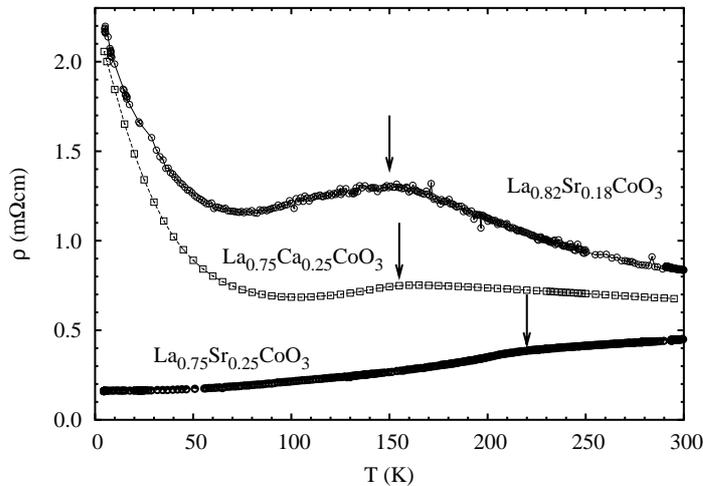


Abbildung A.3: Widerstandvergleich zwischen $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ im metallischen Dotierungsbereich ($x = 18\%$, 25%).

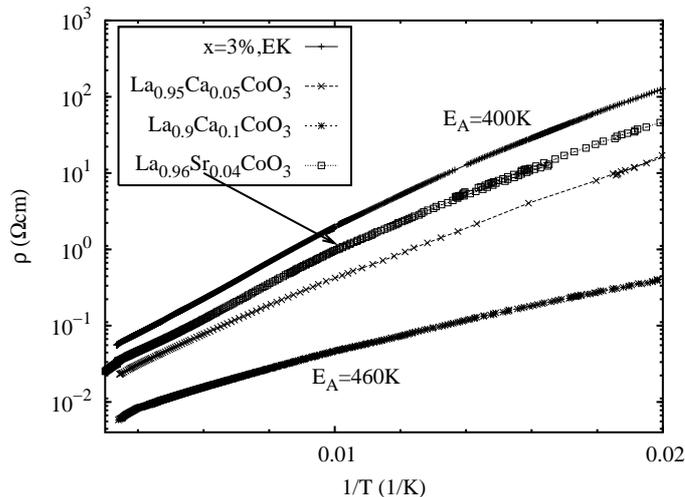


Abbildung A.4: Arrhenius-Plot der niedrigdotierten $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ -Proben. Die gefitteten Aktivierungsenergien liegen im Temperaturbereich von 60 - 300 K zwischen 400 K und 460 K.

sache im ferromagnetischen Phasenübergang und wird ausführlich im Zusammenhang mit der Untersuchung höher dotierter metallischer Proben bei [101] diskutiert. Bei den schwach dotierten $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ -Proben ($x = 3, 5, 10\%$) wurde der Verlauf des Arrhenius-Plots überprüft (s. Abb. A.4). Aufgrund der Tatsache, dass es sich bei den 5%- und 10%-Proben um Polykristalle handelt, kann kein ideales thermisch aktiviertes Isolatorverhalten erwartet werden¹. Trotzdem kann für beide Proben in der inversen Auftragung ein recht gut linearer Verlauf im Temperaturintervall von 60 - 300 K angepasst werden. Die Aktivierungsenergien liegen dicht beieinander mit Werten zwischen 400 K und 460 K. Im Vergleich zeigt die mit 4% Sr dotierte eine Aktivierungsenergie von 440 K. Alle Werte liegen erstaunlich nahe beieinander. Offensichtlich hat der Unterschied zwischen den beiden Dotierungselementen an dieser Stelle keinen sehr grossen Einfluss.

¹s. Vergleich zwischen poly- und einkristallinem LaCoO_3 bei Abb. 7.21.

Anhang B

$\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$

In diesem Kapitel werden einige detaillierte Untersuchungen am speziellen Beispiel der $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$ -Probe dargelegt.

B.1 Wärmeleitfähigkeit

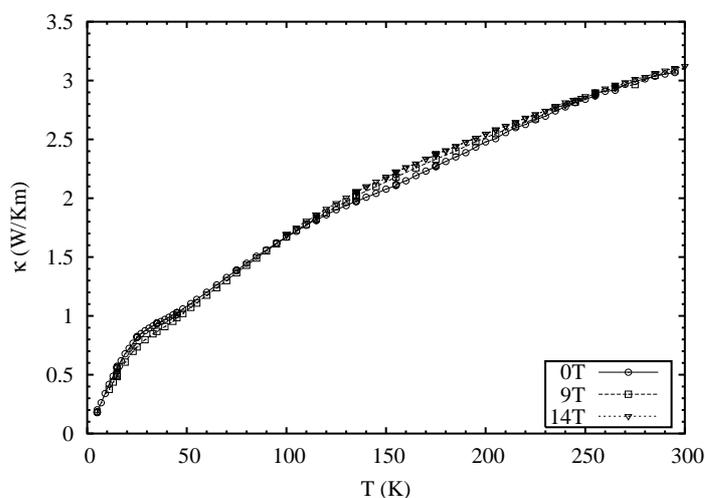


Abbildung B.1: Wärmeleitfähigkeit von $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$ im Temperaturbereich von 4 - 300 K bei verschiedenen Magnetfeldern.

Der temperaturabhängige Verlauf der Wärmeleitfähigkeit von $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$, wie in Abb. B.1 dargestellt, zeigt in seinem gesamten Verlauf und auch den Absolutwerten verblüffende Ähnlichkeit mit den entsprechenden Strontium-dotierten Einkristallen. Insbesondere ist er mit der $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ -Probe aus Abb. 7.18 nahezu deckungsgleich. Es lassen sich zwei Schlüsse daraus ziehen. Zum einen scheint die Natur des Dotierungselements keinen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit zu haben. Das steht in guter Übereinstimmung mit der Diskussion in Abschnitt 7.2.3. Dort wurde bei den höher dotierten Proben ($x \geq 8\%$) keine zusätzliche Änderung mehr gefunden. Die Schlussfolgerung bestand darin, dass an-

genommen wurde, dass die durch die Dotierung eingebrachte Unordnung im Gitter bereits ihren maximalen Wert erreicht hat.

Der zweite Schluss der aus der Übereinstimmung der Messung der Wärmeleitfähigkeit an Strontium- und Kalzium-dotierten Proben gezogen werden kann, besteht darin, dass offensichtlich die Polykristallinität der Probe im Vergleich zu den Strontium-Einkristallen ebenso auswirkunglos bleibt. Auch das bestätigt die These der maximierten Unordnung. Da in der Strontium-Dotierungsreihe keine Polykristalle untersucht wurden, ist dies ein zusätzlicher aufschlussreicher Anhaltspunkt.

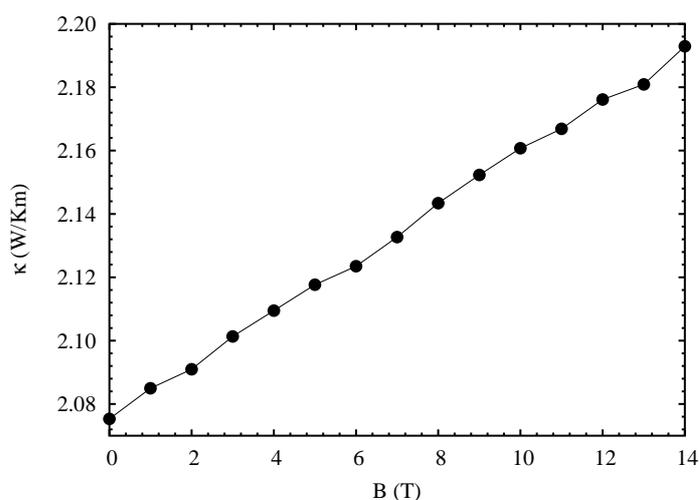


Abbildung B.2: Magnetfeldabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit bei $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$ und einer Temperatur von 150 K.

Außerdem ist in Abb. B.1 zu sehen, dass die Magnetfeldabhängigkeit der Messdaten marginal ist. Sie wurde für drei verschiedene Felder auf dem gesamten Temperaturbereich untersucht. Im wesentlichen ergibt sich nur im Bereich des ferromagnetischen Phasenübergangs bei 170 K (s. Abb. A.1) eine leichte Abhängigkeit. Ober- und unterhalb verschwindet sie wieder. In der Nähe des unterdrückten Maximums bei 30 K ist außerdem eine weitere geringe Veränderung zu verzeichnen. Es wurde in der Nähe der Temperatur des Phasenübergangs das Magnetfeld in 1-T-Schritten variiert. Abb. B.2 zeigt einen gleichbleibend linearen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit mit dem äußeren Feld in der Nähe der kritischen Temperatur.

B.2 Thermokraft

Der Verlauf der Thermokraft von $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$ als Funktion der Temperatur ist in Abb. B.3 dargestellt. Der direkte Vergleich mit den Proben $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ und $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ erlaubt auch hier die Gegenüberstellung der Messdaten bei verschiedenen Dopandenelementen. Beide Strontium-Proben wurden in Abschnitt 7.2.5 bereits diskutiert. Die Messdaten der Kalzium-dotierten Probe zeigen einen Knick bei der magnetischen Übergangstemperatur von $T_c = 170$ K. Die Absolutwerte liegen entsprechend der Höhe der

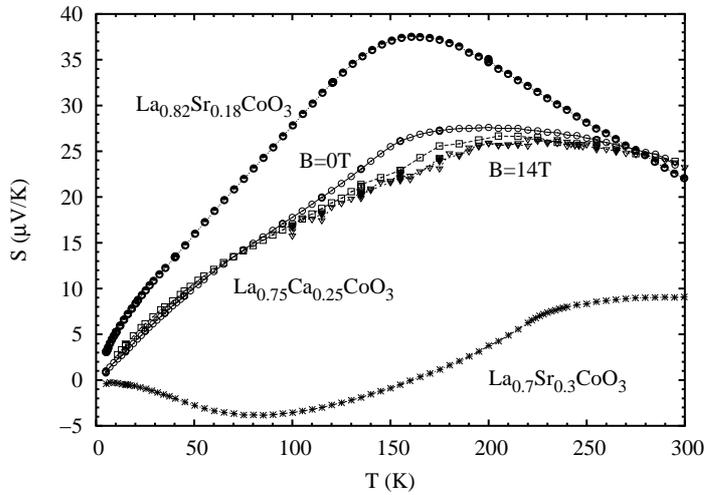


Abbildung B.3: Thermokraft von $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$ für Temperaturen von 4 - 300 K und verschiedene Magnetfelder. Zum Vergleich sind die Daten von $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ und $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ eingezeichnet.

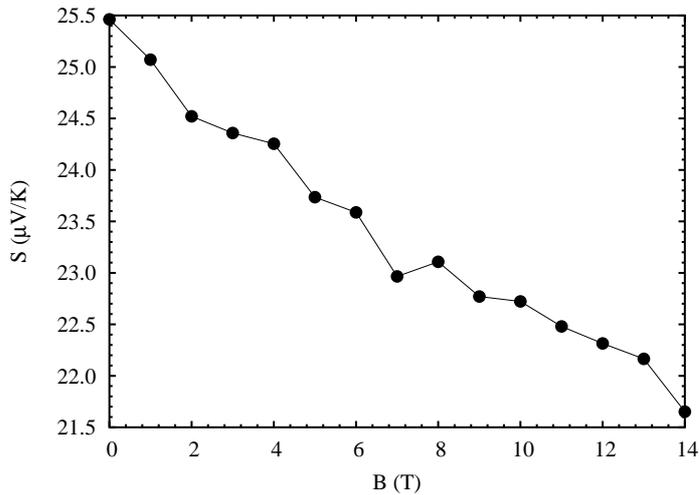


Abbildung B.4: Magnetfeldabhängigkeit der Thermokraft bei $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$ und einer Temperatur von 150 K.

Dotierung mit $x = 25\%$ zwischen den beiden eingezeichneten Strontium-Proben. Anscheinend sieht bei diesen Proben auch die Thermokraft keinen Unterschied weder zwischen den beiden verschiedenen Dotierungselementen Strontium und Kalzium, noch zwischen poly- bzw. einkristallinen Proben.

Wiederum kann man in der Nähe des magnetischen Übergangs eine schwache Feldabhängigkeit der Thermokraft beobachten. Sie beträgt bei 150 K immerhin etwa 20%. Die zugehörigen Messwerte als Funktion des Magnetfelds sind in Abb. B.4 dargestellt. Es zeigt sich wie zuvor in der Wärmeleitfähigkeit auch ein linearer Verlauf.

Literaturverzeichnis

- [1] J.G. Bednorz und K.A. Müller. *Z. Physik B – condensed matter* **64**, 189 (1986).
- [2] S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh und L.H. Chen. *Science* **264**, 413 (1994).
- [3] G.H. Jonker und J.H. Van Santen. *Physica* **XIX**, 120 (1953).
- [4] V.G. Bhide, D.S. Rajoria, G. Rama Rao, V.G. Jadhao und C.N.R. Rao. *Phys. Rev. B* **6**, 1021 (1972).
- [5] N.W. Ashcroft und N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing New York 1976.
- [6] T. Mayer-Kuckuk. *Atomphysik*. Teubner Stuttgart 1985.
- [7] H. Bethe. *ANP* **8**, 790 (1929).
- [8] J.H. van Vleck. *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*. Oxford University Press Oxford 1932.
- [9] C.J. Ballhausen. *Introduction to Ligand Field Theory*. McGraw-Hil Book Company New York 1962.
- [10] N.F. Mott. *Metal-Insulator Transitions*. Taylor and Francis London 1990.
- [11] N.F. Mott. *The Metallic and Non-Metallic States of Matter*. 1985.
- [12] J. Hubbard. *Proc. Roy. Soc. A* **276**, 238 (1963).
- [13] J. Hubbard. *Proc. Roy. Soc. A* **277**, 237 (1964).
- [14] J. Hubbard. *Proc. Roy. Soc. A* **281**, 401 (1964).
- [15] J.B. Goodenough. *Magnetism and the Chemical Bond*. John Wiley & Sons, New York 1963.
- [16] J.B. Goodenough. *Solid State Chemistry*. Dekker New York 1974.
- [17] P.A. Cox. *Transition Metal Oxides*. The International Series of Monographs on Chemistry. Clarendon Press Oxford 1995.
- [18] C.N.R. Rao und B. Raveau. *Transition Metal Oxides*. VCH 1995.
- [19] J. Zaanen, G.A. Sawatzky und J.W. Allen. *Phys. Rev. Lett.* **55**(4), 418 (1985).
- [20] E. Müller-Hartmann. *Theoretische Festkörperphysik II*. Universität zu Köln Köln 1999.

- [21] C.E. Mortimer. *Chemie*. Georg Thieme Verlag Stuttgart 5. Auflage 1987.
- [22] S. Sugano, Y. Tanabe und H. Kamimura. *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*. Academic Press New York and London 1970.
- [23] Y. Tanabe und S. Sugano. J. Phys. Soc. Japan **9**, 766 (1954).
- [24] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenburg Verlag 12. Auflage 1999.
- [25] S. Uhlenbruck. Dissertation, Universität zu Köln 2000.
- [26] H.A. Jahn und E. Teller. Proc. Roy. Soc. **161**, 220 (1937).
- [27] M.C.M. O'Brien und C.C. Chancey. Am. J. Phys. **61**, 688 (1993).
- [28] H.A. Jahn und E. Teller. PR **49**, 874 (1936).
- [29] K.I. Kugel und D.I. Khomskii. SPU **25**, 231 (1982).
- [30] P. Fazekas. *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism* Band 5 von *Series in Modern Condensed Matter Physics*. World Scientific Singapore 1999.
- [31] P.W. Anderson. *Magnetism* Band 1. Academic Press New York 1963.
- [32] P.W. Anderson. Phys. Rev. **79**, 350 (1950).
- [33] P.W. Anderson. PR **115**, 2 (1959).
- [34] H.A. Kramers. PH **1**, 182 (1934).
- [35] C. Zener. Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
- [36] D.I. Khomskii und G.A. Sawatzky. SSC **102**(2-3), 87 (1997).
- [37] F.S. Gallasso. *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds*. Pergamon Press Oxford 1969.
- [38] J.B. Goodenough und J.M. Longo. *Landolt-Börnstein Tabellen (New Series)* Band III Kapitel 4a. Springer-Verlag Berlin 1970.
- [39] B. Raveau, C. Michel, H. Hervieu und D. Groult. *Crystal Chemistry of High T_c Superconducting Copper Oxides*. Springer Verlag Berlin 1991.
- [40] S.N. Ruddlesden und P. Popper. Acta Crystallogr. **10**, 538 (1957).
- [41] S.N. Ruddlesden und P. Popper. Acta Crystallogr. **11**, 54 (1958).
- [42] V.M. Goldschmidt. *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, VIII*. Norsk. Vid. Akad. 1927/1928.
- [43] R.D. Shannon. Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
- [44] P.M. Raccah und J.B. Goodenough. Phys. Rev. **155**, 932 (1967).
- [45] Y. Kobayashi, T. Mitsunaga, G. Fujinawa, T. Arii, M. Suetake, K. Asai und J. Harada. J. Phys. Soc. Japan **69**, 3468 (2000).
- [46] F. Munakata, H. Takahashi, Y. Akimune, Y. Shichi, M. Tanimura, Y. Inoue, R. Itti und Y. Koyama. Phys. Rev. B **56**, 979 (1997).
- [47] G. Thornton. J. of Solid State Chem. **61**, 301 (1986).

- [48] D.F. Shriver, P.W. Atkins und C.H. Langford. *Inorganic chemistry*. Oxford University Press Oxford 1990.
- [49] 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).
- [50] 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).
- [51] S. Yamaguchi, Y. Okimoto, H. Taniguchi und Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **53**, 2926 (1996).
- [52] M.A. Senaris-Rodríguez und J.B. Goodenough. *J. of Sol. State Chem.* **116**, 224 (1995).
- [53] R.R. Heikes, R.C. Miller und R. Mazelsky. *Physica* **30**, 1600–1608 (1964).
- [54] G. Thornton. *Sol. State Commun.* **44**, 1213 (1982).
- [55] G. Thornton, F.C. Morrison, S. Partington, B.C. Tofield und Williams. *JPC* **21**, 2871 (1988).
- [56] Y. Tokura, Y. Okimoto, S. Yamaguchi, H. Taniguchi, T. Kimura und H. Takagi. *Phys. Rev. B* **58**, 1699 (1998).
- [57] S. Stølen, F. Grønvold, H. Brinks, T. Atake und H. Mori. *Phys. Rev. B* **55**, 14103 (1997).
- [58] G. Thornton, I.W. Owen und G.P. Diakun. *J. Phys. – Condens. Matter* **3**, 417 (1991).
- [59] K. Asai, P. Gehring, H. Chou und G. Shirane. *Phys. Rev. B* **40**, 10982 (1989).
- [60] E. Müller-Hartmann. Private Mitteilung 2001.
- [61] K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura, J.M. Tranquada, G. Shirane und K. Kohn. *J. Phys. Soc. Japan* **67**, 290 (1998).
- [62] M.R. Ibarra, R. Mahendiran, C. Marquina, B. García-Landa und J. Blasco. *Phys. Rev. B* **57**, 3217 (1998).
- [63] P.M. Raccah und J.B. Goodenough. *J. Appl. Phys.* **39**, 1209 (1968).
- [64] S. Yamaguchi, Y. Okimoto und Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **55**, 8666 (1997).
- [65] T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda und M. Takano. *Phys. Rev. B* **56**, 1290 (1997).
- [66] J.B. Goodenough. *J. Phys. Chem. Solids* **6**, 287 (1958).
- [67] J.B. Goodenough. *Progress in Solid State Chemistry* Band 5. Pergamon Oxford 1971.
- [68] R.J. Radwanski und Z. Ropka. *Sol. State Commun.* **112**, 621 (1999).
- [69] R.J. Radwanski und Z. Ropka. *Physica B* **281**, 507 (2000).
- [70] Z. Ropka und R.J. Radwanski. PrePrint: cond-mat/0005505 (2000).
- [71] Z. Ropka und R.J. Radwanski. PrePrint: cond-mat/0012228 (2000).
- [72] M. Imada, A. Fujimori und Y. Tokura. *Rev. Mod. Phys.* **70**(4), 1039 (1998).

- [73] V.I. Anisimov, J. Zaanen und O.K. Andersen. Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
- [74] V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyzyk und G.A. Sawatzky. Phys. Rev. B **48**, 16929 (1993).
- [75] D.D. Sarma, N. Shanthi, S.R. Barman, N. Hamada, H. Sawada und K. Terakura. Phys. Rev. Lett. **75**, 1126 (1995).
- [76] M. Abbate, R. Potze, G.A. Sawatzky und A. Fujimori. Phys. Rev. B **49**, 7210 (1994).
- [77] R. Keßler und O. Zabara. unveröffentlichte Messung 2000.
- [78] A. Reichl und C. Hanebeck. unveröffentlichte Messungen 2002.
- [79] M. Grüninger. unveröffentlichte Messung 2001.
- [80] W. Koshibae, K. Tsutsui und S. Maekawa. Phys. Rev. B **62**, 6869 (2000).
- [81] D.R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press New York 78. Auflage 1997-98.
- [82] R.D. Shannon und C.T. Prewitt. Acta Cryst. B **25**, 925 (1970).
- [83] R.D. Shannon und C.T. Prewitt. Acta Cryst. B **26**, 1046 (1970).
- [84] V.G. Bhide, D.S. Rajoria, C.N.R. Rao, G. Rama Rao und V.G. Jadhao. Phys. Rev. B **6**, 2832 (1975).
- [85] M. Itoh, I. Natori, S. Kubota und K. Motoya. J. Phys. Soc. Japan **63**, 1486 (1994).
- [86] I. Natori, M. Itoh, S. Kubota und K. Motoya. J. Magnetism Magnetic Materials **140-144**, 1811 (1995).
- [87] P.A. Beck. Properties of mictomagnets (spinglasses). In *Progress in Material Science* Band 23. Pergamon Press 1978.
- [88] S.F. Edwards und P.W. Anderson. Theory of spin glasses. In *JPF* Band 6 1975.
- [89] S.F. Edwards und P.W. Anderson. Theory of spin glasses: Ii. In *JPF* Band 6 1976.
- [90] P.W. Anderson, B.I. Halperin und C.M. Varma. PM **25**, 1 (1971).
- [91] W.A. Phillips. JLTP **7**, 351 (1972).
- [92] K. Binder und A.P. Young. Rev. Mod. Phys. **58**, 801 (1986).
- [93] M. Imada, A. Fujimori und Y. Tokura. Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- [94] V. Golovanov, L. Mihaly und A.R. Moodenbaugh. Phys. Rev. B **53**, 8207 (1996).
- [95] A. Chainani, M. Mathew und D.D. Sarma. Phys. Rev. B **46**, 9976 (1992).
- [96] M.A. Senaris-Rodríguez und J.B. Goodenough. J. of Sol. State Chem. **118**, 323 (1995).
- [97] N. Gayathri, A.K. Rayachandhuri, S.K. Tiwary, R. Gundakaram, A. Arulraj und C.N.R. Rao. Phys. Rev. B **56**, 1345 (1997).
- [98] A.V. Samoilov, G. Beach, C.C. Fu, N.-C. Yeh und R.P. Vasquez. Phys. Rev. B **57**, 14032 (1998).
- [99] R.P. Vasquez. Phys. Rev. B **54**, 14938 (1996).

-
- [100] N.-C. Yeh, R.P. Vasquez, D.A. Beam, C.-C. Fu, J. Huynh und G. Beach. *J. Phys. – Condens. Matter* **9**, 3713 (1997).
- [101] M.A. Zittartz. Dissertation, Universität zu Köln 2002.
- [102] I.O. Troyanchuk, N.V. Kasper, D.D. Khalyavin, H. Szymczak, R. Szymczak und M. Baran. *Phys. Rev. B* **58**, 2418 (1998).
- [103] Y. Moritomo, M. Takeo, X.J. Liu, T. Akimoto und A. Nakamura. *Phys. Rev. B* **58**, 13334 (1998).
- [104] G. Briceno, H. Chang, X. Sun, P.G. Schultz und X.-D. Xiang. *Science* **270**, 273 (1995).
- [105] S.B. Patil, H.V. Keer und D.K. Chakrabarty. *phys. stat. sol. (a)* **52**, 681 (1979).
- [106] A. Bandyopadhyay, S.B. Patil, D.K. Chakrabarty und C. Radhakrishnamurty. *phys. stat. sol. (a)* **69**, 441 (1982).
- [107] K.-T. Wilke. *Kristallzüchtung*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1973.
- [108] J.Z. Czochalski. *Z. Phys. Chem.* **92**, 219 (1918).
- [109] I.N. Levine. *Physical Chemistry*. McGraw-Hill New York 1995.
- [110] U. Ammerahl. Dissertation, Universität zu Köln 2000.
- [111] Japan) Crystal Systems Inc. (Yamanashi. *Optical Floating Zone Furnace (General Description)*).
- [112] Japan) Crystal Systems Inc. (Yamanashi. *Optical Floating Zone System FZ-10000-H-VI-VP (Instruction Manual)*).
- [113] I. Shindo. private Mitteilung 2000.
- [114] M. Cwik. Diplomarbeit, Universität zu Köln 2002.
- [115] K. Kitayama. *J. of Solid State Chem.* **73**, 381 (1988).
- [116] K. Kitayama. *J. of Solid State Chem.* **131**, 18 (1997).
- [117] M.H.R. Lankhorst, H.J.M. Bouwmeester und H. Verweij. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2989 (1996).
- [118] J. Mizusaki et al. *J. of Solid State Ionics* **49**, 111 (1991).
- [119] H. Kanai et al. *J. of Solid State Chem.* **131**, 150 (1997).
- [120] H. Gottschalk. private Mitteilung 2000.
- [121] H. Geus. Diplomarbeit, Universität zu Köln 1990.
- [122] N. Knauf. Diplomarbeit, Universität zu Köln 1990.
- [123] M. Hofmann. Dissertation, Universität zu Köln 2001.
- [124] D.G. Cahill. *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 802 (1990).
- [125] T.M. Tritt. *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I, in Semiconductors and Semimetals Vol. 69*. Academic Press, London 2001.

- [126] T.M. Tritt. *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research II, in Semiconductors and Semimetals Vol. 70*. Academic Press, London 2001.
- [127] J.E. Parrott und A.D. Stuckes. *Thermal Conductivity of Solids*. Pion Limited London 1975.
- [128] B. Zeini. Dissertation, Universität zu Köln 1997.
- [129] Lakeshore. *Temperature Measurement and Control (catalogue)*. Lakeshore Cryotronics Inc. 1995.
- [130] S. Uhlenbruck. Diplomarbeit, Universität zu Köln 1996.
- [131] C. Heß. Diplomarbeit, Universität zu Köln 1997.
- [132] C. Zobel. unveröffentlichte Messungen 1999.
- [133] A. Reichl. Diplomarbeit, Universität zu Köln 2002.
- [134] P. Reutler. Private Mitteilung 2000.
- [135] Dr M. Braden. Private Mitteilung 2000.
- [136] M. Mühlberg. *Vorlesung Theorie der Kristallzucht*. Universität zu Köln Köln 2001.
- [137] J. Baier. unveröffentlichte Messung 2001.
- [138] M. Kriener. Diplomarbeit, Universität zu Köln 2001.
- [139] K. Miyatani et al. J. Phys. Soc. Japan **21**, 464 (1966).
- [140] H. Kamimura. JPSJ **21**, 484 (1966).
- [141] A. Guinier und R. Jullien. *Die physikalischen Eigenschaften von Festkörpern*. C. Hanser Verlag München 1992.
- [142] D.F. Bleil. *American Institute of Physics Handbook* Seiten 5–196. McGraw-Hill New York 3. Auflage 1989.
- [143] T. Lorenz. Dissertation, Universität zu Köln 1998.
- [144] T. Auweiler. Dissertation, Universität zu Köln 1995.
- [145] M. Kriener. Dissertation, Universität zu Köln 2002.
- [146] P.G. Klemens. *Thermal Conductivity and Lattice Vibrational Modes, in Solid State Physics*. H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull (Academic, NewYork), Vol. 7 1958.
- [147] P. Debye. *Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und Elektrizität*. Teubner, Leipzig and Berlin 1914.
- [148] A. Reichl. Private Mitteilung 2001.
- [149] J. Baier. Diplomarbeit, Universität zu Köln 2002.
- [150] M. Kriener. unveröffentlichte Messung 2002.
- [151] K. Berggold. unveröffentlichte Messung 2001.
- [152] R. Berman, P.G. Klemens, F.E. Simon und T.M. Fey. Nature **166**, 864 (1950).
- [153] S. Yamaguchi, Y. Okimoto, K. Ishibashi und Y. Tokura. Phys. Rev. B **58**, 6862 (1998).

- [154] S.R. Sehlin, H.U. Anderson und D.M. Sparlin. Phys. Rev. B **52**, 11681 (1995).
- [155] R.R. Heikes. *Thermoelectricity*. Interscience Publishers New York 1961.
- [156] P.M. Chaikin und G. Beni. Phys. Rev. B **13**, 647 (1976).
- [157] T. Tanaka, S. Nakamura und S. Iida. Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L581 (1994).
- [158] K. Takahata, Y. Iguchi, D. Tanaka, T. Itoh und I. Terasaki. Phys. Rev. B **61**, 12551 (2000).
- [159] D.J. Singh. Phys. Rev. B **61**, 13397 (2000).
- [160] I. Terasaki, Y. Sasago und K. Uchinokura. Phys. Rev. B **56**, R12685 (1997).
- [161] R. Ray, A. Ghoshray, K. Ghoshray und S. Nakamura. Phys. Rev. B **59**, 9454 (1999).
- [162] B. Wölfing. Dissertation, Universität Konstanz 2000.

Teilpublikationen:

Evidence for a Low-Spin to Intermediate-Spin State Transition in LaCoO₃,
C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns, J. Baier, T. Lorenz, P. Reutler, A. Revcolevschi,
eingereicht bei *Phys. Rev. B*

Orbitons yet await observation,
M. Grüninger, R. Rückamp, M. Windt, P. Reutler, C. Zobel, T. Lorenz, A. Freimuth,
A. Revcolevschi,
erscheint in *Nature*

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 anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von den 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 August 2001

Christian Zobel

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zunächst die Präparation polykristalliner Sinterproben von reinem und dotiertem LaCoO_3 aufgenommen. Nachdem hierfür geeignete Reaktionsbedingungen gefunden waren, konnten erfolgreich Substitutionsreihen von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ und $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ präpariert werden. Der präparative Schwerpunkt verlagerte sich dann auf die Herstellung von Einkristallen nach dem Zonenschmelzverfahren. Zu diesem Zweck wurde ein neuer Spiegelofen in Betrieb genommen. Es wurden Mischkristalle der Reihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ mit den Strontiumdotierungen 0 %, 0.2 %, 1 %, 2 %, 4 %, 8 %, 12.5 %, 15 %, 18 %, 25 % und 30 % dargestellt. Die Kristallgeometrie liegt bei einem Durchmesser von etwa 5 mm und einer Länge von bis über 10 cm. Bereits ihre äußerliche Erscheinung gibt aufgrund der entlang der Längsseiten sichtbaren Facetten Hinweise auf die hohe Qualität.

Verschiedene Charakterisierungsmethoden bestätigten die Qualität der Kristalle. Zur Bewertung der Einphasigkeit wurden Röntgendiffraktometrie und elektronendispersive Röntgenanalyse (EDX) angewendet. Die Beurteilung der Einkristallinität wurde anhand von polarisierter Lichtmikroskopie, Laue-Aufnahmen und Neutronenstreuexperimenten vorgenommen. Bis auf wenige Ausnahmen konnte allen Proben Einkristallinität bescheinigt werden. In der Dotierungsreihe $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ließen sich Einkristalle nur bis zu Dotierungen von 3 % darstellen. Bei höheren Kalziumanteilen wurde eine Mischungslücke gefunden.

Ein weiterer experimenteller Aspekt war der Aufbau verschiedener Apparaturen zur Untersuchung von thermischen und elektrischen Transporteigenschaften. Der Messstand zur Untersuchung des spezifischen Widerstands unterteilt sich in zwei Temperaturbereiche. Für den Tieftemperaturbereich von der Temperatur des flüssigen Heliums bis 300 K konnte eine bereits vorhandene Messapparatur erweitert werden, während für hohe Temperaturen eine Ofenanlage einschließlich eines Messstabs entworfen werden musste. Aufgrund des sehr weiten Widerstandsbereichs der untersuchten Proben war es notwendig, Werte von $\mu\Omega$ bis $\text{G}\Omega$ detektieren zu können.

Im Bereich des thermischen Transports wurde die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und der Thermokraft im Temperaturbereich von etwa 2.2 - 300 K und Magnetfeldern bis 17 T etabliert. Dazu wurde ein Kryostatsystem aufgebaut und ein komplexer Stab für Messungen unter adiabatischen Bedingungen entworfen und gefertigt. Im Verlauf der Arbeit wurde er für die gleichzeitige Untersuchung zweier Proben aufgerüstet. Darüber hinaus wurde die Probenkontaktierung optimiert.

Zum Betrieb der Widerstandsapparatur und des Kryostatsystems wurde eine einheitli-

che Software-Umgebung konzipiert. Sie ist modular aufgebaut und bietet den wesentlichen Vorteil der Geräteunabhängigkeit. Es können alle Messsignale visualisiert werden. Weiterhin bietet sie die vollautomatische oder nachträgliche Datenauswertung an.

Bei den Messungen lag ein Hauptaugenmerk auf der Untersuchung des thermisch aktivierten Spinübergangs im LaCoO_3 . Hierbei erwies es sich als vorteilhaft, über Proben hoher Reinheit zu verfügen. Es wurden Messungen der Suszeptibilität, der thermischen Ausdehnung, der Wärmeleitfähigkeit, des Widerstands und der Thermokraft an LaCoO_3 durchgeführt. Die experimentellen Ergebnisse lassen sich konsistent in einem Modell eines 2-Niveau-Systems mit einem Low-Spin Grundzustand und einem thermisch besetzten Intermediate-Spin Zustands interpretieren. Die Modellierung der Suszeptibilität zeigt bereits eindeutige Hinweise in Richtung eines Intermediate-Spin Zustands. Der High-Spin Zustand ist auf der Grundlage dieser Messgröße nahezu auszuschließen. Die thermische Ausdehnung gibt weitere Hinweise dahingehend. Es kann eine in dieser Messgröße auftretende starke Anomalie mit der Besetzung eines angeregten Zustands modelliert werden. Die Skalierung zwischen den beiden Größen der Suszeptibilität und der thermischen Ausdehnung liefert weitere klare Evidenz. Hier kann unter den vier Modellvarianten der thermischen Besetzung eines High- bzw. Intermediate-Spin mit bzw. ohne orbitale Entartung eindeutig unterschieden werden. Das Szenario der thermischen Besetzung des Intermediate-Spin Zustands ohne orbitale Entartung trifft die experimentellen Daten perfekt, während die anderen drei Varianten deutlich abweichen. Die Energielücke errechnet sich zu 185 K. Die Aufhebung der orbitalen Entartung im fraglichen Bereich bis Raumtemperatur ist als Anzeichen für das Auftreten eines Jahn-Teller-Effekts zu werten. Der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit lässt sich schließlich konsistent in dem entwickelten Modell interpretieren. Es liegen Anzeichen für eine im Temperaturbereich des Spinübergangs auftretende starke strukturelle Unordnung vor. Durch die Einführung eines zusätzlichen phononischen Streuparameters zur konventionellen Wärmeleitfähigkeit nach dem Debye-Modell wird das Temperaturverhalten qualitativ verstanden. Diese Modellierung der Wärmeleitfähigkeit ergibt eine Spinanregungslücke von 220 K. Dieser Wert zeigt im Rahmen des Modells der Wärmeleitfähigkeit eine gute Übereinstimmung mit dem aus thermischer Ausdehnung und Suszeptibilität errechneten Wert. Oberhalb von 100 K besitzt die Wärmeleitfähigkeit glasartiges Verhalten. Die Gegenüberstellung der Wärmeleitfähigkeiten von LaCoO_3 und EuCoO_3 bestätigt diese Aussage. Außerdem zeigt der Spinübergang keine Auswirkungen auf den Widerstand.

Oberhalb von 400 K erkennt man im Widerstand bei LaCoO_3 einen Metall-Isolator-Übergang. Im selben Temperaturintervall zeigt die Suszeptibilität ein Plateau. Sowohl davor als auch im Anschluss daran findet sich Curie-artiges Verhalten. Interessanterweise lässt sich die Suszeptibilität für hohe Temperaturen mit den selben Parametern wie für tiefe Temperaturen beschreiben, wenn man lediglich eine orbitale Triplett-Entartung hinzunimmt. Zusammen mit dem Widerstand ist das Verhalten als das Aufbrechen eines Jahn-Teller-Zustands zu werten.

Bei den strontiumdotierten Kristallen ergeben Messungen der Suszeptibilität eine äußerst schnelle Unterdrückung des unmagnetischen Low-Spin Zustands bei tiefen Tempe-

raturen. Bereits ab 1 % Strontiumdotierung finden sich in dieser Messgröße keine Belege für die Existenz eines Spinübergangs mehr. Eine vollständige Auslöschung des unmagnetischen Grundzustands aufgrund einer derart geringen Dotierung scheint jedoch unwahrscheinlich. Die thermische Ausdehnung zeigt ebenfalls eine rasche Unterdrückung der durch den Übergang hervorgerufenen Anomalie. Allerdings konnte hier der Spinübergang bis zu einer Dotierung von 8 % Strontium verfolgt werden. Diese Daten liefern im Rahmen unseres aufgestellten Modells, dass bereits eine Dotierung von 1 % eine mehr als 50 %ige Unterdrückung des unmagnetischen Zustands zur Folge hat. Die Wärmeleitfähigkeit wird ebenfalls bereits bei kleinen Dotierungen schon stark unterdrückt. In diesem Zusammenhang spielt die Polarisation der umliegenden Ionen durch die durch die Dotierung induzierten Co^{4+} -Ionen vermutlich eine Rolle. Die dadurch verursachte Unordnung verursacht eine zusätzliche Streuung der Phononen. Die überaus rasche Unterdrückung der Wärmeleitfähigkeit im Temperaturbereich des Spinübergangs versteht man ebenfalls aus der Tatsache heraus, dass die in diesem Fall thermisch verursachten Gitterverzerrungen zusätzliche Phononenstreuung bewirken. Die Wärmeleitfähigkeit ab einer Dotierung von 1 % Strontium wird als glasartig interpretiert. Schließlich kann man die Thermokraft als Funktion der Dotierung auf der Grundlage einer theoretischen Rechnung verstehen. Zum Schluss wurde anhand der untersuchten Messgrößen von Widerstand, Wärmeleitfähigkeit und Thermokraft der anwendungsrelevante thermoelektrische Nutzfaktor berechnet. Für $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{CoO}_3$ ergeben sich bei 220 K immerhin Werte von knapp 0.035.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die vorgelegten Messergebnisse ein weitgehend konsistentes Bild für das temperatur- und dotierungsgetriebene Spin- und Metall-Isolator-Verhalten in LaCoO_3 ergeben. Außerdem erlaubt es die Breite der Daten, einige in der Literatur vertretene Modelle zu präzisieren oder aber zu widerlegen.

Abstract

The first goal of this thesis is the preparation of polycrystalline samples of pure and doped LaCoO_3 was set up. It was possible to prepare the doping series $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$. The focus then moved to the preparation of single crystals using an optical floating zone furnace. Several single crystals with doping $0\% \leq x \leq 30\%$ were prepared. High quality of these crystals was confirmed by various characterization methods.

Another experimental aspect of this thesis was the construction of several units for measurement of transport properties. For the determination of resistance in the temperature interval between 4 - 800 K two setups are used. For low temperatures an existing device could be improved. For high temperatures a furnace system was constructed. The measuring method was expanded with respect to high resistances. In the field of thermal transport a cryosystem has been set up. Measurements between 2 and 300 K are now possible. For the controlling of both devices a single software system was designed.

Measurements of susceptibility, thermal expansion, thermal conductivity, electrical resistance and thermopower were carried out on LaCoO_3 . In LaCoO_3 a consistent description of the experimental data was achieved by a model of thermal population from a low-spin to an intermediate-spin state with no orbital degeneracy. The lack of orbital degeneracy for $T < 500$ K was attributed to Jahn-Teller distortions. Thermal conductivity added further indications of increasing structural disorder in the temperature range of the spin-state transition. The character of the thermal conductivity was identified as being glassy. The comparison to thermal conductivity data of EuCoO_3 supported these findings. In the upper temperature regime starting at 400 K a metal-to-insulator transition is observed in resistance data. At the same temperatures the susceptibility shows constant behaviour. This was interpreted as the breakdown of the Jahn-Teller state which explain the lack of orbital degeneracy at low temperatures.

Strontium doped crystals showed in measurements of susceptibility and thermal expansion a very fast suppression of the low-spin state as a function of doping concentration. Here a polarisation effect of surrounding ions by the induced Co^{4+} ions is probably important. The hereby induced disorder acts as an additional source for phonon scattering. Finally the thermopower as a function of doping was interpreted in the framework of a theoretical model. The figure of merit was calculated for the strontium doped samples and resulted in values as high as 0.035.

Lebenslauf:

05.11.1969	geboren als Sohn von Hans-J. Zobel und Margit Zobel (geb. Herz) in Karlsruhe, Staatsangehörigkeit: deutsch
09.76 – 07.80	Grundschule in Durmersheim
09.80 – 05.89	Gymnasium Durmersheim
05.89	Abitur
06.89 – 07.89	Wehrdienst in Dillingen (Bayern)
07.89 – 09.90	Zivildienst in Krankenhäusern in Bad Wildbad und Karlsruhe
09.91 – 09.97	Studium der Physik an der Universität Karlsruhe (TH)
09.93 – 07.97	Tätigkeit als studentische Hilfskraft am Lehrstuhl und Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebstechnik (wbk), Universität Karlsruhe (TH)
10.93	Vordiplom
08.95 – 02.97	Diplomarbeit am Physikalischen Institut, Universität Karlsruhe (TH)
09.97	Diplom
10.97 – 12.97	Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter am Physikalischen Institut, Universität Karlsruhe (TH)
01.98 – 06.02	Promotion am Lehrstuhl für Experimentelle Festkörperphysik an der Universität zu Köln
05.00 – 06.00	Forschungsaufenthalt an der Université Paris-Sud