
Gemischt valente Orthoferrite
 $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$:
Targetpräparation für Dünnsfilme
und
Bestimmung der Ordnungsphänomene

von

Thomas Breuer

Diplomarbeit

in Physik

vorgelegt der

Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
der RWTH Aachen

im Juni 2012

angefertigt im

Jülich Centre of Neutron Science (JCNS)
des Forschungszentrums Jülich

bei

Prof. Dr. Thomas Brückel

Ich versichere, dass ich die Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Simmerath, den 5. Juni 2012

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Magnetismus	5
2.2. Kristallfeldeffekt	5
2.3. Magnetische Wechselwirkung	8
2.3.1. Superaustauschwechselwirkung	8
2.3.2. Doppelaustauschwechselwirkung	10
2.3.3. Zusammenfassung	11
2.4. $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$	11
3. Charakterisierungstechniken	15
3.1. Streumethoden	15
3.1.1. Pulverdiffraktometer	15
3.1.1.1. Debye-Scherrer-Methode	19
3.1.1.2. Aufbau des Pulverdiffraktometers	20
3.1.1.3. Probenpräparation	21
3.1.1.4. Methoden der Auswertung	21
3.2. PPMS	23
3.2.1. Spezifische Wärmekapazität	23
3.2.2. VSM-Option	26
3.3. TGA	29
3.4. Mößbauerspektroskopie	32
4. Materialpräparation	37
4.1. Vorbereitungen	38
4.2. Kalzinierungsschritte	40
4.3. Pressen und Sinterprozess	41
4.4. Endformgebung und Oberflächenbehandlung	46
4.5. Ergebnisse der Materialpräparation	47
4.5.1. Pellets	47
4.5.2. Sputtertargets	52
5. Messungen und Auswertungen	57
5.1. Pulverdiffraktometrie	57
5.1.1. Rietveldverfeinerung bei Raumtemperatur	57
5.1.2. Temperaturabhängige Untersuchungen	62
5.2. PPMS	63
5.2.1. Spezifische Wärme	64
5.2.2. Magnetisierung bei $T < 300\text{ K}$	66

5.2.3. Magnetisierung bei $T > 300\text{ K}$	71
5.3. TGA	74
5.4. Mößbauerspektroskopie	80
6. Dünne Schichten	89
6.1. Hochdruck-Sauerstoff-Sputteranlage	89
6.2. Vorbereitungen	91
6.3. Wachstum erster dünner Schichten	92
7. Zusammenfassung und Ausblick	95
A. Rohdaten	97
B. Größen des Magnetismus	101
C. Danksagungen	103
Abbildungsverzeichnis	105
Tabellenverzeichnis	108
Literaturverzeichnis	109

1. Einleitung

Übergangsmetalloxide (ÜMO) sind vielversprechende Materialien für zukünftige Elektronikbauelemente. Sie stehen aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften und Funktionalitäten im Fokus sowohl der Grundlagenforschung als auch der anwendungsnahen Forschungsbereiche. Als Beispiele dieser Eigenschaften seien Supraleitung (in Cupraten und Eisenarseniden), kolossaler Magnetwiderstand (in Manganaten), Ferroelektrizität (in Titanaten) und multiferroisches Verhalten (wie in Bismuteisenoxid) genannt.

Ein spannendes Forschungsgebiet hat die Entdeckung der Hochtemperatursupraleiter an einem $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ -System [1] eröffnet. Dies hat zu einer ausgedehnten Suche nach supraleitenden Materialien mit höherer Sprungtemperatur T_C und nach dem Verständnis des Funktionsprinzips geführt (siehe z.B. bei [2]). Eine andere Grundlage für ein interessantes Forschungsfeld liefern spezielle Multiferroika, bei denen es zu einer Wechselwirkung zwischen der ferroelektrischen und der ferromagnetischen Ordnung kommt, was es ermöglicht, dass sich die elektrische Polarisierung durch ein magnetisches und die Magnetisierung durch ein elektrisches Feld einstellen lässt. Dieser Effekt könnte beispielsweise in der Speichertechnologie Anwendung finden [3]. Aber auch in der nicht-linearen Optik [4] und in der industriellen heterogenen Katalyse [5, 6] lenken die ÜMO große Aufmerksamkeit auf sich. Alltagsnähere Beispiele sind in der Glas- und Gebäudetechnik anzutreffen. Dort hat man ein großes Interesse an intelligenten ÜMO, die sich durch ein chromogenes Verhalten auszeichnen [7, 8, 9]. Dies bedeutet, dass solche Materialien ab einer bestimmten Temperatur (thermochromatisch), unter Einstrahlung von Licht (photochromatisch) oder unter Anlegen eines elektrischen Feldes (elektrochromatisch) ihre optischen Eigenschaften wie Transmissionsvermögen verändern. Solche Materialien kommen beispielsweise bei selbsttönenden Brillen, Helmvisieren und energiesparenden Fensterscheiben, die eigenständig auf Temperatur und Sonneneinstrahlung reagieren, zum Einsatz.

Insbesondere die Wechselwirkung der Elektronen miteinander ist entscheidend für das Verhalten solcher Materialien. Diese zeichnen sich oft durch korrelierte Elektronensysteme aus. Korrelation bedeutet hier, dass in einem Vielteilchensystem eine Konkurrenz zwischen Lokalisierung und Delokalisierung der Elektronen existiert. In einem idealen Fermigas geht man davon aus, dass die Elektronen keine gegenseitige Wechselwirkung erfahren, lediglich das Pauliprinzip findet Berücksichtigung. In diesem System sind die Teilchen nicht miteinander korreliert. Wird jedoch die Coulombabstoßung der Elektronen untereinander berücksichtigt, so beeinflussen sie sich gegenseitig in ihrer Bewegungsfreiheit. In einem Festkörper können starke Korrelationen dazu führen, dass Leitungselektronen räumlich so sehr von der Wechselwirkung mit den anderen eingeschränkt werden, dass sie fest an einem bestimmten Atom lokalisiert werden und dies dann zu einer Vielzahl an Ordnungszuständen der mikroskopischen Freiheitsgrade der Elektronen (Bahndrehimpuls, Spin und Ladung) führen kann [10]. Kleine Änderungen externer Parameter wie Temperatur, Magnetfeld oder die Dotierung des Materials können große Auswirkungen auf elektrische Leitfähigkeit, magnetische Ordnung oder andere makroskopische Messgrößen haben. Für die magnetische Kopplung der Spins in Oxiden gibt es zwei wichtige indirekte Mechanismen, welche zu einer makroskopisch messbaren Spinordnung führen. Diese sind der Superaustausch und der Doppelaustausch.

„Die elektronischen und magnetischen Eigenschaften vieler Oxide sind auch durch starke elektronische Korrelationen geprägt. Diese Korrelationen können in den komplexen Kristallstrukturen Ladungsordnungen und sogar Ordnungen des Spinsystems oder der Orbitale im Kristallgitter generieren, wobei auch Quasiteilchenzustände angeregt werden können.“ [11] „Die mit Oxiden erzielbaren Funktionalitäten sind sehr vielfältig und umfassen mit Piezoelektrizität, Sensoreigenschaften und elektrooptischem Verhalten sogar die Übergangsbereiche zur Mechanik, Optik, Chemie und Biologie.“ [11] Dies macht die Oxide zu einem Forschungsfeld, in dem die Anzahl an veröffentlichten Arbeiten stetig ansteigt [12].

In dieser Arbeit habe ich mich mit dem ÜMO $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ beschäftigt. In diesem System beobachtet man sowohl magnetische Ordnung als auch Ladungsordnung und damit verbunden ein Metall/Isolator-Übergang. Die gemeinsame Übergangstemperatur liegt bei 200 K. Unterhalb derer findet man eine antiferromagnetische Spinstruktur und eine ladungsgeordnete Phase. Die elektrische Leitfähigkeit ändert sich über den Übergang um eine Größenordnung.

Ausgangspunkt dieser Arbeit ist die Vorbereitung von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ für die Untersuchungen in Dünnschichtsystemen. Hier ist zu erwarten, dass das subtile Gleichgewicht verschiedener Energiebeiträge durch Gitterverspannungen beeinflusst werden kann, die sich durch das Wachstum auf Substraten mit mehr oder weniger ähnlichen Gitterparametern ergeben. Auf diese Weise soll untersucht werden, wie sich die aus dem Bulkmaterial bereits bekannten Merkmale in einem 2-dimensionalen System verändern und manipulieren lassen oder ob gar neue Effekte beobachtet werden können. Es ist denkbar, dass sich in Dünnschichten die Verwey-Temperatur durch epitaktische Spannungen merklich schieben lässt, so dass der Verwey-Übergang z.B. für temperatur- oder magnetfeldabhängige Schalter („Sensor“) genutzt werden könnte [13]. Die Verschiebung der Übergangstemperatur soll jedoch nicht durch eine unbeabsichtigte Änderung anderer Parameter eintreten. Hohe Temperaturen ändern in einer Vakuum- oder Argonatmosphäre irreversibel die Struktur und die magnetischen Eigenschaften dieses ÜMO (s. Abschnitte 4.5.1, 4.5.1, 5.2.3 und 5.2.2).

Das nachfolgende Kapitel 2 geht auf die theoretischen Grundlagen ein, die wesentlich für die in dieser Arbeit diskutierten Eigenschaften von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ sind. Darunter fallen insbesondere der Kristallfeldeffekt und die magnetische Spinkopplung, die Superaustauschwechselwirkung. Im Anschluss wird auf den strukturellen Aufbau des Materials sowie dessen bekannte physikalische Merkmale eingegangen. Hier wird bereits ersichtlich, warum die zuvor eingeführten Effekte von maßgeblicher Relevanz sind.

Als nächstes werden in Kapitel 3 die experimentellen Charakterisierungstechniken vorgestellt. Neben der Funktionserläuterung und dem Aufbau der einzelnen Apparaturen wird auch die notwendige Präparation der Proben vorgestellt. Für eine Qualitätskontrolle und zur temperaturabhängigen strukturellen Analyse wird ein Pulverdiffraktometer verwendet. Der makroskopische Magnetismus des Systems, dessen Verhalten bei hohen und tiefen Temperaturen, wird mit einem Vibrating Sample Magnetometer (VSM) vermessen. Über die Messung der spezifischen Wärme werden die Phasenübergänge des ÜMO genauer unter die Lupe genommen sowie der Einfluss von magnetischen Feldern untersucht. Eine Thermogravimetrische Analyse (TGA) in Kombination mit einem O_2 -Detektor gibt Aufschluss über die Ab- und Zunahme von Sauerstoff in einem Material bei höheren Temperaturen in einer O_2 -reichen bzw. -armen Umgebung. Die Mößbauer-spektroskopie ist dahingegen sensibel auf die elektronische Umgebung der in der Probe vorhandenen anregbaren ^{57}Fe -Kerne und damit auf deren Oxidationszustand. Mit dieser Methode ist es möglich eine Ladungsordnung der Eisenionen zu untersuchen.

In Kapitel 4 wird ein Überblick und eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Arbeitsschritte

zur Herstellung des $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ -Pulvers gegeben; beginnend mit den Vorbereitungen, über die Kalzinierungs-, Press- und Sinterprozesse hin zur endgültigen Formgebung des Sputtertargets. Neben einer Anleitung und Hinweise, die zu beachten sind, werden auch die wichtigsten Apparaturen vorgestellt.

Während der Herstellungsphase haben sich einige Probleme ergeben. Für eine zusätzliche Qualitätskontrolle wird die gesinterte Keramik bzgl. der chemischen Zusammensetzung aus La, Sr, Fe und O untersucht. In einer strukturierten Zusammenfassung werden jene Aspekte und die Ergebnisse und Erkenntnisse zur Materialpräparation in Kapitel 4.5 vorgestellt.

Die experimentellen Parameter sowie die ausgewerteten Daten aller Charakterisierungen mit einer anschließenden Interpretation der Beobachtungen sind in Kapitel 5 zusammengestellt.

Zum Ende meiner Diplomarbeit ist ein fertig präpariertes Target in die Sputteranlage eingebaut worden, mit dem erste dünne Filme gewachsen worden sind. Auf das Funktionsprinzip des Sputterns für die Herstellung von Dünnschichten, die notwendigen Arbeitsschritte und die ersten Ergebnisse sind in Kapitel 6 präsentiert. Eine genauere Charakterisierung der Schichten steht jedoch noch aus.

Das Kapitel 7 beinhaltet eine Zusammenfassung der wichtigsten Resultate der Targetpräparation sowie experimentellen Erkenntnissen und einer Qualitätskontrolle, die aus den untersuchten Eigenschaften des Materials gefolgert wird. Zum Schluss sind im Anhang die Rohdaten aller für eine Auswertung bearbeiteter Daten aufgeführt.

2. Grundlagen

2.1. Magnetismus

Ein Elektron mit einem Bahndrehimpuls \mathbf{l} hat ein magnetisches Moment $\mathbf{m}_l = -\frac{e}{2m_e}\mathbf{l} = \frac{\mu_B}{\hbar}\mathbf{l}$, mit dem Bohr'schen Magneton $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.27 \cdot 10^{-24} \frac{J}{T}$. Wird zusätzlich der Spin \mathbf{s} des Teilchens berücksichtigt, so ergibt sich ein weiteres magnetisches Moment $\mathbf{m}_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar}\mathbf{s}$, mit dem Landé-Faktor $g_s \approx 2$.

Weist ein Elektron sowohl einen Bahndrehimpuls als auch einen Spin auf, so koppeln beide Größen über die Spin-Bahn-Kopplung zum Gesamtdrehimpuls $\vec{j} = \vec{s} + \vec{l}$. Ausgehend von den Maxwell-Gleichungen und der speziellen Relativitätstheorie lässt sich dies folgendermaßen verstehen: Im Ruhesystem des Elektrons kreist der Atomkern um dieses herum. Aufgrund der Ladung des Kerns stellt diese Bewegung einen Kreisstrom dar, der nach dem Biot-Savart-Gesetz ein Magnetfeld erzeugt, welches auf den Spin des e^- wirkt. Das gleiche gilt für das magnetische Gesamtmoment $\mathbf{m}_j = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\mathbf{l} + g_s\mathbf{s})$.

In einem Atom werden die Orbitale nach dem Pauliprinzip mit Elektronen aufgefüllt. Hier existieren die folgenden drei Drehimpulskopplungen

- (1) $W_{l_i l_j} = a_{ij} l_i l_j$
- (2) $W_{s_i s_j} = b_{ij} s_i s_j$
- (3) $W_{l_i s_i} = c_{ii} l_i s_i$

Wenn (1) und (2) groß im Vergleich zu (3) sind, dann koppeln einzelne Drehimpulse \mathbf{s}_i und \mathbf{l}_i zu den Gesamtdrehimpulsen $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$ und $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$, die dann ihrerseits zu einem neuen Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \mathbf{S} + \mathbf{L}$ koppeln. Dies ist die sogenannte L-S-Kopplung, die vor allem für leichte Atome mit kleiner Kernladungszahl gilt.

Ist dahingegen (3) groß gegen (1) und (2), dann sind \mathbf{L} und \mathbf{S} nicht mehr definiert. Stattdessen koppeln \mathbf{l}_i und \mathbf{s}_i zu $\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i$ und es gilt $\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{j}_i$ und man spricht von der j-j-Kopplung, die bei schweren Atomen wie Blei eine Rolle spielt. Die magnetischen Momente koppeln dann entsprechend miteinander.

2.2. Kristallfeldeffekt

In diesem Abschnitt behandeln wir die Auswirkung eines elektrischen Feldes auf Metallionen, welches von einer Sauerstoffionenumgebung erzeugt wird. Die starke Elektronegativität der O^{2-} -Ionen führt zu einer anisotropen Ladungsverteilung für das Umfeld der Metallionen. Im Fall von Metallionen mit einer nicht abgeschlossenen Schale wird die vorhandene Entartung der $2J + 1$ Grundzustandsniveaus aufgehoben werden. Die Größe des Kristalleffektes ist für $3d$ -Übergangsmetallionen wesentlich stärker als bei den $4f$. Dies liegt daran, dass sich die $3d$ -Elektronen in den äußeren Schalen befinden und somit einen stärkeren Einfluss der Umgebung

spüren und zugleich stärker vom Kernfeld abgeschirmt sind. Das hat zur Folge, dass die Spin-Bahn-Wechselwirkung schwächer als die Kristallfeldeffekte ist [13]. Bei den 4f-Ionen ist es genau umgekehrt. Aufgrund der Aufhebung der Grundzustandsentartung sind Atomorbitale infolge der Anisotropie nicht mehr länger geeignete Eigenfunktionen des Hamiltonoperators. Die neuen Zustandsfunktionen kombiniert man aus den Atomorbitalen unter Berücksichtigung der Punktsymmetrie.

In der einfachsten Näherung werden die Sauerstoffionen als punktförmige Objekte mit 2-fach negativer Ladung betrachtet. Dieser Ansatz wird in der sogenannten Kristallfeldtheorie beschrieben. Das elektrische Feld der negativen Ladungen hat Auswirkungen auf die Energieniveaus des umschlossenen Metallkations, ähnlich wie es vom Stark-Effekt her bekannt ist.

Das System lässt sich mit dem Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V + W$$

beschreiben. Dabei gibt \mathcal{H}_0 die kinetische Energie der n Elektronen des

zentrierten Metallions wieder, wohingegen $V = -\sum_i^N \sum_j^n \frac{e \cdot q_i}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_i|}$ die Wechselwirkung der Elektronen des Metallions mit den N benachbarten Liganden der jeweiligen Ladungen q_i am Ort \mathbf{R}_i berücksichtigt. $W = \sum_i^N \frac{Z \cdot e \cdot q_i}{R_i}$ beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Liganden und Kern des zentrierten Atoms, wobei Z die Kernladungszahl ist. [14]

Da sich diese Arbeit mit dem Material $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ beschäftigt, richten wir das Augenmerk auf Fe-Ionen, die sich hier in einer oktaederartigen Sauerstoffumgebung befinden. Die $3d_{3z^2-r^2}$ - und $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitale von Fe gehen mit den 2p-Orbitalen von O eine σ -Bindung ein, während die $3d_{xy}$ -, $3d_{xz}$ - und $3d_{yz}$ -Orbitale von Fe eine π -Bindung mit den 2p-Orbitalen bilden. Aus Abb. 2.2.1 ist sowohl für den kubischen als auch für den tetragonalen Fall ersichtlich, dass die d-Orbitale des zentralen Ions aufgrund ihrer verschiedenen räumlichen Ausrichtung unterschiedliche Energien aufweisen. Ohne die Ligandenumgebung ergäbe sich für die Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\theta, \phi)$ (z.B. $l = 2 \Rightarrow m = 0, \pm 1, \pm 2$) der Elektronenorbitale des Fe eine vollständige Rotationssymmetrie. Die Energien zu diesen $Y_{lm}(\theta, \phi)$ wären alle entartet. Das Kristallfeld jedoch reduziert die Symmetrie, was zu einer Aufhebung der Entartung führt. Die Orbitale, die direkt in Richtung einer negativen Nachbarladung weisen, werden im Vergleich zu den anderen energetisch angehoben, da Elektronen, die sich in ihnen aufhalten, stärker die Anwesenheit der Sauerstoffionen spüren. Die Aufhebung der Entartung wird Kristallfeldaufspaltung genannt. In einer oktaedrischen Umgebung mit kubischer Symmetrie spalten die d-Zustände in einen 3-fach entarteten t_{2g} - und in einen höher liegenden 2-fach entarteten e_g -Zustand auf. Es bilden sich sogenannte Kristallfeld-Multipletts. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen wird im Folgenden mit Δ bezeichnet. Die Größe dieser Lücke hängt nicht von der Symmetrie der Umgebung ab – diese bestimmt lediglich die Art der Aufspaltungen –, wohl aber von der Art des Metallions und des Liganden und deren Abstand zueinander.

Eine Streckung der kubischen Anordnung längs der z-Achse führt zu einer tetragonalen Umgebung. Das hat zur Folge, dass die Entartung weiter aufgehoben wird. Nun unterscheidet sich energetisch ebenso $d_{x^2-y^2}$ von $d_{3z^2-r^2}$ sowie d_{xy} von d_{xz} und d_{yz} .

Der Größe von Δ hat Einfluss auf die Besetzung der Zustände mit Elektronen, also auf den Spinzustand der Metallionen, was wiederum Auswirkung auf die magnetischen und elektrischen Eigenschaften des Materials hat. Fe^{4+} beispielsweise hat 5 Elektronen im d-Orbital. Nach der Hund'schen Regel besetzen im kubischen Kristallfeld die ersten 3 e^- mit paralleler Spinstellung

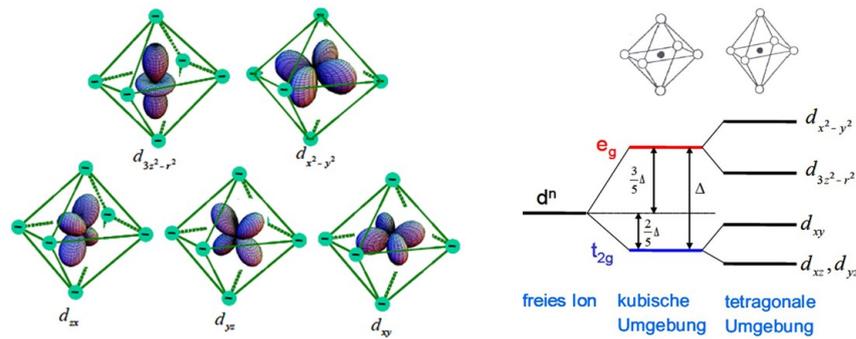


Abbildung 2.2.1.: (links) Die Ausrichtung der verschiedenen 3d-Orbitale eines Metallions führt aufgrund der anisotropen Ladungsverteilung des Sauerstoffoktaeders zur Kristallfeldaufspaltung. Die Sauerstoffionen werden als Punktladungen an den Ecken des Oktaeders betrachtet. (rechts) Die unterschiedlichen 3d-Orbitale spüren die Coulombwechselwirkung mit den Punktladungen verschieden stark, was teilweise zu Aufhebung der Energieniveaumentartung führt (entnommen aus [15]).

das t_{2g} -Niveau, je eins im d_{xz} -, d_{yz} - und d_{xy} -Orbital. Das übrige Elektron würde mit gleicher Spinausrichtung einen Platz im e_g -Orbital belegen. Ist jedoch die Hund'sche Austauschkopplung J_H kleiner als die Kristallfeldaufspaltung Δ , so ist es energetisch günstiger das zusätzliche e^- mit antiparallelem Spin auf ein freies t_{2g} -Niveau zu platzieren. Je nachdem, ob $J_H > \Delta$ oder ob $J_H < \Delta$, liegt ein Hochspinzustand mit Gesamtspin $S = 2$ bzw. ein Niederspinzustand mit $S = 1$ vor (s. Abb. 2.2.2).

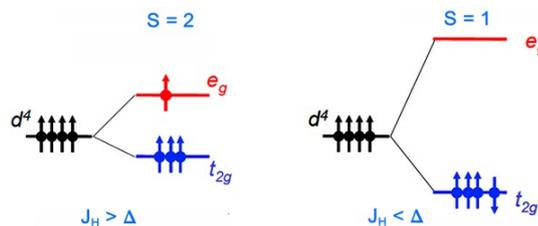


Abbildung 2.2.2.: Die mögliche Besetzung der d-Niveaus eines Fe^{5+} -Ions mit Elektronen, welches sich in einem kubischen Kristallfeld befindet. Für den Fall, dass die Hund'sche Austauschkopplung größer als die Kristallfeldaufspaltung ist (links), ergibt sich ein Hochspinzustand mit Gesamtspin $S = 2$, umgekehrt folgt der Niederspinzustand mit $S = 1$ (rechts) (entnommen aus [15]).

Die d-Elektronen, die sich eher weiter entfernt vom Kern aufhalten, sind durch die inneren Elektronen von der Wechselwirkung mit dem Kern abgeschirmt. Dies bewirkt, dass der Effekt des Kristallfeldes den der Spin-Bahn-Kopplung überwiegt. Die neuen Zustandsfunktionen sind (im Fall der Übergangsmetalloxide) Kombinationen der $l = 2$ Orbitale. Diese können sich so addieren, dass der Erwartungswert des Drehimpulses teilweise oder ganz verschwindet. Im letzteren Fall spricht man davon, dass der Bahndrehimpuls "gequencht" ist. Außerdem ist L aufgrund der gebrochenen Rotationssymmetrie nicht mehr länger eine gute Quantenzahl.

Wir haben gesehen, dass eine Verzerrung des Sauerstoffoktaeders zu einer Aufhebung von Entartung führen kann. Fast immer geht der Kristall von sich aus eine solche Verzerrung ein. Dabei

handelt es sich um den Jahn-Teller-Effekt, der besagt: „All non-linear nuclear configurations are therefore unstable for an orbital degenerate electronic state. Thus if we know of a polyatomic molecule that the nuclei do not lie on a straight line, then we know at the same time that its ground electronic state does not possess orbital degeneracy.“ [16] Es ist energetisch günstiger das Kristallgitter zu verzerren, wodurch eine orbitale Entartung aufgehoben wird, falls die Symmetrie des Kristallfeldes so hoch ist, dass der Grundzustand entartet ist. Die Verformung kann dabei zunächst einmal in jede Richtung erfolgen. In einem Festkörper mit kristalliner Anordnung sind Verzerrungen der einzelnen Oktaeder jedoch nicht mehr unabhängig voneinander, zumal wenn die Sauerstoffionen an den Ecken der Oktaeder von mehreren Oktaedern geteilt werden. Der kooperative Jahn-Teller-Effekt beschreibt die Auswirkung der Verformung eines Oktaeders auf die benachbarten. Dadurch kann sich ein Muster aus orbitalen Anordnungen bilden. Es ist z.B. möglich, dass alle Verzerrungen in einer Ebene orthogonal zueinander stehen (siehe Abb. 2.2.3).

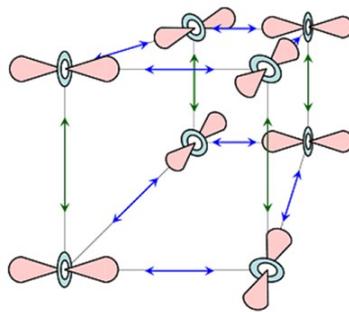


Abbildung 2.2.3.: Der kooperative Jahn-Teller-Effekt in einem Kristallgitter. Die Orbitalanordnung ist periodisch. Zur Vereinfachung ist nur die Lage der $3z^2 - r^2$ -Orbitale eingezeichnet. In der ab-Ebene stehen die Verzerrungen benachbarter Oktaeder senkrecht zueinander (blaue Pfeile), während sie in c-Richtung alle parallel ausgerichtet sind (grüne Pfeile) (entnommen aus [17]).

2.3. Magnetische Wechselwirkung

2.3.1. Superaustauschwechselwirkung

Im Übergangsmetalloxid der Form LaFeO_3 ist die magnetische Wechselwirkung durch die Spins der Eisenionen bestimmt, da sowohl O^{2-} als auch La^{3+} eine abgeschlossene Schale und somit einen Spindrehimpuls $S = 0$ und einen Bahndrehimpuls $L = 0$ haben. Eine magnetische Wechselwirkung, die auf den direkten Austausch zwischen Spins basiert, ist nur dann möglich, wenn sich die Wellenfunktionen der benachbarten Atome überlappen. Aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Elektronen, kann nicht festgestellt werden, welches e^- sich zu einem bestimmten Zeitpunkt näher an einem Atom befindet als an dem anderen. Der Elektronenaustausch zwischen den beteiligten Atomen funktioniert allerdings nur unter der Voraussetzung, dass die Elektronen eine antiparallele Spinkonfiguration aufweisen. Da die Metallatome in dem hier diskutierten Übergangsmetalloxid jeweils durch ein Sauerstoffatom voneinander getrennt sind, überlappen die Elektronenorbitale der Fe-Ionen nicht miteinander. Dennoch sind in vielen dieser Materialien Formen des Magnetismus zu beobachten. Folglich muss es einen anderen Austausch der magnetischen Momente geben. Dabei spielt der Sauerstoff eine entscheidende Rolle, indem er

die Wechselwirkung zwischen den Spins der Fe-Ionen vermittelt. Man kann sich dies so vorstellen, dass sich die benachbarten Fe-Ionen gemeinsam Elektronen teilen. Möglich wird dies durch virtuelle Hüpfprozesse der e^- über das vermittelnde Sauerstoffion. Es kann sowohl zu einer ferromagnetischen als auch zu einer antiferromagnetischen Kopplung kommen. Welcher der konkurrierenden Terme der Superaustauschwechselwirkung überwiegt und damit Vorzeichen und Stärke festlegt, ist u.U. im Genaueren ziemlich komplex zu bestimmen, weil viele Faktoren, wie z.B. Bindungslänge, Maß des Orbitalüberlapps und die Besetzung der Orbitale relevant sind. Eine gute Richtlinie dafür wird durch die Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln gegeben, die folgendermaßen zusammengefasst werden können:

”

1. Die Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln legen fest, dass die Superaustauschwechselwirkung antiferromagnetisch ist, wenn der virtuelle Elektronentransfer zwischen überlappenden Orbitalen stattfindet, die halb gefüllt sind. Allerdings ist sie ferromagnetisch bei einem Elektronentransfer von einer halb gefüllten und einem leeren Orbital oder von einem gefüllten zu einem halb gefüllten.
2. Wenn die zwei Ionen keulenförmige magnetische Orbitale haben, die zueinander weisen, so dass ein Überlappintegral existiert, dann ist der Austausch antiferromagnetisch. Es gibt verschiedene untergeordnete Fälle
 - a) Wenn es sich bei den Keulen um $d_{3z^2-r^2}$ -Orbitale in einer oktaedrischen Umgebung handelt, insbesondere bei einem Bindungswinkel von 180° , wo die Keulen direkt auf einen Liganden zeigen, erhält man einen besonders großen Superaustausch.
 - b) Wenn die d_{xy} -Orbitale einen Bindungswinkel von 180° aufweisen, so dass sie über die p_π -Orbitale der Liganden miteinander wechselwirken können, ergibt sich Antiferromagnetismus.
 - c) Bei einer 90° -Bindung, wenn eines der Ionen ein besetztes $d_{3z^2-r^2}$ - und das andere ein besetztes d_{xy} -Orbital besitzt, erwartet man einen starken Überlapp, wodurch eine antiferromagnetische Wechselwirkung resultiert.
3. Wenn die Orbitale in solch einer Art und Weise angeordnet sind, dass erwartet wird, dass sie sich zwar berühren, jedoch nicht überlappen - vor allem bei einem $d_{3z^2-r^2}$ - und einem d_{xy} -Orbital mit einer 180° -Bindung - (wobei das Überlappintegral aufgrund der Symmetrien null ist), besagt die Regel eine ferromagnetische Wechselwirkung.

” [18]

In nicht leitenden Materialien mit Perowskitstruktur mit einem Metall (M), welches in gemischten Valenzen vorkommt, kann die Superaustauschwechselwirkung sowohl zum Ferro- (FM) als auch zum Antiferromagnetismus (AFM) führen [19]. Sollte ein Ladungstransfer zwischen den beiden Ionen stattfinden, so wäre dies ohne Spinflip möglich. In diesem Grundzustand ist also eine erhöhte Leitfähigkeit im Vergleich zu einem homovalenten System zu erwarten [19].

In RFeO_3 (R: Seltene Erde) ist das Orbital von Fe^{3+} halb gefüllt und es kommt zu einem starken Überlapp des d-Orbitals mit dem 2p des Sauerstoffanions. Die Hybridisierung der beiden Orbitale ermöglicht ein Teilen eines gemeinsamen e^- . Der antiferromagnetische Austausch kann durch die σ - oder durch eine π -Bindungen übertragen werden (siehe Abb. 2.3.1) [19]. Allerdings ist die Wechselwirkung im letzteren Fall viel größer als im Vergleich zu der über die σ -Bindung vermittelten, die deswegen vernachlässigt werden kann.

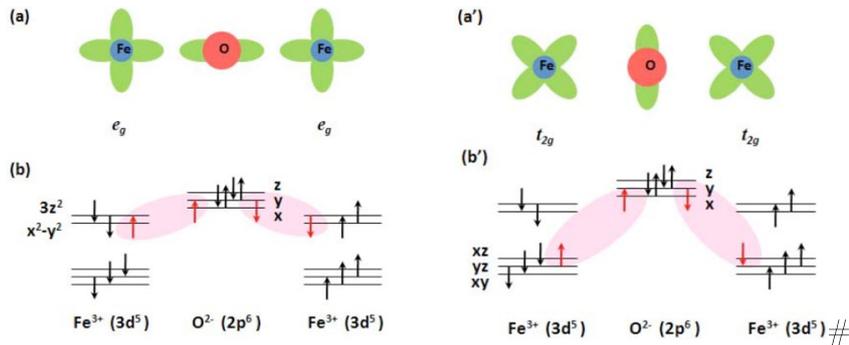


Abbildung 2.3.1.: Die Veranschaulichung der antiferromagnetischen Superaustauschkopplung zwischen zwei Fe³⁺-Ionen. (links) Der AFM wird über die σ -Bindung vermittelt; (rechts) der AFM wird über die π -Bindung vermittelt (entnommen aus [19]).

2.3.2. Doppelaustauschwechselwirkung

Es existiert ein weiterer Mechanismus mittels dessen sich zwei Metallionen über eine Sauerstoffbindung miteinander austauschen können. Beim sogenannten Doppelaustausch geschieht dies im Gegensatz zum oben beschriebenen Superaustausch durch reale Elektronen-Hüpfprozesse. Zum Tragen kommen kann dies in einem System, welches aus M-O-M-Bindungen besteht, dessen Metallionen unterschiedliche Valenzzustände haben. Der Prozess des Doppelaustausches ist in Abb. 2.3.2 am Beispiel für Mn⁴⁺-O-Mn³⁺ veranschaulicht. Das e_g-Elektron von Mn³⁺ hüpfet in das p_z-Orbital des O²⁻, gleichzeitig nimmt das Mn⁴⁺ ein e⁻ vom Sauerstoff auf. Aufgrund des Pauli-Prinzips, und weil die Spinrichtung sich während des Elektronenhüpfens nicht ändert, müssen beide beteiligten Elektronen den gleichen Spin haben. Das wiederum beinhaltet, dass die Gesamtspins der beiden Mangankationen gleich orientiert sein müssen. Damit zeichnen zwei Eigenschaften ein solches System aus:

- metallisch ähnliche Leitfähigkeit
- ferromagnetische Ordnung.

Der Doppelaustausch ist z.B. aus dem Materialsystem La_{1-x}Sr_xMnO₃ bekannt [20]. Inwiefern er eine Rolle in La_{1/3}Sr_{2/3}FeO₃ spielt, wird in der Literatur nicht geklärt und verbleibt daher bisher als offene Frage.

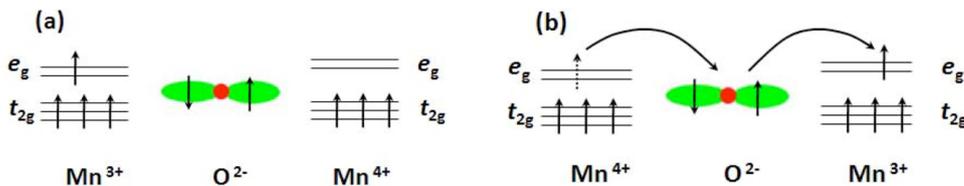


Abbildung 2.3.2.: Die Veranschaulichung der Doppelaustauschwechselwirkung, (links) vor dem realen Hüpfprozess und (rechts) danach (entnommen aus [19]).

2.3.3. Zusammenfassung

Selbst ohne direkten Überlapp der Elektronenwellenfunktionen kann es zu einer Spinkopplung zwischen benachbarten M-Ionen kommen. Zwei wichtige Mechanismen sind die Super- und die Doppelaustauschwechselwirkung. In beiden Fällen vermittelt das O^{2-} zwischen den Spins der Kationen. Der Superaustausch besteht lediglich aus virtuellen Hüpfprozessen von Elektronen der beteiligten Ionen, während beim Doppelaustausch tatsächlich ein realer Ladungstransfer stattfindet. In Systemen mit gemischten Valenzen kommt es zu einem Konkurrieren dieser zwei Kopplungsmechanismen. Weil beide zu einer ferromagnetischen Ordnung führen können, sind sie experimentell oft nur schwierig voneinander zu unterscheiden [19]. Die Art und das Maß der Spinkopplung hängt u.a. ab von

- dem Verhältnis der verschiedenen Valenzen der M-Ionen,
- der Orbitalbesetzung,
- dem Überlapp der M- und der O-Orbitale
- und dem Bindungswinkel von M-O-M, für den die Ionenradienverhältnisse besonders entscheidend sind, was durch den Toleranzfaktor berücksichtigt wird (vgl. Abschnitt 2.4).

2.4. $La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$

$SrFeO_3$ zählt zu den Übergangsmetalloxiden und weist eine Perowskitstruktur ABO_3 , die im Idealfall - wie z.B. bei $CaTiO_3$ - kubisch ist. Aufgrund des ungünstigen Ionenradienverhältnisses zwischen Sr und Fe ist die Struktur von $SrFeO_3$ jedoch rhomboedrisch verzerrt. In einer rein ionischen Modellbeschreibung liegt die Perowskitstruktur aus Neutralitätsgründen in den Zusammensetzungen $A^{3+}B^{3+}(O^{2-})_3$, $A^{2+}B^{4+}(O^{2-})_3$ oder $A^+B^{5+}(O^{2-})_3$ vor. Die Besetzung innerhalb der (pseudo-)kubischen Einheitszelle ist:

- A^{2+} : (0, 0, 0)
- B^{4+} : ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)
- O^{2-} : ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0), ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$), (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$).

Auf dem A-Gitterplatz befindet sich Sr und auf der B-Position das Fe.

Oftmals wird auch eine hexagonale Aufstellung zur Beschreibung der hexagonalen Einheitszelle verwendet. Zur Vollständigkeit und für einen einfachen Literaturvergleich ist die Besetzung in der hexagonalen Aufstellung in Tab. 2.4.1 zusammengestellt. Beide Einheitszellen sind in Abb. 2.4.1 im direkten Vergleich gezeigt.

Tabelle 2.4.1.: Die Besetzung in der hexagonalen Einheitszelle von $La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$. [21]

Element	Wyckoff-Symbol	x	y	z	Besetzungsfaktor
Fe	6b	0	0	0	1
Sr	6a	0	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{2}{3}$
La	6a	0	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$
O	18e	0.486	0	$\frac{1}{4}$	1

Für SrFeO_3 befindet sich das 4-wertige Eisenion in der Mitte der (pseudo-)kubischen Zelle in einer oktaedrischen Sauerstoffumgebung. Jedes Sauerstoffanion ist 2-fach negativ geladen. Auf den 8 Ecken des Würfels sitzt je ein 2-wertiges Strontiumion. In der Regel kommt es aufgrund der Ionenradienverhältnisse zu einer Verzerrung der Einheitszelle und damit des Sauerstoffoktaeders, was zu einer Verkippung des Sauerstoffoktaeders führt. Ein Maß für die Verzerrung gibt der von Pauling eingeführte Toleranzfaktor

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (2.4.1)$$

an, mit den Ionenradien R_i [22]. Diese Formel folgt daraus, dass für eine ideal dicht gepackte Kugelpackung $R_B + R_O = \frac{a}{2}$ und $R_A + R_O = \frac{a}{2}\sqrt{2}$ gilt. Damit folgt für die Abweichung vom Idealfall $R_A + R_O = t \cdot \sqrt{2}(R_B + R_O)$ und daraus Gl. (2.4.1). Für die Perowskitstruktur wird $1 > t \geq 0.7$ beobachtet. [22] Viele Eigenschaften dieser Übergangsmetalloxide beruhen gerade eben auf solchen Verspannungen in ihrer Struktur.

Für $t < 1$ sind die (A-O)-Bindungen unter Zugspannung, wohingegen die (B-O)-Bindungen einen Kompressionsdruck erfahren. Eine Verdrehung der Sauerstoffoktaeder entlang der kubischen Achse sorgt für eine Entspannung, was zu einer Veränderung des Winkels der (B-O-B)- (von 180° auf $180^\circ - \phi$) und zu einer Verkürzung der (A-O)-Bindung führt [19]. „Die Kristallsymmetrie ist durch diese kooperierenden Drehungen reduziert. Z. B. führt eine Drehung entlang der [111]-Achse zu einer rhomboedrischen Symmetrie (Raumgruppe $R\bar{3}c$).“ [19]

Die Elektronegativität von Übergangsmetallen reicht von Ti mit 1.54 bis hin zu Cu mit 1.9 (Pauling-Skala). Aufgrund der starken Elektronegativität des Sauerstoffanions von 3.44 ergibt sich für die Bindung der Perowskitstruktur ein ionischer Anteil von 20 – 50 %, so dass für solche Materialien die in Abschnitt 2.2 beschriebene Kristallfeldtheorie angewandt werden kann. Das Fe befindet sich ebenso in einer oktaedrischen Sauerstoffumgebung, die zu einer Kristallfeldaufspaltung führt.

$\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ lässt sich aus der Besetzung von SrFeO_3 ableiten, indem $1/3$ aller Sr-Plätze mit La besetzt werden. Das ungünstige Verhältnis der Ionenradien bewirkt dort die oben beschriebene Verdrehung, wodurch das Material die Raumgruppe ($R\bar{3}c$) aufweist (s. Abb. 2.4.1 a). In einer ionischen Bindung von reinem LaFeO_3 liegen La^{3+} -, Fe^{3+} - und O^{2-} -Ionen vor. Startet man also bei SrFeO_3 und geht hin zu $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$, so muss sich aus Gründen der Ladungsneutralität bei der Substitution von Sr durch La verhältnismäßig die Oxidationszahl von Eisen mit Fe^{4+} in Fe^{3+} ändern. Weil in dieser Verbindung $1/3$ La und $2/3$ Sr vorliegt, ergibt sich im Mittel $\frac{1}{3}\text{Fe}^{3+} + \frac{2}{3}\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3.6+}$. Tatsächlich ist in $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ unterhalb einer Temperatur $T_V \approx 200\text{ K}$ (Verwey-Temperatur) kein 4-wertiges Eisen zu finden. Das liegt daran, dass 4-wertiges Eisen in 3- und 5-wertiges disproportioniert. Unterhalb von T_V ist das Verhältnis von Fe^{3+} zu Fe^{5+} bei $\text{La}_y\text{Sr}_{1-y}\text{FeO}_3$ durch $(1+y)/2 : (1-y)/2$ gegeben [23]. In einer Veröffentlichung von P. D. Battle et al. [24] bzw. einer anderen von M. Takano et al. [23] wird die Ladungsdisproportionierung und die ladungsgeordnete Phase mittels Mößbauerspektroskopie bzw. Neutronenpulverdiffraktion untersucht. In meiner Arbeit wird die Zusammensetzung mit $y = 1/3$ behandelt, es ergibt sich also ein Verhältnis von $2 : 1 \approx 67 : 33$. Die unterschiedlich wertigen Eisenionen sind dabei nicht statistisch auf alle Plätze verteilt, stattdessen kommt es zu einer periodischen Anordnung. In dieser sogenannten ladungsgeordneten Phase beobachtet man mittels magnetischer Neutronenstreuung entlang der rhomboedrischen $[111]_{\text{rh}}$ -Richtung (bzw. hexagonalen. c-Richtung) einen ladungsgeordneten Zustand mit der Schichtabfolge mit $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{5+}\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{5+} \dots$ [24] (siehe Abb. 2.4.2). Der Verwey-Übergang wird in einem Pa-

per von S. K. Park et al. [25] mittels einer elektrischen Vierpunktmessung an einer einkristallinen Probe untersucht. Der ungeordnete Zustand oberhalb von T_V weist einen spezifischen Widerstand in der Größenordnung von $10^{-3} \Omega\text{cm}$ auf. Dieser ändert sich beim Abkühlen unter T_V sprunghaft auf $10^{-2} \Omega\text{cm}$ und steigt mit fallender Temperatur weiter an, so dass er bei 20 K bereits $10^5 \Omega\text{cm}$ beträgt (siehe Abb. 2.4.3). Ein solcher Phasenübergang wird als Verwey-Übergang bezeichnet. E. J. W. Verwey, nach dem der Übergang benannt worden ist, entdeckte als Erster ein solches Verhalten in Fe_3O_4 (Magnetit) [26]. Allein das Verständnis von der elektrischen Leitfähigkeit, die einen möglichen Ladungstransport voraussetzt, suggeriert, dass diese nicht mit einer fixen Ladungsordnung vereinbar ist. Die sich daher eher elektrisch isolierend verhaltende Ladungsordnung geht gleichzeitig mit einer antiferromagnetischen Phase einher, es gilt also $T_V = T_N = T_{\text{CO}}$, mit der Néel-Temperatur T_N und der Ladungsordnungs-Temperatur T_{CO} .

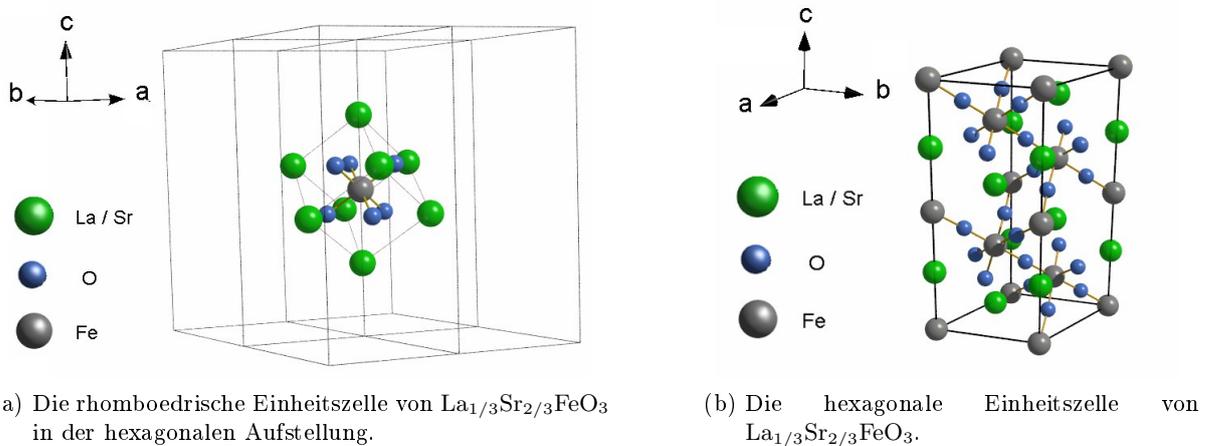


Abbildung 2.4.1.: Die Kristallstruktur von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ weist die Raumgruppe $R\bar{3}c$ auf. Die Raumdiagonale der pseudokubischen (rhomboedrischen) Einheitszelle zeigt in der hexagonalen Aufstellung in Richtung der c -Achse (links). Die hexagonale Zelle beinhaltet insgesamt 6 Formeleinheiten (rechts)

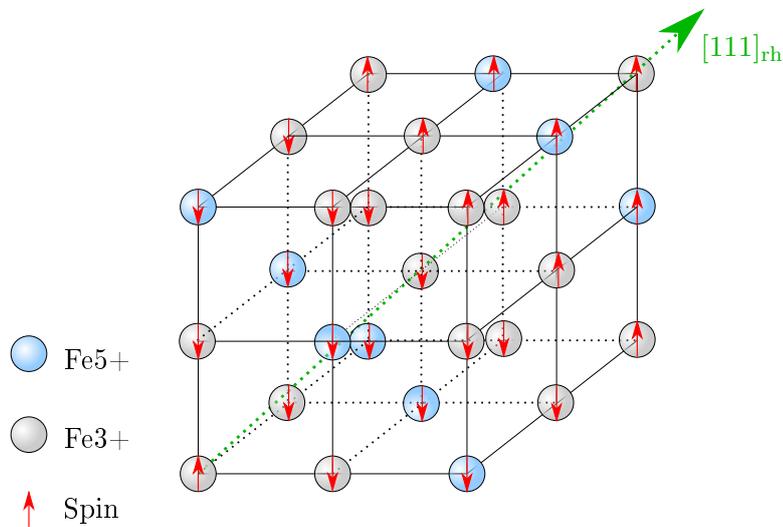


Abbildung 2.4.2.: Das Schema der Spin und Ladungsordnung in $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ unterhalb der Ordnungstemperatur von rund 200 K. Zur Vereinfachung sind nur die Eisenionen eingezeichnet, Fe^{3+} (grau) und Fe^{5+} (blau), sowie deren Spinrichtung (rot). Entlang der pseudokubischen $[111]_{\text{rh}}$ -Richtung ist die Ladungsordnung $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{5+}\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{5+}\dots$, die Spinordnung in dieselbe Richtung ist $\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\dots$ (erstellt mit Daten aus [19]).

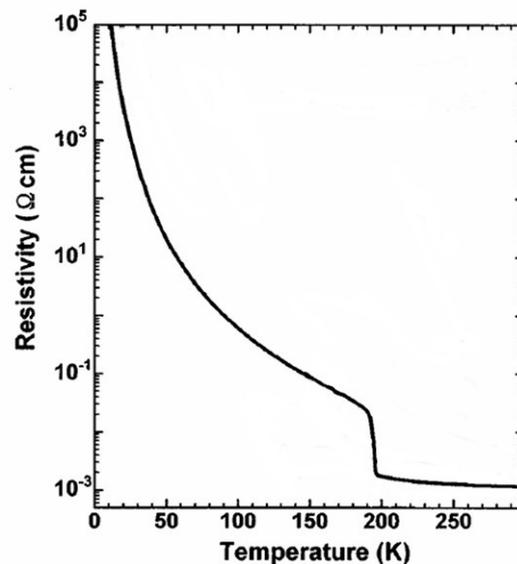


Abbildung 2.4.3.: Der spezifische Widerstand für $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ an polikristallinem, gepresstem Pulver. Beim Abkühlen steigt der Widerstand unterhalb von 200 K sprunghaft an. Es liegt ein ausgeprägter Verwey-Übergang vor [19]

3. Charakterisierungstechniken

3.1. Streumethoden

3.1.1. Pulverdiffraktometer

Kristallographische Einführung

Eine Kristallstruktur lässt sich durch Gitterpunkte, die ein Translationsgitter bilden, und eine dazugehörige Atombasis beschreiben. Dabei sind alle Gitterpunkte über den Translationsvektor $\mathbf{T} = m_1\mathbf{a} + m_2\mathbf{b} + m_3\mathbf{c}$ definiert, mit m_1, m_2 und $m_3 \in \mathbb{Z}$.

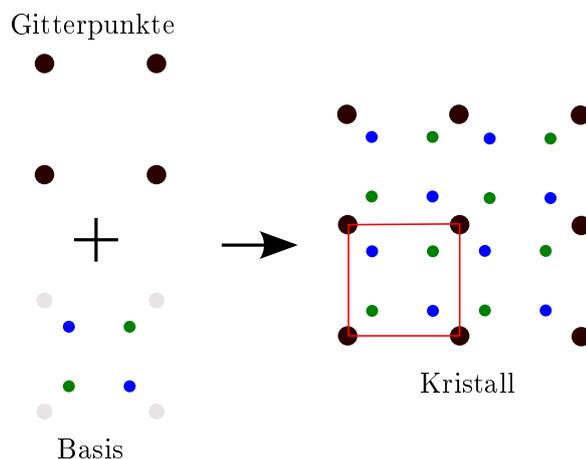


Abbildung 3.1.1.: Das Aufbauprinzip eines Kristalls. Zu jedem Gitterpunkt (links oben) gehört eine Basis (links unten, z.B. Basisatome; die Gitterpunkte sind hier zusätzlich zur besseren Orientierung grau angedeutet). Gemeinsam bilden sie mit der Translationsinvarianz der Einheitszelle den Kristall (rechts).

Für das Volumen der Einheitszelle gilt $V_E = (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c}$. Die Zelle mit kleinst möglichem Volumen, die genau einen Gitterpunkt enthält, wird primitive Einheitszelle genannt. Ein jeweiliges Kristallgitter ist durch für es typische Symmetrieeoperationen gekennzeichnet. Dazu zählen Inversion, Spiegelebenen und Drehung um eine Symmetrieachse. Es gibt 32 Punktgruppen. Werden die Translationen hinzugezogen, so existieren insgesamt 230 verschiedene Raumgruppen, die kombinierte Symmetrieelemente wie Gleitspiegelebenen und Schraubenachsen umfassen.

Alle möglichen Kristallgitter lassen sich in 7 unterschiedliche Kristallsysteme einteilen, wobei zu einigen nur die primitive Form existiert und zu anderen außerdem noch nicht-primitive Modifikationen. Insgesamt gelangt man zu 14 Bravais-Gittern, die alle durch unterschiedliche Symmetrien charakterisiert sind.

Die Methode der Diffraktion beruht auf Beugung und Interferenz von Wellen mit $\lambda < d$, wobei d die Größenordnung der aufzulösenden Strukturen ist. Röntgenstrahlung mit $O(\lambda) \sim 1 \text{ \AA}$, welche

folglich in derselben Größenordnung wie die der Gitterkonstanten liegt, ist daher für diese Art der Charakterisierung geeignet.

Streutheorie

Das Ziel eines Streuexperimentes ist es, etwas über die Struktur, Fehlordnung und Anregungen eines Materials in Erfahrung zu bringen. Dafür bestrahlt man eine Probe beispielsweise mit Röntgenstrahlung und schaut sich an, in welcher Weise diese mit der zu untersuchenden Materie wechselwirkt. Die Strahlung wird nach der Wechselwirkung mit der Probe von einem Detektor erfasst. Aus der Winkelverteilung der gestreuten Strahlung schließt man auf die Struktur innerhalb der Probe.

Im Folgenden wird die Fraunhofer'sche Näherung verwendet, die davon ausgeht, dass beim Experiment die einfallende und die auslaufende Welle durch ebene Wellen beschrieben werden. Damit müssen die Ausdehnungen von Quelle und Objekt, an dem gestreut wird, klein im Vergleich zu den Abständen zwischen Quelle und Probe bzw. Probe und Detektor sein. Zudem wird an dieser Stelle lediglich elastische Streuung behandelt, was bedeutet, dass kein Energieübertrag zwischen Strahlung und Probe stattfindet. Damit gilt für die Energie und den Betrag des Impulses der Photonen vor und nach dem Streuprozess

$$E^{\text{vor}} = \hbar\omega = E^{\text{nach}}$$

$$p^{\text{vor}} = \hbar k = p^{\text{nach}},$$

mit dem Planck'schen Wirkungsquantum \hbar , der Kreisfrequenz ω und der Wellenzahl $k = \frac{2\pi}{\lambda}$.

In Abb. 3.1.2 ist das Schema eines Streuexperimentes mit Fraunhofer'scher Näherung gezeigt. Die Maxwell-Gleichungen beschreiben eine ebene Welle $\psi^0 \sim e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}$, die sich in definierter Richtung auf die Streuzentren in der Probe zubewegt. Die Röntgenstrahlung wechselwirkt an den Streuzentren mit den Streupotenzialen $V(\mathbf{r})$, welche durch die Ladungsverteilung $\rho(\mathbf{r})$ der Elektronen im Material gegeben sind ($V(\mathbf{r}) \sim \rho(\mathbf{r})$). Nach der Interaktion mit den Streuzentren breiten sich von dort gestreute Wellen aus, die sich mit der einfallenden ebenen Welle überlagern. Es ergibt sich also eine Welle der Form

$$\psi = e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} + f(\Omega) \frac{e^{ik_f r}}{r} \quad (3.1.1)$$

Dabei ist $f(\mathbf{Q})$ die Streuamplitude in Abhängigkeit des Streuvektors \mathbf{Q} . Im großen Abstand zur Probe kann die gestreute Welle als ebene Welle von einem Detektor gemessen werden.

Das physikalische Streuprobblem wird allgemein durch die inhomogene Wellengleichung

$$(\Delta + k^2 - V(\mathbf{r})) \psi(\mathbf{r}) = 0$$

beschrieben. Deren formale Lösung lautet

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi^0(\mathbf{r}) + \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}',$$

wobei $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^{-ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$ die Green'sche Funktion ist. Das Ergebnis kann nun so gedeutet werden, dass die einlaufende ebene Welle $\psi^0(\mathbf{r})$ mit Kugelwellen, die am Ort \mathbf{r}' durch Streuung entstehen, überlagert wird. [27]

Als eine iterative Lösung wird die Born'sche Reihe verwendet, bei der für die $(n+1)$ -te Näherung

$$\psi^{n+1}(\mathbf{r}) = \psi^0(\mathbf{r}) + \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi^n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

gilt. Bei der 0. Näherung wird das Streupotenzial vernachlässigt. Die kinematische Streutheorie wird durch die 1. Born'sche Näherung $\psi^1(\mathbf{r}) = \psi^0(\mathbf{r}) + \int \frac{e^{-ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}') \psi^0(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$ beschrieben. Bricht man die Born'sche Reihe nach diesem Term ab, so wird Mehrfachstreuung einer Welle vernachlässigt [27]. Für die Fernfeldnäherung folgt mit $r \approx |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, unter der Ausnutzung von $e^{-ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = e^{-\mathbf{k}_f \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')}$ und nach Einführung des Streuvektors $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$

$$\psi^1(\mathbf{r}) = \psi^0(\mathbf{r}) + \frac{e^{ik_f r}}{r} \cdot \frac{1}{4\pi} \int e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad [28].$$

Aus Vergleich mit Gl. (3.1.1) ergibt sich für die Streuamplitude $f(\mathbf{Q}) = \frac{1}{4\pi} \int V(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}'$, was nichts anderes als die Fouriertransformation des Streupotenzials $V(\mathbf{r}')$ ist.

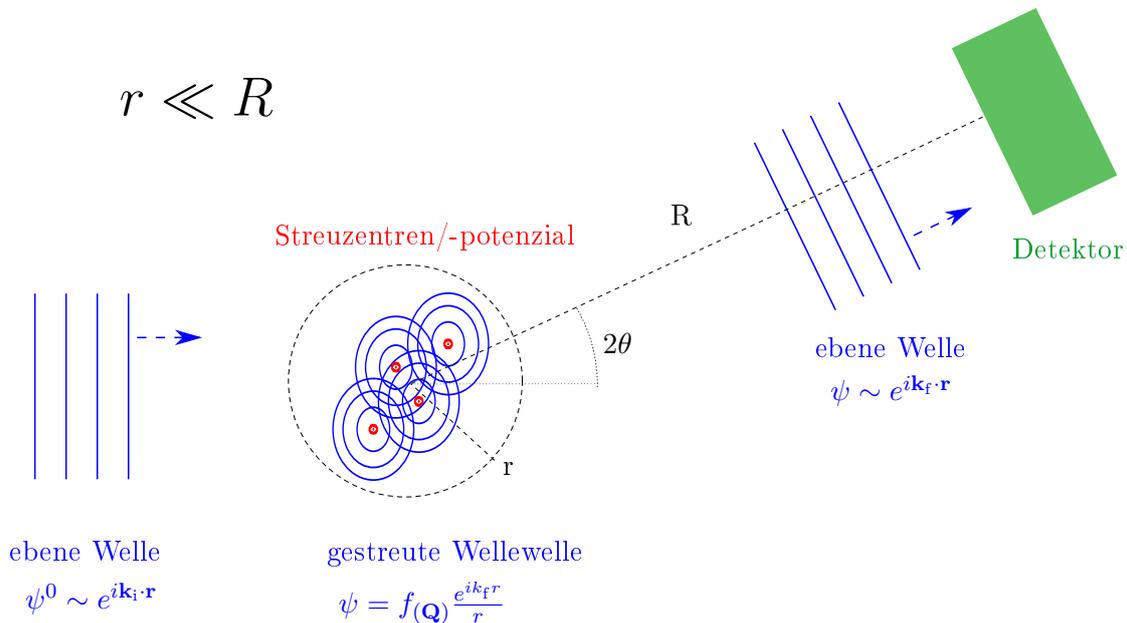


Abbildung 3.1.2.: Das Schema eines Streuexperimentes in Fraunhofer'scher Näherung. Eine in eine definierte Richtung einfallende ebene Welle trifft auf Streuzentren in einer Probe. Aufgrund der Streupotenziale entstehen auslaufende Kugelwellen mit der Streuamplitude $f(\mathbf{Q})$, die bei konstruktiver Interferenz in großer Entfernung unter dem Streuwinkel 2θ wiederum als ebene Wellen detektiert werden können.

In einer kristallinen Probe - wie bei einem Kristallgitter - wird die Strahlung an einer periodischen Struktur gestreut. Die Intensität beim Beugungsexperiment ist proportional zum Betragsquadrat der Streuamplitude F . Für eine Zelle wird sie durch $F_{EZ} = \int_{\text{Zelle}} \rho(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) \cdot \mathbf{r}} dV =$

$\int_{\text{Zelle}} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} dV$ beschrieben, mit der Ladungsverteilung $\rho(\mathbf{r})$, dem Streuvektor \mathbf{Q} und $e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) \cdot \mathbf{r}}$ als Phasendifferenz zwischen Strahlen, die von 2 Volumenelementen im Abstand \mathbf{r} gestreut werden. Für N Zellen im Kristall ergibt sich die gesamte Streuamplitude aus der Summe der Streuamplituden aller Einheitszellen, also $F = \underbrace{F_{EZ} + \dots + F_{EZ}}_{N\text{-mal}} = N \cdot S_G$. Die eingeführte Größe S_G

wird Strukturfaktor genannt. Es sei angemerkt, dass nur für $\mathbf{Q} = \mathbf{G}$ die gestreuten Wellen konstruktiv überlagern, wobei der reziproke Gittervektor durch $\mathbf{G} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ definiert ist,

mit $\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c}} = \frac{2\pi}{V_e} (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$ (\mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* durch zyklisches Vertauschen). Die Ladungsverteilung im Kristall lässt sich durch die Summe $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^n \rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ beschreiben. Dabei handelt es sich um eine Superposition aller Elektronendichten der Basisatome in einer Einheitszelle. Insgesamt ergibt sich für den Strukturfaktor der Basis $S_{\mathbf{G}} = \sum_{j=1}^n f_j e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j}$, mit dem atomaren Formfaktor $f_j = \int_{\text{Atom}} \rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) e^{-i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)} dV$, der die Streuung an der Ladungsverteilung eines einzelnen Atoms wiedergibt. Der Strukturfaktor kann aufgrund der Anordnung der Basisatome innerhalb der Einheitszelle für bestimmte Reflexe null werden, d.h., dass die Intensität verschwindet (Extinktion). Die konstruktive Interferenz bei der Beugung an bestimmten Gitterebenen, ergibt sich aus den im Kristall vorhandenen Symmetrien. Das Maß und die Art an Symmetrien in einer bestimmten Kristallstruktur wird durch die Raumgruppe, der sie zugeordnet wird, wiedergegeben. Es können sich weitere Reflexbedingungen ergeben, wenn spezielle Gitterplätze in der Einheitszelle besetzt sind. Dabei handelt es sich um Punkte, die auf einem Symmetrieelement liegen. In Tab. 3.1.1 sind die Bedingungen für beobachtbare Reflexe im Falle von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ mit der Raumgruppe $R\bar{3}c$ zusammengestellt.

Tabelle 3.1.1.: Die Bedingungen für beobachtbare Röntgenreflexe im Falle von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$. In der hexagonalen Aufstellung wird häufig anstelle der gängigen Miller'schen Indizes hkl der Vierer-Indize $hkil$ (Miller-Bravais-Indizes) verwendet. h , k und l sind mit den Miller-Indizes identisch, i ist redundant und ergibt sich aus $i = -(h + k)$. [29]

(a) Die generellen Reflexbedingungen für ein Kristallsystem mit der Raumgruppe $R\bar{3}c$.

$hkil$	$-h + k + l = 3n$
$hki0$	$-h + k = 3n$
$hh(\bar{2}h)l$	$l = 3n$
$h\bar{h}0l$	$h + l = 3n, l = 2n$
$000l$	$l = 6n$
$h\bar{h}00$	$h = 3n$

(b) Die Reflexbedingungen, die sich durch Besetzung spezieller Positionen in $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ ergeben.

Wyckoff-Symbol / Position		
$18e / x, 0 \frac{1}{4}$	-	-
$6b / 0, 0, 0$	$hkil$	$l = 2n$
$6a / 0, 0, \frac{1}{4}$	$hkil$	$l = 2n$

Aufgrund der thermischen Prozesse bei einer endlichen Temperatur kommt es zu einer zeitabhängigen Temperaturbewegung $\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_j + \sigma(t)$ der Atome bzw. zu Gitterschwingungen. Dieser Einfluss wird durch den Debye-Waller-Faktor zu $F \sim e^{-\frac{1}{2} \langle (\mathbf{G} \cdot \sigma)^2 \rangle}$ berücksichtigt, dabei meint $\langle \dots \rangle$ eine zeitliche Mittelung. Die Dynamik im Kristallgitter führt damit zu einer Abschwächung der gemessenen Intensität.

Bei der Beugung am Gitter spielen vor allem die Gitterebenen des reziproken Raums eine bedeutende Rolle, weil man sich vorstellen kann, dass die Wellen an diesen reflektiert werden. Jede Ebenenschar ist durch ein Tripel (hkl), den sogenannten Miller'schen Indizes, mit $h = \frac{p}{m_1}$, $k = \frac{p}{m_2}$, $l = \frac{p}{m_3}$ und $p \in \mathbb{Z}$, fest definiert. Dabei ist jeder Gitterpunkt des reziproken Raums, durch die die Ebenenscharen verlaufen, durch einen reziproken Gittervektor $\mathbf{G} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ gegeben. Im reziproken Raum gilt außerdem die Relation $\mathbf{a}_i \mathbf{a}_j^* = 2\pi \delta_{ij}$, wobei $\mathbf{a}_i^{(*)}$, $\mathbf{a}_j^{(*)} = \mathbf{a}^{(*)}$, $\mathbf{b}^{(*)}$, $\mathbf{c}^{(*)}$.

Der Abstand zwischen zwei Gitterebenen wird dann durch $d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}|}$ beschrieben. Mittels einer Skizze (siehe Abb. 3.1.3) lässt sich veranschaulichen, dass gerade dann konstruktive Interferenz an parallelen Ebenen (hkl) auftritt, wenn die Bragg-Gleichung

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (3.1.2)$$

erfüllt ist. Dies sorgt gerade dafür, dass der Gangunterschied δ zwischen zwei – an unterschiedlichen benachbarten, parallelen Ebenen – gebeugten Wellen gerade ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist. Äquivalent lässt sich dies über die Laue-Bedingung $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i = \mathbf{G}$ formulieren, wobei hier elastische Streuung angenommen wird, d.h., dass $|\mathbf{k}_f| = |\mathbf{k}_i|$ und somit kein Energieübertrag zwischen gestreuter Welle und Gitter stattfindet.

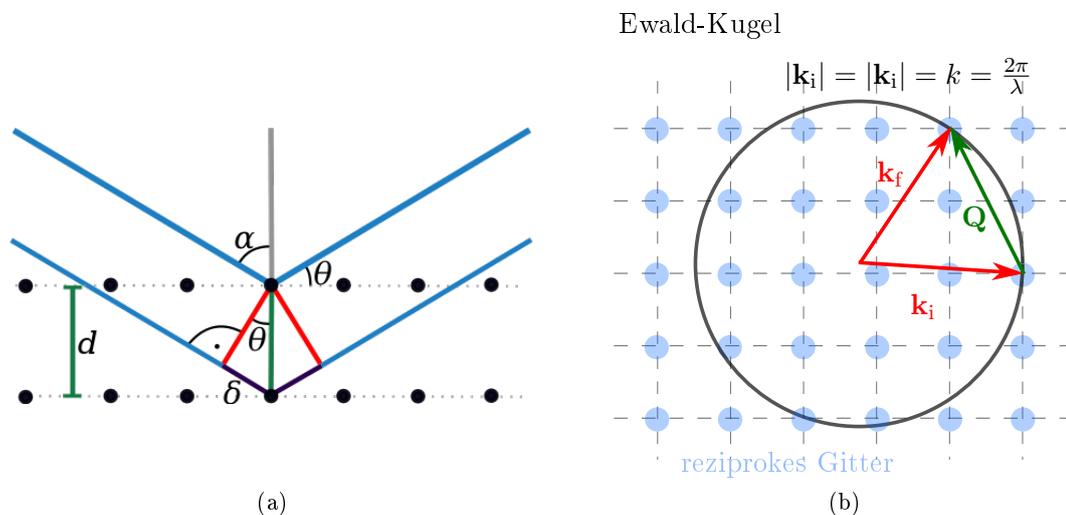


Abbildung 3.1.3.: (a) Die schematische Skizze zur Erfüllung der Bragg-Bedingung. Der Gangunterschied von Wellen an zwei parallelen Ebenen muss gerade ein Vielfaches der Wellenlänge betragen, damit unter einem Beugungswinkel konstruktive Interferenz beobachtet wird. (b) Äquivalent dazu ist die Laue-Bedingung, die erfüllt ist, wenn zwei Gitterpunkte des reziproken Gitters auf der Ewaldkugel liegen.

3.1.1.1. Debye-Scherrer-Methode

Beim Debye-Scherrer-Verfahren handelt es sich bei der zu untersuchenden Probe um ein Pulver bestehend aus einzelnen zufällig ausgerichteten Mikrokristallen. Monochromatische Röntgenstrahlung trifft auf das Kristallpulver. Aufgrund der zufälligen Orientierungen sind für jeden erlaubten (hkl)-Reflex immer zahlreiche zugehörige Ebenen vorhanden, die derartig ausgerichtet sind, um die Bragg-Bedingung zu erfüllen.

Stellt man hinter der Probe eine Photoplatte auf, so ist für jeden Beugungsreflex ein Ring zu beobachten. Dies liegt daran, dass die Kristallebenen beliebig entlang um die Achse entlang der einfallenden Strahlung gedreht sind. Somit wird jeder Beugungsreflex radial auf dem Detektor erfasst. Das Debye-Scherrer-Verfahren ist demnach eine schnelle Methode zur Identifikation eines kristallinen Materials. Die Untersuchung erfolgt schneller als bei einem Einkristalldiffraktometer,

weil dabei der Kristall für die Beobachtung jedes Reflexes separat ausgerichtet werden muss. Dabei ist zu beachten, dass in einem Pulverdiffraktogramm Reflexe äquivalenter Ebenen, bzw. solcher mit gleichem Abstand d_{hkl} nach Gl. (3.1.2) unter demselben Winkel zu beobachten sind. Diese Beugungsreflexe können daher nicht getrennt voneinander ermittelt werden.

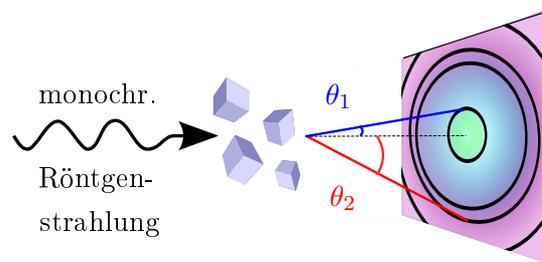


Abbildung 3.1.4.: Das Schemata des Debye-Scherrer-Verfahrens. Durch die zufällige Orientierung der Kristallite im Pulver sind für jeden erlaubten Reflex immer Kristalle so ausgerichtet, dass sie die Bragg-Bedingung erfüllen.

3.1.1.2. Aufbau des Pulverdiffraktometers

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Huber G670 Pulverdiffraktometer verwendet, bei dem die Beugung am Gitter auf Transmission beruht. Als Röntgenstrahlenquelle dient eine Kupfer- oder Molybdän-Anode, auf die Elektronen aus einer Wolfram-Kathode mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV geschossen werden. Die Elektronen werden in der Anode teils abgebremst, wodurch ein kontinuierliches Bremsstrahlspektrum entsteht, und teilweise schlagen freie Elektronen einzelne Elektronen aus den inneren Schalen der Atome heraus. Nach einer kurzen Zeit fällt ein e^- einer äußeren Schale in das frei gewordene Niveau. Dabei gibt es Energie in Form einer elektromagnetischen Welle ab. Auf diese Weise entsteht die charakteristische Röntgenstrahlung, deren Energie bzw. Wellenlänge spezifisch für jedes Element und jeden Niveauübergang ist. Zur Analyse der Pulverkristalle soll lediglich die K_{α_1} -Linie verwendet werden. Für Cu entspricht dies einer Wellenlänge von $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$, bzw. für Mo ist $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$. Um dies zu erreichen, wird ein Monochromator verwendet. Hierbei handelt es sich um ein Kristallgitter, dessen Orientierung zum Strahl so ausgerichtet ist, dass nur die gewünschte Wellenlänge den Strahlengang passiert. Die monoenergetische Röntgenstrahlung trifft im nächsten Schritt auf einen Soller-Spalt, der den Strahl einer Linienquelle in schmalere Fragmente zerlegt, wodurch insgesamt die axiale Divergenz verringert wird. Danach wird er an der Probe gebeugt. Der skizzenhafte Aufbau des Pulverdiffraktometers inklusive Strahlengang ist in Abb. 3.1.5 gezeigt. Die Halterung mit dem Pulver wird während der Messung in eine horizontale Oszillation versetzt, um ein gutes statistisches Mittel über das Gesamtvolumen zu erhalten. Es gibt immer einen größeren Anteil des Strahls, der nicht mit der Materie wechselwirkt, dabei handelt es sich um den Primärstrahl. Da dieser für unsere Fragestellungen keine benötigten Informationen enthält, wird er durch einen Primärstrahl-Stopper absorbiert. Im Falle des verwendeten Pulverdiffraktometers kommt die Guiniermethode zum Einsatz, bei der eine Fokussierung auf die Bildplatte erfolgt. Das Prinzip der

„Huber Image Plate Camera G670“ basiert auf den Eigenschaften einer für Röntgenstrahlen sensitiven Bildplatte. Diese besteht aus einer Schicht von Pulverkristalliten aus photostimulierbarem Bariumfluorobromid mit einem Spuranteil von 2-wertigem Europium. Die Bildinformationen des Beugungsbildes auf der Bildplatte werden mittels eines roten Laserdiodenscanners ausgelesen. Durch die Einwirkung des Lasers entsteht blaue photostimulierte Lumineszenz an den Stellen der Patte, wo die Röntgenstrahlung aufgetroffen ist, welche mit einem Photomultiplier verstärkt und erfasst wird. [30]

Für eine temperaturabhängige Messreihe ist es möglich eine Tieftemperatur-Einrichtung zu installieren. Dabei befindet sich der Probenhalter in einem evakuierten Raum. Die Kühlung erfolgt über Helium in einen geschlossenen Kryostat-Kreislauf. Damit sind Untersuchungen in einem Bereich von 10 K bis 350 K durchführbar.

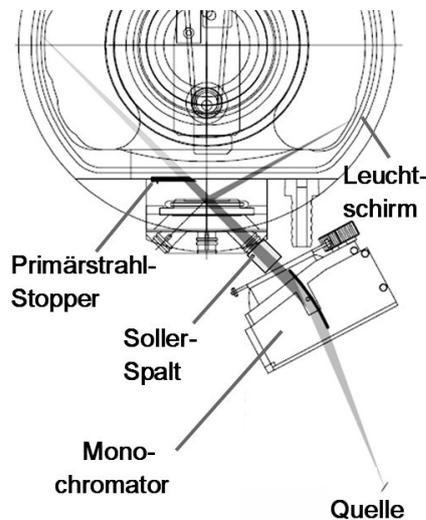


Abbildung 3.1.5.: Die Skizze für den Strahlengang der Röntgenstrahlung bei der Pulverdiffraktion (entnommen aus [31]).

3.1.1.3. Probenpräparation

Das Pulver wird auf einer durchsichtigen Mylarfolie auf einer Fläche von maximal $1.5\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ so dünn wie möglich aufgetragen. Eine dickere Auftragung führt nur dazu, dass einerseits das Gesamtvolumen der Probe weniger ideal geometrisch zentriert ist und andererseits die gemessene Intensität abnimmt, da die Messung auf deren transmittierten Anteil beruht. Für eine einfachere Verteilung auf der Folie bedient man sich einer geringen Menge Isopropanol, die anschließend verdunsten kann. Eine zweite Folie wird darüber gelegt. In dieser Form wird die Probe mit einem Ring auf den Probenträger aufgespannt. Die überstehende Klarsichtfolie wird mit einem Messer abgetrennt und der Träger in die Apparatur eingesetzt.

3.1.1.4. Methoden der Auswertung

Bei der hier verwendeten Vorgehensweise der Auswertung wird eine Anpassung an das gesamte Pulverdiffraktogramm vorgenommen und nicht nur an einzelne Reflexe. Dies ermöglicht eine präzisere Bestimmung der Gittermetrik und anderer Parameter, wie z.B. Besetzungszahl und

thermische Faktoren der verschiedenen Ionen im Gitter. Die Auswertung der Pulverdiffraktogrammdaten gliedert sich dabei in zwei Schritte.

Zunächst wird mittels einer Profilanpassung die Raumgruppe der Materialstruktur überprüft. Idealerweise würden die Peaks durch Deltafunktionen beschrieben. Durch eine Reihe an Effekten kommt es jedoch zu einer Veränderung dieser Form. Für eine Anpassung stehen diverse Profile für die verschiedensten Berücksichtigungen und Korrekturen zur Verfügung [32]. Im Allgemeinen wird bei Röntgendiffraktion mit konstanter Wellenlänge die Form der Peaks am besten durch ein Voigt-Profil (VP) beschrieben [33], welches eine Faltung einer Gauß- mit einer Lorentzkurve ist. Für die Faltung existiert keine analytische Lösung. Es gestaltet sich einfacher eine numerische Lösung eines Pseudo-Voigt-Profiles (PVP) zu berechnen [33]. Dieses ist eine Näherungsfunktion eines VP. Beim Pseudo-Voigt-Profil wird die Faltung durch eine Summation mit Gewichtungsfaktoren ersetzt. Lorentz- und Gaußanteil in der Peakform können ihre Ursache sowohl in Charakteristik des Pulvers als auch in der Messapparatur haben. Zur Monochromatisierung der Röntgenstrahlung wird ein Monochromator in Form eines Kristalls verwendet. Je größer die Anzahl der Kristallebenen ist, an denen die Strahlung im Monochromator gebeugt wird, desto schmaler ist im Anschluss das Spektrum. Die Intensität nimmt allerdings mit der Eindringtiefe exponentiell ab. Die Fouriertransformierte einer abfallenden Exponentialfunktion ist eine Lorentzkurve. Die endliche Eindringtiefe im Monochromator hat somit eine Peakverbreiterung in Form einer Lorentzkurve zur Folge [34]. Genauso kann aber auch ein anisotroper Lorentzbeitrag aufgrund der Partikelgröße zu einer Verbreiterung beitragen [33]. Wenn der Monochromator Kristalldefekte aufweist, so dass in allen Kristallfragmenten die Ebenen nicht exakt gleich ausgerichtet sind, sondern minimal zueinander verkippt sind, so bringt auch dies eine Vergrößerung des herausgefilterten Spektrums mit sich. Die Verkipfung der Ebenen zueinander kann als gaußverteilt angenommen werden [34]. Da die Fouriertransformierte einer Gaußkurve wiederum eine ist, ergibt sich somit eine Verbreiterung in Form eines Gaußprofils. Aufgrund der Partikelgrößenverteilung kann es ebenfalls zu einem isotropen Lorentzanteil kommen [33]. Um diese Parameter zu bestimmen, wird der Probe ein Standard, hier Si-Pulver, beigemischt. Weil dessen Diffraktogramm bekannt ist, können die Parameter angepasst werden.

Nachdem auf diese Weise die Raumgruppe überprüft worden ist und ggf. eine noch notwendige Anpassung der Gittermetrik stattgefunden hat, kann zur Rietveldverfeinerung übergegangen werden. Hierbei können u.a. folgende Faktoren, die Einfluss auf die Intensitäten der einzelnen Peaks haben, berücksichtigt und angepasst werden:

- genaue Position der Ionen (mit Besetzungszahl) innerhalb der Einheitszelle
- unterschiedliche atomare Formfaktoren der Ionen unter Berücksichtigung der jeweiligen Oxidationszahl
- unterschiedliche (ggf. anisotrope) thermische Bewegung der Ionen
- Gitterverspannungen
- bevorzugte Orientierung der Pulverkristallite.

Inwiefern diese Faktoren einen Einfluss auf die gemessenen Intensitäten I haben, kann man folgendermaßen veranschaulichen. Beispielsweise wird im obigen Abschnitt zur Streutheorie der Debye-Waller-Faktor eingeführt, der beschreibt, dass die Streuamplitude F mit größer werdender thermischer Bewegung der Ionen exponentiell abfällt ($I \sim |F|^2$). Ein anderes Beispiel ist, dass unterschiedliche Ionen ggf. eine andere Anzahl von Elektronen aufweisen. Dies wiederum hat einen direkten Einfluss auf die Ladungsdichte $\rho(\mathbf{r})$, an der die Röntgenstrahlung gestreut wird. Idealerweise sind alle Kristallite zufällig orientiert. Kommt es allerdings zu bevorzugten Ausrichtungen, so bewirkt dies eine veränderten Intensitätsverteilung, weil dann einige Beugungsreflexe

einen größeren und andere einen geringeren Anteil zur Gesamtintensität beitragen.

3.2. PPMS

Das „Physical Properties Measurement System“ (PPMS) der Firma Quantum Design ermöglicht durch eine große Anzahl an installierbaren Optionen die Bestimmung vieler makroskopischer Messgrößen an Proben in verschiedensten Formen wie Flüssigkeiten, Pulvern oder Einkristallen. Zu den gängigsten Charakterisierungen zählen der spezifische Widerstand, das magnetische Moment und die Wärmekapazität. Das System besteht aus einem Kryostat, der es ermöglicht, dass alle Messgrößen in Abhängigkeit von der Temperatur in einem Bereich von 1.9 – 400 K untersucht werden können. Zudem sind Einflüsse durch ein angelegtes magnetisches Feld von bis zu ± 9 T bestimmbar, welches durch einen supraleitenden Magneten innerhalb des Kryostats erzeugt wird.

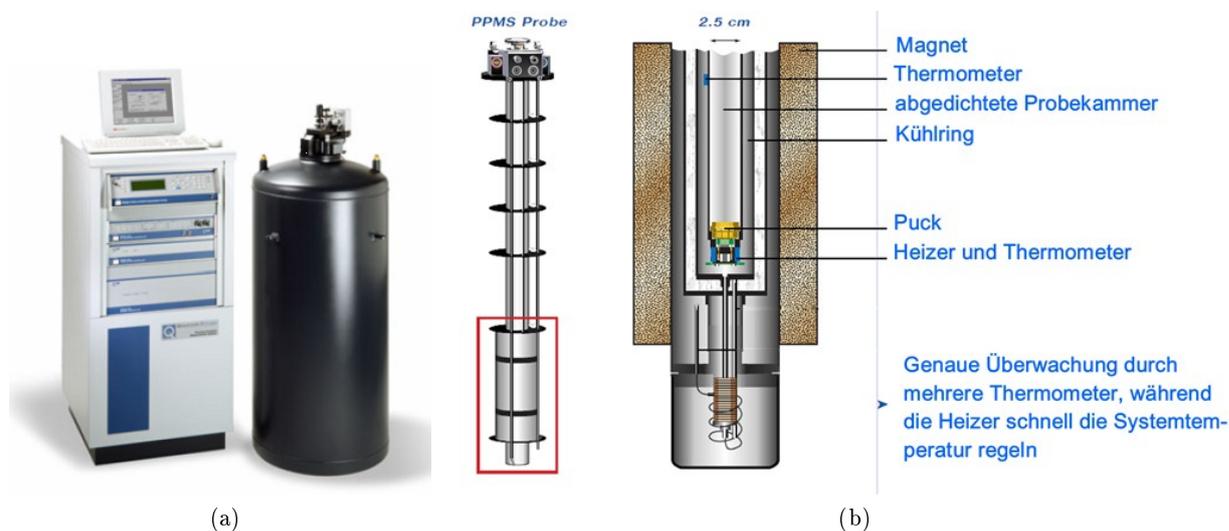


Abbildung 3.2.1.: Das PPMS als Gesamtaufbau im Überblick (a), der Einblick in die Probenkammer mit Kühlschild (b), in welche je nach Messmethode ein anderer Puck eingelassen wird. (entnommen aus [35], nach [36])

Im Rahmen dieser Arbeit wird auf die zwei Optionen

- Vibrating Sample Magnetometer
- spezifische Wärmekapazität

zurückgegriffen.

3.2.1. Spezifische Wärmekapazität

Die Wärmekapazität C_p eines Materials bei konstantem Druck p ist definiert über

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p,$$

mit den infinitesimalen Änderungen der Wärme ∂Q und der Temperatur ∂T . Das hier verwendete Prinzip zur Bestimmung dieser makroskopischen Größe beruht darauf, dass der Probe eine feste

Menge an Wärme zu und wieder abgeführt wird, während zeitgleich die daraus resultierende Temperaturänderung aufgezeichnet wird.

Die Probe wird mit Apiezon Vakuum-Fett auf eine Plattform fixiert, auf deren Rückseite sich ein Hezelement und ein Thermometer befindet. Eine schematische Anordnung, sowie eine Abbildung des verwendeten Pucks sind in Abb. 3.2.2 gezeigt. Die Verbindungsdrähte, an denen die Plattform aufgehängt wird, sorgen für eine elektrische und thermische Kontaktierung der Plattform. Wärme, die die Probe in Form von Strahlung an die Umgebung abgibt, wäre eine Messfehlerquelle. Aus diesem Grund wird der Puck mit einem Strahlungsschild von der restlichen Probenkammer isoliert. Auch die Größe der Probekammer wird durch einen speziellen Einsatz verkleinert. Die Messung selber findet im Hochvakuum bei etwa $1 \cdot 10^{-5}$ mbar statt, damit der thermische Kontakt zwischen Plattform und Wärmebad (Puck) über die Verbindungsdrähte dominiert. „Dies erlaubt eine reproduzierbare Verbindung zum Wärmebad mit einer korrespondierenden Zeitkonstante, die groß genug ist, um beide – Plattform und Probe – während der Messung in einem ausreichenden thermischen Gleichgewicht zu halten.“ [37]

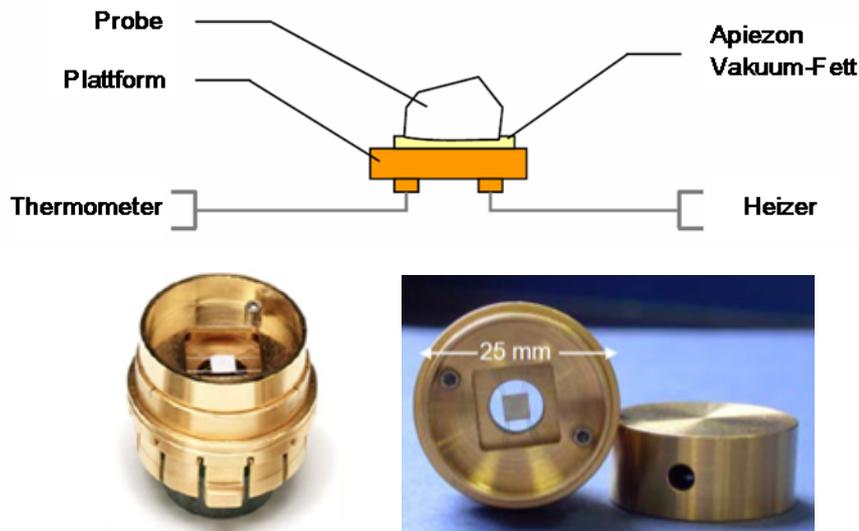


Abbildung 3.2.2.: Der schematische Aufbau zur Messung der spezifischen Wärme (oben), sowie eine Abbildung des verwendeten Pucks (unten) (entnommen aus [38]).

Es ist unvermeidlich, dass die Probenplattform einen größeren Beitrag zur gemessenen Wärmekapazität beiträgt. Aus diesem Grund wird deren Wärmekapazität vorher bereits vermessen. Anschließend kann eine Messung mit der Probe durchgeführt werden. Die Steuerungssoftware „MultiVu“ subtrahiert den Anteil von Puck und Vakuum-Fett.

In einem einfachen Modell wird der Temperaturverlauf der Plattform $T(t)$ durch die Differenzialgleichung (DGL)

$$C_{\text{tot}} \frac{dT(t)}{dt} = -K_w (T(t) - T_{\text{Bad}}) + P(t)$$

beschrieben, wobei C_{tot} die gesamte Wärmekapazität von Plattform (und Probe) ist, K_w die thermische Leitfähigkeit der Verbindungsdrähte, T_{Bad} die Temperatur des Wärmebades und $P(t)$

die Leistung des Heizelements ist. $P(t)$ selber ist näherungsweise eine Stufenfunktion, die während einer Heizphase den Wert P_0 hat und sonst 0 beträgt [37]. Eine Lösung dieser DGL hat die Form $T(t) \sim e^{-t/\tau}$, mit der charakteristischen Zeitkonstanten $\tau = \frac{C_{\text{tot}}}{K_w}$. Dieses Modell wird von der Steuerungssoftware für die Berechnung der spezifischen Wärmekapazität von Puck und Vakuum-Fett verwendet und für die von Proben, bei denen der thermische Kontakt zur Plattform groß genug ist, so dass hier keine Temperaturdifferenz vorliegt. Ein repräsentativer zeitlicher Verlauf von Heizleistung und Probentemperatur während einer Messung der Wärmekapazität ist in Abb. 3.2.3 gezeigt. In den Fällen, wo kein ausreichender Kontakt zwischen Probe und Plattform vorhanden ist, wird das sogenannte Two-Tau-Model verwendet. Hier ergeben sich die beiden DGL's

$$C_{\text{P1}} \frac{dT_{\text{P1}}(t)}{dt} = P(t) - K_w (T_{\text{P1}}(t) - T_{\text{Bad}}) + K_g (T_{\text{Pr}}(t) - T_{\text{P1}}(t))$$

und

$$C_{\text{Pr}} \frac{dT_{\text{Pr}}(t)}{dt} = -K_g (T_{\text{Pr}}(t) - T_{\text{P1}}(t)),$$

mit der Wärmekapazität $C_{\text{P1(/Pr)}}$ der Plattform (/Probe), sowie deren Temperatur $T_{\text{P1(/Pr)}}$ und der thermischen Leitfähigkeit K_g des Vakuumfetts [37]. Als Lösung ergibt sich

$$T_{\text{Pr}}(t) = T_0 + A \cdot e^{-t/\tau_1} + B \cdot e^{-t/\tau_2},$$

mit

$$\tau_1 = \frac{1}{\alpha - \beta}, \quad \tau_2 = \frac{1}{\alpha + \beta}$$

und

$$\alpha = \frac{K_w}{2C_{\text{P1}}} + \frac{K_g}{2C_{\text{P1}}} + \frac{K_g}{2C_{\text{Pr}}},$$

$$\beta = \frac{\sqrt{(C_{\text{Pr}})^2 \cdot (K_w + K_g)^2 + 2C_{\text{Pr}} \cdot C_{\text{P1}} (K_g^2 - K_w \cdot K_g) + (C_{\text{P1}})^2 \cdot K_g^2}}{2C_{\text{P1}} \cdot C_{\text{Pr}}}. \quad [37]$$

Ein vereinfachtes Schema der Zusammenhänge der einzelnen Größen ist in Abb. 3.2.4 dargestellt.

Probenpräparation

Für die Messung kommt lediglich ein kleines Stück gepresstes Pulver in Frage. Dieses wird abgewogen, um die individuell ermittelte Wärmekapazität der Probe in eine spezifische (massenunabhängige) umzurechnen. Das Keramik-Fragment wird mittig auf das Vakuum-Fett auf den Puck gelegt und vorsichtig angedrückt. Es sollte nicht zu viel Fett verwendet werden, damit es beim Aufbringen des Materials nicht an den Seiten der Plattform herunter quillt. Bei der Wahl der Probe ist darauf zu achten, dass sie eine möglichst flache Unterseite aufweist, damit der thermische Kontakt zur Plattform und damit zum Wärmebad möglichst groß ist. Generell ist es möglich Proben von 1 mg bis 200 mg zu vermessen. Man sollte jedoch bedenken, dass größere Proben tendenziell eine längere Messzeit beanspruchen. Deren Wärmekapazität, die sich aus einer Differenzmessung ergibt, sollte allerdings nicht zu klein im Vergleich zu der der übrigen Beiträge sein, damit das Differenzsignal nicht zu schwach ist und damit im Rauschen untergeht. Es muss also ein akzeptables Mittelmaß gefunden werden.

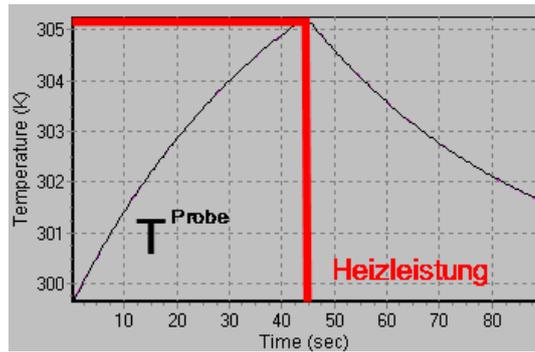


Abbildung 3.2.3.: Wärmekapazitätsmessung: Der zeitliche Verlauf von Heizleistung und Proben­temperatur, den die Steuerungssoftware „MultiVu“ anzeigt. Der Probe wird eine definierte Menge an Wärme zugeführt. Für die Heizleistung wird eine Stufenfunktion angenommen, mit dem Wert P_0 während einer Heizphase und Null sonst. Mit dem Abschalten der zugeführten Wärme fällt die Temperatur der Probe exponentiell ab. Dieser Abfall ist durch eine oder zwei charakteristische Zeitkonstanten $\tau_{(i)}$ bestimmt. Durch ein Anpassen der Kurve ist es so möglich, die Wärmekapazität der Probe zu ermitteln.

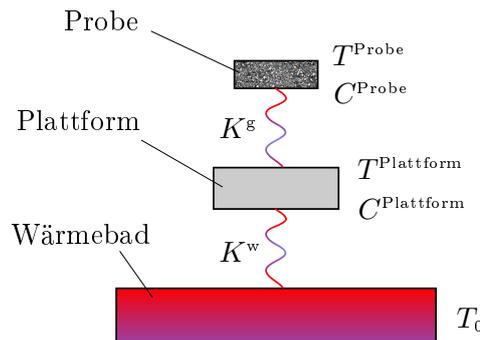


Abbildung 3.2.4.: Das Schema der thermischen Kopplung zwischen Wärmebad, Plattform und Probe im „Two-Tau-Model“. K_w ist die therm. Leitfähigkeit der Verbindungsdrähte und K_g die des Apiezon Vaku­um-Fetts.

3.2.2. VSM-Option

Funktionsprinzip

Bei der VSM-Methode (Vibrating Sample Magnetometer) bewegt sich die Probe in einem statischen Magnetfeld in zwei Spulen auf und ab. Weist sie ein magnetisches Moment auf, so verändert sich durch deren Bewegung der magnetische Fluss ϕ in der Umgebung, so dass dadurch eine messbare Spannung U_{Spule} in den Spulen induziert wird.

$$\begin{aligned}
 U_{\text{Spule}} &= \frac{d\phi}{dt} \\
 &= \frac{d\phi}{dz} \frac{dz}{dt},
 \end{aligned}$$

wobei z die vertikale Position der Probe beschreibt. Die Oszillation ist durch eine sinusförmige

Bewegung charakterisiert, wodurch die induzierte Spannung dasselbe Verhalten aufweisen sollte, also $U_{\text{Spule}} = 2\pi\nu CmA \sin(2\pi\nu t)$, mit der Kopplungskonstante C , dem magnetischen Moment m (der Probe) im statischen Fall, der Oszillationsamplitude A und der Schwingungsfrequenz ν . Die hier verwendete Frequenz beträgt 40 Hz. Es sind allerdings auch kleinere Frequenzen einstellbar. Über die Amplitude der gemessenen sinusförmigen Spannung ergibt sich somit ein Einblick auf ein makroskopisches magnetisches Moment, das über VSM am PPMS mit einer Messgenauigkeit von $6 \cdot 10^{-9} \frac{\text{J}}{\text{T}}$ ermittelbar ist.

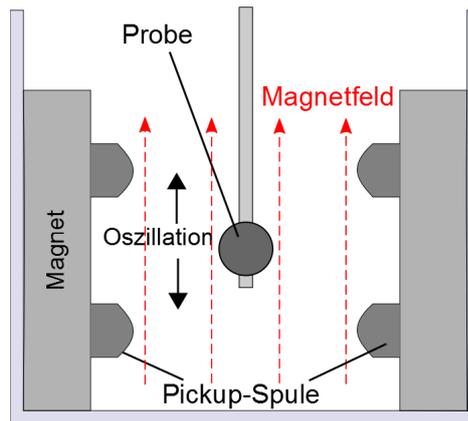


Abbildung 3.2.5.: Das schematische Prinzip zur Messung des magnetischen Moments einer Probe mittels VSM. Die Probe oszilliert in einem homogenen Magnetfeld, wodurch der magnetische Fluss durch die Pickup-Spulen geändert wird, was wiederum eine auslesbare Spannung induziert.

Der Probenhalter, welcher selber kein magnetisches Moment aufweist, wird von einem linearen Motor angetrieben, der auf dem Kryostat montiert ist. Die Messung findet im Vakuum bei rund 10 mbar statt, um Verunreinigungen, die das magnetische Moment beeinflussen könnten, zu vermeiden und um den Temperaturverlauf besser kontrollieren zu können.

Soll das magnetische Verhalten für Temperaturen oberhalb von 400 K überprüft werden, so steht dafür die VSM-Ofen-Option zur Verfügung. Hierbei handelt es sich lediglich um einen modifizierten Aufbau. Im Wesentlichen unterscheiden sich beide Verfahren nicht voneinander. Bei Hochtemperaturmessung steht ein separater Probenhalter zur Verfügung. Hierbei wird nur der Ort der Probe über einen Heizer in der Halterung aufgewärmt und nicht die gesamte Kammer. Um einen konstanten Temperaturverlauf an der Probe zu erreichen, findet die Messung im Hochvakuum bei $10^{-5} - 10^{-6}$ mbar statt, wodurch sie von ihrer Umgebung thermisch entkoppelt ist. Ein Nichtentkoppeln würde außerdem dazu führen, dass der Magnet allmählich mit aufheizt würde und somit ab einem bestimmten Punkt nicht mehr supraleitend wäre. Der elektrische Strom würde aufgrund des damit auftretenden Widerstandes abklingen, was zu einem Zusammenbrechen des Magnetfeldes führt.

Für eine bessere Ermittlung der Temperatur des zu vermessenden Materials ist im Probenhalter ein weiteres Thermoelement integriert.

Probenpräparation

Je nach Form der Probe, ob sie nun als (un-)gepresstes Pulver, Einkristall oder Flüssigkeit vorliegt gibt es unterschiedlich geeignete Methoden sie am Probenstab zu montieren. Es werden lediglich

die in dieser Arbeit verwendeten Verfahren vorgestellt.

- gepresstes Pulver (VSM):

Vom Pellet wird ein passendes Stück abgebrochen, gewogen und in eine Gelatinekapsel eingebettet. Damit sich die Probe während der Oszillation innerhalb der Hülse nicht bewegt oder verrutscht, was zu einem verrauschten Messsignal führt, muss sie fixiert werden. Dies geschieht, indem der verbliebene Freiraum in der Kapsel mit Baumwolle aufgefüllt wird. Zusammen wird dies in einen Trinkstrohalm mit passendem Durchmesser geschoben, so dass sich die Kapsel darin nicht mehr verschieben kann. Dabei ist zu beachten, dass die Probe millimetergenau auf eine bestimmte Höhe im Strohhalm gebracht wird, andernfalls ist es später nicht möglich sie in den Spulen zu zentrieren. Im Idealfall wird eine punktförmige Probe benötigt, weil nur eine solche exakt zentriert werden kann. Weicht die Form davon ab, so beeinflusst dies die Flussänderung und damit auch die induzierte Spannung, was zu einem Fehler der Magnetisierungsbestimmung führt. Aus diesem Grund ist die Größe der Probe – unter Berücksichtigung der Größenordnung ihres magnetischen Moments – so klein wie möglich zu wählen, um Fehler zu reduzieren. In den Strohhalm – insbesondere am Ort der Kapsel – werden mit einer Nadel Löcher gestoßen, um den Austausch mit der Umgebung zu gewährleisten, was andernfalls dazu führen kann, dass die gemessene Temperatur mit der tatsächlichen der Probe nicht übereinstimmt. Ein anderer Grund ist, damit Luft, die u.a. Sauerstoff enthält, aus der Kapsel entweichen kann. Bei Tieftemperaturmessungen würde der Sauerstoff verflüssigt. In diesem Zustand weist er ein paramagnetisches Moment auf, was die Messung kleiner Momente signifikant beeinflusst oder gar unmöglich macht. Als letztes wird der Strohhalm mit Hilfe eines Adapters an den Probenhalter zur VSM-Option geschraubt.

- gepresstes Pulver (VSM-Ofen):

Mit einer Drahtsäge wird ein dünner Streifen vom Pellet abgesägt. Dieser sollte nicht dicker als 1 mm sein, damit die Probe bei der Messung die Führung des Probenstabes nicht berührt oder gar dort verkantet, was zu unnötigem Rauschen führt. Nach dem Wiegen des Schnittguts wird es mit einem Aluminiumzement auf den Probenhalter aufgeklebt. Dieser muss vollständig aushärten, damit die Probe nicht mehr verrutschen kann. Würde sich außerdem noch restliche Feuchtigkeit in dem Zement befinden, so würde sie während des Evakuierens ausdampfen, was den Vorgang maßgeblich verlangsamt. Aufgrund des Hochvakuums wird zwar verhindert, dass Wärme an Gasmoleküle in der Umgebung abgegeben wird, jedoch kommt es auch zur thermischen Abstrahlung. Um diese so gering wie möglich zu halten, wird der Halter an der Stelle des zu messenden Materials mit einer dünnen, hochreinen Kupferfolie umwickelt (s. Abb. 3.2.6). Danach wird er direkt auf den Probenstab aufgesteckt, wodurch gleichzeitig dessen Heiz- und Thermoelement elektrisch kontaktiert sind.

- loses Pulver:

Das Material wird wie im gepressten Fall in die eine Hälfte der Kapsel gegeben. Um das Pulver zu fixieren, wird in jene das Gegenstück der Hülse umgekehrt hinein gesteckt. Um ein Auseinanderfallen der Konstruktion zu verhindern, verwendet man einen Tropfen Klebstoff, GE Varnish. Dieser erweist sich jedoch für eine Messung an $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ ungeeignet, weil der Kleber selber ein paramagnetisches Moment besitzt. Eine andere Alternative ist das Pulver mit Baumwolle vor ungewolltem Verrutschen zu bewahren. Das genaue Abwiegen erweist sich als schwieriger. Am einfachsten ist es, wenn man die Massendifferenz von leerer und gefüllter Hülse nimmt.

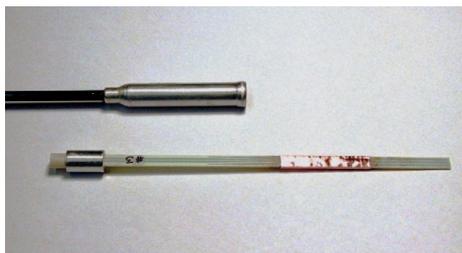


Abbildung 3.2.6.: (unten) Der Probenhalter mit integriertem Heizelement und Thermometer. Die Probe ist für eine verbesserte thermische Isolation mit einem hoch reinen Kupferblech umwickelt. (oben) Das Ende des Probenstabs, auf welches der Probenhalter aufgesteckt und somit elektrisch kontaktiert ist (entnommen von [39]).

Die fertig präparierte Probe wird ins PPMS eingebracht. Für eine genaue Messung wird sie mittels eines angelegten Magnetfeldes zwischen den Pickup-Spulen auf das Maximum des gemessenen magn. Moments zentriert (s. Abb. 3.2.7). Die Zentrierung muss über dem gesamten Messvorgang stabil innerhalb von 0.1 mm gehalten werden. Ein Feld von $\mu_0 H = 10$ mT erweist sich für $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ als ausreichend groß genug um ein verwertbares Signal zu erhalten.

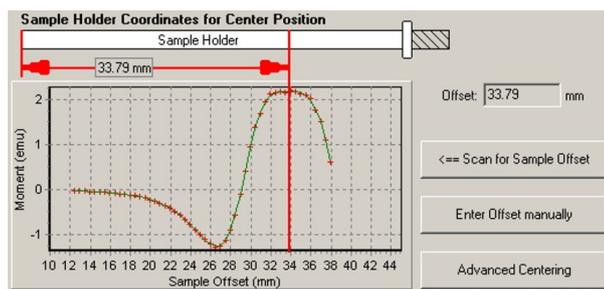


Abbildung 3.2.7.: Die Probenzentrierung mit der Steuerungssoftware „MultiVu“ bei angelegtem Feld vor einer VSM-Messung für akkurate Ergebnisse. Die Zentrierung muss über dem gesamten Messvorgang stabil innerhalb von 0.1 mm gehalten werden (entnommen aus [40]).

3.3. TGA

Eine Thermogravimetrische-Analyse-Vorrichtung dient der Detektion einer Massenänderung einer Probe bei thermostatischen und thermodynamischen Verläufen. Die Ursache für Ab- oder Zunahme einer Masse können

- Massenzunahme / -abnahme durch Oxidation / Reduktion
- Massenabnahme durch Abdampfen

sein. Bei einem Abdampfungsprozess kann es sich um Sublimation, Verdampfung oder eine Zersetzung der Probe in flüchtige Gaskomponenten handeln. Im Allgemeinen besteht die Apparatur aus einer Waage, einem Ofen zur Temperaturregelung, einer Gaszuleitung für die Messung unter verschiedenen Gasatmosphären und einem PC mit entsprechender Software für die Aufzeichnung sowie Auswertung der Daten.

Bei dem hier verwendeten Gerät handelt es sich um eine „TG 439“ der Firma Netzsch, deren wesentlicher Aufbau in Abb. 3.3.1 zu sehen ist.

Das Wägesystem besteht aus einer symmetrischen Balkenwaage. An den zwei Enden des Wägebalkens befindet sich je eine elektromagnetische Spule, die eine Auslenkung aus der Ruhelage kompensieren. Kommt es zu einer solchen Auslenkung, so wird sie durch einen photoelektrischen Sensor detektiert. Eine Korrektur der Ausrichtung des Balkens erfolgt durch eine Spannungsänderung in den Magnetspulen. An jedem Wägearm hängt zusätzlich an einem Draht ein Korb für Referenz- bzw. Probenziegel, welche ebenfalls symmetrisch angeordnet sind. Die Massenänderung der Probe wird in Bezug auf eine Referenzmasse gemessen. [41] Als Referenz dient ein Saphirkristall (Al_2O_3), der die gleiche Masse wie die der Probe haben soll.

Das Ofensystem besteht aus 2 symmetrisch aufgebauten Öfen, einen für den Proben- und einen für den Referenzziegel. Die Temperatur ist zwischen $25\text{ }^\circ\text{C}$ und $1500\text{ }^\circ\text{C}$ variierbar und kann mit einer Rampe von bis zu 50 K/min angefahren werden. Zur Überwachung dient ein Thermoelement vom Typ S (Pt10%Rh-Pt).

Über die Gaszuleitung können sowohl reduzierende Atmosphären, z.B. mittels Argon, als auch oxidierende, z.B. mittels Sauerstoff, eingestellt werden. Ebenfalls ist wählbar, ob man mit einem trockenen oder feuchten Gas arbeiten möchte. Die Menge des einströmenden Gases kann über einen Flussregler angepasst werden.

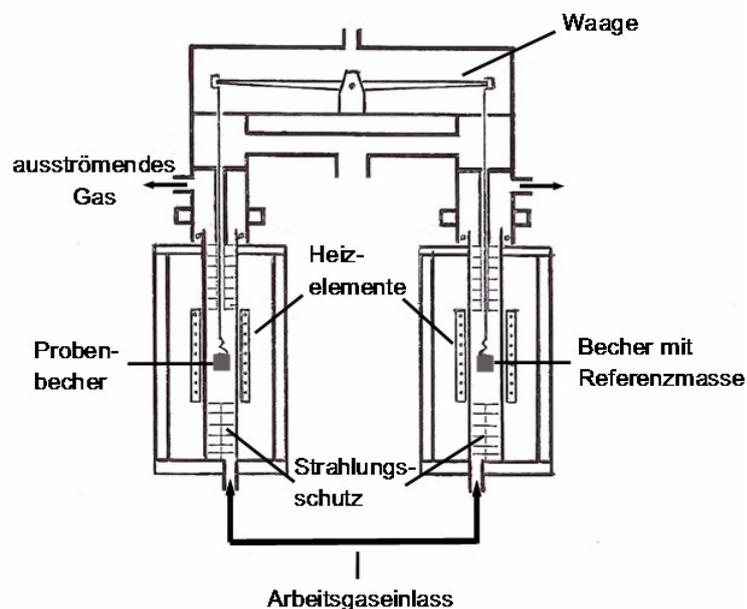


Abbildung 3.3.1.: Der skizzenhafte Aufbau der thermogravimetrischen Analyse-Waage. Der symmetrische Aufbau zweier Probenkammern ermöglicht eine akkurate Analyse mit einer Auflösung von $0.1\text{ }\mu\text{g}$. Die Massenänderung kann unter verschiedenen Atmosphären und unter sowohl statischen als auch dynamischen Temperaturverläufen ermittelt werden (entnommen aus [41]).

Am Ende der Arbeitsgasleitung befindet sich ein Sauerstoffdetektor, bei dem es sich um eine Lambdasonde handelt. Hiermit ist es möglich den Sauerstoffpartialdruck bzw. dessen Verhältnis von seinem Anteil im Arbeitsgas und in der Umgebungsluft (als Referenz) zu bestimmen. Das Funktionsprinzip der Sonde ist das eines galvanischen Elements. Die poröse Elektrode auf Seiten der Umgebungsluft dient als Kathode, während die beim Abgas als Anode fungiert. Als Membran wird eine Zirkoniumdioxid-Schicht verwendet, die bei höheren Temperaturen leitfähig für Sauerstoffionen ist. Durch diesen ionischen Transport, der durch den Gradienten des Sauerstoffpartialdrucks entsteht, wird gemäß der Nernst-Gleichung eine Spannung

$$U = \frac{RT}{z_e F} \ln \left(\frac{p_{O_2}^0}{p_{O_2}} \right) \quad (3.3.1)$$

erzeugt, mit der idealen Gaskonstanten R , der Faraday-Konstanten F , der Anzahl der an einer Reaktion beteiligten Elektronen z_e , dem Referenzpartialdruck der Umgebung $p_{O_2}^0$ und dem des Arbeitsgases p_{O_2} . Der Partialdruck ist über $p_i = \chi_i \cdot p$ definiert, mit dem Stoffmengenanteil $\chi_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^m n_j}$ und dem Gesamtdruck $p = \sum_{i=1}^m p_i$ (mit m verschiedenen Gaskomponenten). Auf beiden

Seiten der Detektorzelle liegt der Sauerstoff in seiner elementaren Form O_2 vor, wodurch an jeder Reaktion $z_e = 4$ Elektronen beteiligt sind (siehe Abb. 3.3.2). Somit ergibt sich für den Partialdruck im Arbeitsgas durch Umformen von Gl. (3.3.1) und Einsetzen der bekannten Werte $p_{O_2} = 206.4 \cdot e^{-46.42 \frac{U[\text{mV}]}{T[\text{K}]}}$ mbar. Hier wird die Sauerstoffzelle bei einer Betriebstemperatur von $T = 1023.15 \text{ K}$ betrieben. Die Spannung wird über einen seriellen Anschluss an einem PC mit einer Software [42] aufgezeichnet und ausgewertet.

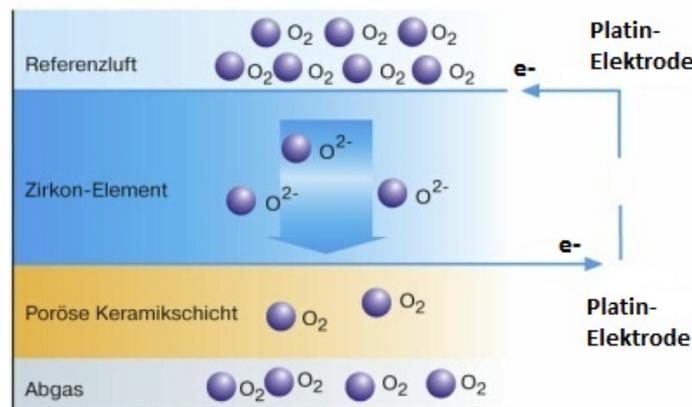


Abbildung 3.3.2.: Das Schema einer Lambdasonde. Der Unterschied im Sauerstoffpartialdruck zwischen den beiden Elektroden bewirkt einen ionischen Transport, wodurch eine abgreifbare Spannung induziert wird, die sich mit der Nernst-Gleichung (Gl. (3.3.1)) beschreiben lässt. (entnommen von [43])

3.4. Mößbauerspektroskopie

In dieser Arbeit wird die Mößbauerspektroskopie dazu verwendet, die Ladungsordnung und die magnetische Ordnung der Fe-Ionen zu untersuchen. In einer magnetisch geordneten Phase spalten sich die Energieniveaus der Kernspins in einem effektiven magnetischen Feld der Elektronenhülle auf. Diese Aufspaltung kann aufgrund der langen Lebensdauer und der damit verbundenen hohen Energieschärfe durch Übergänge zwischen den angeregten $I = 5/2$ Kernspins und dem Grundzustand mit $I = 3/2$ untersucht werden. Dazu werden in der Probe ^{57}Fe -Kerne durch Absorption von Röntgenquanten aus einer radioaktiven Quelle angeregt, die ebenfalls ^{57}Fe enthält. Der Mößbauereffekt basiert darauf, dass die Rückstoßverbreiterung der Emissions- bzw. Absorptionslinie im Festkörper sehr stark unterdrückt ist. Dies wird dadurch ermöglicht, dass das Atom bzw. der Atomkern in einem Kristallgitter eingebaut ist, welches den Rückstoß aufnimmt, der bei diesem Vorgang durch einen Impulsübertrag entsteht. Das hat zur Folge, dass Kerne Strahlung emittieren und absorbieren können, ohne dass deren Energie durch den Rückstoß verschoben wird.

Zwar wird ein Rückstoß vom Gesamtkristallgitter der Probe, dessen Masse M sehr groß ist, aufgefangen, wodurch die übertragene kinetische Energie sehr klein ist ($E_{\text{kin}} \sim \frac{1}{M}$). Jedoch ist es möglich, dass bei der Mößbauerspektroskopie im Kristall Phononen angeregt werden können. Man betrachtet das Energiespektrum und vergleicht die Emissions- bzw. Absorptionslinie eines Phonons der Energie $E_{\text{Ph}} = E_{\text{R}}$ mit der Emissionslinie E_0 der Mößbauerquelle und dem Energieübertrag E_{R} (siehe Abb. 3.4.1). E_{Ph} ist um mehrere Größenordnungen größer als die natürliche Linienbreite Γ vom Kernzustand mit der Energie E_0 . Dadurch existiert kein Überlapp dieser Emissions- / Absorptionslinien. „Nukleare γ -Resonanzabsorption ist daher nicht möglich, falls Phononenan- oder -abregung involviert ist.“ [44] Mößbauerspektroskopie funktioniert, weil es einen rückstoßfreien Anteil an Photonabsorption / -emission gibt, so dass man die Hyperfeinwechselwirkung messen kann. Dieser Anteil wird durch den sogenannten Lamb-Mössbauer-Faktor $f = \exp\left[-\langle x^2 \rangle \frac{E_\gamma^2}{(hc)^2}\right]$ beschrieben, wobei $\langle x^2 \rangle$ das zeitlich gemittelte Quadrat der Auslenkung der Atomkerne aus ihrer Gleichgewichtsposition und E_γ die Photonenenergie ist [45].

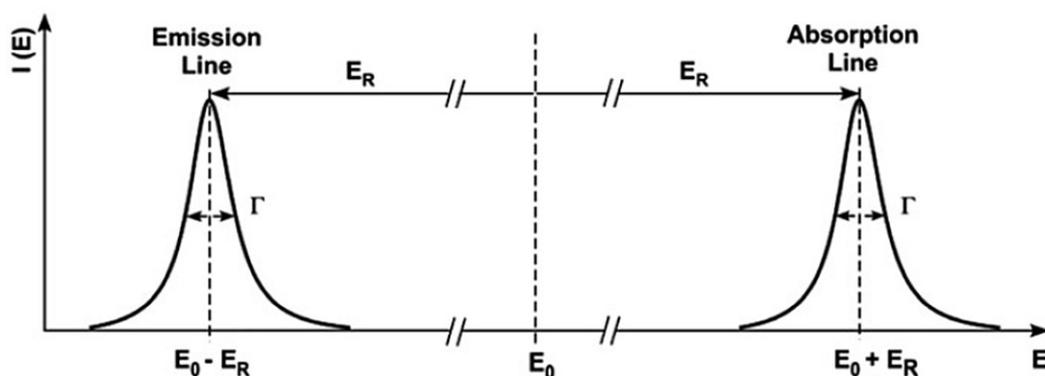


Abbildung 3.4.1.: Nukleare γ -Resonanzabsorption ist nicht möglich, falls Phononenan- oder -abregung involviert ist, weil die Phononenergie E_{R} viel größer als die natürliche Linienbreiten der Kernzustandes mit der Energie E_0 ist. [44]

Für die Durchführung des Experiments wird eine radioaktive Quelle benötigt, die über angeregte Zwischenzustände in den Grundzustand zerfällt. Die Energie der dabei frei gesetzten Strahlung

lung ist durch den Übergang definiert. Im vorliegenden Fall dient ein $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ -Präparat¹ als Quelle. Dessen Zerfallsschema beginnt hauptsächlich mit einem K-Einfang, bei dem ein Elektron aus der K-Schale eingefangen und mit einem Proton zu einem Neutron umgewandelt wird, $^{57}\text{Co} \rightarrow (^{57}\text{Fe})^* \rightarrow ^{57}\text{Fe} + \gamma$. Der dadurch entstandene angeregte Eisen-Kern geht mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 98 \text{ ns}$ unter Aussendung eines γ -Quants mit $E_\gamma = 14.4 \text{ keV}$ in seinen Grundzustand über (vgl. Abb. 3.4.4). Mit der Unschärferelation $\Delta t \cdot \Gamma \geq \hbar$ und $\Delta t \approx \tau$ ergibt sich daraus die natürliche Linienbreite $\Gamma \approx 6.72 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$. In den Mößbauerspektren haben die Linien jedoch eine doppelt so große Breite, weil ein Übergang sowohl in der Quelle als auch in der Probe stattfindet.

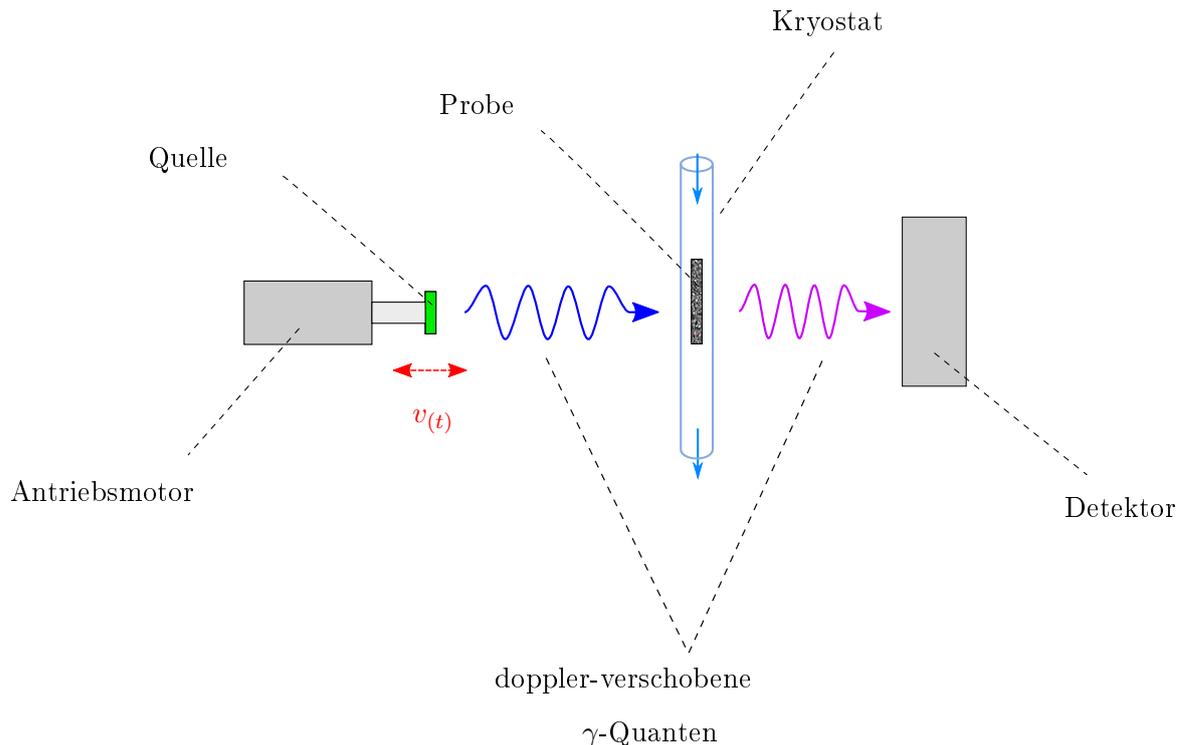


Abbildung 3.4.2.: Der schematische Aufbau eines Mößbauerspektrometers besteht im Wesentlichen aus einem Motor, der die radioaktive Quelle in Bewegung versetzt, die γ -Quanten mit einer wohldefinierten Energie emittiert. Durch den Dopplereffekt wird die Energie der Photonen kontinuierlich durchgestimmt. Die Probe befindet sich in einem Kryostat, wodurch temperaturabhängige Messungen durchführbar sind. Hinter der Probe befindet sich ein Detektor.

Die radioaktive Quelle bewegt sich mit einer wohldefinierten Geschwindigkeit $v(t)$ relativ zur Probe und sendet γ -Quanten aus, die im Ruhesystem der Quelle zum Zeitpunkt der Emission die Frequenz ω aufweisen (siehe Abb. 3.4.2). Nach dem Dopplereffekt gilt für die Frequenz ω' im Ruhesystem der Probe

$$\omega' = \omega + \underbrace{\vec{k} \cdot \vec{v}}_{\vec{k} \parallel \vec{v}} = \omega + \frac{\omega}{c} v = \omega \left(1 + \frac{v}{c}\right).$$

¹Das ^{57}Co befindet sich in einer Rhodium-Matrix.

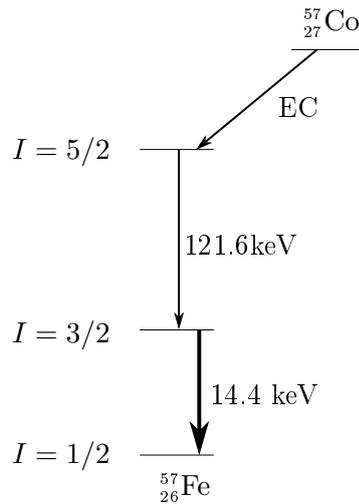


Abbildung 3.4.3.

Abbildung 3.4.4.: Das Zerfallsschema der Mößbauerquelle. ^{57}Co wird infolge eines Elektroneneinfangs (EC) in ein angeregtes (^{57}Fe)^{*} mit einem Kernspin von $I = 5/2$ umgewandelt. Dieses geht unter Aussendung eines Photons mit einer Energie von 121.6 keV in einen Zwischenzustand über. Durch die Ausstrahlung eines zweiten Photons mit $E = 14.4 \text{ keV}$, welches zur Vermessung der Probe verwendet wird, geht der Kern schließlich in seinen Grundzustand mit $I = 1/2$ über.

Für die Energieverschiebung gilt mit $E = \hbar\omega$ entsprechend

$$E' = E \left(1 + \frac{v}{c}\right).$$

Damit die γ -Quanten von den Kernen resonant absorbiert werden können, müssen sie deren Resonanzfrequenz ω_0 entsprechen, also $\omega' = \omega_0$ ($\hbar\omega_0$ ist die Energie eines angeregten Zustandes im Kern). Aufgrund des kleinen Verhältnisses von v zu c ($v = -12 \dots +12 \text{ mm/s}$, $c = 3 \cdot 10^{12} \text{ mm/s}$) lässt sich über eine kontinuierliche Veränderung der Geschwindigkeit der Quelle die Energie der γ -Quanten hyperfein durchstimmen. Dies setzt allerdings voraus, dass die Lebensdauer des angeregten Zustandes so lang sein muss, dass der abgescannte Bereich größer als die Linienverbreiterung ist. Nach der Lebensdauer τ fällt ein angeregter Kern in seinen Grundzustand zurück und gibt dabei (für den durch den Lamb-Mößbauer-Faktor gegebenen Anteil) rückstoßfrei ein Photon mit der Energie $\hbar\omega_0$ frei. Diese Photonen werden gleichverteilt in alle Raumrichtungen emittiert. Positioniert man hinter der Probe einen Detektor, so ist es durch die Aufnahme der Zählrate der durchgelassenen Strahlung möglich ein hochauflösendes Transmissionsspektrum für Materialien angefertigt, die auch das entsprechende Mößbauerisotop² enthalten. Für alle in Frage kommenden Materialien lässt sich ein individuelles materialspezifisches Spektrum erstellen, worüber sich sowohl quantitative als auch qualitative Aussagen über die in der Probe vorhandenen Fe-Ionen treffen lassen. Der wesentliche Aspekt der Mößbauerspektroskopie ist, dass man mit ihr die Hyperfeinaufspaltung des Kerns misst (siehe Abb. 3.4.5 a), die aus der Wechselwirkung des Kerns mit der Elektronenhülle resultiert. Die Wechselwirkung kann über Hamiltonoperator

²Isotope, die sich mittels der Mößbauerspektroskopie untersuchen lassen.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_Q + \delta E \quad (3.4.1)$$

beschrieben werden [46]. Dabei beinhaltet \mathcal{H}_M die magnetische Dipolwechselwirkung, die die Hyperfeinaufspaltung bewirkt und kann durch $\mathcal{H}_M = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_{\text{HF}} = \underbrace{g_N \mu_N I}_{|\mu|} \cdot \underbrace{\frac{8\pi}{3} g_e \mu_e S}_{|\mathbf{B}|} |\psi(0)|^2$ aus-

gedrückt werden, mit dem gyromagnetischen Faktoren g_N und g des Kerns bzw. des Elektrons und der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen am Kern $|\psi(0)|^2$ [46]. Es sei hier erwähnt, dass im Fall von Fe^{3+} und Fe^{5+} die Spins 3d-Elektronen nicht direkt mit dem Kern wechselwirken. Diese polarisieren die kernnahen s -Elektronen. Dadurch ändert sich deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern in Abhängigkeit derer Spins. Dadurch wird ein für den Kern sichtbarer Gesamtspin der s -Elektronen induziert, der ein effektives Magnetfeld erzeugt. \mathcal{H}_Q ist der Quadrupolbeitrag. Aufgrund des Quadrupolmoments im angeregten Kern kann dieser mit einem elektrischen Feldgradienten wechselwirken, der z.B. durch eine nicht-kubische Ladungsverteilung der 3d-Elektronen erzeugt wird. $\delta E = CZe^2 (R_{\text{ex}}^2 - R_0^2) |\psi_P(0) - \psi_Q(0)|^2$ beschreibt eine Isomerieverschiebung, wobei C die Form der Kernladungsverteilung berücksichtigt, mit der Kernladungszahl Z , dem Radius des angeregten Kerns R_{ex}^2 bzw. des Kerns im Grundzustand R_0^2 und den Wellenfunktionen am Kernort in der Probe $\psi_P(0)$ bzw. in der Quelle $\psi_Q(0)$ [46]. Eine Isomerieverschiebung bedeutet, dass das Grundniveau E_0 in Quelle und Probe nicht gleich, sondern leicht zueinander verschoben sind. Dies kommt daher, weil die Umgebung der Fe-Ionen in Probe und Quelle sich voneinander unterscheiden, was als Resultat eine Energieanhebung oder -absenkung hat.

Somit ist diese Form der Spektroskopie empfindlich auf die elektronische Umgebung der anregbaren Kerne, worüber sich bestimmte Aussagen zu Oxidationszustand, Spinzustand, Symmetrien Besetzungen und magnetischem Verhalten der Ionen ableiten lassen.

Im verwendeten Messaufbau wird zusätzlich ein Kryostat verwendet, welcher einen Einblick für das Verhalten der Probe von Raumtemperatur bis hinab zu 5 K ermöglicht. Da der hier verwendete Aufbau auf Transmission beruht, ist darauf zu achten, dass die Probe so dünn sein soll, damit Mehrfachabsorption vernachlässigt werden kann. Andernfalls käme es zu einer Linienverbreiterung.

In Abb. 3.4.5 b ist schließlich eine Schema der gemessenen Transmission bei einem Mößbauerexperiment gezeigt. Es sind die sechs erlaubten Übergänge, die sich aus den Auswahlregeln $\Delta I = \pm 1$ und $\Delta m = 0, \pm 1$ ergeben, falls ein Hyperfeinfeld vorliegt (vgl. Abb. 3.4.5 a).

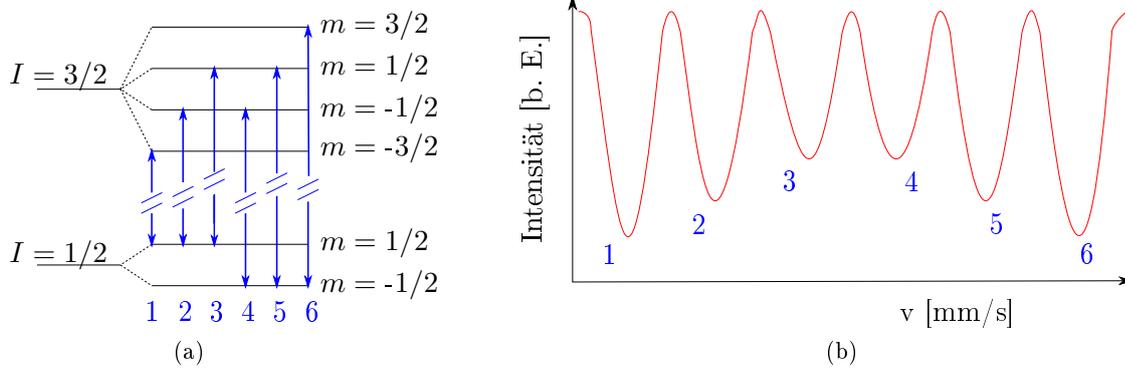
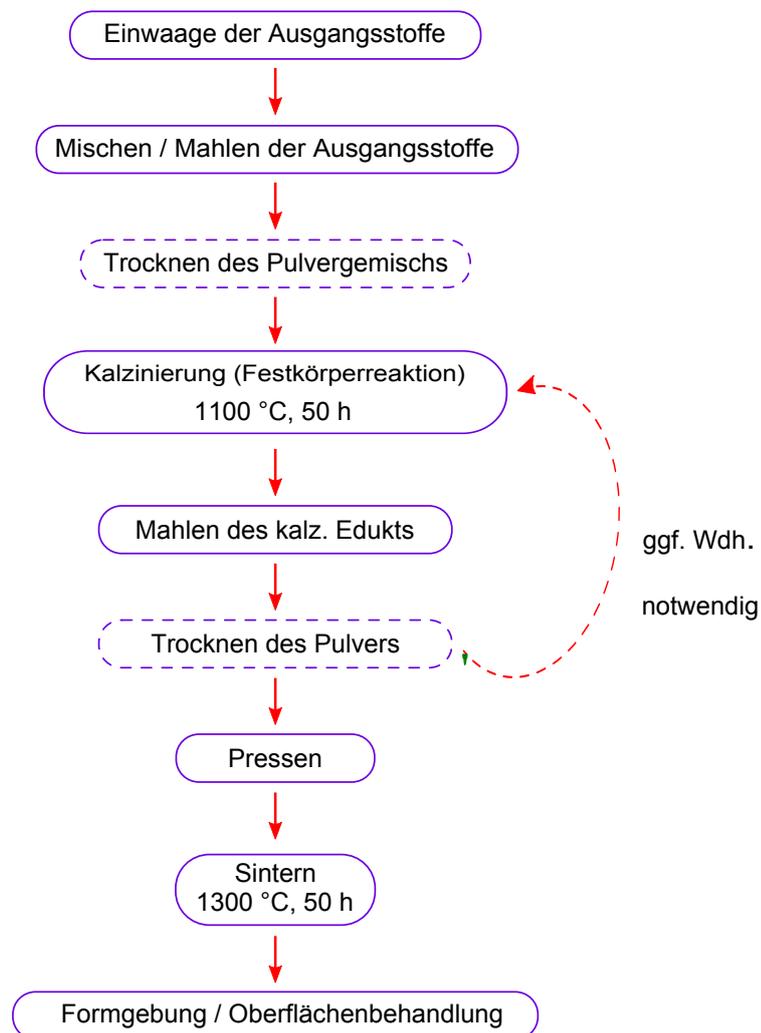


Abbildung 3.4.5.: (a) Die Hyperfeinaufspaltung in einem ^{57}Fe -Kern und die möglichen Übergänge, die aus den Auswahlregeln $\Delta I = \pm 1$ und $\Delta m = 0, \pm 1$ folgen. (b) Ein Schema der gemessenen Transmission (in Abhängigkeit der Quellengeschwindigkeit), in der die 6 Absorptionslinien (mögliche Übergänge) zu beobachten sind. Der Zusammenhang zwischen der absorbierten Energie E' und Geschwindigkeit v ist $E' = E_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right)$, wobei E_0 der Energie der ruhenden Quelle ist.

4. Materialpräparation

Die Herstellung der Targets lässt sich grob in die Schritte



unterteilen, die im Folgenden erläutert werden. Prozessschritte mit einer gestrichelten Umrahmung bedeuten, dass diese nicht notwendigerweise anfallen. Der Kalzinierungsschritt muss ggf. (mehrfach) wiederholt werden, wenn die Reaktionen, die dabei stattfinden nicht vollständig abgeschlossen sind (vgl. Abschnitt 4.2 und 4.5.1).

4.1. Vorbereitungen

Als Ausgangsbasis für die Pulverpräparation, d.h. für die Grundidee, die verwendeten Temperaturen und die Dauer des Kalzinierens und des Sinterns ist ein Paper von S. K. Park et al. [25] verwendet worden. Die Herstellung der Keramik beginnt mit Pulvern von Oxidverbindungen der gewünschten Einzelkomponenten Lanthan, Strontium und Eisen. Im Falle von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ handelt es sich um La_2O_3 , SrCO_3 sowie Fe_2O_3 . Der benötigte Sauerstoff stammt zu einem Teil aus eben diesen Verbindungen und zu einem anderen Teil aus der Luft der Umgebung. Die Ausgangsmaterialien werden im richtigen Mengenverhältnis zueinander abgewogen. Durch Zuführung von Wärme und Sauerstoff und Abgabe von CO_2 läuft unter den Edukten idealerweise die Festkörperreaktion

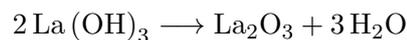


ab, wodurch das gewünschte Produkt $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ erhalten wird. Anhand dieser chemischen Reaktionsgleichung lässt sich bestimmen, in welchen Mengenverhältnissen die Startkomponenten miteinander zu mischen sind. Welche Mengen an Ausgangssubstanzen in Gewichtsprozenten für die Produktion von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ ($M_{\text{mol}} = 208.5584 \text{ g/mol}$) zu kalkulieren sind, ist der Tabelle 4.1.1 zu entnehmen.

Tabelle 4.1.1.: Pulverherstellung: Die erforderlichen Berechnungsergebnisse für das Vermischen der richtigen Mengenverhältnisse an Ausgangsstoffen für die Herstellung von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ mit einer molaren Masse von 208.5584 g/mol .

	molare Masse $M_{\text{mol}}[\text{u}]$	benötigte Menge [Gewichts-%]
La_2O_3	325.809	23.35
SrCO_3	147.629	42.32
Fe_2O_3	159.688	34.33

Vor dem Einwiegen von La_2O_3 ist zu beachten, dass dieses zuvor für 12 h bei 900°C „dehydriert“ werden muss, da es dazu tendiert mit der Luftfeuchtigkeit zu $\text{La}(\text{OH})_3$ zu reagieren. [47, 48, 49] Unter einer erhöhten Temperatur wird das Gleichgewicht der Reaktion auf die andere Seite verlagert.



Würde Lanthanhydroxid statt Lanthanoxid abgewogen werden, so würde der prozentuale Anteil an La zu gering ausfallen. Das so vorbehandelte La_2O_3 wird auf 200°C abgekühlt und im heißen Zustand abgewogen, damit ausgeschlossen werden kann, dass die herbeigeführte Reaktion unter Zuführung von Feuchtigkeit aus der Luft wieder umgekehrt abläuft.

Die einzelnen Bestandteile werden anschließend miteinander vermengt. Damit die Reaktion besser und vor allem vollständig abläuft, wird das Pulvergemisch klein gemahlen, wodurch die Gesamtoberfläche, die sich aus den Oberflächen aller Partikel ergibt, und damit die Kontaktfläche

zwischen Partikeln aus unterschiedlichen Substanzen möglichst groß ist. Der Mahlvorgang findet entweder per Handmörser statt, wodurch sich eine Partikelgröße in der Größenordnung von $10\ \mu\text{m}$ ergibt. Oder man verwendet eine Kugelmühle. Dabei handelt es sich um einen Mahlbehälter, in den das zu behandelnde Material und einige Mühlkugeln gefüllt werden (Schema siehe Abb. 4.1.1). Die Kugeln zerkleinern die Körner, indem der Behälter in einer Apparatur rotiert wird. Hierbei kann ein Korndurchmesser in der Größe von $1\ \mu\text{m}$ erreicht werden. In Abb. 4.1.2 ist mittels einer REM-Aufnahme der Unterschied zwischen zwei Pulvern gezeigt, bei denen eins mit der Kugelmühle und das andere in einem Handmörser klein gemahlen worden ist. Im zweiten Fall variiert die Größenverteilung der Partikel viel stärker, die Substanz ist weniger homogen. Je größer die Körner sind, desto öfter ist eine Wiederholung der Kalzinierung erforderlich, damit alle Ausgangssubstanzen entsprechend miteinander reagieren können.

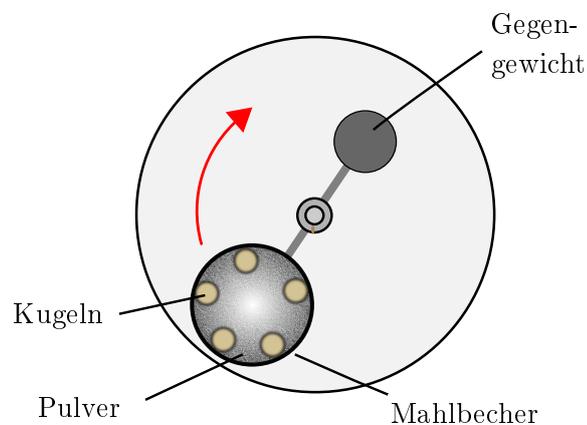


Abbildung 4.1.1.: Das Schema der Kugelmühle. Die Kugeln mahlen durch die Rotation des Bechers das Pulver. Das Gegengewicht dient dem Entgegenwirken von Unwuchten.

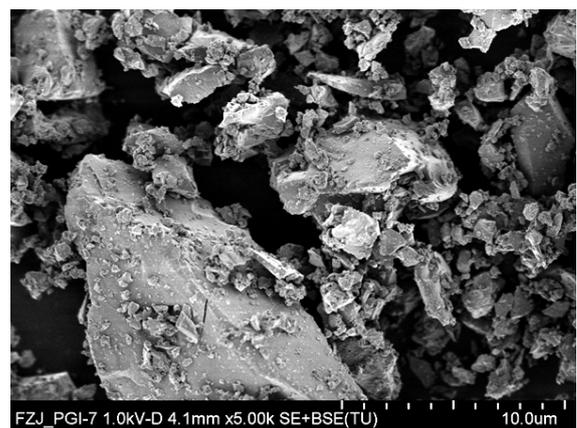
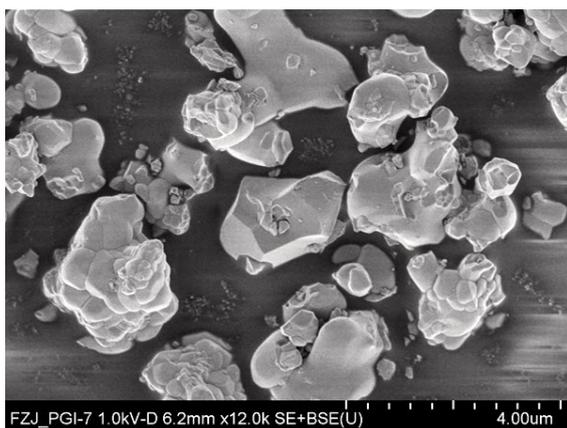


Abbildung 4.1.2.: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen des $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ -Pulvers, welches (links) mit einer Kugelmühle und (rechts) mit einem Handmörser klein gemahlen worden ist. Die Arbeit mit der Kugelmühle liefert ein homogeneres Pulver.

Bei Gebrauch der Kugelmühle wird das Pulvergemisch für 1 h bei 250 U/min klein gemahlen. Da der Prozess automatisch abläuft und man währenddessen nicht beobachtet, ob Pulver ggf. verklumpt oder sich an den Wänden festsetzt und es daher anschließend nicht vollständig gemahlen ist, wird in den Mahlbehälter etwas Isopropanol als Schmiermittel hinzugefügt. Vor dem Einsatz der Kugelmühle muss das Pulver ggf. per Hand grob vorgemahlen werden, weil sich gezeigt hat, dass zu große verklumpte Mengen andernfalls nicht zermahlen werden.

Bevor dem Gemisch in einem Ofen die für den Reaktionsablauf benötigte Wärme hinzugeführt wird, muss aus Sicherheitsgründen das Isopropanol vollständig verdampfen. Dafür wird es für einige Stunden bei rund 70 °C in einem explosionsgeschützten Trockenofen gelagert. Die genaue Temperatur ist in diesem Fall nicht so relevant. Je höher sie gewählt wird, desto schneller ist der Vorgang abgeschlossen. Es ist allerdings unerwünscht, dass das Isopropanol siedet, weswegen unterhalb von 82 °C gearbeitet werden muss. Ein erstes Anzeichen dafür, dass das Lösungsmittel verdunstet ist, ist, dass sich auf der Oberfläche des Pulvers Risse bilden. Die Farbe des Gemisches ist aufgrund des enthaltenen Fe_2O_3 rötlich.

4.2. Kalzinierungsschritte

Das in einen Aluminiumoxidtiegel abgefüllte Mahlgut wird leicht angepresst, damit zwischen den Körnern untereinander ein guter Kontakt besteht. Danach wird es in einem Kammerofen mit einer Temperaturrampe von 200 °C/h auf 1100 °C erhitzt und auf diesem Niveau für 20 h gehalten. Bei diesem sogenannten Kalzinierungsschritt entsteht in der Regel ein flüchtiges Reaktionsprodukt. In diesem Fall ist es Kohlenstoff, der nicht im Produkt vorhanden sein soll, sondern der mit Sauerstoff zu CO_2 reagiert, und das gewünschte Oxid $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$. Während der Kalzinierung findet an der Oberfläche der Körner ein Diffusionsprozess unter den Materialien benachbarter Körner statt, die aus den verschiedenen Ausgangsstoffen bestehen. Die Diffusion der Stoffe wird durch einen Konzentrationsgradienten vorangetrieben und kann daher mit dem ersten Fick'schen Gesetz $J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x}$ beschrieben werden. Dabei ist J_i die Teilchenstromdichte, D_i die Diffusionskonstante und $\frac{\partial c_i}{\partial x}$ der Konzentrationsgradient in Richtung des Diffusionsvorgangs der i -ten Materialkomponente. In der Außenschicht der Partikel kommt es zu der chemischen Reaktion, die in Gl. (4.1.1) beschrieben wird (siehe Abb. 4.2.1). Je dicker die Kalzinierungsschicht ist, desto langsamer läuft der Prozess ab. Deshalb ist es ggf. notwendig, dass das behandelte Pulver mehrfach erneut klein gemahlen und kalziniert werden muss, damit die gesamte Menge der Ausgangsstoffe miteinander reagiert. S. K. Park schreibt in seinem Paper, dass drei Wiederholungen nötig sind [25].

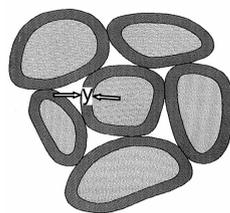


Abbildung 4.2.1.: Die schematische Repräsentation der Bildung von Schichten des Reaktionsprodukts (dunkelgrau schraffiert) auf der Oberfläche der Körner beim Kalzinierungsprozess (entnommen aus [50]).

Nach den 20 h kühlt das Material mit 50 °C/h ab. Dabei handelt es sich jedoch nur um einen

theoretischen Wert. Anfänglich folgt der Ofen der vorgegebenen Rampe noch, da er aber nicht aktiv kühlen kann, sondern nur passiv die Wärme aus der Kammer nach außen an die Umgebung abgeben wird, weicht die tatsächliche Abkühlung mit der Zeit immer weiter vom linearen Verlauf ab, so dass das Pulver langsamer auf Raumtemperatur gebracht wird. Der Vorgang erstreckt sich auf mehr als 22 h, wodurch das System immer im thermodynamischen Gleichgewicht bleibt. Oberhalb von ca. 70 °C ist $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ nicht mehr rhomboedrisch, sondern weist die Raumgruppe Pm3m auf (siehe Abb. 4.2.2). Durch das langsame Abkühlen kann der strukturelle Phasenübergang von der Raumgruppe Pm3m nach $\text{R}\bar{3}\text{c}$ vollständig ablaufen.

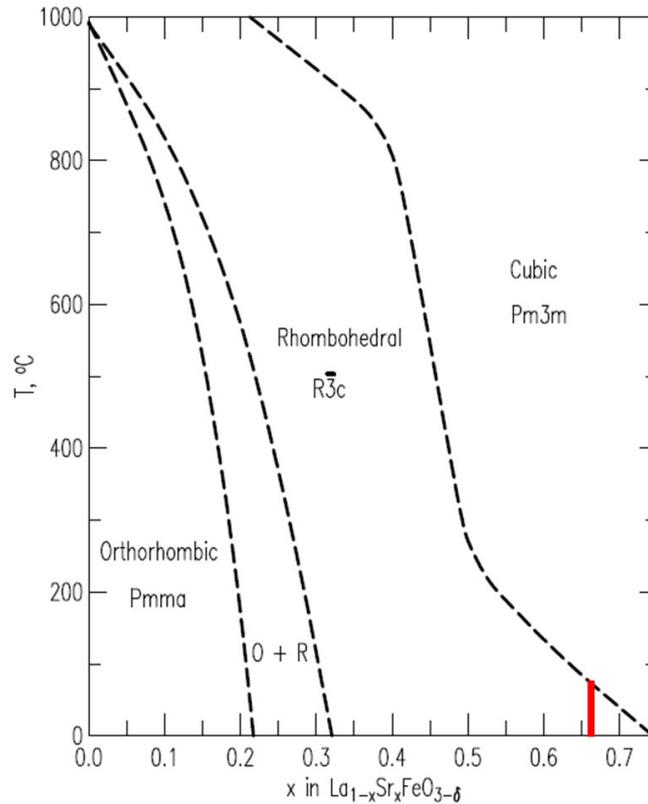


Abbildung 4.2.2.: Das strukturelles Phasendiagramm für für $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. Auf der Abszisse wird der La-/Sr-Anteil variiert, in Richtung der Ordinate ist die Temperaturabhängigkeit abzulesen (entnommen aus [51]).

Die Färbung des Stoffs ist bereits nach dem ersten Kalzinierungsschritt schwarz und ändert sich nicht mehr im weiteren Verlauf. Darüber hinaus verringert sich das Volumen, was daran liegt, dass teilweise einige Abläufe stattfinden, die in den Ausführungen des Sinterschritts näher erläutert werden. Nach dem abschließenden Kalzinierungsvorgang wird das Pulver nochmals gemahlen.

4.3. Pressen und Sinterprozess

Das Sintern dient im Wesentlichen zur Verdichtung des Materials, um im Anschluss ein möglichst homogenes und stabiles Target ohne Luftporen zu erhalten, um beim Sputtern eine konstante Schichtwachstumsrate zu begünstigen. Damit es dazu kommen kann, müssen benach-

barte Körner einen möglichst großen Kontakt miteinander haben, was durch ein vorangegangenes Pressen des Pulvers erzielt wird. Dies dient gleichzeitig der Grundformgebung des Sputtertargets. Ferner ist ein Verdichten des Materials grundsätzlich vor dem Sinterprozess notwendig, sofern das Pulver nach dem Kalzinieren noch nicht einphasig ist, damit dann die Kontaktfläche zwischen den Partikeln erhöht und somit ein Materialaustausch für die Vervollständigung der Reaktion begünstigt wird.

Die treibende Kraft für die Abläufe beim Sintern ist die Reduktion der Oberflächenenergie. Zwei gegenseitig konkurrierende Ereignisse können dies erreichen:

1. Entstehung größerer Körner auf Kosten kleinerer
2. Verdichtung des Materials durch Verringerung von Grenzflächen fest/gasförmig, gefolgt von Kornwachstum

(siehe Abb. 4.3.1).

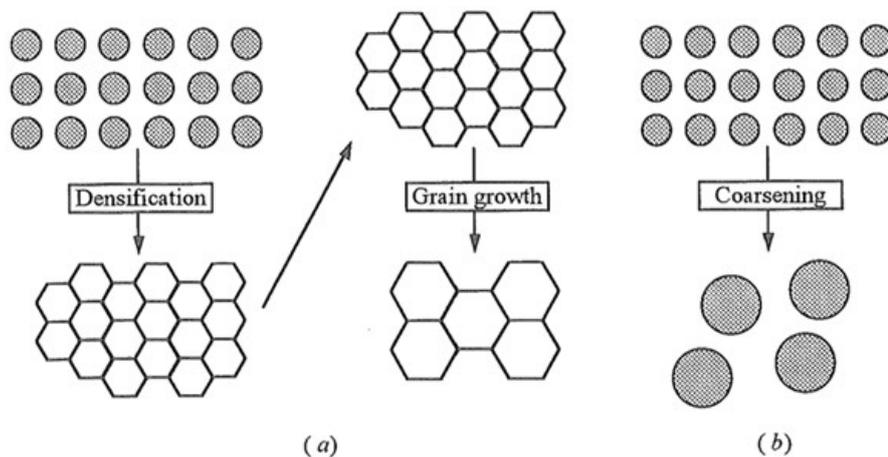


Abbildung 4.3.1.: Die 2 konkurrierenden Prozesse beim Sintern: (a) die Verdichtung mit Kornwachstum und (b) Entstehung größere Partikel auf Kosten kleinerer (entnommen aus [52]).

Die für das Pressen notwendige Apparatur besteht aus einer Pressform mit Pressstempel und der eigentlichen Presse, in die alles eingespannt wird (siehe Abb. 4.3.2). Das Material wird so unter einer ausreichenden uniaxialen Druckkraft in seine Form gebracht. Es zeigt sich, dass das gepresste Pulver nicht eigenständig zusammenhält, die Pellets zerfallen immer wieder in kleinere Bruchstücke. Aus diesem Grund wird es zuvor mit einem Binder namens Optapix, der im Wesentlichen aus Polyvinylalkohol besteht, und mit einer geringen Menge an entmineralisiertem Wasser angemischt. Der Binder wird an der Oberfläche der Partikel adsorbiert und verbessert die erreichbare Packungsdichte, was einen schnelleren und effektiveren Ablauf der Reaktion bewirkt. Die Menge des verwendeten Binders entspricht 3 % der Trockenmasse des Übergangmetalloxids. Dessen Verwendung stellt theoretisch kein Problem dar. Da es sich um eine flüchtige Verbindung handelt, zersetzt sie sich beim Sintern und dampft ab.

Das Gemisch wird anschließend in einem explosionsgeschütztem Ofen bei ca. 70 °C getrocknet, nach Abkühlen gemörsert und wie oben beschrieben gepresst. Der Druck darf anschließend nur langsam verringert werden, andernfalls könnte das Pellet trotz des Binders wegen der dabei auftretenden mechanischen Kräfte brüchig werden oder sogar vollständig auseinander fallen. In Abb. 4.3.3 sind einige fertig gepresste Pellets vor dem Sinterschritt zu sehen.

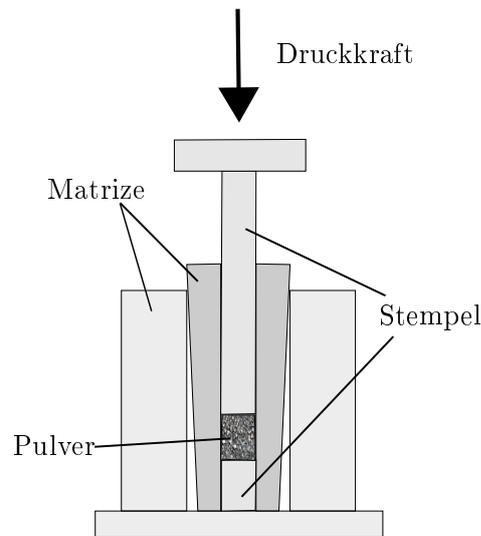


Abbildung 4.3.2.: Die schematische Skizze der Pelletpresse.

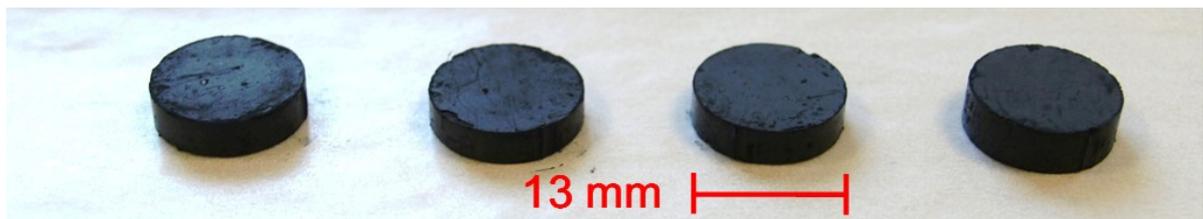


Abbildung 4.3.3.: Die gepressten Pellets vor dem Sintern. Die Höhe der Pellets nach dem Pressen lässt sich nur schwer abschätzen, weil das Ergebnis von mehreren Faktoren wie der Feinkörnigkeit des Pulvers, der verwendete Menge und dem Druck abhängt. Die Oberfläche ist teilweise leicht spröde, was daran liegt, dass das Material sich beim Pressen an der Wandung festsetzen kann. Dies ist jedoch nicht tragisch, da die eigentlichen Targets nach dem Sintern noch zurecht geschliffen werden.

Die Pellets werden in ein Schiffchen aus Aluminiumoxid, das von innen mit einer Platinfolie ausgekleidet ist, gelegt. Die Platinfolie verhindert, dass während des Sinterns mögliche Reaktionen zwischen $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ und Al_2O_3 ablaufen, die hin zu höheren Temperaturen immer wahrscheinlicher werden. Da die Temperatur beim Kalzinieren geringer als beim Sintern ist, ist dort der Einsatz eine Platinfolie nicht notwendig.

Es wird darüber berichtet, dass bei hergestelltem $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{3-\delta}$ in der Regel ein Sauerstoffdefizit vorherrscht [53, 19, 21, 51]. Bereits für $\delta \gtrsim 0.03$ zeigt das zugehörige Phasendiagramm bei dieser Zusammensetzung einen Multiphasenbereich an (vgl. Abb. 4.3.4). Für die alleinige Targetpräparation ist es im Grunde nicht relevant, ob die Stöchiometrie des Sauerstoffs einwandfrei ist oder nicht, weil dessen Gehalt bei der späteren Dünnschicht-Herstellung über den Druck einer verwendeten Sauerstoffatmosphäre optimiert wird. Allerdings wird sich in den nachfolgenden Kapiteln zeigen, dass ein Sauerstoffmangel in der Probe großen Einfluss auf deren Eigenschaften hat. Ein korrekter Sauerstoffanteil ist folglich für eine erfolgreiche und reproduzierbare Charakterisierung des Materials erforderlich. Damit ein Mangel an Sauerstoff behoben wird, findet der

eigentliche Sintervorgang in reinem Sauerstoff statt. Das Schiffchen mit dem gepressten Pulver wird in das Heizzentrum eines Röhrenofens platziert. Dieser besteht aus einem Aluminiumoxidrohr, das mit Endkappen verschlossen wird. Das Einlassen eines Arbeitsgases ist möglich. Um das Rohr herum befindet sich ein Heizelement und ein Sensor zur Temperaturregulation. Ein Foto sowie eine schematische Skizze einer der verwendeten Rohröfen ist in Abb. 4.3.5 zu sehen.

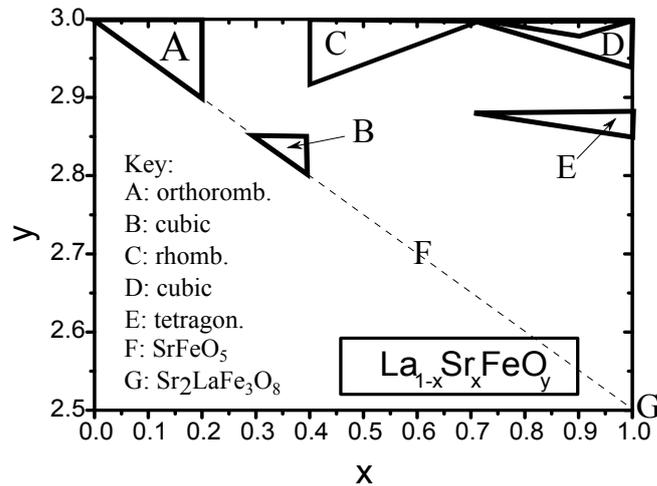
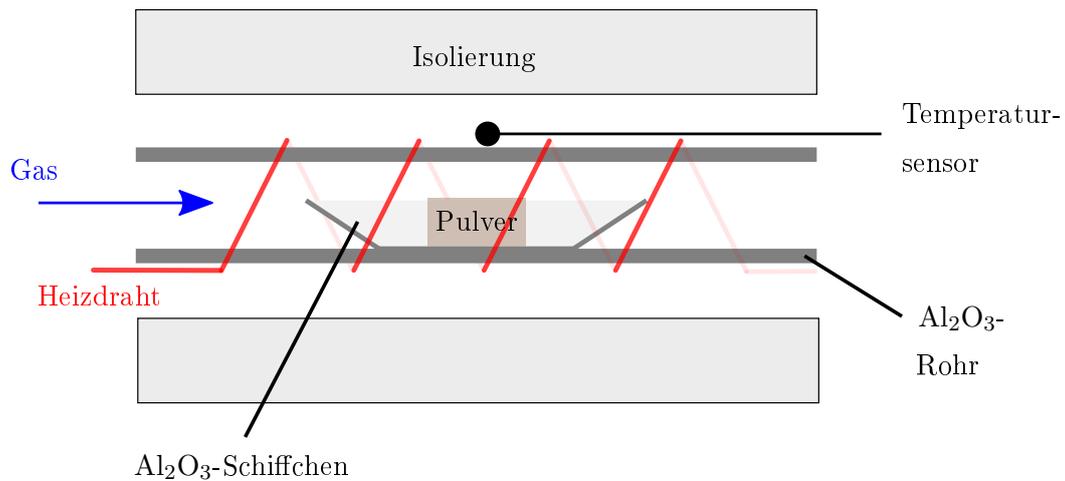


Abbildung 4.3.4.: Das 2-dimensionale strukturelle Phasendiagramm für $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{3-\delta}$. Zusätzlich zur Änderung des La- und Sr-Anteils ist auf der Ordinate der Sauerstoffgehalt $3 - \delta$ variiert. Bei den unbenannten Bereichen handelt es sich um Multiphasen (entnommen aus [53]).

Es ist zu beachten, dass sich der Binder noch im Pulver befindet. Dieser muss zunächst heraus gebrannt werden. Dazu wird der Ofen mit einer Temperaturrampe von 100 °C/h auf 600 °C erhitzt und auf diesem Niveau für rund 2 h gehalten. Aus Sicherheitsgründen findet dieser Abschnitt nicht unter reinem Sauerstoff, sondern unter einem Gasgemisch aus Argon mit 40 ml/min und Sauerstoff mit 10 ml/min statt. Das Gas fließt durch die Röhre des Ofens zur Probe, während die Abgase wieder abgeführt werden. Nach dem Ausbrennen wird das Argongas abgestellt, der O_2 -Fluss auf 50 ml/min gestellt und die Temperatur mit einer Rampe von 100 °C/h auf 1300 °C erhöht, bei der das Sintern für 50 h abläuft. Für das Abkühlen wird ebenso wie beim Kalzinieren eine Rampe von 50 °C/h verwendet, die jedoch genauso wenig mit voranschreitendem Verlauf eingehalten wird, weil der Ofen nicht aktiv die Temperatur senken kann. Der tatsächliche Zeitraum erstreckt sich über mehr als einen ganzen Tag.



(a)



(b)

Abbildung 4.3.5.: Foto (a) und schematische Skizze (b) eines Rohrofen, der zum Sintern der Pellets verwendet wird. Das Ofenrohr besteht aus Al_2O_3 , um dessen Mitte sich ein Heizelement mit Thermoelement zur Temperaturkontrolle befindet. Während des Sinterns kann durch den Ofen je nach Bedarf ein Gas(-gemisch) geleitet werden.

4.4. Endformgebung und Oberflächenbehandlung

Die gepressten und gesinterten Targets müssen in die gewünschte Endform gebracht werden. Der zylinderförmige Pressling soll einen Durchmesser von 4.8 cm und eine Maximalhöhe von 1 cm haben. Dazu werden überstehende Ränder abgeschliffen. Auch die Oberfläche wird geglättet, um mögliche Unebenheiten, die sich beim Sintern (z.B. durch unvermeidbare Temperaturgradienten) ergeben, auszugleichen. Ohnehin muss eine minimale Schicht, die sogenannte Sinterhaut, vom Target abgetragen werden. Dabei handelt es sich um eine inhomogene 0.1 – 0.2 mm dicke Schicht, bei der nicht garantiert werden kann, dass das Material die richtigen Stöchiometrie von La, Sr, Fe und O aufweist, denn bei den höheren Temperaturen können selbst geringe Mengen der Komponenten La, Sr und Fe unterschiedlich stark abdampfen. Dies passiert jedoch vorzugsweise nur an der Oberfläche. [49] Bei dem Schleifprozess ist darauf zu achten, dass das Target aufgrund der wirkenden mechanischen Kräfte nicht auseinander bricht. Dazu wird ein langsames Abtragen des überschüssigen Materials bevorzugt, was auf der anderen Seite mehr Arbeitszeit in Anspruch nimmt.

4.5. Ergebnisse der Materialpräparation

4.5.1. Pellets

Anzahl notwendiger Kalzinierungsschritte

S. K. Park empfiehlt in seinem hier zur Herstellung verwendeten Paper [25] vier Kalzinierungen. Jeder Vorgang sieht dabei ein Erhitzen des Materials auf 1100 °C für 20 h vor. Es muss natürlich auch berücksichtigt werden, dass jede Wiederholung auch andere Arbeitsschritte, wie z.B. anschließendes Kleinmahlen und Trocknen des Pulvers, mit sich bringt. Für eine Zeit- und Kosteneinsparung ist zu überprüfen, ob tatsächlich so viele Wiederholungen notwendig sind. Eine erneute Kalzinierung des Materials ist dann notwendig, wenn nicht alle Ausgangskomponenten vollständig oder nur teilweise an der Reaktion (siehe Gl. (4.1.1)) teilgenommen haben. Die Prozesse finden vorzugsweise nur an der Oberfläche der Partikel statt (siehe Abb. 4.2.1), die, wenn ihre Durchmesser zu groß sind, vor einer Wiederholung aufgebrochen werden müssen.

Einen schnellen Aufschluss, ob und wie viel sich vom ersten Kalzinierungsschritt bis hin zum vierten im Material ändert, liefert ein Vergleich derer Pulverdiffraktogramme. Sollten ausreichend Reste der Ausgangsstoffe noch vorhanden sein, so wären deren Bragg-Peaks dort sichtbar.

Ein direkter Vergleich der vier Pulverdiffraktogramme (siehe Abb. 4.5.1) ergibt, dass sich bereits das Ergebnis des ersten Durchgangs von dem des zweiten nicht sonderlich unterscheidet, außer dass bei dem Doppelpeak das Verhältnis der Intensität vom Großen zum Kleinen wächst. Dasselbe liefert der Vergleich der übrigen Diffraktogramme des zweiten, dritten und des vierten Kalzinierungsschritt, nur dass dort das Verhältnis immer weniger ansteigt.

Ein entscheidendes Ergebnis soll der Vergleich der Pulverdiffraktogramme des gesinterten Materials liefern. Im großen Überblick gibt es keine Unterschiede. Alle Proben des Materials sind einphasig, d.h. es sind keine Doppelpeaks mehr vorhanden, wie sie in Abb. 4.5.1 bei dem ausschließlich kalzinierten Pulver vorhanden sind. Eine Vergrößerung des (024) Reflex als repräsentatives Beispiel ist in Abb. 4.5.2 gezeigt. Der Bragg-Peak des einmal kalzinierten und anschließend gesinterten Pulvers ist im Vergleich zu den übrigen Proben zu einem kleineren Winkel verschoben. Es gibt einen Unterschied in den Intensitäten, der jedoch z.B. auf die für die Messung verwendeten unterschiedlichen Pulvermengen zurückzuführen ist. Für eine erfolgreiche Präparation sind aus Sicht der Ergebnisse mindestens zwei Kalzinierungsschritte durchzuführen.

Sinterprobleme

Anfänglich sind maximal zwei Pellets gleichzeitig im Ofen gesintert worden. Das Material ist strukturell einphasig. Bei den ersten Versuchen vier Stück auf einmal herzustellen, zeigt sich am Pulverdiffraktometer, dass das Endprodukt nicht ganz einphasig ist. Durch den Vergleich dieser Probe mit einer ausschließlich kalzinierten und einer mit erfolgreichem Sinterprozess ist zu erkennen, dass die erwünschte Reaktion nicht vollständig abgelaufen ist (s. Abb. 4.5.3). Dafür kann es mehrere Ursachen geben.

In der Dissertation von Haifeng Li [47] zeigt sich, dass die Verwendung eines organischen Binders zum Pressen der Targets Auswirkungen auf die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie und magnetischen Messung haben. Sämtliche Versuche in dieser Arbeit bei $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ ohne Binder auszukommen sind gescheitert. Selbst die kleinen Pellets sind so instabil, dass sie beim Herausnehmen aus der Pressform sofort zerfallen. Bei den größeren Targets für die Sputteranlage, die

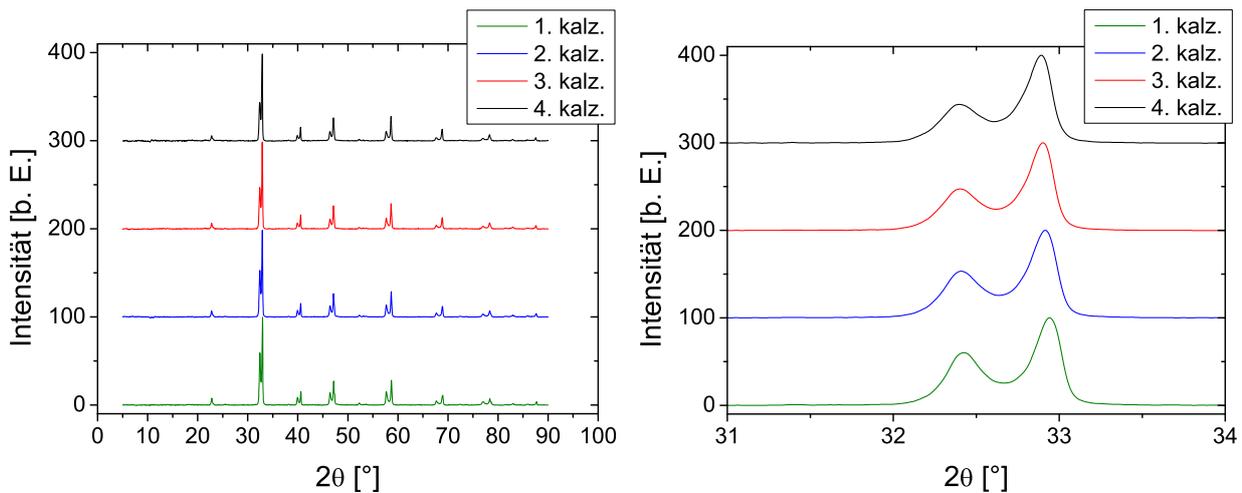


Abbildung 4.5.1.: Pulverdiffraktogramm: Der Vergleich des Pulvers von nach dem 1. bis nach dem 4. Kazinierungsschritt. (links) ein Überblick über den gesamten vermessenen Bereich, (rechts) eine Vergrößerung des größten Doppelpeaks bei rund 32..33°. Der einzige ersichtliche Unterschied liegt darin, dass sich das Intensitätsverhältnisse der beieinander liegenden Peaks kontinuierlich verändert.

im Verhältnis zu ihrem Gesamtvolumen noch flacher sind, ist dies erst recht nicht möglich. Anfänglich ist mit geringen Pulvermengen gearbeitet worden und dies erfordert eine noch genauere Abmessung der Bindermenge. Eine genauere Dosierung des Binders erweist sich jedoch aufgrund dessen zähflüssigen Eigenschaft als Problem für eine genaue Wiederholbarkeit.

Eine weitere Möglichkeit ist, dass im Rohrofen die Temperatur mit zunehmendem Abstand vom Heizzentrum zu stark abfällt, so dass Proben, die weiter außen liegen, nicht mehr ausreichend Wärme zugeführt wird. Um dies zu überprüfen ist ein Temperaturprofil im Ofen angefertigt worden. Auch der verwendete Sauerstofffluss könnte eine Beeinträchtigung des Temperaturverlaufs mit sich tragen, da das Gas unvorgewärmt zur Probe geleitet wird. Für die Temperaturmessung wird an der Endkappe des Ofens eine Verschlusschraube heraus genommen. Durch die Öffnung wird ein Thermoelement vom Typ S geschoben, welches für einen Bereich von 0 °C bis 1600 °C geeignet ist. Der Fehler auf die gemessene Temperatur liegt für $0\text{ °C} \leq T \leq 600\text{ °C}$ bei $\pm 1.5\text{ °C}$ und für $600\text{ °C} \leq 1600\text{ °C}$ errechnet er sich zu $\pm 0.0025 \cdot T$. Ein Thermoelement besteht aus zwei Leitern, die an einem Ende miteinander verbunden sind. Durch eine Temperaturdifferenz wird aufgrund des Seebeck-Effekts eine elektrische Spannung $U_{\text{Seebeck}} = \alpha \cdot \Delta T$ - mit dem Seebeck-Koeffizient (Thermokraft) α - induziert, die abgegriffen wird und typisch für jede Temperatur ist.

Wegen der Öffnung am Ofenrohr kann das verwendete heiße Gas in den Raum hinein strömen. Aus Sicherheitsgründen ist dazu zunächst nur Argon verwendet worden, um zu sehen, ob überhaupt ein Effekt zu beobachten ist. Die Messung zeigt, dass die heiße Zone $\pm 2\text{ cm}$ um das Zentrum herum ausgedehnt ist. Zudem gibt es keinen relevanten Unterschied zwischen einem Heizvorgang mit und einem ohne Gasfluss, wodurch sich weitere Untersuchungen in dieser Richtung erübrigen (vgl. Abb. 4.5.4).

Ferner ist zu beachten, dass das Rohr nicht fixiert ist, damit es sich frei ausdehnen kann. Eine Fixierung führt aufgrund thermischer Spannungen zu einer Beschädigung des Keramikrohrs. Allerdings hat dies den Nachteil, dass sich dessen Lage im Ofen durch (De-)Montage der Endkappe

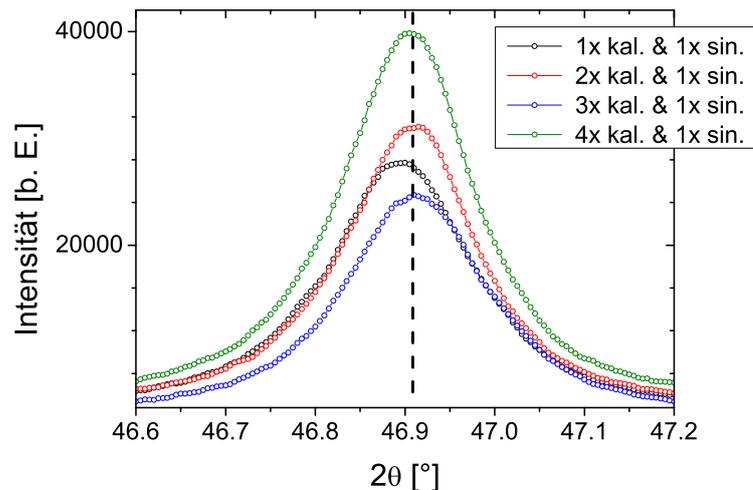


Abbildung 4.5.2.: Pulverdiffraktogramm: Der Vergleich des Pulvers mit unterschiedlich vielen Kalzinierungsschritten nach dem Sintern. Für einen Ausschnitt ist der (024) Reflex (siehe Abb. 5.1.3) als repräsentativ ausgewählt worden. Das Material ist im Vergleich zu einer ausschließlich kalzinierten Probe einphasig (vgl. Abb. 4.5.1). Lediglich beim einmalig kalzinierten Pulver gibt es einen merklichen Unterschied in der Peakposition.

zum Einbringen bzw. zur Entnahme der Probe mit der Zeit verschiebt und damit auch der Ort der maximalen Temperatur.

Die Dicke der zu sinternden Pellets spielt ebenfalls eine wichtige Rolle. Ohne eine ausreichende Erfahrung ist es anfangs schwierig abzuschätzen, wie dick das Pellet nach dem Pressen sein wird. Je höher es ist, desto mehr Zeit nimmt es ggf. in Anspruch bis die Reaktionen beim Sinterprozess vollkommen abgeschlossen sind. So kann es unter Umständen dazu führen, dass das Material nach der angesetzten Sinterzeit noch nicht seine gewünschte Zusammensetzung von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{3-\delta}$, mit $\delta = 0$, erreicht hat.

Das gleiche Ergebnis würde ebenfalls eintreten, wenn der Sauerstoffpartialdruck während des Sinterns zu stark absänke. Ein vermindertes O_2 -Angebot führt zu einer Verschiebung des chemischen Gleichgewichts der Reaktion. Je mehr Material gleichzeitig gesintert wird, desto mehr Sauerstoff wird aus der Umgebung aufgenommen und desto geringer ist dessen Partialdruck in der Umgebung.

Ebenso kann die Dichte des gepressten Targets einen relevanten Einfluss haben. Je dichter das Material ist, desto schwieriger wird der Sauerstoff tief in das Material geleitet, bzw. der Prozess benötigt ggf. mehr Zeit.

Um den Einfluss der problematischen Faktoren so gering wie möglich zu halten, ist im weiteren Verlauf

- regelmäßig das Temperaturprofil und die Lage seines Maximums überprüft worden, um damit die Position der Pellets im Ofenrohr gegebenenfalls anzupassen,
- die Höhe der Pellets so gering und gleichmäßig wie möglich gehalten worden.

Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass ein zweiter Sinterschritt das Problem vollständig beheben kann.

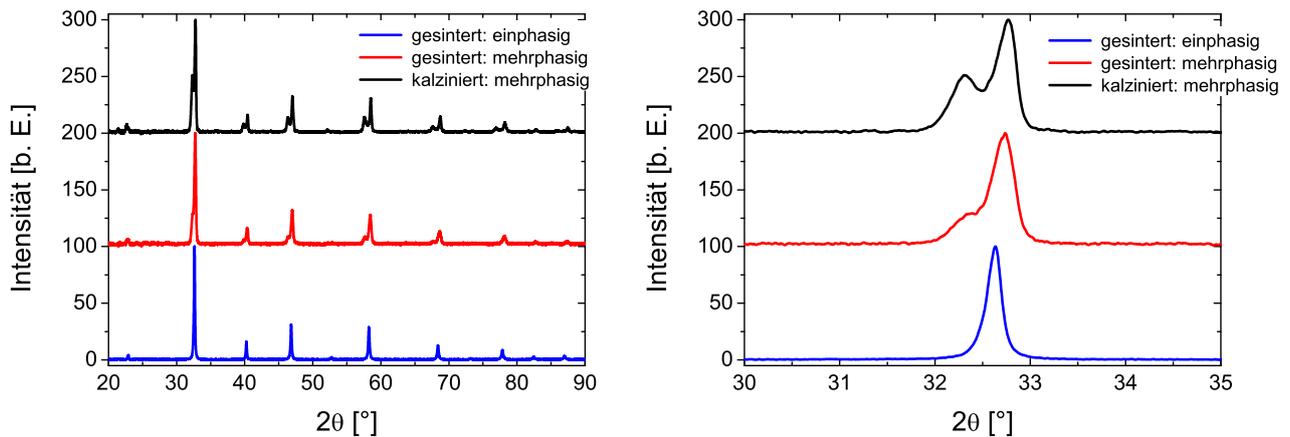


Abbildung 4.5.3.: Pulverdiffraktogramm: Der direkte Vergleich zwischen einem Pulver nach erfolgreichem Sintern (blau), unvollständigem Sintern (rot) und einer ungesinterten Probe (schwarz). Die Diffraktogramme sind auf den höchsten Reflex auf 100 normiert und je um 100 längs der Ordinatenachse verschoben. Der Untergrund ist subtrahiert worden.

Sinterschrumpfung

In Abschnitt 4.3 ist beschrieben, wie es zu einer Verdichtung des Materials beim Sintern kommt - aufgrund einer Verringerung von Grenzflächen fest/gasförmig, was von einem Kornwachstum gefolgt wird. Dies führt im Allgemeinen zu einer Abnahme der Größe des Pellets. Die Targets für die Sputteranlage sollen einen Durchmesser von 5 cm aufweisen. Eine Schrumpfung muss bei der Wahl der Größe der Pressform berücksichtigt werden, damit das Target nicht kleiner als vorgesehen wird. Der Durchmesser der Pellets wird mit einer Schieblehre ermittelt. Bei den in Tabelle 4.5.1 angegebenen Werten handelt es sich um Mittelwerte und deren Standardabweichung aus Mehrfachmessungen. Die Pellets sind lediglich mit Augenmaß rund, der tatsächliche Durchmesser variiert, je nachdem wo gemessen wird.

Tabelle 4.5.1.: Sinterschrumpfung: Vergleich der Pelletdurchmesser vor und nach dem Sintern.

\varnothing vorher [mm]	\varnothing nachher [mm]	Schrumpfung [%]
13.00(1)	11.68(21)	10.1(1.6)
13.00(1)	11.73(23)	9.8(1.8)
13.00(1)	11.31(11)	13.0(9)
13.00(1)	11.46(11)	11.9(9)

Chemische Analyse

Als eine zusätzliche Kontrollmöglichkeit, in wie weit die anteilmäßige Zusammensetzung der einzelnen Komponenten in der hergestellten Keramik in Ordnung ist, wird eine Probe von etwa 300 mg zur Zentralen Chemischen Analyse (ZCH) gegeben. Die Gewichtsprozentanteile für reines $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ bezogen auf dessen molare Masse sind der Tabelle 4.5.2 zu entnehmen.

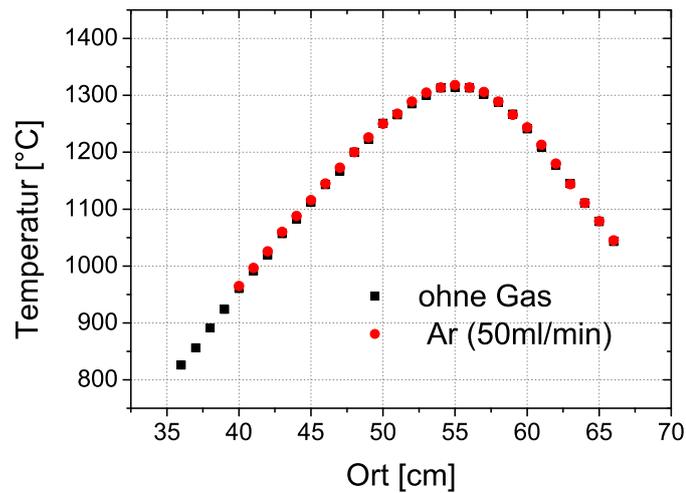


Abbildung 4.5.4.: Die Vermessung des Temperaturprofils eines Rohrofens mit einer Rohrlänge von 1 m ohne Gas (schwarz) und mit einem Argonfluss von 50 ml/min (rot).

Während des Kalzinierens ist das Material immer im direkten Kontakt mit der Wandung eines Al_2O_3 -Tiegels. Unter der Einwirkung hoher Temperaturen ist eine Reaktion zwischen Behälter und Pulver nicht vollständig auszuschließen. Auch könnten noch Reste von Kohlenstoff aus dem Ausgangsmaterial SrCO_3 oder aus dem zum Pressen benutzten Binder vorhanden sein. Daher ist das Material zusätzlich auf Spuren von Kohlenstoff und Aluminium untersucht worden. Die zur quantitativen Analyse verwendeten Methoden sind in Tab. 4.5.4 aufgelistet. Auf eine Überprüfung nach weiteren Elementen wird verzichtet, weil einerseits ausschließlich hoch reine Ausgangsstoffe verwendet werden, so dass keine signifikante Auswirkung erwartet wird, und andererseits das $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ bei den Herstellungsschritten nicht mit weiteren Gegenständen in Berührung kommt, wobei ein unerwünschter Materialaustausch zu erwarten ist. Es ist zu beachten, dass die Gesamtsumme der Gewichtsprozent lediglich 98.73(31) % ergibt. Diese Abweichung von 100 % ist allerdings im Rahmen der Messgenauigkeiten und gegebenenfalls einer dennoch geringfügig vorhandenen Verunreinigung erklärbar, die beispielsweise von den Ausgangssubstanzen stammen kann.

Tabelle 4.5.2.: Der Vergleich des Ergebnisses der chemischen Analyse für die Zusammensetzung von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ (Pellet) mit den theoretisch berechneten Werten (bezogen auf die Stoffmenge von 1 mol).

	Gew.-% (theor.)	Gew.-% (ZCH)
La	22.20	21.71(16)
Sr	28.01	27.82(18)
Fe	26.78	26.56(16)
O	23.01	22.6(1)
Al	-	0.024(6)
C	-	0.018(4)

Das Resultat lässt sich - davon ausgehend, dass die Abweichungen nicht groß sind -, in eine stöchiometrische Zusammensetzung umrechnen. Beim Kalzinieren und Sintern können geringe Mengen der einzelnen Elemente abdampfen. Für Lanthan ist die niedrigste Abdampftrate zu erwarten [54], wodurch es Sinn macht, die Werte auf Lanthan zu „normieren“, d.h., der Stoffmengenanteil von La mit 0.333 wird also als korrekt angenommen, wodurch sich ein multiplikativer Faktor für alle Elementkomponenten ergibt. Die stöchiometrische Zusammensetzung bezogen auf 1 mol des Materials ist der Tabelle 4.5.3 zu entnehmen. Das Ergebnis ist kurz in der Strukturformel $\text{La}_{0.333}\text{Sr}_{0.677}\text{Fe}_{1.014}\text{O}_{3.021}$ zusammenfassbar.

Tabelle 4.5.3.: Der Stoffmengenanteil [mol] bezogen auf 1 mol des hergestellten Pulvers. Die Normierung auf den La-Anteil bedeutet, dass dieser mit 0.333 mol als korrekt angenommen wird, wodurch sich ein multiplikativer Faktor für alle Komponenten ergibt.

	[mol]	[mol] („normiert“ auf La-Anteil)
La	0.326(2)	0.333(2)
Sr	0.662(4)	0.677(4)
Fe	0.992(6)	1.014(6)
O	2.954(13)	3.021(13)

Tabelle 4.5.4.: Die verwendeten quantitativen Methoden der Zentralenabteilung für Chemische Analyse.

Element	quantitative Analysemethode
La / Sr / Fe	Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES)
O	Heißextraktion im Heliumgasstrom mit anschließender Wärmeleitfähigkeitsdetektion, bzw. IR-Spektroskopie (Leco TCH 600)IR-Spektroskopie nach Ver
Al	Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES)
C	IR-Spektroskopie nach Verbrennung im Sauerstoff-Strom (Leco CS 60

4.5.2. Sputtertargets

Zur Herstellung von Targets für die Hochdruck-Sauerstoff-Sputteranlage wird eine Pressform mit einem Innendurchmesser von 6 cm verwendet. Für eine erhöhte Packungsdichte und für einen besseren Zusammenhalt des Materials wird vorher auch hier 1% Binder an Trockenmasse des Übergangsmetalloxidpulvers hinzugefügt. Begonnen wird mit einer Presskraft von 300 kN, bei der die Ergebnisse sich als zu instabil erweisen. Die Verwendung einer Rüttlerplatte nach dem Einfüllen des Pulvers in die Form führt zu keinen auffällig besseren Resultaten. Weil das Material so fein gemahlen ist, rutscht es dabei sogar in kleine Fugen am Boden des Presskörpers. Das kann unter Umständen dazu führen, dass sich der Pressling an der Innenseite der Form festsetzt und beim Versuch ihn herauszunehmen zerfällt. Höhere Drücke haben ähnliche Folgen, nur dass sich das Pulver allgemein stärker an den Wänden festsetzt. Der verwendete Druck ist allmählich

verringert worden. Die besten Ergebnisse werden mit einer Presskraft von 200 kN erreicht.

Der für das Sintern der Pellets verwendete Rohröfen ist zu klein für die Targets, so dass für diese ein Rohr mit einem größeren Durchmesser verwendet wird. Das Al_2O_3 -Rohr ist in einem umgebauten Kammerofen montiert worden. Aufgrund der hier ausgeweiteten Heizzone werden auf beiden Seiten je ein Strahlungsschild eingebaut. Damit das Target eben aufliegt, wird ein Teil eines dünneren halbierten Rohrs, als U-Form zusammen mit einer darauf liegenden flachen Al_2O_3 -Platte als Unterlage im Ofen verwendet. Das zu sinternde Objekt liegt jedoch nicht direkt auf dieser Platte, da das Risiko zu hoch ist, dass die beiden Materialien bei den hohen Temperaturen miteinander reagieren. Ein „Anbacken“ des Targets auf der Unterlage ist unerwünscht. Daher liegt es noch zusätzlich auf einem Platinblech auf.

Das Ofenvolumen ist im Verhältnis zu dem für die Pellets verwendeten erheblich größer. Dasselbe gilt für die Menge des Materials. Aus diesem Grund wird in diesem Teil ein Sauerstofffluss von rund 130 ml/min verwendet.

In Abb. 4.5.5 ist ein fertig gepresstes und gesintertes Target gezeigt. Die Oberseite ist eben. Lediglich deren oberste Schicht scheint sich an der Unterseite zu lösen, die durch ein Abschleifen beseitigt werden kann. Auf der Rückseite des Targets (Auflagefläche beim Sintern) haben sich einige Risse gebildet, die ebenfalls behandelt werden können. Jedoch ist diese Seite nicht so relevant, da für eine konstante Schichtwachstumsrate beim Sputtern nur eine ebene Seite benötigt wird.

Das anschließend fertig abgeschliffene Target ist in Abb. 4.5.6 gezeigt. Durch das bei diesem Bearbeitungsprozess verbundene Einspannen des Targets, hat sich in der Mitte eine Kontur gebildet.

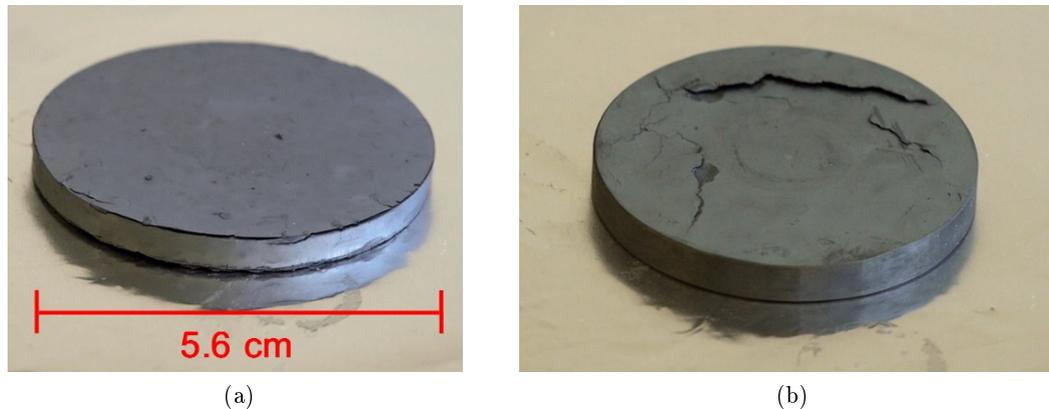


Abbildung 4.5.5.: Ein gepresstes und gesintertes Target: Die Oberseite (a) bleibt beim Sintern flach, während sich an der Unterseite (b) Risse bilden. Bei einigen Targets bilden sich an der Unterkante der Oberseite ebenfalls einige Risse. Alle relevanten Schäden können in der Regel durch ein anschließendes Abschleifen behoben werden.

Das Verhältnis der Dichte des fertigen Targets zu der von einkristallinem $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ beträgt $\frac{\rho_{\text{Target}}}{\rho_{\text{LSP0}}} = 0.70(1)$. Es wird zwar ein Wert von mindestens 0.9 empfohlen, aber solange sich diese verringerte Dichte homogen über das gesamte Target erstreckt, sollte es zu keinen Problemen beim Sputtern kommen. Negativ würde sich dies nur dann auswirken, wenn das verringerte Verhältnis durch Inhomogenitäten, wie z.B. durch Luft einschüsse, verursacht wird. Denn beim Herstellen dünner Schichten würde sonst die abgesputterte Rate an Targetmaterial stark mit

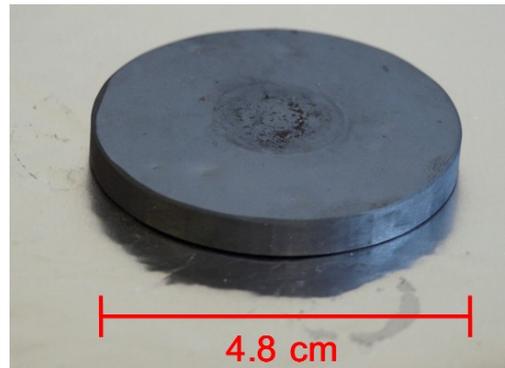


Abbildung 4.5.6.: Ein fertig gesintertes und abgeschliffenes Target. Die Konturen in der Mitte haben sich durch das Einspannen beim Abschleifen ergeben.

der Zeit fluktuieren, was beispielsweise eine nicht kontrollierbare Wachstumsgeschwindigkeit zur Folge hätte. [34, 55]

Tabelle 4.5.5.: Die Eigenschaften des zurecht geschliffenen Targets: Durchmesser \varnothing , Höhe h , Masse m , Dichte des Targets ρ_{Target} , theoret. Dichte von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ ρ_{LSFO} .

\varnothing [cm]	h [cm]	m [g]	ρ_{Target} [g/cm ³]	ρ_{LSFO} [g/cm ³]	$\frac{\rho_{\text{Target}}}{\rho_{\text{LSFO}}}$
5.026(1)	0.533(7)	44.259(1)	4.18(6)	5.96 [21]	0.70(1)

Ein großer Überblick über das Pulverdiffraktogramm einer Probe des gesinterten und gepressten Targets aus Abb. 4.5.7 (links) zeigt, dass das Material im weitesten Sinne gesintert worden ist (vgl. mit Abb. 4.5.3 (links), „Sinterproblem“). Ein vergrößerter Ausschnitt bei einem Reflex bei $2\theta \approx 47^\circ$ zeigt jedoch, dass die Probe nicht rein einphasig ist. Ein Vergleich mit einer Probe eines vollständig gesinterten Pellets macht dies deutlicher. Auch wenn das Target ein kleines Defizit an Sauerstoff aufweist, ist dies nicht tragisch. Das Wachstum der dünnen Schichten soll schließlich in einer Hochdruck-Sauerstoff-Sputteranlage stattfinden, wo fehlender Sauerstoff durch eine verwendete Gasatmosphäre ausgeglichen wird. Bei Target und Pellet scheinen die beiden gezeigten Peaks zueinander verschoben zu sein. Dies liegt jedoch an unterschiedlichen instrumentellen Parametern, die z.B. eine Nullpunktverschiebung bewirken (vgl. Abschnitt 5.1.1), was hier noch nicht berücksichtigt worden ist.

Chemische Analyse

In den Tabellen 4.5.6 und 4.5.7 sind die Ergebnisse des ZCH sowie die daraus resultierende Stöchiometrie des erfolgreich gepressten und gesinterten Targets zusammen gefasst. Die Gesamtsumme der Gewichtsprozente weicht mit $96.3 \pm 1.3\%$ von 100% ab. Die Differenz ist wiederum im Rahmen von Messungenauigkeiten und gegebenenfalls einer geringfügigen Verunreinigung erklärbar.

Tabelle 4.5.6.: Der Vergleich des Ergebnisses der chemischen Analyse für die Zusammensetzung von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ (Target) mit der theoretisch berechneten (bezogen auf eine Stoffmenge von 1 mol).

	Gew.-% (theor.)	Gew.-% (ZCH)
La	22.20	21.4(6)
Sr	28.01	27.0(8)
Fe	26.78	25.8(8)
O	23.01	22.1(3)

Tabelle 4.5.7.: Der Stoffmengenanteil [mol] bezogen auf 1 mol des hergestellten Pulvers.

	[mol]	[mol] („normiert“ auf La-Anteil)
La	0.321(9)	0.333(9)
Sr	0.643(19)	0.667(19)
Fe	0.964(30)	1.000(31)
O	2.881(39)	2.990(40)

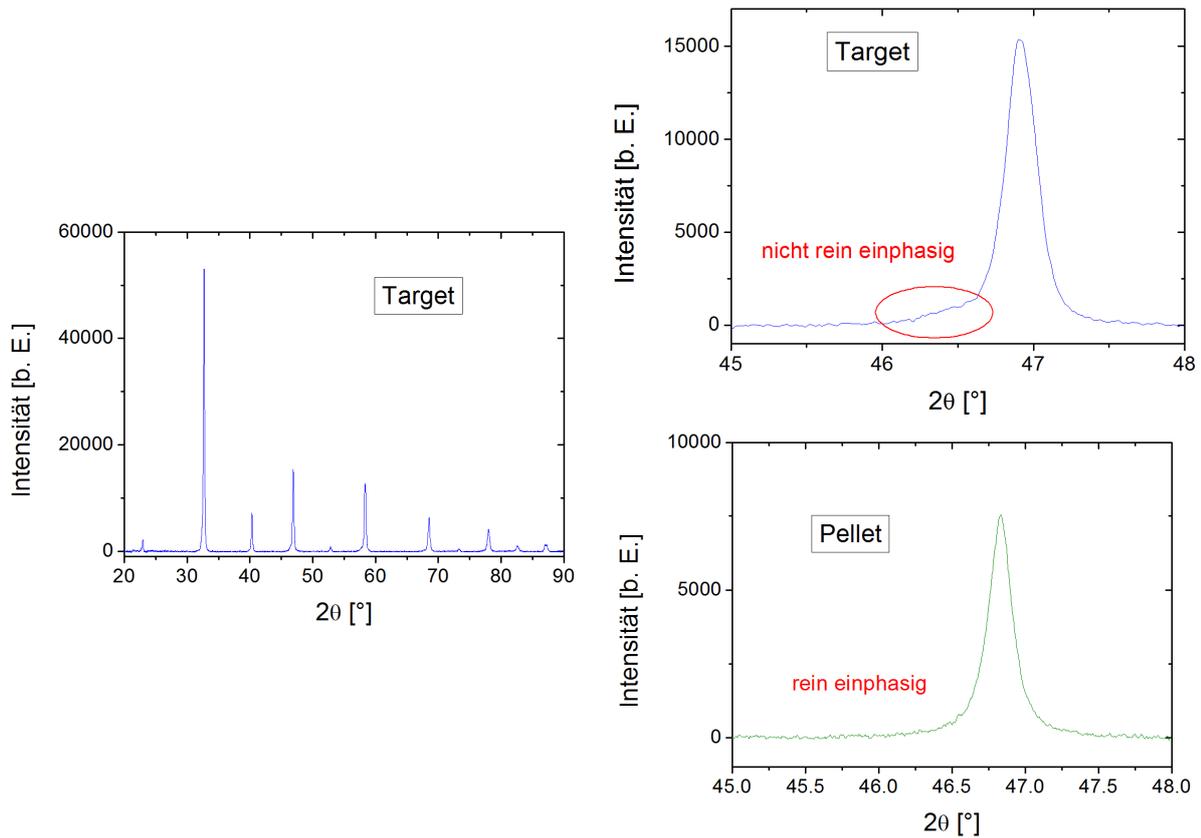


Abbildung 4.5.7.: (links) Der Überblick über das untergrundkorrigierte Pulverdiffraktogramm einer Probe des gepressten und gesinterten Targets. (rechts oben) ein vergrößerter Ausschnitt auf den $(024)_{rh}$ -Reflex bei $2\theta \approx 47^\circ$. Im Vergleich zum Pulverdiffraktogramm eines vollständig gesinterten Pellet (rechts unten) ist das Material nicht komplett rein einphasig. Der Hauptpeak in den beiden Diffraktogrammen befindet sich nicht an der exakt gleichen Position, was u.a. an einer unterschiedlichen Nullpunktverschiebung liegt, die noch nicht berücksichtigt worden ist. Für die weitere Anwendung beim Sputtern ist dies jedoch nicht von Bedeutung, weil die dünnen Schichten in einer Hochdruck-Sauerstoffatmosphäre gewachsen werden.

5. Messungen und Auswertungen

5.1. Pulverdiffraktometrie

5.1.1. Rietveldverfeinerung bei Raumtemperatur

Zur Auswertung der Messdaten wird das kristallographische Programm „Jana2006“ [32] verwendet. Zuerst muss der Untergrund bestimmt werden. Dies geschieht durch eine manuelle Auswahl von Untergrundpunkten. Durch lineare Interpolation wird der Untergrund errechnet. Um Messartefakte, die sich auf den Untergrund auswirken, besser zu erkennen, ist ein Blick auf ein Pulverdiffraktogramm für $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ aus der „Inorganic Crystal Structure Database“ [56] (ICSD) hilfreich. Zudem können auf diese Weise im Vorfeld erwartete Peakpositionen abgeschätzt werden. Die Untergrunddaten werden im weiteren Verlauf der Auswertung nicht mehr verändert.

Es wird zunächst $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ - mit Si-Pulver als Standard vermengt und beides zusammen vermessen. Dabei wird sich zu Nutze gemacht, dass das verwendete Si eine Diamantstruktur mit Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ und die Gitterparameter $a = b = c = 5.4307(1) \text{ \AA}$ und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ hat. Somit können für die bekannte Lage der Si-Peaks die instrumentellen Parameter angepasst werden. Wegen einer nicht exakten Zentrierung des Probenortes beim Debye-Scherrer-Verfahren kann es beispielsweise zu einer Verschiebung auf der 2θ -Skala kommen. Eine solche Verschiebung kann über diese Auswerte-Software mittels eines instrumentellen Parameters korrigiert werden. Neben einer Nullpunktverschiebung ist es auch möglich, dass die Abstände der Peaks im Pulverdiffraktogramm verfälscht sind. Auch hier ist eine entsprechende Anpassung mittels zweier Parameter möglich. Nicht korrekte instrumentelle Parameter führen zu einer falschen Bestimmung der Gitterkonstanten. Daher müssen diese im Vorfeld bekannt sein, ehe eine Datenanpassung stattfindet. Es reicht jedoch nicht aus, diese drei Korrekturwerte einmalig zu bestimmen, weil bereits ein leichter Stoß gegen die Apparatur oder die (De-)Installation einer Messoption eine Veränderung dieser Größen mit sich trägt.

Allein von der Bragg-Gleichung ausgehend würden scharfe δ -Peaks erwartet werden. Infolge der instrumentellen Auflösung und der endlichen Partikelgröße, kommt es bei einer Messung jedoch zu einer Verbreiterung der Bragg-Peaks (siehe Abb. 5.1.1). Deren Form kann beispielsweise durch eine Gaußkurve angepasst werden. Vernachlässigt man die Größenverteilung und Einflüsse von Verspannungen der Pulverkörner, so kann die Winkelabhängigkeit der Halbwertsbreite $FWHM$ der Peaks durch $(FWHM)^2 = U \cdot \tan^2(\theta) + V \cdot \tan(\theta) + W$ beschrieben werden, mit den Halbwertsbreite-Parametern U , V und W , die durch die instrumentelle Auflösung gegeben sind.

Im nächsten Schritt soll die Form der Peaks bestimmt werden. Das ist wichtig, denn aufgrund der vorhin beschriebenen Verbreiterung kann es zu einer Überlappung benachbarter Peaks kommen. Für eine erfolgreiche Anpassung muss dies berücksichtigt werden. Als Modell wird ein Pseudo-Voigt-Profil gewählt. Dies bedeutet, dass die Peaks sowohl einen Gauß- als auch einen Lorentzanteil aufweisen. Für die Pseudo-Voigt-Funktion gilt $f(x) = \eta \cdot L(x) + (1 - \eta) \cdot G(x)$, mit der Gaußkurve $G(x)$, der Lorentzkurve $L(x)$ und dem relativen Lorentzanteil $0 \leq \eta \leq 1$. Für die Peakprofilanpassung stehen sechs Parameter zur Verfügung. Es wird davon ausgegangen, dass sich

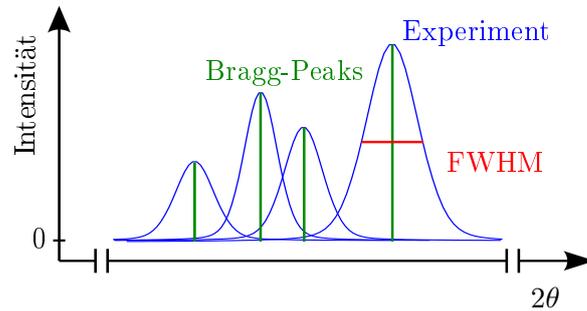


Abbildung 5.1.1.: Die Peakverbreiterung infolge einer instrumentellen Auflösung. Durch die endliche Ausdehnung der Peaks kann es zu einer mehr oder weniger starken Überlappung benachbarter Peaks kommen. Für eine erfolgreiche Anpassung muss dies berücksichtigt werden, denn je nachdem sind dadurch einzelne Peaks nur noch teilweise oder gar nicht mehr zu erkennen.

die instrumentellen Parameter bei ein und demselben Messdurchgang für Si und $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ nicht unterscheiden und auch deren Peakform ähnlich ist. Mit den gewonnenen Werten kann die Bestimmung der Gitterkonstanten von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ begonnen werden. Dieses System weist die Raumgruppe $R\bar{3}c$ auf und es gilt somit $a = b$ und $c \neq a, b$ und $\alpha = \beta = 90^\circ$ und $\gamma = 120^\circ$. Somit verbleiben neben der grob vorangepassten Peakkontur, die für die $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ -Probe genauer angepasst wird, die zwei Parameter a und c , die zu bestimmen sind. Vorhandene Asymmetrien in der Peakform, die durch eine endliche Breite des Photofilms entstehen (s. Abb. 5.1.2), lassen sich über die Asymmetrieparameter angleichen. Mit den gewonnenen Gitterparametern wird im letzten Schritt eine Rietveldverfeinerung an den Messdaten einer reinen $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ -Pulverprobe vorgenommen. Bei dieser Methode werden weitere Faktoren, die atomaren Formfaktoren, berücksichtigt bzw. das Anteilsverhältnis der einzelnen Atomkomponenten, thermische Faktoren und deren genauere Position innerhalb der Kristallzelle ermittelt. Als Startvorlage dienen die Werte aus der ICSD für $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ [21, 56]. Die Anpassung wird insofern vereinfacht, dass für die vorliegende Raumgruppe nur die x -Position des O^{2-} (Wyckoff-Symbol 18e) veränderlich ist. Jedoch darf nicht außer Acht gelassen werden, dass die Röntgendiffraktion - im Vergleich zu den übrigen Ionen - nicht wirklich empfindlich auf den Beitrag des Sauerstoffs ist. Zwar wird die beste Anpassung gewählt, aber eine kleine Änderung des Sauerstoffgehalts oder der Position in der Einheitszelle hat so gut wie keine Auswirkung auf die Qualität der Anpassung, was einen größeren Beitrag zu einem möglichen systematischen Fehler auf diese zwei Parameter liefert.

In beiden Messungen bei Raumtemperatur beträgt die Strahlzeit 90 Minuten. Eine Anpassung mit der Raumgruppe $R\bar{3}c$ ist erfolgreich. Die untergrundkorrigierten Daten mit Fit und Peakpositionen sind in Abb. 5.1.3 gezeigt. Es ist zu beachten, dass sich die Angaben mit h, k und l auf die hexagonale Aufstellung beziehen und der redundante Index i weggelassen worden ist. Die Ergebnisse und die Qualität der Anpassung sind der Tabelle 5.1.1 zu entnehmen. Bei den angegebenen Fehlern handelt es sich ausschließlich um statistische Fehler, die aus der Auswertung mittels „Jana2006“ folgen. Die Definition für die angegebene Qualitätsfaktoren der Profilanpassung sind der „Goodness of Fit“, der „Profil-R-Faktor“ R_p und der gewichtete „Profil-R-Faktor“ R_{wp} . Diese sind durch:

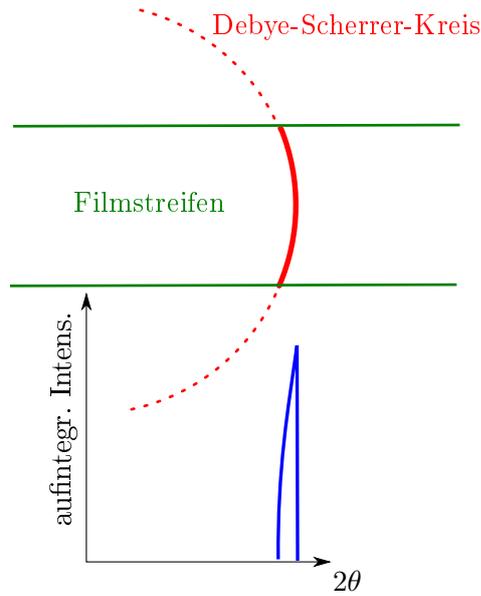


Abbildung 5.1.2.: Eine Peakasymmetrie im Pulverdiffraktogramm entsteht durch eine endliche Breite des Filmstreifens. Die auf den Filmstreifen projizierten Debye-Scherrer-Kreise weisen eine endliche Krümmung auf. Wird für jeden Winkel die gemessene Intensität aufintegriert, so ergibt sich eine asymmetrische Verteilung. Das Maß der Asymmetrie ist winkelabhängig, weil es von der Krümmung bzw. vom Radius der Kreise abhängt.

$$\text{GoF} = \frac{1}{N - P - C} \sum_i^N w_i (Y_i^{\text{obs}} - Y_i^{\text{cal}})^2,$$

$$R_p = \frac{\sum |Y_i^{\text{obs}} - Y_i^{\text{cal}}|}{\sum Y_i^{\text{cal}}}$$

und

$$R_{\text{wp}} = \frac{\sum w_i (Y_i^{\text{obs}} - Y_i^{\text{cal}})^2}{\sum w_i (Y_i^{\text{cal}})^2}$$

definiert, mit den gemessenen bzw. berechneten Werten Y_i^{obs} und Y_i^{cal} , dem Gewichtungsfaktor $w_i = \frac{1}{(\sigma(Y_i^{\text{cal}}))^2}$, der Anzahl an Beobachtungspunkten N , der Anzahl P an unabhängigen Parametern der angepassten Funktion und der Anzahl C an Nebenbedingungen für die Parameter [57]. Die zusätzliche Kennzeichnung (in Tab. 5.1.1 b) „obs“ bezieht sich lediglich auf die beobachteten Reflexe, während bei „all“ alle Reflexe berücksichtigt werden.

Die Qualitätsparameter für die Rietveldverfeinerung sind der „R-Faktor“ R sowie der gewichtete „R-Faktor“ w_R , die analog zu den obigen Faktoren definiert sind, außer dass hier keine Summation über die einzelnen Werte stattfindet, sondern stattdessen über die aufintegrierte Intensität der einzelnen Reflexe summiert wird [58].

Zusätzlich sind in Tab. 5.1.1 f der Abstand zwischen einem Fe- und einem O-Ion sowie der Winkel zwischen den Gittervektoren \mathbf{a} und \mathbf{b} der pseudokubischen Einheitszelle aufgeführt. Um diese

Werte zu erhalten, werden die Strukturdaten inklusive der genauen Besetzung der Einheitszelle in das ein Programm namens „Diamond“ [59] eingelesen. Dort wird das Modell der Einheitszelle simuliert. Jedem Ion wird ein Ortsvektor in der Einheitszelle zugechrieben. Aus diesen Vektoren können Abstände und Winkel zueinander bestimmt werden. Es ergibt sich, dass der Winkel in der rhomboedrischen Aufstellung zwischen den Gittervektoren \mathbf{a} und \mathbf{b} $\angle(a, b)_{\text{rh}} = 90.050(1)^\circ$ beträgt, was bedeutet, dass die Einheitszelle entlang der $[111]_{\text{rh}}$ -Richtung leicht zusammengestaucht ist. Für die rhomboedrischen Gitterkonstanten, für die gilt $a_{\text{rh}} = b_{\text{rh}} = c_{\text{rh}}$, ergibt sich eine Länge von 3.8733 \AA . Sowohl Winkel als auch Länge stimmen mit den Werten aus einem Paper von M. Takano et al. [23] überein, der jedoch die Zusammensetzung $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$ untersucht hat.

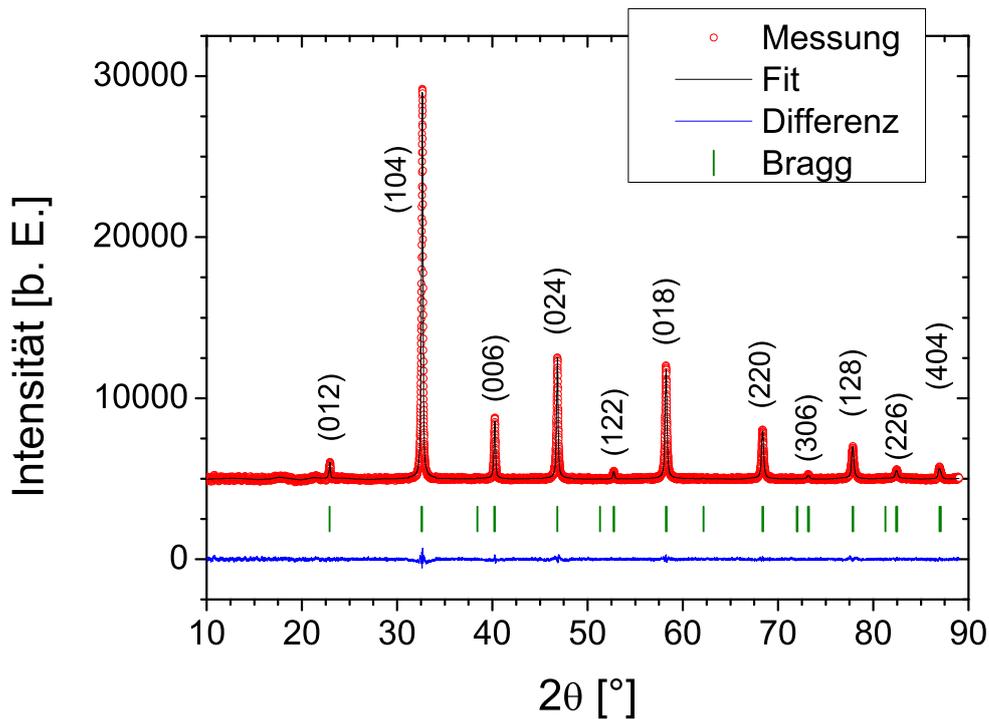


Abbildung 5.1.3.: Ein untergrundkorrigiertes Pulverdiffraktogramm mit einer Rietveldverfeinerung für $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$. Punkte (rot) und Linie (schwarz) zeigen die experimentellen Daten bzw. den Fit. Darunter die Striche (grün) sind die aufgrund Raumgruppe $R\bar{3}c$ erwarteten Positionen der Bragg-Reflexe. Ganz unten die Linie (blau) stellt die Differenz zwischen Messung und Fit dar. Für eine bessere Übersichtlichkeit sind die Daten längs der Ordinate verschoben. Es ist zu beachten, dass die Reflex-Benennung (hkl) sich auf die hexagonale Aufstellung bezieht, der redundante Index i ist weggelassen worden.

Tabelle 5.1.1.: Die Bestimmung der Gitterkonstanten und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung für $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ bei Raumtemperatur.

(a) Gitterparameter der hexagonalen Einheitszelle und Profil-R-Faktoren.

$a = b [\text{Å}]$	$c [\text{Å}]$	GOF	Rp	Rwp
5.4856(2)	13.4192(10)	1.03	1.64	2.13

(b) Rietveld-R-Faktoren.

R(obs)	wR(obs)	R(all)	wR(all)
1.30	1.97	1.48	1.98

(c) Stoffmengenanteil der einzelnen Komponenten in 1 mol $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$.

La [mol]	Sr [mol]	Fe [mol]	O [mol]
0.333 ± 0.003	0.677 ± 0.005	1.014 ± 0.001	3.021 ± 0.006

(d) Verfeinerte Sauerstoffposition.

x	y	z
0.478 ± 0.004	0	0.25

(e) Resultierende Eigenschaften.

Zellvolumen [Å^3]	Dichte [g/cm^3]	Molmasse [g/mol]
349.72(2)	6.00(6)	210.5(6)

(f) Abstand: Fe- und O-Ion, Winkel zw. den Gittervektoren \mathbf{a}_{rh} und \mathbf{b}_{rh} der pseudokub. EZ und a_{rh} ; bestimmt aus den Strukturdaten über eine weitere geometr. Berechnung mittels der Software [59] (geometr. Berechnung).

d(Fe-O) [Å]	$\angle(\mathbf{a}_{\text{rh}}, \mathbf{b}_{\text{rh}}) [^\circ]$	a_{rh}
1.942(1)	90.050(1)	3.8733(5)

5.1.2. Temperaturabhängige Untersuchungen

Die Änderungen der magnetischen und elektrischen Eigenschaften unterhalb von 200 K könnten von einem Phasenübergang in der Kristallstruktur begleitet sein. Hierüber verschafft uns eine temperaturabhängige Messung hin zu tiefen Temperaturen Aufschluss.

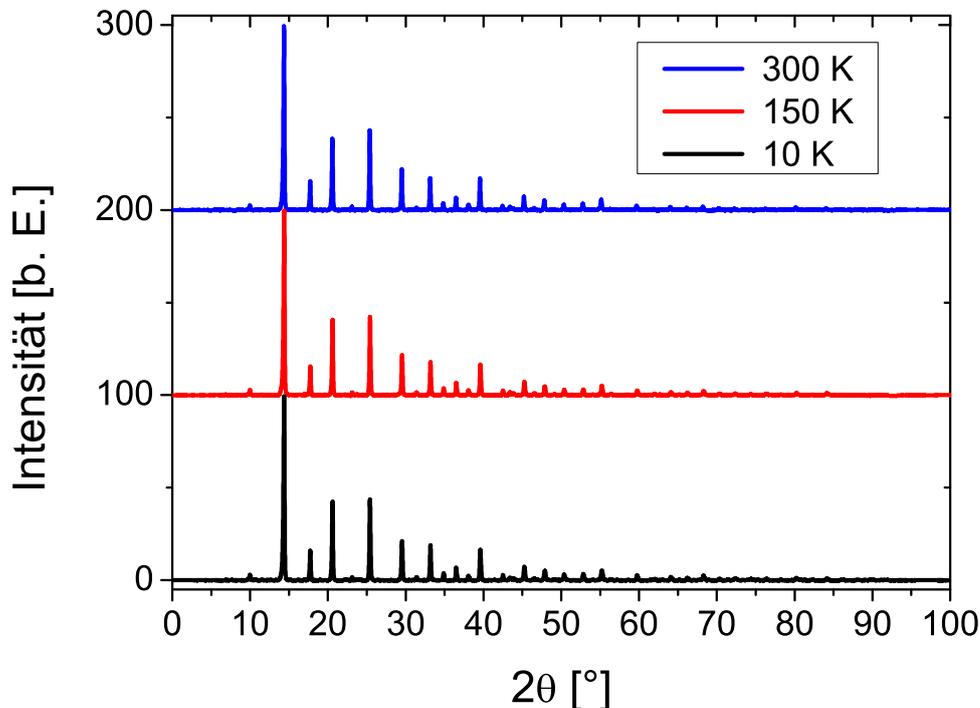


Abbildung 5.1.4.: Eine temperaturabhängige Messung von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ mit einer Mo-Anode im Intervall von 10 K bis 300 K. Die Datensätze bei den einzelnen Temperaturen sind untergrundkorrigiert und längs der Ordinate zueinander verschoben. Der (104)-Reflex ist auf einen Intensität von 100 normiert worden.

Es wird eine Messreihe mit einer Molybdän-Anode durchgeführt. $\text{Mo-}K_{\alpha_1}$ hat eine Wellenlänge von 0.70926 Å. Dies bewirkt nach Bragg-Gleichung (Gl. (3.1.2)), dass die Peaks im Vgl. zu $\text{Cu-}K_{\alpha_1}$ mit $\lambda = 1.54051$ im Diffraktogramm hin zu kleineren Winkeln verschoben sind. Dies hat wiederum zur Folge, dass auch Bragg-Peaks höherer Ordnung zu beobachten sind. Je mehr Reflexe vorhanden sind, desto genauer ist eine Datenanpassung möglich. Der untersuchte Temperaturbereich liegt zwischen 10 K und 300 K. Die Temperaturen werden mit 2 K/min angefahren. An jedem Punkt wird 15 Minuten gewartet, ehe das Pulver für 90 Minuten exponiert wird. Im Bereich $T = 10..170$ K wird mit einer Schrittweite von 20 K gearbeitet, ebenso im Intervall $T = 240..300$ K. Dazwischen - nahe dem Phasenübergang - wird eine Schrittweite von 10 K angesetzt. Die Aufnahmen bei drei repräsentativen Temperaturen sind in Abb. 5.1.4 dargestellt. Die Daten bei den verschiedenen Temperaturen sind je gleichermaßen normiert (der (104)-Reflex auf eine Intensität von 100) und längs der Ordinate zueinander verschoben. Der Untergrund ist subtrahiert worden. Die Ergebnisse zeigen keinerlei Gitterstrukturveränderung.

Als zweites wird die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten a , b und c untersucht. Das Ergebnis der Auswertung der Diffraktogramme zu den unterschiedlichen Temperaturen ist in Abb. 5.1.5 zusammengefasst. Als Fehler sind hier nur die statistischen Fehler durch die Auswer-

tung mit aufgetragen. Es ist nicht möglich gewesen systematische Fehler, wie sie von der Messapparatur stammen, abzuschätzen. Es ist gut zu sehen, dass die hexagonale Zelle in **c**-Richtung nahezu kontinuierlich mit sinkender Temperatur schrumpft. Die Gitterparameter *a* und *b* werden zunächst kleiner, was zu einer Kompression der Zelle führt. Es existiert augenscheinlich ein Zusammenhang mit der Übergangstemperatur bei ca. 200 K. Bei dieser Temperatur stoppt das Schrumpfen der Gitterkonstanten *a* und *b*. Dies hält bis hinab zu 110 K an. *a* und *b* bleiben bei 5.4815 Å (innerhalb einer Streuung von $2 \cdot 10^{-4}$ Å) konstant. Die Datenstreuung in diesem Bereich zeigt, dass es offenbar einen systematischen Fehler gibt, der größer als der hier berücksichtigte statistische Fehler ist. Unterhalb von 110 K ist eine Temperaturanomalie zu beobachten, da dort die Werte für *a*, *b* wieder ansteigen. Dem Kompressionsdruck wird nun entgegengewirkt, wodurch das System relaxieren kann, was möglicherweise das Ergebnis einer Energieminimierung ist (siehe Abschnitt 5.2.2).

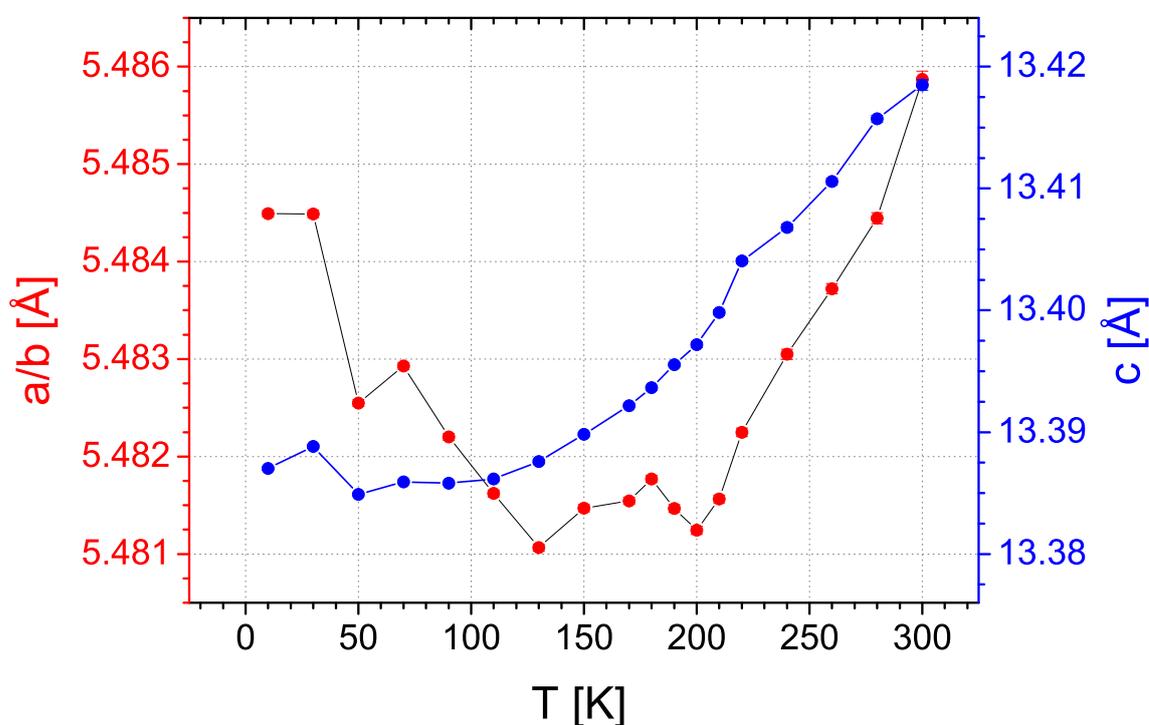


Abbildung 5.1.5.: Die Änderung der Gitterkonstanten *a*, *b* und *c* (hexagonale Aufstellung) mit der Temperatur. Für die Ergebnisse wird lediglich die Gittermetrik verfeinert. Die Messungen sind mit einer Mo-Anode durchgeführt worden.

5.2. PPMS

Für die technischen Anwendungen eines Materials sind seine makroskopischen Eigenschaften relevant. Dieser Abschnitt widmet sich daher der magnetischen Charakterisierung sowohl bei hohen als auch bei tiefen Temperaturen. Daneben erlaubt sie auch zusätzliche Rückschlüsse auf die Qualität des gesinterten Pulvers. Ein gut-qualitatives Material zeichnet sich durch scharfe Phasenübergänge aus. Einen Aufschluss über die Art der Phasenübergänge liefert das Verhalten der spezifischen Wärme (s. Abschnitt 3.2.1). Aus diesem Grund ist zunächst eine Messung jener vorangesetzt.

5.2.1. Spezifische Wärme

In Abschnitt 5.2.2 ist gezeigt, dass bei einer temperaturabhängigen Untersuchung knapp unterhalb von 200 K ein antiferromagnetischer Phasenübergang existiert. Beim weiteren Herabkühlen wird unterhalb von 60 K erneut ein verstärkter Abfall des magnetischen Moments beobachtet. Um auszuschließen, dass hier ein zusätzlicher Phasenübergang stattfindet, wird eine Messung der spezifischen Wärme vorgenommen. Thermodynamisch sind Phasenübergänge durch ihre Ordnung charakterisiert. Ein Phasenübergang n -ter Ordnung zeichnet sich dabei dadurch aus, dass die $(n - 1)$ -te Ableitung der freien Energie $F = U - T \cdot S$ (freie Energie U , Entropie S) des Systems nach der Temperatur T stetig und deren n -te Ableitung unstetig ist. Demzufolge ist bei einem Phasenübergang 1. Ordnung $\frac{\partial F}{\partial T}$ unstetig, was dort latente Wärme am Phasenübergang zur Folge hat. Beispielsweise werden bei einem magnetischen Phasenübergang die Spins (neu) ausgerichtet, in einen Zustand niedriger Entropie. Die dem Material an diesem Punkt zugeführte Wärme wird dafür benötigt, die neue Spinstruktur einzustellen und steht demnach nicht oder nur teilweise für eine Erhöhung der Temperatur zur Verfügung. Dieses Phänomen wird als latente Wärme bezeichnet. Bei einem Phasenübergang 2. Ordnung ist dahingegen $\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = C$ unstetig. Beide Phasenübergänge weisen folglich eine Divergenz oder einen Sprung in der spezifischen Wärme C auf.

In Abb. 5.2.1 ist das Ergebnis der ersten Messung gezeigt. In den Temperaturbereichen, in denen möglicherweise etwas zu erwarten ist (30..80 K und 160..220 K), ist eine höhere Messpunktdichte gewählt worden. Für $T \rightarrow 0$ K verläuft die spezifische Wärme gegen einen Wert von null, während sie zu höheren Temperaturen ansteigt. Es ist ausschließlich der bei $T = 195.4(3)$ K bekannte Phasenübergang in Form eines scharfen Peaks zu sehen, der damit als Phasenübergang 1. Ordnung zu charakterisieren ist.

Nun ist es denkbar, dass der mögliche Phasenübergang bei rund 60 K erst bei einem angelegten Feld in Erscheinung tritt. Um dies noch abzuklären, wird eine erneute Messung durchgeführt. Dafür wird die Probe zunächst ohne Feld auf 4 K abgekühlt und nach einer kurzen Relaxationszeit ein Feld von $\mu_0 H = 20$ mT angelegt, welches dem aus den Messungen in Abschnitt 5.2.2 entspricht. Für den Messvorgang ist dieselbe Sequenz wie zuvor verwendet worden. Ein direkter Vergleich zwischen der spezifischen Wärme mit und ohne Feld ist in Abb. 5.2.2 dargestellt. Es zeigt sich, dass unterhalb von 160 K beide Bedingungen zu denselben Resultaten führen. Jedoch hat das angelegte Feld einen deutlichen Einfluss auf den Phasenübergangspunkt, denn dieser wird zu einer niedrigeren Temperatur verschoben. Des Weiteren sind im Gegensatz zum Fall ohne äußeres Feld zwei Phasenübergänge auszumachen. Einer liegt bei 187.6(4) K und der andere bei 194.3(4) K, beide sind zudem verbreitert. In Abschnitt 2.4 über die Grundlagen zu $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ wird geschildert, dass drei verschiedene Phasenübergänge existieren

- Ladungsordnung für $T < T_{\text{CO}}$
- Antiferromagnet für $T < T_{\text{N}}$
- Verwey-Übergang bei $T = T_{\text{V}}$

und gewöhnlich gilt für alle drei Übergänge $T_{\text{CO}} = T_{\text{N}} = T_{\text{V}}$. Ein Magnetfeld sorgt offenbar dafür, dass nicht mehr länger alle drei Ordnungspunkte zusammenfallen, sondern getrennt werden. Es ist bemerkenswert, dass bereits ein so kleines Feld von $\mu_0 H = 20$ mT eine Temperaturdifferenz von 6.7 K zwischen den beiden sichtbaren Phasenübergängen bewirkt. Aus einem Vergleich mit der magnetischen Messung für tiefe Temperaturen ist (innerhalb des Fehlers) der Phasenübergang bei 194.3(5) K dem antiferromagnetischen zuzuordnen. Mindestens einer der beiden verbleibenden Phasenübergänge wird demnach durch Anlegen eines magn. Feldes von $\mu_0 H = 20$ mT hin zu tieferen Temperaturen verschoben.

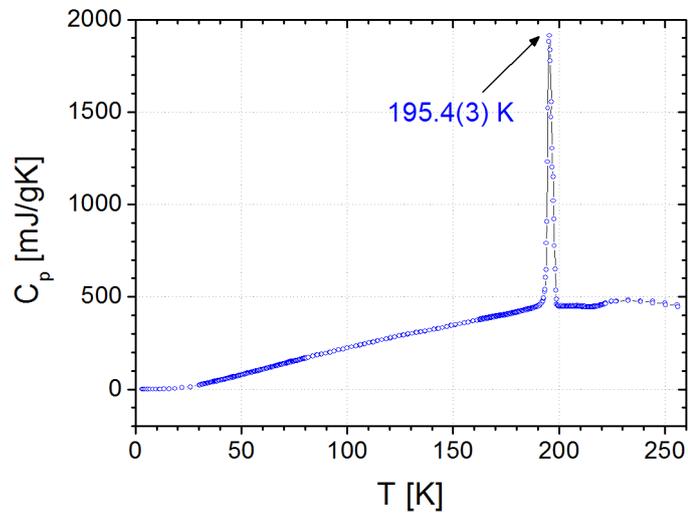


Abbildung 5.2.1.: Die spezifische Wärme von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ gemessen beim Aufwärmen von 4 K auf 250 K. Es ist ausschließlich der bei $T = 195.4(3)$ K bekannte Phasenübergang zu beobachten.

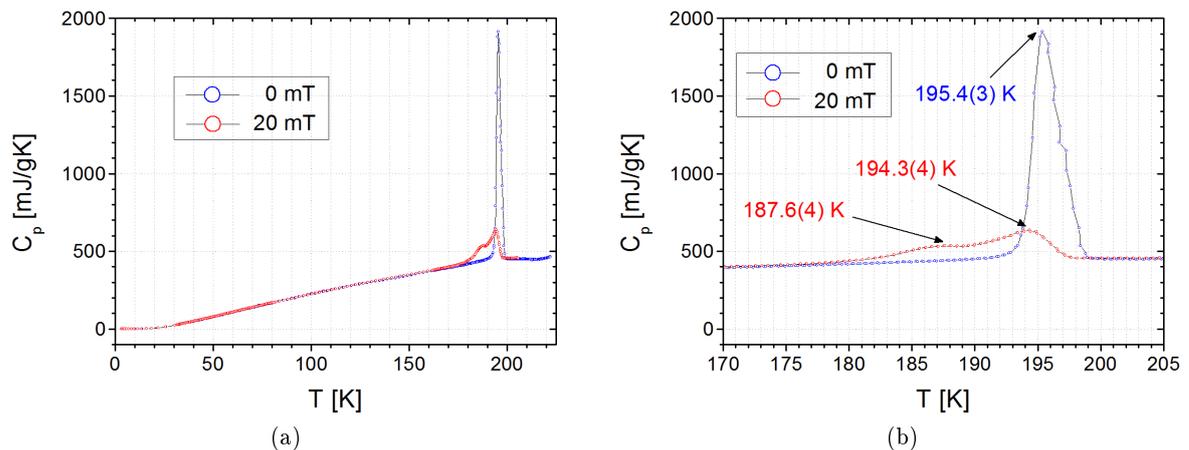


Abbildung 5.2.2.: Der Vergleich der spezifische Wärme von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ im Falle mit und ohne angelegtes Magnetfeld. Die Messung wird beim Aufwärmen von 4 K auf 250 K durchgeführt. Durch das angelegte Feld kommt es zu einer Verschiebung und Aufspaltung des Phasenübergangspunktes.

5.2.2. Magnetisierung bei $T < 300$ K

In diesem Abschnitt soll das magnetische Verhalten hin zu tiefen Temperaturen, insbesondere der bei rund 200 K zu erwartende antiferromagnetische Phasenübergang untersucht werden. Die Messung wird mit einem kleinen an die Probe angelegten magnetischen Feld durchgeführt. Ohne äußeres Feld wäre sowohl in einer paramagnetischen als auch in einer idealen antiferromagnetischen Phase kein magnetisches Moment vorhanden.

Für einen ersten Überblick wird eine gepresste, polykristalline Probe mit einer Masse von 20.7 mg verwendet. Das Material wird zunächst ohne äußeres Magnetfeld von 300 K mit einer Rampe von 2 K/min auf 5 K abgekühlt. Anschließend wird ein Feld von $\mu_0 H = 10$ mT angelegt. Nachdem sich Temperatur und Feld über den Zeitraum einiger Minuten stabilisiert haben, wird die Magnetisierungskurve in der Aufwärmphase mit 2 K/min von 5 K auf 300 K aufgezeichnet (FW nach KFK). Das Ergebnis in Einheiten des magnetischen Moments pro Eisenatom m [μ_B/Fe] ist in Abb. 5.2.3 zu sehen. Die eingezeichneten Fehler sind die vom PPMS angegebenen mit einer Größenordnung von $10^{-7} \mu_B/\text{Fe}$. Oberhalb der Sprungtemperatur befindet sich die paramagnetische Phase. Durch eine Temperaturabnahme in diesem Bereich sinken die thermischen Spinfluktuationen, wodurch es zu einer verstärkten Ausrichtung der Spins im angelegten Feld kommt. Damit steigt das magnetische Moment der Probe mit fallender Temperatur an. Bei der Néel-Temperatur von $T_N = 195.5(1.0)$ K fällt das magn. Moment steil ab. Der Fehler auf T_N stammt aus der Ableseungenauigkeit. Es liegt ein scharfer Phasenübergang vor. Das Moment fällt jedoch nicht auf null. Dies liegt zum einen daran, dass ein endliches Feld angelegt ist. Nur ohne äußeres Feld ist bei einem idealen AF kein magnetisches Moment messbar. Zum anderen sollte ein Beitrag des Restmoments (in der antiferromagnetischen Phase) von einer nicht vollständigen Kompensation aufgrund einer Verspannung der Einheitszelle stammen (vgl. Abschnitt 2.4 und Abb. 5.2.6).

Unterhalb von 60 K ist eine nochmals stärkere Abnahme des magn. Moments zu beobachten. Ein ähnliches Verhalten ist in einer Veröffentlichung Blasco et al. über das Wachstum von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ Einkristallen zu sehen [21]. Dort wird jedoch darauf nicht eingegangen. In einer weiteren Messung wird untersucht, ob es sich bei diesem Verhalten um einen Feldeffekt handelt, der nur bei größeren oder kleineren Feldern auftritt und ob sonstige Änderungen eintreten. Eine Messung an derselben Probe wie oben wird je mit $\mu_0 H = 2, 5, 10, 20, 50$ mT durchgeführt. Noch kleinere angelegte Felder sind hier nicht möglich, da bereits für $\mu_0 H = 2$ mT ein starkes Signal-Rausch-Verhältnis zu beobachten ist. Eine logarithmisch aufgetragene Darstellung des Ergebnisses in Form des magnetischen Moments pro Eisenatom m [μ_B/Fe] ist der Abb. 5.2.4 zu entnehmen. Auf die Einzeichnung der vom PPMS angegebenen Fehler wird zur besseren Übersicht verzichtet. Fehler weisen dieselbe Größenordnung wie in Abb. 5.2.3 auf. Die Messkurven verhalten sich proportional zum angelegten Feld. Der verstärkte Abfall des gemessenen Moments unter 60 K ist in allen Fällen gleichermaßen zu beobachten. Es ist daher davon auszugehen, dass es sich dabei um keinen Feldeffekt handelt. Aufgrund der leicht verzerrten Perowskitstruktur kommt es zu einer Verkantung der Spins der Fe-Ionen in der antiferromagnetischen Phase, wodurch diese sich nicht vollständig kompensieren können und damit ein Restmoment vorhanden ist. In Abb. 5.1.5 ist eine Temperaturanomalie der Gitterparameter gezeigt, die mit sinkender Temperatur wachsen. Durch diese Anomalie kann eine Relaxation stattfinden, die beim Herabkühlen soweit voran schreitet, dass die Spinverkantung ab einem bestimmten Punkt reduziert wird.

In einem dritten Versuch an derselben Probe wird untersucht, ob es einen Unterschied macht, wenn die Probe zuvor mit angelegtem Feld abgekühlt wird. Das Material wird mit 2 K/min von 300 K auf 5 K herunter gekühlt (FK) und anschließend mit der gleichen Rampe wieder erwärmt

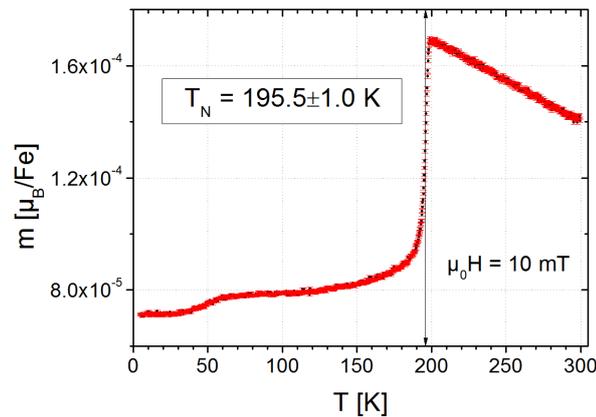


Abbildung 5.2.3.: VSM-Messung: Das magnetische Moment pro Eisenatom m [μ_B/Fe] von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ bei $\mu_0 H = 10 \text{ mT}$. Für diese Messung wird die Probe zunächst ohne äußeres Feld von 300 K auf 5 K mit einer Rampe von 2 K/min abgekühlt. Danach wird das magn. Feld angelegt und die Datenaufnahme während des Aufwärmens mit 2 K/min durchgeführt (FW nach KFK).

(FW nach FK). Die Messung wird wiederum für die verschiedenen Fälle $\mu_0 H = 2, 5, 10, 20, 50 \text{ mT}$ durchgeführt. Es zeigen sich keine Unterschiede für die verschiedenen Felder außer, dass sich das magnetische Moment wiederum proportional zu diesen verhält. Eine Zusammenstellung der Daten und der direkte Vergleich zum oben besprochenen Fall FW nach KFK für $\mu_0 H = 20 \text{ mT}$ ist in Abb. 5.2.5 gezeigt. Auf den ersten Blick sind direkt einige Unterschiede zwischen den drei verschiedenen Messoptionen zu erkennen.

- Beim FK liegt die Übergangstemperatur bei etwa 194 K und liegt damit um 5 K niedriger im Vergleich zum FW nach FK und FW nach KFK. Ein Temperaturdrift könnte dieses Ergebnis bewirken. Das bedeutet, dass bei zu schnellem Abkühlen eine thermisch schlecht leitende Probe wärmer als deren Umgebung ist und damit wärmer als die gemessene Temperatur. Beim Aufwärmvorgang wäre gleiches lediglich umgekehrt. Dies kann jedoch ausgeschlossen werden, weil eine erneute Messung mit einer Temperaturrampe von 0.1 K/min durchgeführt worden ist. Auch dort ist eine verschobene Phasenübergangstemperatur zu beobachten. Es findet also in diesem Bereich eine thermische Hysterese statt, was auf einen Phasenübergang 1. Ordnung hindeutet. [34]
- Beim FK und FW nach FK ist der antiferromagnetische Phasenübergang zwar noch scharf, aber nicht so ausgeprägt wie bei FW nach KFK. Der Sprung des magnetischen Moments ist deutlich schwächer. Durch das Anlegen eines Magnetfeldes beim Abkühlen werden die Spins bereits in der paramagnetischen Phase in eine feld-parallele Ausrichtung gezwungen. In diesem „eingefrorenen“ Zustand wird es den Spins erschwert, eine antiferromagnetische Ordnung unterhalb von T_N einzugehen. Das angelegte Feld wirkt also als eine äußere Kraft, die der beim Phasenübergang natürlichen Spinordnung entgegenwirkt. Dasselbe gilt ebenso für den anschließenden Aufwärmvorgang (FW). Beim Herunterkühlen ohne Feld kann dahingegen der antiferromagnetische Phasenübergang ohne externe Störung stattfinden, d.h. die Spins können sich ohne Einwirkung einer äußeren Gegenkraft besser antiparallel ausrichten, was bei der Messung FW nach KFK für $T < T_N$ zu einem geringeren magn. Moment führt.

Es wird ersichtlich, dass das magnetische Moment bei einem angelegten Feld hin zu tiefen Tem-

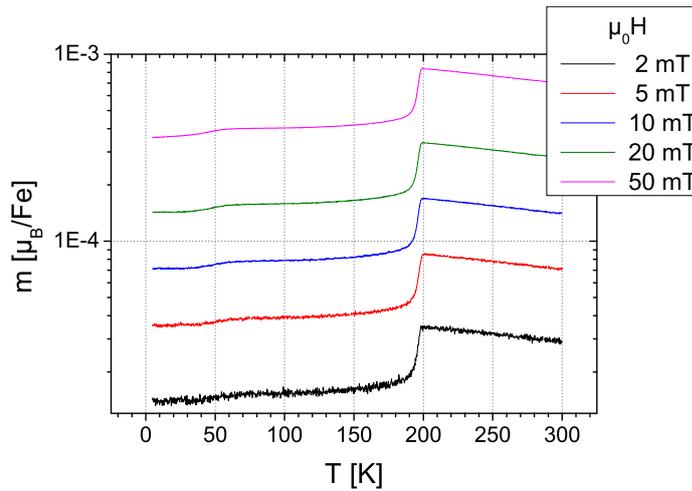


Abbildung 5.2.4.: VSM-Messung: Das magnetische Moment pro Eisenatom $m [\mu_B/\text{Fe}]$ von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ für unterschiedliche angelegte Felder in logarithmischer Auftragung. Gemessen wird während des Aufwärmens, nachdem die Probe zuvor ohne Feld abgekühlt worden ist (FW nach KFK).

peraturen nicht vollständig verschwindet. Daher wird eine feldabhängige Messung durchgeführt. Am PPMS sind Felder von bis zu $\mu_0 \cdot H = \pm 7$ T an die Probe angelegt worden. Dabei ist keine Sättigungsmagnetisierung beobachtet worden, selbst nicht beim MPMS (SQUID), das Felder von $\mu_0 H = \pm 9$ T erzeugen kann. Aus diesem ist ein weiterer Versuch an einem „Core Component Measuring System“ (CCMS) durchgeführt worden, welches sogar Felder von bis zu $\mu_0 H = \pm 14$ T zur Verfügung stellen kann. Zwar trat auch hier keine Sättigung ein, dennoch kommt von allen Durchführung diese eine Messung einer „Sättigung“ am nächsten. Das CCMS misst wie das PPMS das magnetische Moment mittels der der VSM-Methode.

Die Auswertung der Daten zeigt ein schwaches hysteresenhaftes Verhalten. Der Hysteresenverlauf ist leicht verschoben, was auf eine nicht exakte Zentrierung der Probe zurückzuführen ist. Der Fehler auf die Messwerte wird aufgrund der statistischen Schwankungen mit $\sigma_{m_m} = 1 \cdot 10^{-6} \frac{\text{J}}{\text{gT}}$ abgeschätzt. Durch Ablesen erhält man eine auf die Masse normierte Remanenz $m_m^R = 5.38(1) \frac{\text{J}}{\text{gT}}$ und eine Koerzitivfeldstärke $H_K = \frac{1}{\mu_0} (0.206(5))$ T. Diese Werte können jedoch nicht als allgemeingültig für das Material genommen werden, weil die Sättigung nicht erreicht wird. Sie können aber sehr wohl als untere Schranke verwendet werden. Denn ein stärkeres Feld, das zur Sättigung führt, würde höher gemessene Beträge von m_m^R und H_K bewirken.

Die magnetischen Spinmomente heben sich demnach nicht vollständig auf. Sie stehen also nicht genau antiparallel zueinander, was zu kleinen Restmomenten pro Eisenion führt, die miteinander koppeln, wodurch $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ eine spontane Magnetisierung aufweisen kann. S. Park berichtet in einem Paper [25] über eine Beobachtung der spontanen Magnetisierung (vgl. Abb. 5.2.7) an einer kristallinen Probe, „[...] welche von einer winzigen Spinverkantung im antiferromagnetischen Zustand in der leicht verzerrten Perowskitstruktur herrührt“ [25].

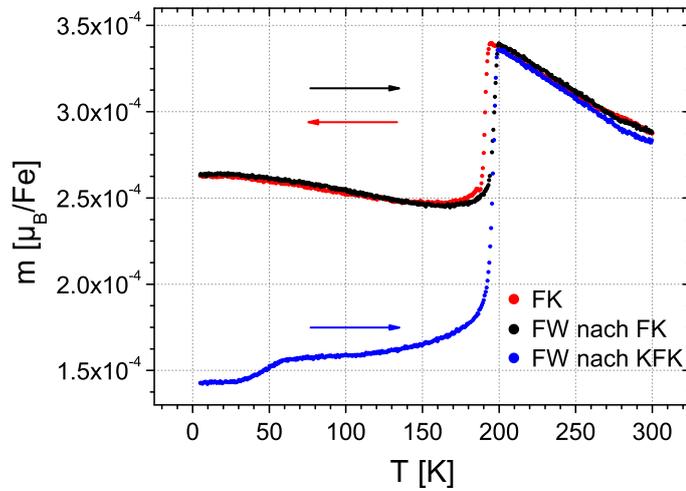


Abbildung 5.2.5.: VSM-Messung: Der direkte Vergleich zwischen dem magnetischen Moment pro Eisenatom $m [\mu_B/\text{Fe}]$ von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ welches ohne angelegtes Feld gekühlt und anschließend aufgewärmt wird (FW nach KFK, blau), und welches mit Feld gekühlt (FK, rot) und anschließend mit Feld aufgewärmt wird (FW nach FK, schwarz). Das verwendete Feld beträgt hierbei $\mu_0 H = 20\text{ mT}$ und die Temperaturrampe ist 2 K/min . Die unterschiedlichen Messungen werden an ein und derselben Probe durchgeführt.

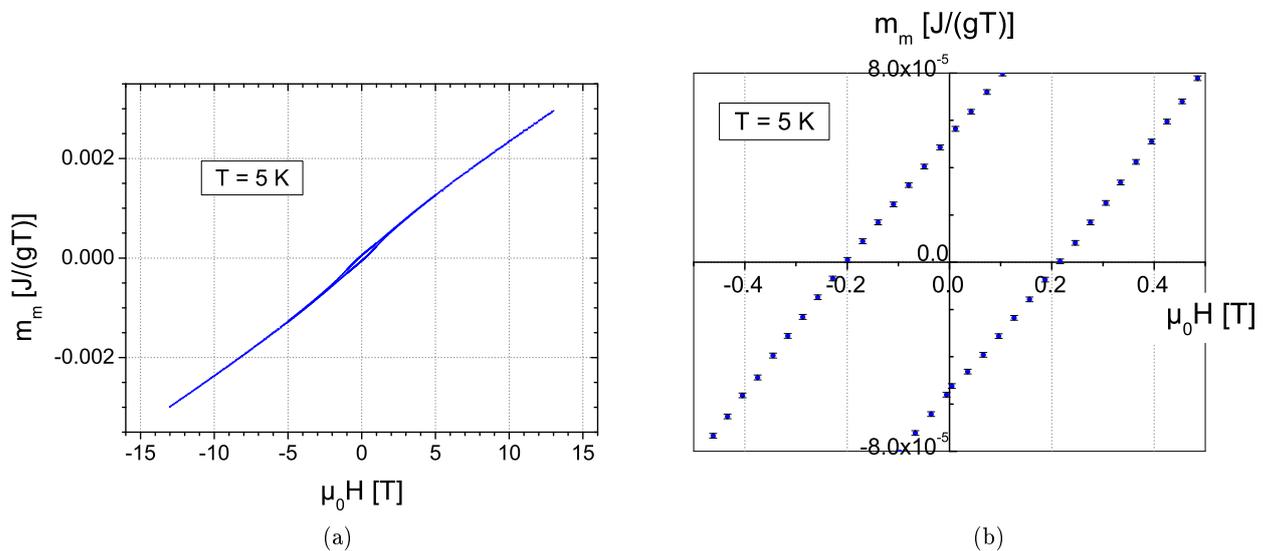


Abbildung 5.2.6.: Eine Hysterese-Messung, $\mu_0 \cdot H = \pm 13\text{ T}$ und $T = 5\text{ K}$. (a) Ein vollständiger Überblick, (b) Ein Ausschnitt im Bereich kleinerer Felder. Die magnetischen Spinmomente heben sich aufgrund einer Verzerrung der Einheitszellen nicht vollständig auf. Sie stehen also nicht genau antiparallel zueinander, was zu kleinen Restmomenten pro Eisenion führt.

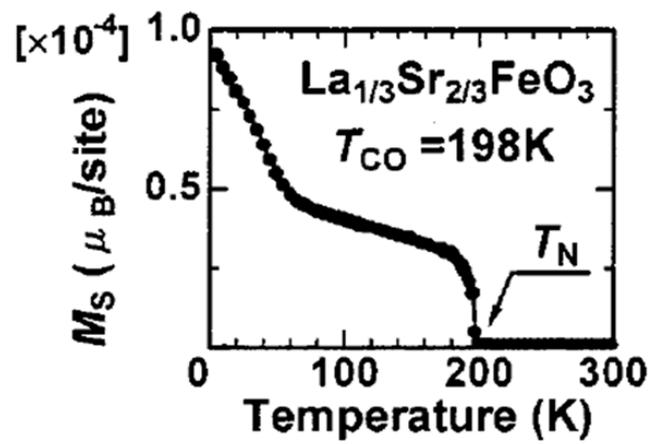


Abbildung 5.2.7.: Die spontane Magnetisierung bei einer Nullfeldmessung an einem $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ -Einkristall. (entnommen aus [25])

5.2.3. Magnetisierung bei $T > 300$ K

Es soll zunächst das effektive magnetische Moment der Fe-Ionen in $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ ermittelt werden. In der Molekularfeldnäherung lässt sich die Suszeptibilität χ eines antiferromagnetischen Materials für $T \gg T_N$ in seiner paramagnetischen Phase beschreiben. Bei dieser Näherung wird das Vielteilchenproblem auf ein Einteilchenproblem reduziert, indem eine effektive Wechselwirkung eines herausgegriffenen Teilchens mit allen anderen eingeführt wird. Die magnetischen Momente der Spins der Umgebung erzeugen ein thermodynamisch gemittelttes Magnetfeld (Molekularfeld \mathbf{B}_{MF}), welches auf den einen herausgegriffenen Spin wirkt. Der Hamiltonoperator für dieses System

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

vereinfacht sich zu

$$\mathcal{H} = - \sum \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}_{\text{MF}},$$

mit der Kopplungskonstante J_{ij} zwischen Spin \mathbf{S}_i und \mathbf{S}_j und $\mathbf{B}_{\text{MF}} = -2 \sum_j J_{ij} \langle \mathbf{S}_j \rangle$ [60]. Das Molekularfeld lässt sich weiter zu $\mathbf{B}_{\text{MF}} = \lambda \mathbf{M}$ umformen, wobei λ die Molekularfeldkonstante und \mathbf{M} die Magnetisierung der Probe ist [60].

Mit der Molekularfeldnäherung ergibt sich für die Suszeptibilität in der paramagnetischen Phase

$$\chi = \frac{C}{T + \Theta}, \quad (5.2.1)$$

wobei in $\Theta = \lambda \cdot C$ die Stärke des Austausch steckt und C die Curie-Konstante ist. Wenn das gemessene χ die Form aus Gl. (5.2.1) hat, ist die Molekularfeldnäherung gut.

Die Curie-Konstante selber lässt sich aus $C = \mu_0 \frac{np^2 \mu_B^2}{3k_B T}$ berechnen, mit der magnetischen Feldkonstante $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{N}}{\text{A}^2}$, der Teilchendichte n , der Boltzmann-Konstante k_B , dem Bohr'schen Magneton μ_B , ferner definiert $p = g [J(J+1)]^{\frac{1}{2}}$ die effektiven Anzahl an Bohr'schen Magnetonen, wobei g der Landé-Faktor ist. Für das System von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ ist der Bahndrehimpuls der für den Magnetismus verantwortlichen Elektronen gequencht, daher nehmen wir $J = S$ an. In diesem Fall beträgt der Landé-Faktor den Wert 2.

Aus dem gemessenen magnetischen Moment m der Probe (die Summe aller atomaren magn. Momente) lässt sich die statische magnetische Suszeptibilität berechnen. Für statische, homogene und nicht zu große Felder gilt für die Volumensuszeptibilität $\chi_v = \frac{M}{H}$, wobei $M = \frac{m}{V}$ die Magnetisierung und H das angelegte Feld ist. Das Volumen der Probe lässt sich aus der bekannten Dichte und der abgewogenen Masse bestimmen. Durch die geeignete Auftragung $\frac{1}{\chi_v} = \frac{T}{C} + \frac{\Theta}{C}$, der Definition der Curie-Konstanten und mit Hilfe einer linearen Anpassung lässt sich somit aus dem gemessenen Gesamtmoment ein effektives $m_{\text{eff}} = p\mu_B$ berechnen. In diesem Versuch wird die Probe mit 3 K/min von 300 K auf 1000 K bei einem kleinen angelegten Feld von $\mu_0 H = 10$ mT aufgeheizt. Das Material liegt in gepresster, polykristalliner Form mit einer Masse von 51.1(1) mg vor. Die Auswertung der Messung ist in Abb. 5.2.8a gezeigt. Die Auftragung von $\frac{1}{\chi_v}$ über T liefert zwei verschiedene Bereiche, bei etwa 800 K knickt die Messkurve sichtlich ab. In keinem der Abschnitte ist ein lineares Verhalten vorhanden, sondern immer ein gekrümmter Verlauf, was eine Geradenanpassung nicht möglich macht. Der gekrümmte Verlauf wird am besten aus einem

Residuengraph (siehe Abb. 5.2.8b) für einen der zahlreichen unternommenen Anpassungsversuche ersichtlich. Als Fehler auf das Moment wird an dieser Stelle nicht die Messgenauigkeit der Apparatur verwendet, weil die absoluten Werte weniger relevant sind als das Verhalten mit der Temperaturänderung. Aus diesem Grund wird die statistische Schwankung der gemessenen Momente zu einer jeweiligen Temperatur als Fehler angenommen, der maximal $2 \cdot 10^{-11} \frac{\text{J}}{\text{T}}$ beträgt. Zu denselben Resultaten führt eine Anpassung der Daten aus der normalen VSM-Messung im Bereich von 200 K bis 300 K. Dies liegt daran, dass hier die Molekularfeldnäherung noch nicht möglich ist, weil sie $T \gg T_N$ bedingt, da andernfalls die Wechselwirkung des Spins \mathbf{S}_i mit den einzelnen anderen Spins \mathbf{S}_j so groß ist, dass \mathbf{S}_j nicht mehr durch einen thermodynamischen Erwartungswert ersetzt werden kann. Es stellt sich die Frage, warum das Modell nicht für höhere Temperaturen passt. Eine Möglichkeit ist, dass die Temperaturen immer noch zu gering sind. Eine andere Möglichkeit ist, dass durch das Erhitzen im Material ein Prozess angetrieben wird, der es hinsichtlich dessen Struktur und / oder seiner magnetischen Grundcharakteristik verändert. Für Letzteres würde auch das Abknicken des $\frac{1}{\chi_V}$ -Verlaufs bei rund 800 K sprechen.

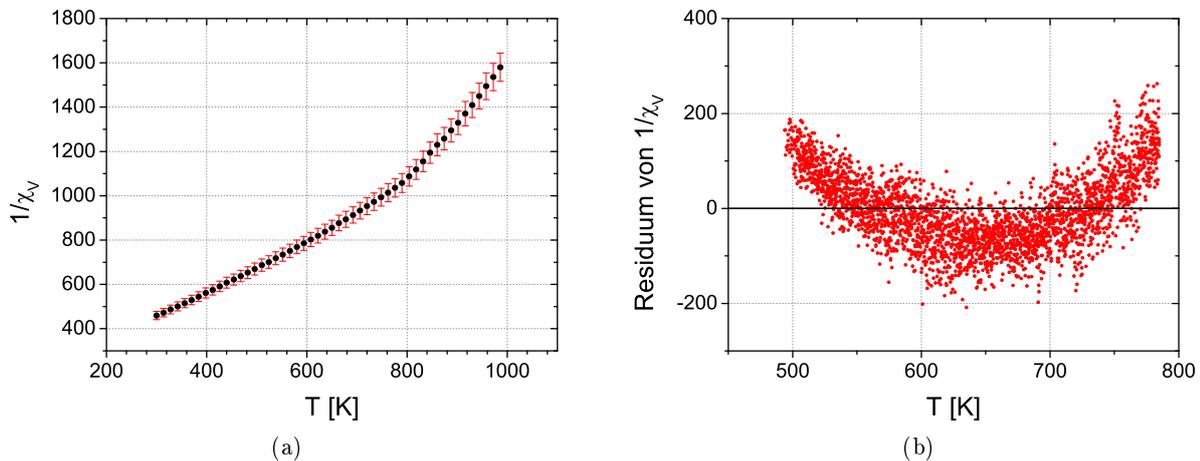


Abbildung 5.2.8.: Das magnetische Verhalten für hohe Temperaturen. Die Messung wird mit einem kleinen angelegten Feld von $\mu_0 H = 10 \text{ mT}$ durchgeführt. (a) Die Auftragung von $\frac{1}{\chi_V}$ über T von 300 K bis 1000 K mit einem reduzierten Datensatz. (b) Ein repräsentativer Residuengraph für einen Versuch einer Geradenanpassung an einem nicht-reduzierten Datensatz zur Bestimmung der Curie-Konstanten. Es liegt nirgends ein lineares Verhalten vor, die Messkurve verläuft immer gekrümmt.

Um dieses Problem weiter zu untersuchen, schauen wir uns im Folgenden an, wie sich das magnetische Verhalten ändert, wenn das Pulver auf eine Maximaltemperatur erwärmt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Der Vorgang findet unter einem permanent angelegten Feld von $\mu_0 H = 10 \text{ mT}$ statt. Die hier verwendete Probe hat eine Masse von 99.0(1) mg. Das Temperaturprofil hat folglich den Verlauf $300 \text{ K} \rightarrow T_{\text{max}} \rightarrow 300 \text{ K}$. Die Rampe wird bis einschließlich $T_{\text{max}} = 800 \text{ K}$ mit 3 K/min gefahren, von da an beträgt sie 4 K/min. Begonnen wird mit einer Maximaltemperatur von 500 K, die schrittweise um 50 K bis hin zu 950 K erhöht wird. Aus der Auswertung (siehe Abb. 5.2.9) wird ersichtlich, dass sich makroskopisch messbare magnetische Gesamtmoment der Probe bis hin zu dem Durchlauf mit $T_{\text{max}} = 750 \text{ K}$ nicht relevant ändert. Das Verhältnis von m/m_0 beträgt in etwa 1 (siehe Abb. 5.2.9b). Dabei ist m_0 das magneti-

sche Gesamtmoment bei 300 K zum Beginn des Experiments, m ist dahingegen das magnetische Gesamtmoment nach dem jeweiligen Durchlauf $300 \text{ K} \rightarrow T_{\text{max}} \rightarrow 300 \text{ K}$. Ab einer maximalen Temperatur von 800 K ist der Prozess des Aufwärmens und Abkühlens hinsichtlich des gemessenen Gesamtmoments nicht mehr reversibel, was auch ganz deutlich in der Darstellung von m/m_0 über T_{max} wird. Je höher T_{max} ist, desto kleiner ist das magnetische Gesamtmoment bei 300 K. Nach dem letzten Durchgang beträgt es lediglich noch 54(3) % vom Anfangswert. Des Weiteren weicht die Messkurve beim Abkühlen von ihrem ursprünglichen kontinuierlichen Anstieg bei 420 K ab (siehe Abb. 5.2.9b). Zunächst verringert sich das magnetische Moment, ehe es bei 355 K beginnt wieder anzusteigen. Dieses irreversible Verhalten für die magnetischen Eigenschaften von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ muss genauer untersucht werden. Denn sowohl das Targetmaterial als auch das Substrat bzw. die dünnen Sputterfilme werden beim Herstellungsprozess unumgänglich erhitzt, was dann wiederum Auswirkung auf die Charakteristik des Materials hätte.

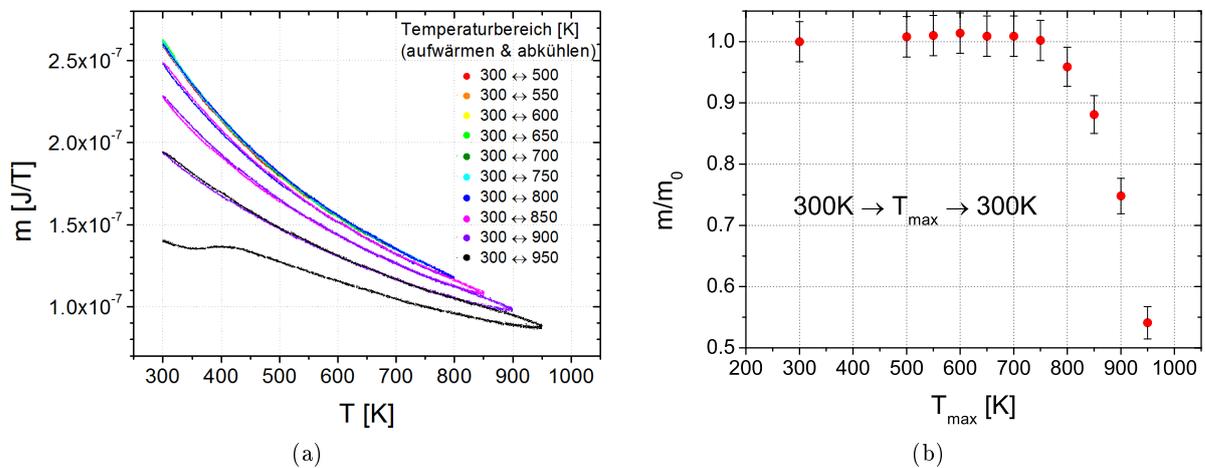


Abbildung 5.2.9.: VSM-Messung: Die Auswirkung des Sauerstoffverlusts auf den makroskopischen Magnetismus hin zu höheren Temperaturen. Das während der gesamten Messreihe angelegte Feld beträgt $\mu_0 H = 10 \text{ mT}$. (a) Der vollständige Temperaturverlauf. In (b) wird das magnetische Moment bei 300 K gemessen, nachdem die Probe zunächst auf eine Temperatur aufgeheizt und anschließend wieder abgekühlt worden ist, und im Verhältnis zum ursprünglichen Moment m_0 gesetzt.

Auf der einen Seite ist bekannt, dass das Material bei der Herstellung zu wenig Sauerstoff aufnimmt und dass das Defizit beim Sintern in einer reinen O_2 -Atmosphäre ausgeglichen werden kann. Auf der anderen Seite ist aus der Theorie bekannt, dass die O^{2-} -Anionen eine wichtige Rolle für die Spinkopplung der Fe-Kationen spielen (s. Abschnitt 2.3). Die Vermutung drängt sich auf, dass $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ beim Erhitzen Sauerstoff verliert. Dieser Mangel schlägt sich dann in Form eines verminderten Austauschs der magnetischen Momente in der Probe nieder. Des Weiteren muss berücksichtigt werden, dass sich durch die Sauerstofffehlstellen das Doping und dadurch natürlich auch das magnetische Moment ändert. Sauerstofffehlstellen bedeuten ein Mangel an negativen Ladungen, also das Auftreten von Löchern. Aus dem Phasendiagramm in Abb. 4.3.4 wird deutlich, dass $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{3-\delta}$ bereits für $\delta \approx 0.03$ nicht mehr länger eine einphasige Gitterstruktur aufweist.

Es zeigt sich, dass sich die magnetischen Eigenschaften des Materials in einer Vakuumumgebung

hin zu sehr hohen Temperaturen irreversibel ändern. Es ist nun zu überprüfen, in wie weit dies eine Auswirkung auf den Magnetismus im Tieftemperaturbereich hat. In Abb. 5.2.10a ist die dazugehörige Messung für eine Probe gezeigt, die im Vorfeld mit der VSM-Ofen-Option im Hochvakuum auf 950 K aufgewärmt worden ist (vgl. Abb. 5.2.9). Ein Phasenübergang ist zwar noch immer vorhanden, allerdings ist dieser deutlich schwächer ausgeprägt und hat sich zu $T = 186(2)$ K verschoben. Es findet keine sprunghafte Änderung des magnetischen Moments statt. Es liegt also nicht mehr länger ein scharfer Phasenübergang vor. Die Messkurve knickt dort lediglich in einen zunächst flachen Verlauf ab. Hin zu noch tieferen Temperaturen steigt das magnetische Moment erneut stärker an, bis es bei rund 62 K ein Maximum erreicht und dann abfällt.

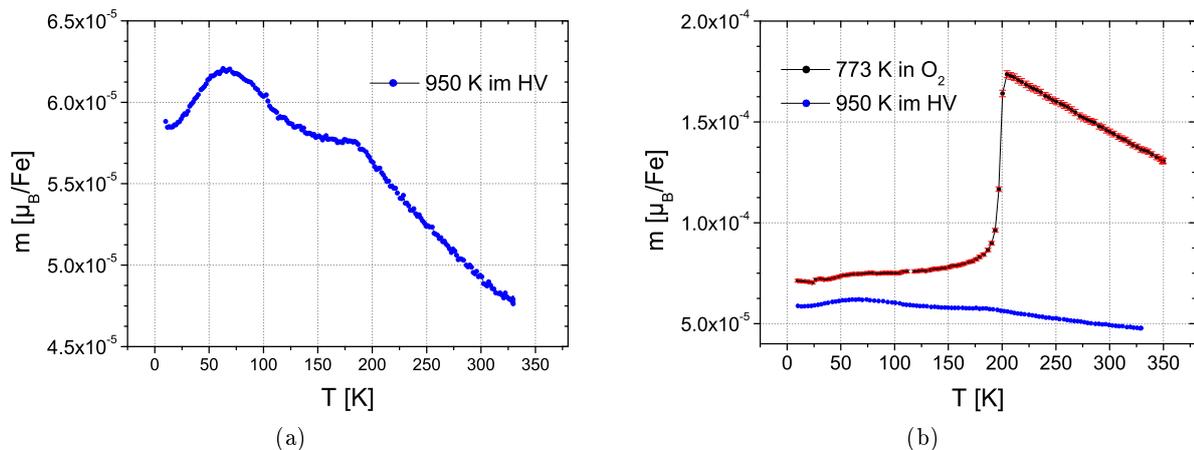


Abbildung 5.2.10.: VSM-Messung: (a) Die Tieftemperaturmessung einer Probe, die im Vorfeld im Hochvakuum auf 950 K erhitzt worden ist, wodurch sich ihr magnetisches Verhalten irreversibel verändert hat, was durch einen Sauerstoffverlust verursacht wird (vgl. Abb. 5.2.9). Die Fehler auf die Werte lassen sich nicht abschätzen, da das Material Sauerstoff verloren hat und zum anderen Aluminiumzementreste an der Probe haften, die von der VSM-Ofen-Messung aus Abschnitt 5.2.3 stammen. (b) Der direkte Vergleich der Messung aus (a) mit der Messung an einer Probe, die in einer O_2 -Atmosphäre auf 773 K erhitzt worden ist.

5.3. TGA

Am PPMS haben Messungen hin zu höheren Temperaturen gezeigt, dass sich die Magnetisierung – unter den dort gegebenen Bedingungen wie Vakuum – beim Auf- und Abkühlen ab einer Maximaltemperatur von 800 K auf keinen Fall mehr reversibel verhält. Die Ursache wird darin vermutet, dass die Probe bei höheren Temperaturen möglicherweise leitfähig für O^{2-} -Ionen ist und somit Sauerstoff verliert. Aus diesem Grund soll das Material unter ähnlichen Bedingungen untersucht werden. Die TGA-Waage kann jedoch nicht unter Vakuum betrieben werden, somit wird zunächst eine Argongasatmosphäre gewählt. Aufgrund des lediglich geringen Sauerstoffanteils und der Tatsache, dass die Probe mit dem Edelgas nicht reagieren sollte, kommt diese Bedingung der des Vakuums am nächsten.

Für einen weiteren Nachweis, dass es sich tatsächlich um O_2 handelt, der aus dem Material entweicht, ist ein Sauerstoffsensor am Ende der Abgasleitung angebracht. Der Detektor erzeugt eine Spannung, die – wie in Abschnitt 3.3 beschrieben – ausgelesen und in einen Partialdruck umgerechnet wird. Für den Versuch werden 59.30 mg des Pulvers sowie 59.32 mg eines Al_2O_3 -Kristalls - als Referenzmasse - abgewogen und in die Apparatur eingebracht. Als Atmosphäre wird ein trockener Argongasfluss von 50 ml/min gewählt. Vor dem Start wird die Anlage mit dem Argon gespült, um mögliche Rückstände zuvor verwendeter Gase zu beseitigen, damit diese die Änderung O_2 -Partialdrucks, die allein durch das Abgasen der Probe zustande kommen soll, nicht beeinflussen. Dies wird solange durchgeführt, bis die Lambdasonde eine Spannung liefert, die sich mit der Zeit nicht mehr signifikant ändert. Nach einigen Stunden Spülzeit hat sich eine konstant bleibende Spannung eingestellt, die einem gemitteltem Sauerstoffpartialdruck von $\bar{p}_{O_2} = 0.1448(3)$ mbar entspricht. Dieser Restanteil ist die Sauerstoffverunreinigung im Argongas. In Abb. 5.3.1 ist das Ergebnis einer Messung als Funktion der Zeit gezeigt, bei der das Material mit einer Rampe von 2 K/min auf 973 K aufgeheizt wird. Dieses Niveau wird für acht Stunden gehalten und danach mit der gleichen Rampe auf 313 K abgekühlt. Die rot gestrichelte Kurve gibt den Temperaturverlauf wieder, wohingegen die schwarze den Massenverlust darstellt. Die blaue Kurve beschreibt die Entwicklung des Sauerstoffpartialdrucks. Zu Beginn des Aufheizens sinken sowohl die Masse als auch der Partialdruck, was dem Verdampfen von Feuchtigkeit aus dem Material zuzuschreiben ist, denn dadurch sinkt der Stoffmengenanteil von O_2 im Gasgemisch. Ab etwa 430 K beginnt der p_{O_2} stark anzusteigen und erreicht kurz vor Ende der Temperaturrampe bei 927 K einen Spitzenwert von 0.2286 mbar. Bis dahin verliert das Pulver ebenso kontinuierlich an Masse. Dadurch wird gezeigt, dass der Massenverlust beim Aufheizen durch ein Abgasen von O_2 begründet ist. Oberhalb der 927 K fällt die Partialdruckkurve leicht ab, solange bis die thermostatische Phase bei 973 K erreicht wird. Von da an sinkt der p_{O_2} fast sprunghaft auf 0.16 mbar. Die Probe gast kaum noch ab, da sich deren Masse nur noch geringfügig ändert. Ca. 4.5 Stunden nach Erreichen des Temperaturplateaus hat sich für beide Messgrößen ein Gleichgewicht eingestellt. Eine Mittelung über den Plateaubereich von $t_1 = 624$ min bis $t_2 = 810$ min ergibt $\bar{p}_{O_2} = 0.1507(3)$ mbar und eine verbliebene Masse von 97.71(1) Gew.%. Danach beginnt die Abkühlsequenz, die dadurch charakterisiert ist, dass der O_2 -Partialdruck zunächst zügig abfällt und bei $t = 940$ min einen Wert von 0.1334 mbar erreicht, während gleichzeitig das Pulver wieder an Masse zunimmt. Es wird also Sauerstoff aus der Umgebung im Material gebunden. Unter einer Temperatur von 650 K steigt der Druck wieder an, was sich so interpretieren lässt, dass weniger O_2 aus dem Arbeitsgas aufgenommen wird. Kurz vor Ende der Temperaturrampe stellt sich für beide Messkurven erneut ein Gleichgewicht ein. Im abschließenden thermostatischen Bereich wird durch eine zeitliche Mittelung über das Intervall $t = [1209, 1389]$ min ein Druck von $\bar{p}_{O_2} 0.1495(3)$ mbar und eine verbliebene Masse von 98.11(1) % gemessen. Das Aufheizen des Übergangsmetalloxids auf 973 K in einem Ar-Fluss bewirkt folglich einen Massenverlust von etwa 2.3 Gew.%, der sich nach dem Abkühlen auf rund 1.9 Gew.% verringert. Dieses Resultat war in einer davon unabhängig Messung reproduzierbar.

Als nächstes wird untersucht, wie sich das $La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_{3-\delta}$ verhält, wenn während der heißen Plateauphase von einem Ar- auf ein O_2 -Arbeitsfluss gewechselt wird. Es ist zu erwarten, dass das Material wegen des plötzlich deutlich höheren Sauerstoffangebots in der Umgebung wieder einen Teil aus der Umgebung absorbiert. Für die Messung, deren Ergebnis in Abb. 5.3.2 a dargestellt ist, werden 51.260 mg $La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ und 51.290 mg des Saphirkristalls abgewogen. Der Versuch startet mit einem Argonfluss von 50 ml/min. Die Probe wird mit einer Rampe von 10 K/min auf 973 K aufgewärmt und für zwölf Stunden bei der Temperatur gehalten. Für die verbliebene Masse stellt sich ein Wert von 98.54 Gew.% ein. Die geringe Abweichung der Ergebnisse zur Messung

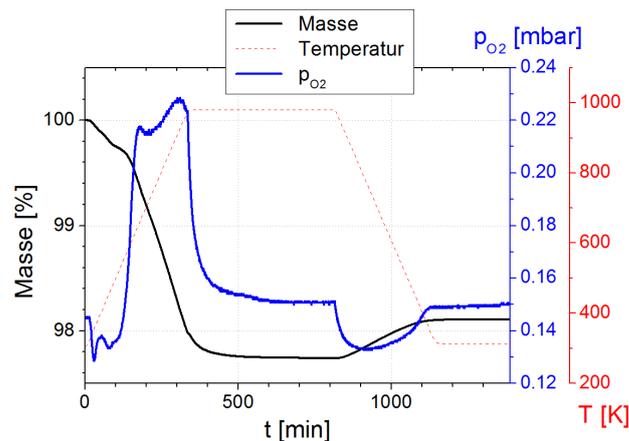


Abbildung 5.3.1.: TGA: Aufheizen von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ mit 2 K/min auf 973 K, gefolgt von einer Relaxationszeit von acht Stunden und abschließender Abkühlung (2 K/min) auf etwa Raumtemperatur. Der Vorgang wird unter einem Argongasfluss von 50 ml/min durchgeführt. Die rot gestrichelte Kurve gibt den Temperaturverlauf wieder. Die schwarze Kurve zeigt die Masse der Probe in Prozent an, während an der blauen Kurve der Sauerstoffpartialdruck abzulesen ist. Alle drei Messgrößen sind in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen.

von Abb. 5.3.1 ist auf die hier verwendete, deutlich steilere Heizrampe zurückzuführen. Mit noch konstant bleibender Temperatur wird bei $t = 1120$ min das Ar-Gas abgestellt und gegen O_2 mit demselben Fluss ausgetauscht. Die Vermutung bestätigend steigt der Wert rapide an und erreicht im Gleichgewicht 99.43 Gew.-%. Schließlich folgt bei $t = 1400$ min der Abkühlvorgang mit 1 K/min, der eine zweite, etwas schwächer ausfallende Massenzunahme mit sich bringt. Die Aufzeichnung der Daten ist bei $t = 1700$ min abgebrochen worden, da sich die Masse kaum noch verändert. 99.56 Gew.-% der ursprünglichen Masse sind noch vorhanden.

In Abb. 5.3.2b ist das Resultat einer Messung für eine Probe von 50.980 mg und einer Referenzmasse von 51.290 mg dargestellt. Der Versuch wird ebenfalls mit einem Argonfluss von 50 ml/min durchgeführt. Die Probe wird mit einer Rampe von 10 K/min auf 973 K aufgewärmt und für einige Stunden bei der Temperatur gehalten. Während dieser Phase wird bei $t = 1306$ min das Ar-Gas abgestellt und durch O_2 mit demselben Fluss ersetzt. Bei $t = 1669$ min wird der Fluss auf 100 ml/min erhöht, um zu sehen, ob sich dadurch ein bis dahin eingestelltes Gleichgewicht verschieben lässt. In der Tat ist ein minimaler Anstieg um 0.037 % zu beobachten. Allerdings handelt es sich dabei eher um ein Messartefakt. Wenn die Bedingungen bzw. der experimentelle Aufbau nicht exakt symmetrisch sind, dann kann eine Flussänderung dazu führen, dass die Flüsse in beiden Öfen nicht mehr gleich sind. Das Gas strömt von unten gegen die Tiegel. Herrscht auf der Seite der Referenzmasse ein größerer Fluss, so bewirkt dies einen stärkeren Auftrieb des Wägetiegels, was faktisch zu einer detektierten „Gewichtszunahme“ der Probe führt. Um diese These zu überprüfen wird eine Referenzmessung mit einem Al_2O_3 -Kristall als Probe durchgeführt, die unter einem O_2 -Fluss von 50 ml/min auf 776 K aufgewärmt wird. (siehe Abb. 5.3.2c). Nach einer kurzen Relaxationszeit steigt der Gasfluss bei $t = 183$ min auf 100 ml/min an. Auch hier kommt es zu einer Massenzunahme. Die Änderung beträgt 0.027 Gew.-%. Damit ist gezeigt, dass für diese Materialmenge ein Fluss von 50 ml/min ausreichend für die hier stattfindenden Reaktionen ist und eine Erhöhung keinen relevanten Effekt mit sich bringt.

Ein weiterer Versuch mit einer Wiederholung von 5 Zyklen zeigt, dass die Reaktionen beim Auf-

heizen und Abkühlen in einer Sauerstoffatmosphäre sogar reversibel sind (siehe Abb. 5.3.3). Zwar wird nicht der wieder der anfängliche Wert der Masse erreicht, aber dies kann daher kommen, dass nicht nur ausschließlich Sauerstoff bei hohen Temperaturen aus der Probe entweicht. Ein Abdampfen von La, Sr oder Fe hat eine Irreversibilität bzgl. der Masse zur Folge. Es ist auch zu berücksichtigen, dass zu Beginn Feuchtigkeit aus dem Material abdampft. In der trockenen Sauerstoffatmosphäre kann dieser Feuchtigkeitsverlust beim Abkühlen nicht wieder kompensiert werden.

Um bei der Materialpräparation das Sauerstoffdefizit δ im kalzinierten $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{3-\delta}$ auszugleichen, wird die Keramik unter einer Sauerstoffatmosphäre gesintert. Die thermogravimetrische Analyse ist eine geeignete Methode, um die Abläufe während des Sinterns näher zu betrachten. Für dieses Experiment werden 47.670 mg ausschließlich kalziniertes Pulver und 47.780 mg Al_2O_3 als Referenz abgewogen und in die Anlage eingeführt. Als Arbeitsgas ist ein Sauerstofffluss von 50 ml/min eingestellt. Das Material wird mit einer Rampe von 2 K/min auf 1675 K (1300 °C) aufgewärmt. Die Temperatur wird über einen Zeitraum von acht Stunden gehalten. Normalerweise wird dem Sinterprozess zwar 50 h Zeit gelassen, jedoch darf das verbaute Heizelement nicht so lange diesen hohen Temperaturen ausgesetzt werden. Das Abkühlen erfolgt mit der gleichen Geschwindigkeit.

Die Änderung der Masse beim Sintern mit der Zeit ist in Abb. 5.3.4 gezeigt. Während des Temperaturanstiegs nimmt die Probenmasse ab und fällt bis zum Ende des ersten thermodynamischen Segments auf 98.34 %. Genauso wie auch das gesinterte $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ wird es unter Wärmezufuhr Sauerstoff an die Umgebung abgeben. Mit Beginn des Temperaturplateaus wird eine Massenzunahme detektiert. Das Reaktionsgleichgewicht hat sich zu Gunsten der O^{2-} -Aufnahme in $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{3-\delta}$ verschoben. Während der thermostatischen Phase stellt sich wie erwartet noch kein Gleichgewicht ein, weil die Sinterreaktionen mehr als acht Stunden benötigen. Mit der Abkühlrampe steigt die Massenzunahme noch stärker an. Zwischen 850 K und 800 K verringert sich allmählich der Massenanstieg. Unterhalb von 500 K ändert er sich kaum noch, es stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, der sich selbst mit weiter fallender Temperatur nicht mehr verschiebt. Zum Schluss wird eine Massenzunahme von 1.029 % im Vergleich zur Ausgangssituation gemessen.

Auch wenn der Sintervorgang nicht vollständig durchgeführt wird, kann gezeigt werden, dass die Keramik durch diesen Schritt an Masse gewinnt. Diese Zunahme ist in einer Sauerstoffaufnahme begründet, die mit der vollen Ablaufzeit von 50 Stunden noch höher ausfallen würde. Es stellt sich außerdem heraus, dass das Abkühlvorgang nach dem Sintern eine entscheidende Rolle für den abschließenden O-Gehalt ($3 - \delta$) im Material spielt. Als Erkenntnis aus diesem Versuch für die Herstellung von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ ist mitzunehmen, dass die Keramik nach dem Sintern möglichst langsam abzukühlen ist, um die O_2 -Aufnahme besonders zu begünstigen. Eine andere Möglichkeit ist, beim Abkühlen eine Pause einzulegen, damit das System zwischenzeitlich Gelegenheit erhält in ein Gleichgewicht zu gelangen.

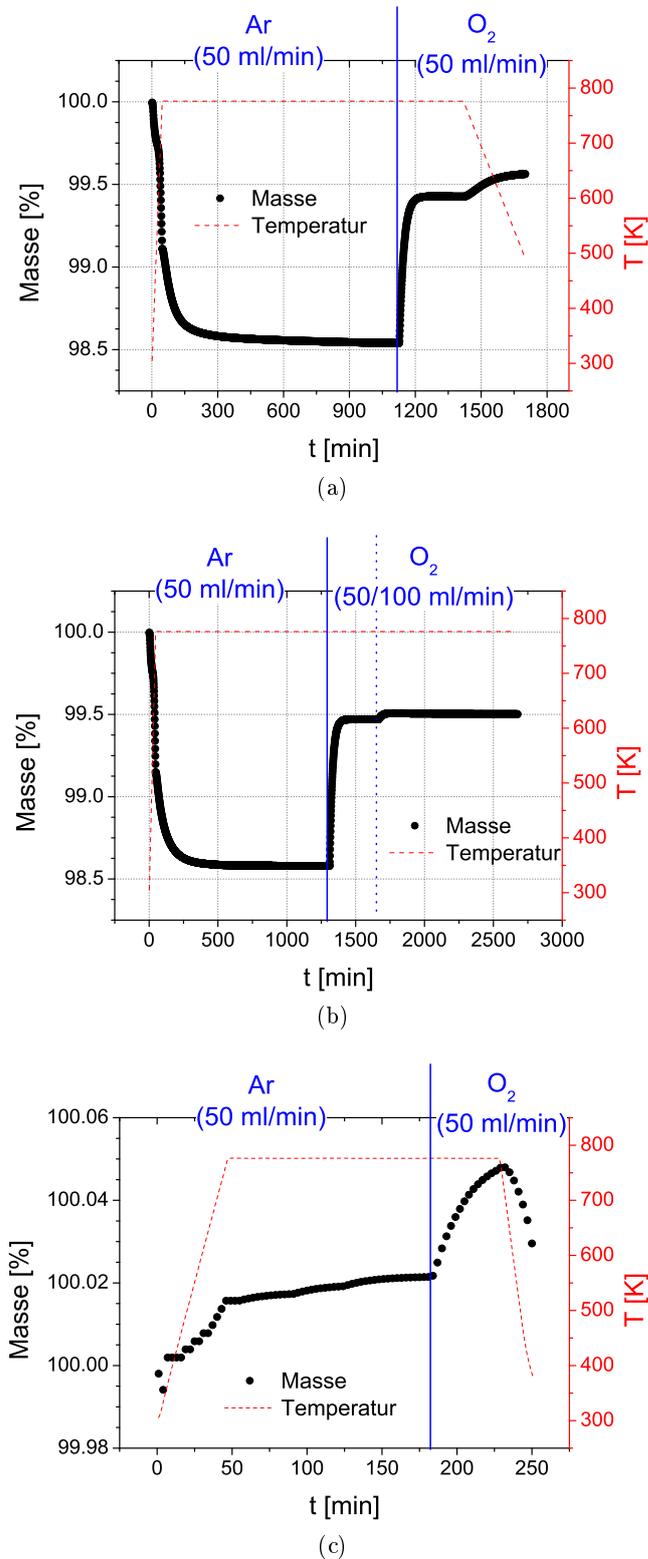


Abbildung 5.3.2.: TGA: (a) Aufheizen von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ mit 10 K/min auf 773 K, gefolgt von einem thermostatischen Segment von etwa 43 h. Nach einer Relaxationszeit schließt eine Abkühlrampe mit 1 K/min an. In (b) ist eine ähnliche Messung gezeigt mit dem Unterschied, dass nach Einstellen eines Ggw. der O₂-Fluss von 50 ml/min auf 100 ml/min erhöht wird. In (c) ist eine Referenzmessung an einem Al_2O_3 -Kristall mit der gleichen O₂-Flussänderung durchgeführt.

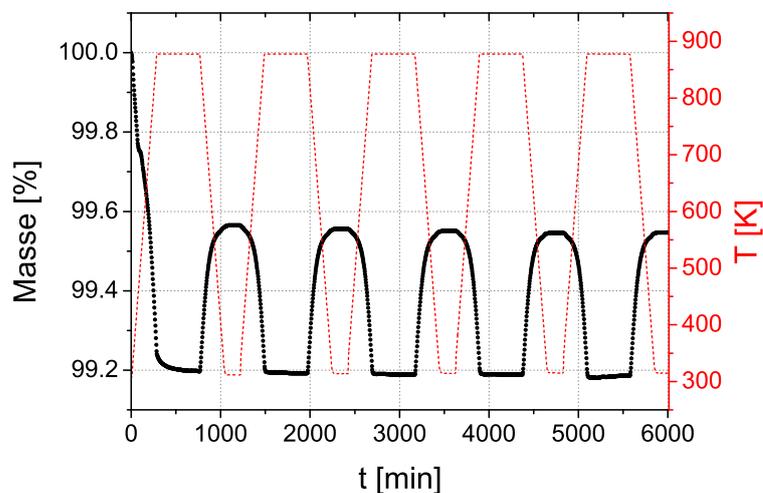


Abbildung 5.3.3.: Der Massenverlust gemessen mit einer Thermogravimetrische-Analyse-Waage bei einem Sauerstofffluss von 50 ml/min. Die Messung besteht aus 5 Zyklen. Ein Zyklus beinhaltet eine Aufheizphase von 310 K auf 880 K mit einer Rampe von 2 K/min, eine Relaxationszeit $t_1 = 8$ h, eine Abkühlphase von 880 K auf 310 K und eine zweite Relaxationszeit $t_2 = 3$ h.

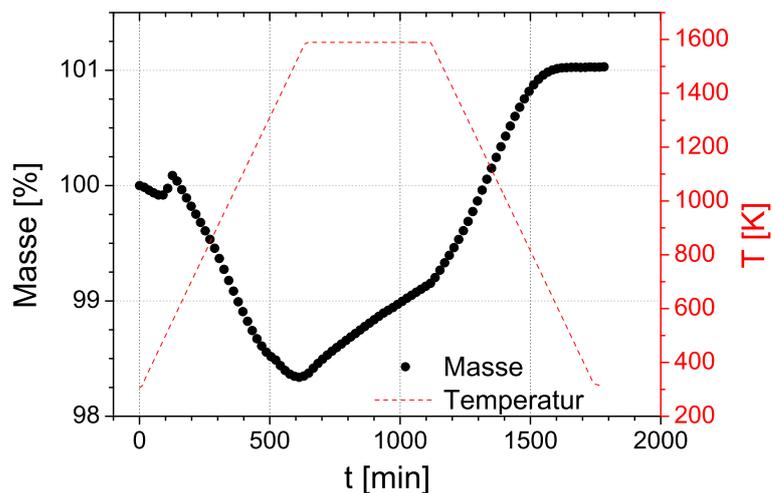


Abbildung 5.3.4.: Die Sauerstoffaufnahme durch einen Sinterprozess von acht Stunden bei 1675 K (1300 °C). Das Aufheizen und Abkühlen geschieht mit einer Rampe von 2 K/min.

5.4. Mößbauerspektroskopie

Es sind für zwei verschiedene Proben Mößbauermessungen bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen worden. Eine der beiden ist unbehandelt (MB300), während die andere zuvor in einem Kammerofen für acht Stunden auf 1000 K aufgeheizt worden ist, um einen Sauerstoffverlust zu erhalten (MB1000). Die Probe wird zwischen zwei durchsichtigen Klebestreifen flach aufgetragen und in einen hochreinen Titanprobenhalter fixiert. Die Halterung ist so dick, dass es außer im offenen Bereich, in dem die Probe sitzt, keine Transmission gibt.

Die Auswertung der Spektren geschieht mittels einer Software [61], welche – ausgehend von Gl. 3.4.1 – die zu bestimmenden Parameter des Spektrums (Isomerieverschiebung, hyperfeines Feld oder Quadrupolaufspaltung) mit einem Least-Squares-Algorithmus an die experimentellen Daten anpasst. Dabei können verschiedene Eisenplätze (z.B. unterschiedliche Valenzen) berücksichtigt und insbesondere ihre Anteile im Spektrum bestimmt werden. Als Startwerte kann eine grobe Abschätzung der Isomerieverschiebung und des zeitlich gemittelten Hyperfeinfeldes B_{HF} am Kern benutzt werden. Letztere Abschätzung erfolgt über die äußersten Peaks eines Spektrums. Dabei wird benutzt, dass die Größe der Aufspaltung der Niveaus proportional zu B_{HF} ist (vgl. Gl. 3.4.1), welches am Kernort durch den Gesamtspin der Elektronen erzeugt wird.

Die Mößbauertransmissionsspektren für die Probe MB1000 bei den Temperaturen 210, 200, 190, 175, 160 und 80 K sind in Abb. 5.4.1 dargestellt. Eigentlich erlaubt der Aufbau Messungen bis hinab zu 5 K. Zur Zeit der Durchführung des Experiments hat ein Problem mit dem Temperatursensor bestanden, so dass der Temperaturbereich auf 80 K beschränkt gewesen sind. Für die Fehler auf alle bestimmten Größen in diesem Abschnitt wird einzig ein statistischer berücksichtigt, der sich aus der Datenanpassung ergibt. Lediglich hinsichtlich der Temperatur wird eine systematische Messungenauigkeit von 3 K angenommen, die aus dem Abstand zwischen Temperaturfühler und Probe resultiert. In der Abb. 5.4.1 sind die Messungen inklusive der Spektrenanpassung der Proben MB1000 gezeigt, während in Tab. 5.4.1 die aus der Auswertung erhaltenen Größen (Anteil der jeweiligen Phasen, Isomerieverschiebung und Hyperfeinfeld) aufgeführt sind. Es ist zu beachten, dass bei den Spektren die Mößbauerenergie im Allgemeinen die dopplerverschobene Energie relativ zu einer Eichmessung mit α -Fe in Einheiten von mm/s angegeben ist. Der Nullpunkt wird dabei durch das Zentrum des α -Fe-Spektrums bestimmt. Die Messung liefert eine Auflösung der Linienbreiten im Bereich von einigen Nanoelektronenvolt. Oberhalb von 200 K ist lediglich eine Linie zu erkennen. Die Spektren ändern sich auch nicht bei Messungen bis hin zur Raumtemperatur. Aus der Magnetisierungsmessung aus Abschnitt 5.2.2 wissen wir, dass das Material in diesem Bereich paramagnetisch ist. Der Gesamtspin der Elektronenhülle fluktuiert über den Zeitraum der Beobachtung, welcher der Lebensdauer des angeregten Niveaus entspricht, so dass er sich zeitlich zu null wegmittelt. Über diese „grobe“ Zeitauflösung hinweg, sieht der Kern kein effektives Magnetfeld, welches durch den Gesamtspin der Elektronen erzeugt wird. Daher ist in diesem Fall keine Hyperfeinaufspaltung zu beobachten. Des Weiteren ist eine Isomerieverschiebung von 0.1855 mm/s zu beobachten.

Bei etwa 200 K findet der magnetische Phasenübergang statt, bei dem das Material hin zu tieferen Temperatur antiferromagnetisch ordnet. Die Mößbauerspektren weisen nun eine Vielzahl von Linien auf (vgl. Abb. 5.4.1 b). Die Spins der Fe-Ionen erhalten nun bzgl. ihrer Präzession eine bevorzugte Ausrichtung, die sich aus der Spinstruktur im AF ergibt. Dies bewirkt, dass nun ein zeitlich gemitteltes, effektives Magnetfeld $B_{\text{HF}} \neq 0$ am Ort des betroffenen Kerns wirkt, das eine Hyperfeinaufspaltung verursacht. Die Übergangstemperatur deckt sich im Rahmen der Unsicherheit mit der Temperatur bei der Untersuchung der spezifischen Wärme und der Magnetisierung (vgl. Abschnitt 5.2.2 und 5.2.1). Selbst unterhalb von 200 K gibt es weiterhin einen

paramagnetischen Bereich, da auch in diesem Temperaturbereich die isomeriewersobene elastische Linie zu sehen ist. Das Resultat ist offenbar paramagnetischen Domänen zuzuschreiben, die noch unterhalb des Phasenübergangs im Material vorhanden sind. Diese Beobachtung ist ein weiteres Merkmal eines Phasenübergangs 1. Ordnung neben der thermischen Hysterese, die in Abschnitt 5.2.2 gezeigt wird. Die Anzahl der weiteren Linien (10) deckt sich nicht mit den 6 Linien, die man durch die erlaubten Übergänge zwischen den $I = 3/2$ und $I = 1/2$ erwartet. Da die Probe Fe^{3+} und Fe^{5+} enthält, ergeben sich lokal unterschiedliche Hyperfeinfelder, die sich in den Spektren überlagern. Die Anpassungen in Abb. 5.4.1 zeigen die zum jeweiligen Ionisierungszustand gehörigen Spektren in rot bzw. blau. Einige Linien fallen aufgrund der endlichen Energieauflösung zusammen. Die Anpassung der Linien an die Daten ergibt eine sehr gute Übereinstimmung

Das Verhältnis der einzelnen Phase bzw. deren prozentualer Anteil in der Probe ergibt sich aus dem Verhältnis des Flächeninhalts einer Phase zu dem Gesamtflächeninhalt (Summe aus allen Phasen). Bei den Temperaturen 200 K, 190 K, 175 K, 160 K und 80 K sind 2 weitere Spektren zu erkennen, die jeweils 6 Übergänge aufweisen. Dabei handelt es sich um die aus Abschnitt 3.4 erwarteten Niveauübergänge. Es ist zu erkennen, dass die Spektren symmetrisch um ihre Isomeriewerschiebungen sind. Das deutet darauf hin, dass kein elektrischer Feldgradient vorliegt und somit der Quadrupolbeitrag \mathcal{H}_Q des Hamiltonoperators aus Gl. 3.4.1 entfällt. Anpassungen unter Verwendungen der Quadrupolaufspaltung führen zu einem mit null verträglichen Anpassungsergebnis. Bei den beiden zusätzlichen Phasen handelt es sich um die unterschiedlichen Spektren der Fe^{3+} - und Fe^{5+} -Ionen. Ausschließlich infolge der Ladungsordnung, die bei 200 K eintritt, ist es möglich beide Spektren separiert voneinander zu sehen. Ohne die ladungsgeordnete Phase wäre lediglich ein gemittelttes Spektrum (Fe^{3+} und Fe^{5+}) zu erwarten, da aufgrund der Ladungsfluktuationen nicht mehr zwischen beiden unterschieden werden könnte. Die gemittelte Ladung der Fe-Ionen ergäbe sich dann aus dem Verhältnis des Vorkommens von Fe^{3+} zu Fe^{5+} in der Probe. Der Ladungsordnungsübergang scheint sehr scharf zu sein. Wenn nur ein gewisser Teil aller Fe^{3+} / Fe^{5+} ordnet, beobachtet man ein viertes Spektrum, das sich - wie oben beschrieben - aus einer Mittelung der Wertigkeit von Fe^{3+} und Fe^{5+} (gewichtet mit ihrem prozentualen Vorkommen) ergibt. Eine graphische Darstellung einzelnen Anteile in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abb. 5.4.2 gezeigt.

Aus der Literatur [44] ist bekannt, dass Fe^{3+} in der Regel eine Isomeriewerschiebung von 0.2 mm/s bis 0.5 mm/s aufweist, während Fe^{5+} eine negative Isomeriewerschiebung hat. Somit können anhand der Isomeriewerschiebungen aus Tab. 5.4.1 die beiden zusätzlichen Anteile „ Fe^{3+} “ und „ Fe^{5+} “ richtig identifiziert werden.

Hin zu tieferen Temperatur ist zu beobachten, dass der Anteil der paramagnetischen Phase stetig sinkt, während die Anteile der Spektren der geordneten Fe^{3+} - und Fe^{5+} -Ionen ansteigen. Bei einer Temperatur von 80 K ist keine paramagnetische Phase mehr zu identifizieren. Es befinden sich ausschließlich noch ladungsgeordnete $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{5+}$ -Ionen in der Probe. Die Temperaturabhängigkeit aller Mößbauer-Phasenanteile ist in Abb. 5.4.2 zusammengefasst. Das Verhältnis der beiden verbleibenden Phasen beträgt etwa 64 : 36. Dies ist eine Abweichung vom theoretisch erwarteten Wert 67 : 33 [23], der sich im Rahmen der statistischen Fehler nicht erklären lässt. Nicht berücksichtigte systematische Fehler können jedoch eine Ursache dafür sein. Prinzipiell ist es ebenfalls möglich, dass Fe^{3+} - und Fe^{5+} -Plätze unterschiedliche Lamb-Mössbauer-Faktoren besitzen, mit denen die bestimmten Intensitäten dann gewichtet werden müssten. Bei vergleichbaren Messungen [62] konnten solche Korrekturen jedoch vernachlässigt werden. Eine andere Erklärung ist, dass die Zusammensetzung von der Probe stöchiometrisch nicht korrekt ist. Sowohl die Rietveldverfeinerung (vgl. Abschnitt 5.1.1) als auch die chemische Analyse (vgl. Abschnitt

4.5.1) liefern zwar zufriedenstellende Ergebnisse, aber nicht mit einer solchen Genauigkeit, um zwischen den Verhältnissen 67 : 33 und 64 : 36 zu unterscheiden. Schon eine geringe Abweichung der Sauerstoffstöchiometrie ergibt eine größere Änderung des Verhältnisses von Fe^{3+} und Fe^{5+} (Ladungsneutralität).

Die effektiven Felder am Kernort steigen sowohl für die Fe^{3+} - als auch für die Fe^{5+} -Plätze stetig mit sinkender Temperatur an. Dies ist u.a. ein Effekt daraus, dass die thermischen Fluktuationen der Gesamtspins der Elektronhülle abnehmen, sich also ihre bevorzugte Orientierungsrichtung immer stärker durchsetzt.

Die Isomeriewerschiebungen durchlaufen für die Spektren „PM“ und „ Fe^{5+} “ eine deutliche Änderung ihres Werts von 190 K nach 200 K. Dieses Verhalten kann auch dem Phasenübergang zugeschrieben werden. Bei einem Phasenübergang ändert sich die Umgebung der Kerne und damit auch die Ladungsdichte am Kernort, die proportional zur Isomeriewerschiebung ist. Warum sich allerdings der Wert für den Anteil „ Fe^{3+} “ nicht ändert, kann nicht erklärt werden. Bei 80 K ist eine weitere Abweichung der Isomeriewerschiebung von den übrigen Werten zu beobachten, die in diesem Fall sogar bei beiden Plätzen stattfindet. Auch dafür liegt noch keine hinreichende Begründung vor.

Es ist auffällig, dass die Werte sich bei einigen Temperaturen um ein bis zwei Größenordnungen von den übrigen unterscheiden. Bei genauerer Betrachtung stellt man fest, dass dies für eine Mößbauer-Phase auftritt, wenn ihr Anteil sehr gering ist (vgl. z.B. Tab. 5.4.2a bei 120 K der Fehler auf die Isomeriewerschiebung), wie es beispielsweise bei einem Phasenübergang der Fall sein kann. Anhand der Daten aus Abb. 5.4.3f kann man sich leicht klar machen, dass wegen des kleinen „PM“-Anteils eine Änderung der Isomeriewerschiebung kaum eine Auswirkung auf die Qualität der Anpassung hat, was in dem Fall eine größere Unsicherheit begründet.

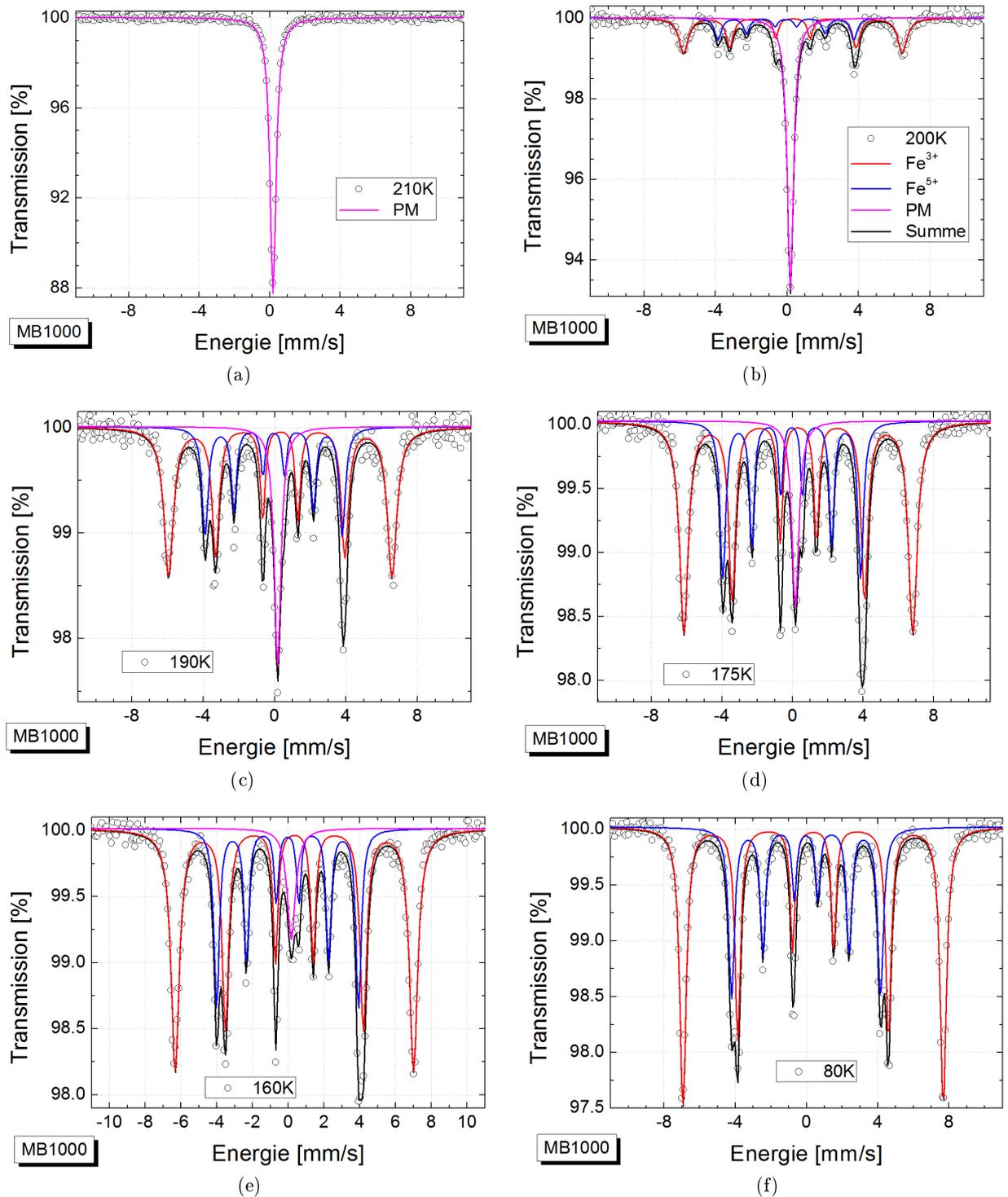


Abbildung 5.4.1.: Temperaturabhängige Mößbauerspektren an $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ (Probe MB1000) im Bereich von 80..210 K. Oberhalb von 200 K ist nur ein Spektrum ohne Hyperfeinaufspaltung (HF) zu sehen („PM“). Ab 200 K und darunter sind zwei weitere – der ladungsgeordneten Fe^{3+} - und Fe^{5+} -Ionen – mit einer HF zu beobachten. Jeder der beiden zusätzlichen Anteile weist 6 Übergänge im Transmissionsspektrum auf. Bei 80 K ist der „PM“-Anteil nicht mehr vorhanden.

Tabelle 5.4.1.: Eine tabellarische Darstellung der Ergebnisse aus der Mößbauermessung für die Probe MB1000.

(a) „PM“-Anteil

T [K]	Anteil [%] an „PM“	Isomerieverschiebung [mm/s]	B_{HF} [T]
80	0 (*)	-	-
160	7.3(4)	0.167(14)	-
175	10.7(4)	0.168(9)	-
190	16.3(7)	0.165(8)	-
200	48.2(1.2)	0.182(3)	-
210	100 (*)	0.186(1)	-

(b) Geordnete Fe^{3+} -Ionen

T [K]	Anteil [%] an „ Fe^{3+} “	Isomerieverschiebung [mm/s]	B_{HF} [T]
80	64.2(7)	0.368(2)	45.35(2)
160	62.5(1.0)	0.338(3)	41.36(3)
175	60.2(1.3)	0.333(4)	40.26(3)
190	56.8(2.1)	0.320(7)	38.84(6)
200	35.67(2.9)	0.330(12)	37.98(11)
210	0 (*)	-	-

(c) Geordnete Fe^{5+} -Ionen

T [K]	Anteil [%] an „ Fe^{5+} “	Isomerieverschiebung [mm/s]	B_{HF} [T]
80	35.8(7)	-0.030(4)	25.95(3)
160	30.2(7)	-0.043(4)	24.65(3)
175	29.1(9)	-0.042(5)	24.24(4)
190	26.8(1.4)	-0.050(9)	23.84(7)
200	16.1(1.6)	-0.064(20)	23.61(15)
210	0 (*)	-	-

(*) Der Phasenanteil berechnet sich aus dem Verhältnis der Fläche unter dem Spektrum einer Phase zu der Fläche unter der gesamten Anpassung. Wenn eine Phase nicht vorhanden ist, beträgt deren Anteil null. Wenn ausschließlich eine Phase vorhanden ist, so sind die Anpassung für diese Phase sowie die Gesamtanpassung identisch, was einen Anteil von 100 % ergibt. In beiden Fällen wird deswegen kein Fehler angegeben.

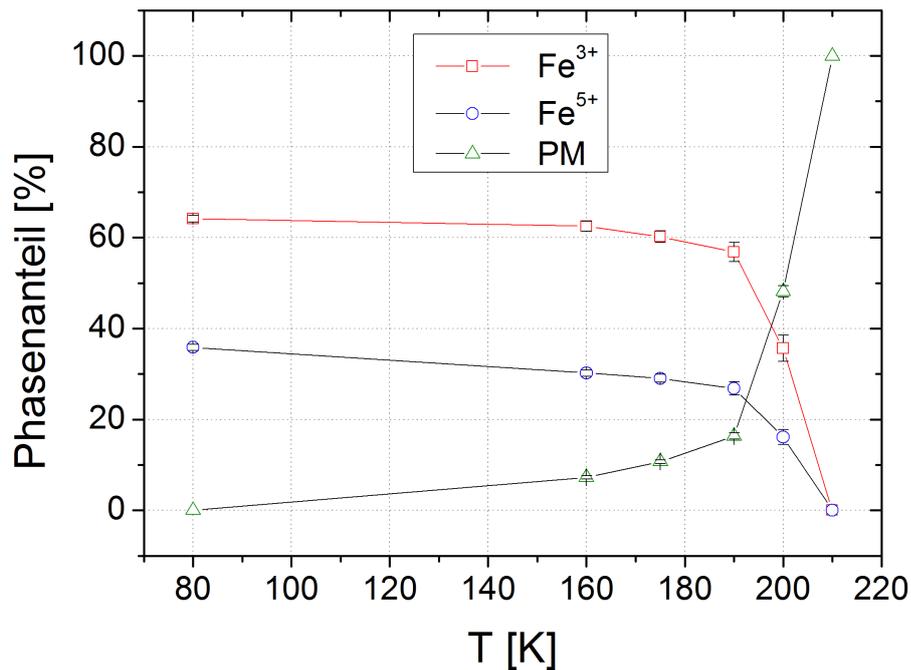


Abbildung 5.4.2.: Die Temperaturabhängigkeit der Mößbauer-Spektren in $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ (Probe MB1000). Bei 210 K ist lediglich eine paramagnetische Phase („PM“) zu beobachten. Bei Temperaturen darunter sind aufgrund der Ladungsordnung zwei weitere Spektren („Fe³⁺“ und „Fe⁵⁺“) separat voneinander aufzulösen. Hin zu 80 K verschwindet der „PM“-Anteil.

In Abb. 5.4.3 und in Tab. 5.4.1 sind die Resultate der gleichen Auswertung für die Probe MB300 dargestellt.

Die Messung mit MB300 bei 80 K liefert keine verlässlichen Daten. Die Daten dieser Messung sind separat in Abb. 5.4.4 gezeigt. Bei dieser Messung kam es zu einem Vakuumleck, welches zu einer undefinierten Vibration der Probe führte, was eine weitere Dopplerverschiebung zur Folge hatte. Normalweise sind Kryostat und Probenhalterung derartig voneinander entkoppelt, so dass es zu keiner Übertragung der Vibration kommen kann. Aufgrund des Lecks konnte es zu einer mechanischen Verbindung zwischen Pumpe und Probenhalter kommen (z.B. durch gefrorenes Gas), wodurch die Probe in Schwingung versetzt wird.

Es zeigt sich, dass die Auswertungen für MB300 und MB1000 zu denselben Ergebnissen führen. Der Grund dafür liegt darin, dass der Kammerofen mit einer Luftatmosphäre betrieben wird. Die Probe hat so beim Abkühlen wieder so viel Sauerstoff aufnehmen können, so dass sie sich in Bezug auf ihr Verhalten nicht von der Probe MB300 bei der Mößbauerspektroskopie unterscheidet.

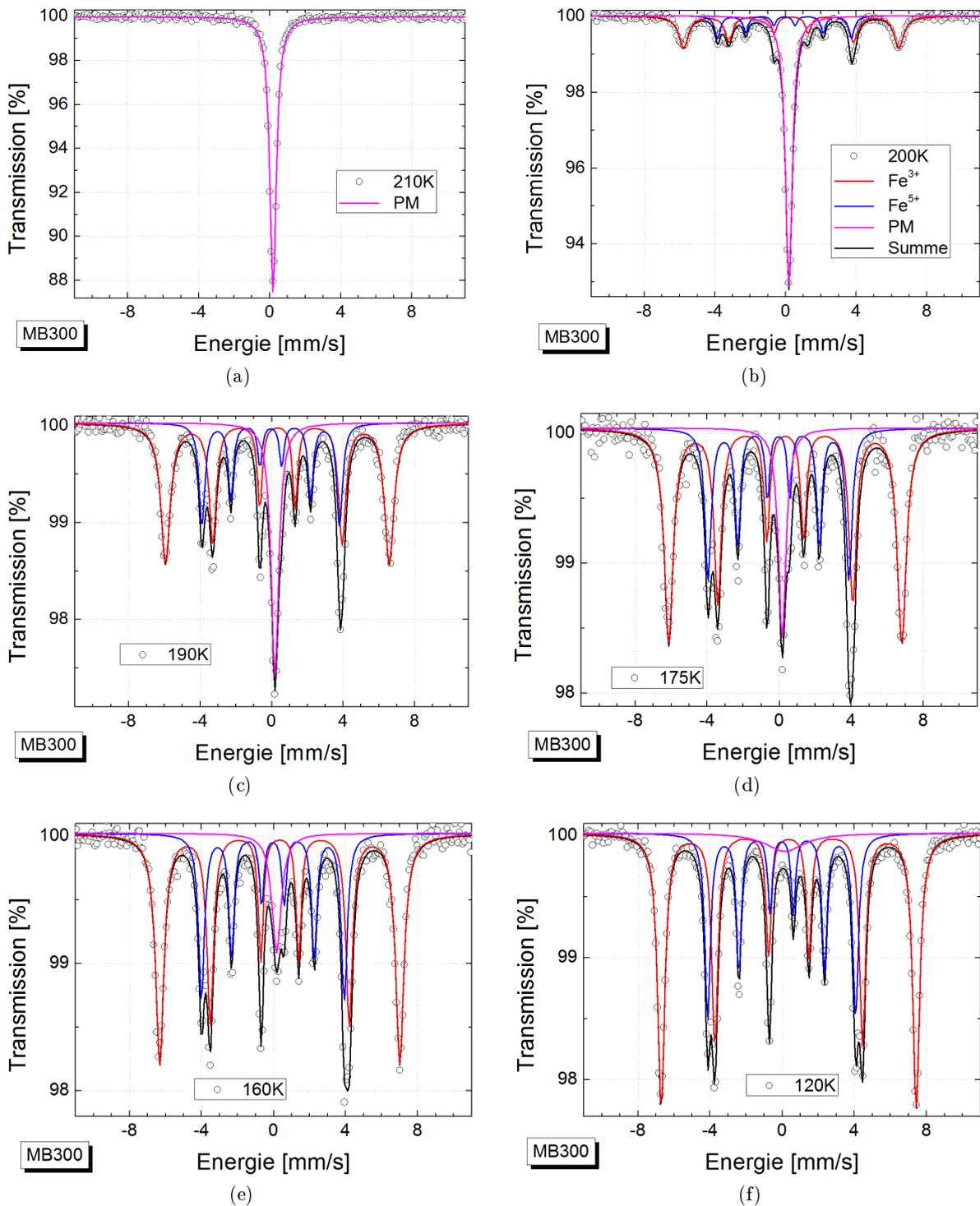


Abbildung 5.4.3.: Temperaturabhängige Mößbauerspektren an $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ (Probe MB300) im Bereich von 120..210 K. Die Ergebnisse unterscheiden sich nicht von denen der Probe M1000.

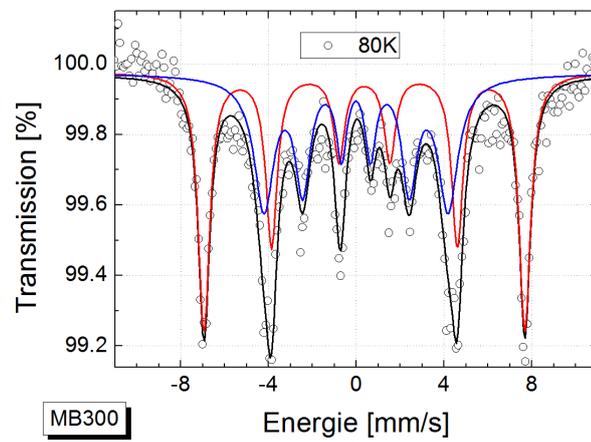


Abbildung 5.4.4.: Temperaturabhängige Mößbauerspektren an $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ (Probe MB300). Bei der Messung für 80 K ist ein Problem aufgetreten, weswegen den Resultaten für diese Temperatur nicht zu trauen ist.

Tabelle 5.4.2.: Eine tabellarische Darstellung der Ergebnisse aus der Mößbauermessung für die die Probe MB300.

(a) „PM“-Anteil

T [K]	Anteil [%] an „PM“	Isomerieverschiebung [mm/s]	B_{HF} [T]
80 (**)	0 (*)	-	-
120	5.7(1.0)	0.14(13)	
160	8.9(5)	0.164(15)	-
175	12.1(6)	0.161(12)	-
190	20.1(5)	0.176(5)	-
200	51.3(9)	0.186(2)	-
210	100 (*)	0.1865(2)	-

(b) Geordnete Fe^{3+} -Ionen

T [K]	Anteil [%] an „ Fe^{3+} “	Isomerieverschiebung [mm/s]	B_{HF} [T]
80 (**)	53.5(2.0)	0.36(12)	45.41(8)
120	61.2(1.2)	0.361(11)	43.90(2)
160	60.1(1.9)	0.3427(35)	41.39(3)
175	58.9(1.4)	0.3315(62)	40.19(5)
190	54.8(1.4)	0.3224(49)	38.845(41)
200	34.1(1.9)	0.3197(91)	37.858(74)
210	0 (*)	-	-

(c) Geordnete Fe^{5+} -Ionen

T [K]	Anteil [%] an „ Fe^{5+} “	Isomerieverschiebung [mm/s]	B_{HF} [T]
80 (**)	46.5(2.0)	-0.016(23)	26.16(19)
120	33.1(8)	-0.031(3)	25.44(2)
160	31.0(8)	-0.039(5)	24.61(3)
175	28.97(1.3)	-0.041(8)	24.29(6)
190	25.2(9)	-0.049(6)	23.90(5)
200	14.6(1.0)	-0.064(11)	23.53(9)
210	0 (*)	-	-

(*) siehe Tab. 5.4.1

(**) keine verlässlichen Daten aufgrund eines Problems bei der experimentellen Durchführung

6. Dünne Schichten

6.1. Hochdruck-Sauerstoff-Sputteranlage

Für die Herstellung der Dünnschichten fällt die Wahl auf eine Hochdruck-Sauerstoff-Sputteranlage. Zum einen ermöglicht dieses Verfahren große homogene Oberflächen bzw. Grenzflächen (bei Mehrschichtsystemen) epitaktisch zu wachsen [34]. Zum anderen sind wir an dem hohen Sauerstoffpartialdruck während des Wachstums interessiert, um die Sauerstoffstöchiometrie in den Proben kontrollieren zu können, da sich in früheren Arbeiten [53, 21] und in den vorherigen Abschnitten zeigt, dass $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ bei der Herstellung zu einem Sauerstoffdefizit neigt. Durch ein großes Angebot an Sauerstoff soll diesem Mangel in den dünnen Schichten vorgebeugt werden.

Beim Wachstum der dünnen Filme in einer Sputteranlage wird mittels einer angelegten Spannung ein Gas zu einem Plasma angeregt. „Die selbständige Entladung wird dadurch aufrecht erhalten, dass im Feld beschleunigte Elektronen durch Stoßionisation lawinenartig immer neue Prozessgasionen erzeugen.“ [63] Die Gasionen werden auf das Targetmaterial beschleunigt, wo sie kleinste Partikel des Targets aus seiner Oberfläche heraus schlagen. Dieses Material lagert sich auf einem Substrat ab, auf dem auf diese Weise ein dünner Film wächst (s. Abb. 6.1.1 a). Der schematische Aufbau der verwendeten Sputteranlage ist in Abb. 6.1.2 dargestellt. Wenn sich das Material lediglich dort anhäuft, wo es auf dem Substrat auftrifft, können keine epitaktischen Schichten wachsen. Den Partikeln muss die Möglichkeit geboten werden auf der Oberfläche an die passenden Stellen zu diffundieren. Aus diesem Grund wird das Substrat mittels eines Ofens geheizt, wodurch dem Material ausreichend thermische Energie zur Verfügung gestellt werden kann, sich gleichmäßig für ein epitaktisches Wachstum anzuordnen. Zur Beschleunigung der Gasionen steht sowohl eine Gleichspannung (DC), die für leitende Targets verwendet wird, als auch ein hochfrequentes Wechselfeld (RF) bei isolierenden Targets zur Verfügung. Letzteres wird für die $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ -Targets verwendet. Beim RF-Sputtern wird die Energie zur Aufrechterhaltung der Plasmaentladung kapazitiv über das Target eingekoppelt [63]. „Bei einer gebräuchlichen technischen Frequenz von etwa 13.5 MHz entsteht nur ein kleiner Spannungsabfall über der isolierenden Targetkathode.“ [63] Für das Wachstum von Schichtsystemen unterschiedlicher Materialien besteht die Möglichkeit zwischen fünf montierten Targets zu wechseln ohne den Sputterprozess zu unterbrechen. Als Sputtergas wird in diesem Fall Sauerstoff verwendet. Für die Herstellung ist die Verwendung eines ausreichenden Sauerstoffpartialdrucks für die thermodynamische Stabilität der oxidischen Dünnschichten ein wichtiger Aspekt [63].

Problematisch bei der Verwendung von Sauerstoff als Sputtergas ist, dass sich neben den gewünschten positiven Ionen auch negative (O_2^- und O^-) bilden [28]. Negative Ionen werden in Richtung des Substrats beschleunigt. Dies hat zur Folge, dass Material, welches bereits auf das Substrat aufgetragen ist, wieder abgesputtert wird. Bereits gewachsene Schichten werden so abgetragen. Unter Umständen kann es auch zu einer Beschädigung des Substrats kommen. Für eine Lösung des Problems schaut man sich die Eigenschaften des Plasmas genauer an. Dieses ist leitfähig, wodurch über dessen Ausdehnung nahezu keine Spannung abfällt (s. Abb. 6.1.1 b).

Aufgrund der unterschiedlichen Massen von Gasionen und Elektronen und der damit verbundenen Beweglichkeit in einem elektrischen Feld bildet sich bei der Kathode ein nicht leuchtender Dunkelraum, in dem fast das gesamte elektrische Feld abfällt. In diesem Bereich werden die Ionen beschleunigt. Mittels einer Erhöhung des Drucks auf 10^{-2} mbar bis einige mbar wird erreicht, dass die mittlere freie Weglänge der positiven Sauerstoffionen lediglich noch wenige Mikrometer beträgt [63]. Aufgrund der vielen Stöße, die sie auf dem weiten Weg Richtung Anode erfahren, sind sie fast vollständig thermalisiert, wenn sie das Substrat erreichen. Ein zu hoher Partialdruck kann allerdings auch dazu führen, dass das abgesputterte Targetmaterial nicht mehr das Substrat erreicht bzw. zu wenig Energie hat, um sich darauf anzulagern. Bei einer Wahl eines höheren Drucks kann dem Problem teilweise entgegengewirkt werden, indem der Abstand zwischen Target und Probe verringert wird.

Beim Beschuss der Targetoberfläche mit Sauerstoffionen entsteht reichlich Wärme, die abgeführt werden muss. Andernfalls kann es beim zu starken Überhitzen zu einer Beschädigung kommen. Zur Kühlung steht ein Wasserkreislauf zur Verfügung.

Für die Herstellung qualitativ hochwertiger und reiner Dünnschichten, damit sich also z.B. keine Fremdatome bzw. unerwünschten Moleküle einlagern, findet der Wachstumsprozess in einer evakuierbaren Kammer statt. Über eine Vor- und eine Turbomolekularpumpe wird zunächst ein Basisdruck von 10^{-6} mbar angesteuert, ehe der für das eigentliche Wachstum gewünschte Sauerstoffdruck eingestellt wird.

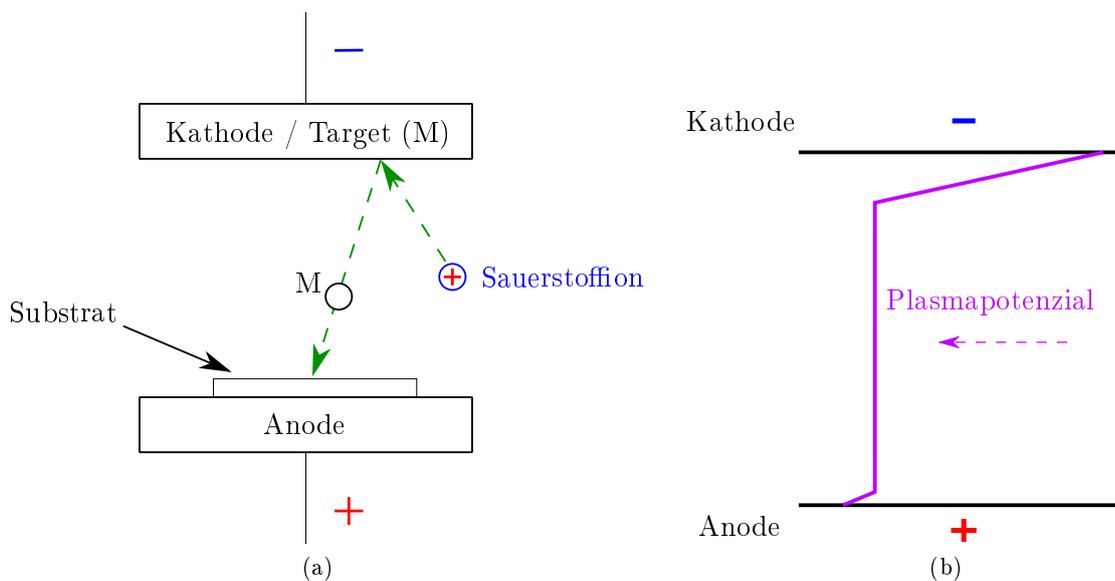


Abbildung 6.1.1.: (a) Das Funktionsprinzip des Kathodenzerstäubens. Die ionisierten, positiv geladenen Sauerstoffpartikel werden in Richtung Kathode (zum Target) beschleunigt. Dort schlagen sie kleine Fragmente des Targetmaterials (M) heraus, welche auf dem Substrat abgeschieden werden. (b) Der Potenzialverlauf beim DC Sputtern.

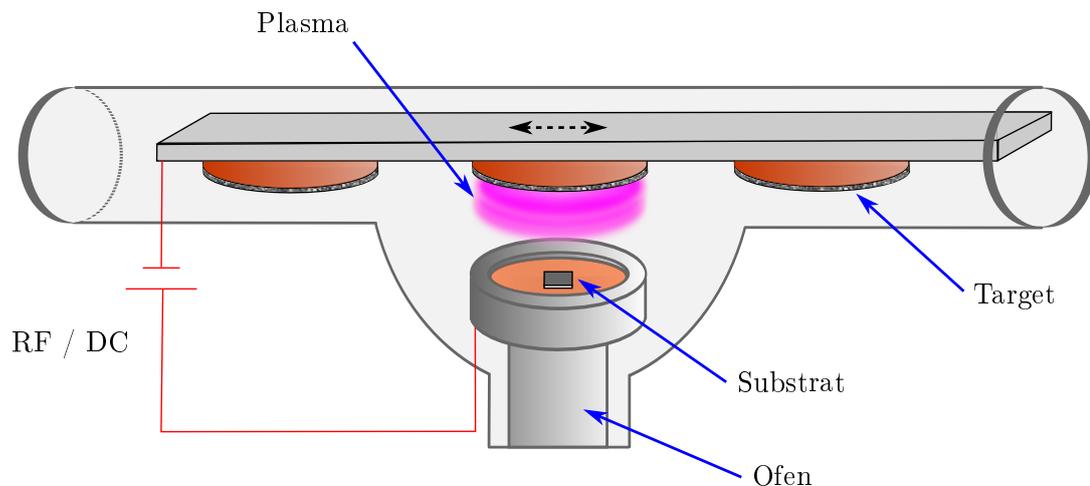


Abbildung 6.1.2.: Der schematische Aufbau der verwendeten Sputteranlage. Mittels der positiven Sauerstoffionen wird das Targetmaterial abgesputtert, welches sich auf dem Substrat niederschlägt. Ein epitaktisches Wachstum wird begünstigt, indem das Substrat mittels eines Ofens aufgeheizt wird. Durch diese zusätzliche Energie können die Targetpartikel an der Oberfläche zu geeigneten Stellen diffundieren (gezeichnet mit Vorlage aus [63]).

6.2. Vorbereitungen

Das fertig geschliffene Target muss für den Einbau in die Sputteranlage auf einen Cu-Targethalter aufgelötet werden, was als „Bonding“ bezeichnet wird. Dafür wird es zunächst auf der Kontaktseite zur Halterung mit einem etwa $1\ \mu\text{m}$ dicken Silberfilm in der Sputteranlage unter einer Argonatmosphäre bei etwa $750\ \text{°C}$ beschichtet. Das Aufheizen darf nicht zu schnell ablaufen, da das Target andernfalls Risse bekommen oder zerbrechen kann. Die Schicht ist ausreichend dick, wenn sie weiß erscheint. Diese dient einer guten thermischen Kontaktierung zwischen Target und dessen Halterung. Dies ist wichtig, um einerseits ein homogenes Plasma zu erhalten und andererseits einen Temperaturgradienten entlang des Targets zu vermeiden [64]. Eine zu starke thermische Ausdehnung kann ein Brechen des Targets in seiner Halterung bewirken. Für das Anlöten wird das Target im Anschluss auf derselben Seite dünn mit einer Silberpaste bestrichen. Damit es bei diesem Behandlungsschritt nicht von an den Seiten herunter laufender Silberpaste verunreinigt wird, wird sein Rand zuvor mit einem Klebeband umwickelt. Nachdem die Silberpaste an der Oberfläche angetrocknet ist, kann die Umwicklung entfernt werden, ehe das Target mit der Silberschicht zum Aushärten in einen Ofen gegeben wird. Dort wird es mit einer Rampe von $1\ \text{°C}/\text{min}$ auf $60\ \text{°C}$ aufgewärmt und auf diesem Niveau für fünf Stunden gehalten. In dieser Zeit sollen restliche Lösungsmittel und andere organische Rückstände aus der Silberpaste verdampfen. Danach wird die Temperatur mit $1\ \text{°C}/\text{min}$ auf $750\ \text{°C}$ erhöht. Nach 20 Minuten wird das Target mit $0,8\ \text{°C}/\text{min}$ auf $30\ \text{°C}$ abgekühlt. In diesem Schritt kann es zu einem Sauerstoffverlust im Target kommen, allerdings soll der fehlende Anteil beim Sputtern durch den erhöhten Sauerstoffdruck ausgeglichen werden.

Das auf den Halter aufgelötete Target wird in die Sputteranlage eingebaut. Vor dem Wachsen der ersten Schichten muss der Schmutz, der sich ggf. auf der Targetoberfläche angesetzt hat für einige Stunden abgesputtert werden. Verunreinigungen wirken sich direkt auf die Qualität der



Abbildung 6.2.1.: Die Versilberung eines Targets für eine bessere thermische Kontaktierung beim späteren Sputtern. In der Sputteranlage wird das Target bei einer Temperatur von $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter einer Argonatmosphäre mit etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ Silber beschichtet. Aufgrund einer zu schnellen Heizrate hat sich bei diesem Target ein Riss an der Unterkante gebildet.

dünnen Filme aus. Vor dem Säuberungsprozess wirkt die Farbe des Plasmas orange, wohingegen sie danach weiß erscheint. Dieses gründliche Vorsputtern ist ausschließlich beim Einbauen notwendig. Im Folgenden ist es ausreichend, wenn vor jeder Schichtherstellung etwa eine Stunde vorgespottet wird, um geringe Verunreinigungen zu entfernen, die sich beispielsweise beim Öffnen der Anlage absetzen.

6.3. Wachstum erster dünner Schichten

Für erste Wachstumsversuche, bei denen noch kein Einfluss von Gitterverzerrung untersucht wird, wird ein SrTiO_3 -Substrat mit einer (100)-Orientierung gewählt. Dieses eignet sich für die Herstellung der dünnen Schichten, weil es eine kubische Perowskitstruktur hat und mit $a = b = c = 3.901\text{ \AA}$ eine ähnliche Gitterkonstante wie $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ ($a = b = c = 3.873\text{ \AA}$ [23], pseudokubische Einheitszelle) aufweist. Es ergibt sich daher ein Unterschied von 0.7% in den Gitterkonstanten. Bei nicht zu dicken Schichten ist zu erwarten, dass das Material sich (mit konstant bleibendem Volumen der Einheitszelle) an das Substrat anpasst [55]. Dies bedeutet, dass $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ in der Substratebene (ab -Ebene) auf eine Gitterkonstante von $a = b = 3.901\text{ \AA}$ gestreckt wird und senkrecht dazu eine Gitterkonstante $c < 3.874\text{ \AA}$ aufweist.

Über einen Flussregler wird der für das Schichtwachstum gewünschte O_2 -Druck eingestellt. Zusätzliche Parameter, die variiert werden können, sind die Substrattemperatur, die Entfernung zwischen Target und Substrat und die Leistung des Generators, der das elektrische Feld zur Regulation des Plasmas erzeugt.

Die Qualität, die Wachstumsrate und die Schichtdicke der dünnen Filme sind über die Parameter

- Substrattemperatur T^{Sub} ,
- Sauerstoffdruck p_{O_2} ,
- Abstand zwischen Target und Substrat d ,
- in das Plasma gekoppelte elektrische Leistung P^{Pl} ,
- die Wachstumszeit t_1 ,
- Annealingzeit t_2 ,

- und Abkühlrampe R

einstellbar. Die für den ersten Wachstumsversuch verwendeten Parameter sind der Tab. 6.3.1 zu entnehmen. Zwar wird eine Temperatur von $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingestellt, jedoch ergibt die Überprüfung mittels eines Pyrometers eine Temperatur von $710(10)\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die eingestellte Temperatur ist tendenziell zu niedrig. Für einkristalline, epitaktische Oxiddünnschichten sind möglichst hohe Temperaturen von mindestens $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu wählen, was jedoch nicht generell gelten muss. [65] Vor dem Start des Schichtwachstums wird vorgespüttet und das Substrat für eine halbe Stunde bei der Wachstumstemperatur ausgeheizt. In beiden Fällen werden auf diese Weise Verunreinigungen auf dem Target bzw. Substrat entfernt. In Abb. 6.3.1 ist das brennende Sauerstoffplasma beim Wachstum eines $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ -Films auf einem SrTiO_3 -Substrat gezeigt. Nach dem Sputtern ist bereits mit dem Auge ein deutlicher Unterschied zwischen dem beschichteten und einem neuen Substrat zu erkennen (s. Abb. 6.3.2). Das unbehandelte Substrat ist weiß-durchsichtlich, während das beschichtete Substrat eine bräunliche Färbung aufweist. Die auf dem Substrat abgeschiedene Schicht scheint bereits auf den ersten Blick nicht groß zu sein, da die Probe noch durchsichtig erscheint. Eine Schichtdickenanalyse mittels Schichtdickenoszillation am Reflektometer (vgl. Abb. 6.3.3) ergibt eine Dicke von $72.9(1.7)\text{ \AA}$. Die Dicke folgt aus der Periode der Oszillationen. Eine weitere Charakterisierung der Schicht hat bisher noch nicht stattgefunden.

Tabelle 6.3.1.: Die Wachstumsparameter für die erste Dünnschicht: Substrattemperatur T^{Sub} , Sauerstoffdruck p_{O_2} , Abstand (Target-Substrat) d , Plasmaleistung P^{Pl} , Wachstumsdauer t_1 , Annealingzeit t_2 , Abkühlrampe R .

$T^{\text{Sub}}\text{ [}^{\circ}\text{C]}$	$p_{\text{O}_2}\text{ [mbar]}$	$d\text{ [cm]}$	$P^{\text{Pl}}\text{ [Watt]}$	$t_1\text{ [min]}$	$t_2\text{ [min]}$	$R\text{ [}^{\circ}\text{C/min]}$
800	1.058	1.5	125	40	0	0.8

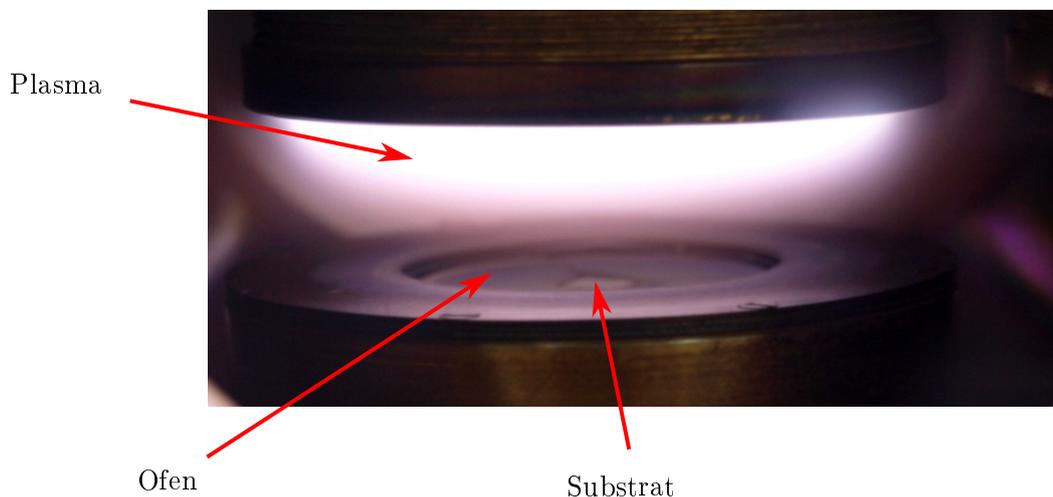


Abbildung 6.3.1.: Das Wachstum einer $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ -Dünnschicht mit einem Sauerstoffplasma.

Als kleiner Ausblick sei hier kurz die weitere Vorgehensweise zur Optimierung des Schichtwachstums erklärt. Für reproduzierbare Sputterergebnisse müssen definierbare Schichtdicken erzielt werden. Dafür soll die Wachstumsrate in Abhängigkeit des O_2 -Drucks, der in das Plasma gekoppelten elektrischen Leistung und des Abstandes zwischen Substrat und Target bestimmt werden.

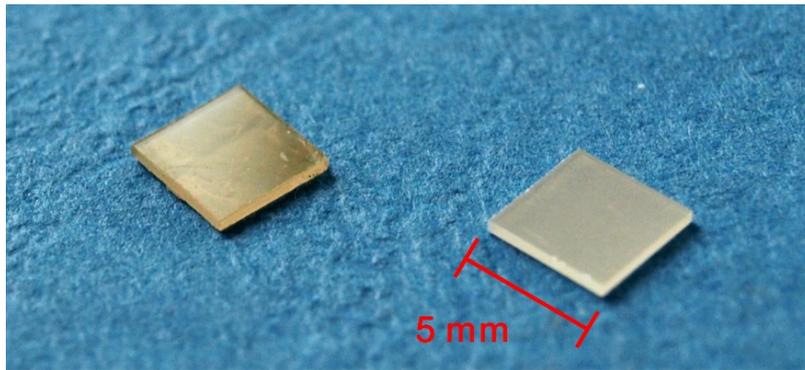


Abbildung 6.3.2.: Der Vergleich zwischen einem beschichteten (links) und einem unbeschichteten Substrat (rechts).

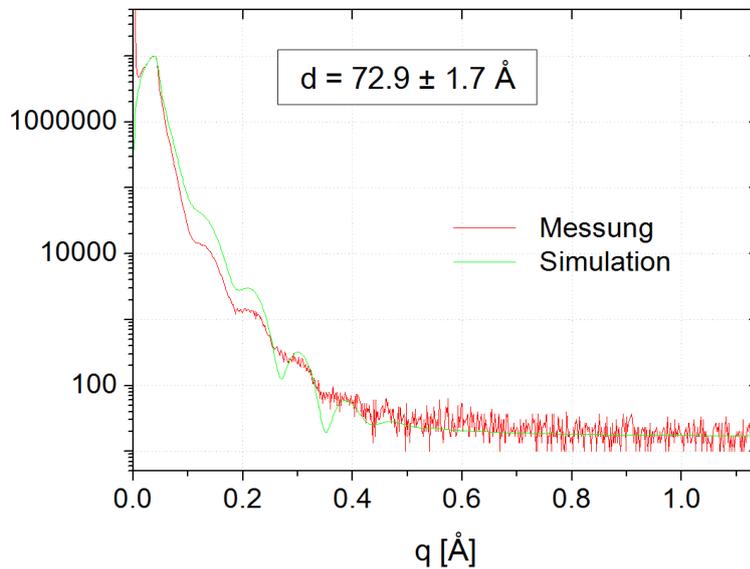


Abbildung 6.3.3.: Röntgendiffraktometrie an der ersten Dünnschichtprobe. Die vorläufige Analyse liefert die Schichtdicke aus der Periode der Oszillation.

Es kann davon ausgegangen werden, dass die Wachstumsrate unabhängig von der Substrattemperatur ist. Diese sollte im weitesten Sinne nur einen Einfluss auf die Qualität der Schichten haben [34]. Deshalb können diese Untersuchungen bei niedrigeren Temperaturen stattfinden, um Zeit zu sparen. Sind die Sputterraten bzw. deren Tendenzen für die verschiedenen Bedingungen bekannt, so wird als Nächstes untersucht, unter welchen Voraussetzungen epitaktische Schichten gewachsen werden können. Dafür spielen vor allem die Leistung im Plasma, die Substrattemperatur, der Sauerstoffdruck, die Annealingzeit und die Abkühlrampe eine Rolle. Als eine mögliche Qualitätskontrolle bietet sich z.B. die Untersuchung der Schichtpeaks an einem Vierkreisdiffraktometer an. So kann festgestellt werden, ob die Proben einkristallin sind, und wenn dies der Fall ist, welche Gitterkonstanten vorliegen.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Sehr viele Übergangsmetalloxide haben aufgrund korrelierter Elektronensysteme interessante Eigenschaften, die sie zu vielversprechenden Kandidaten hinsichtlich eines Einsatzes in zukünftig neuen Elektronikbauelementen macht. $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ ist eines dieser Materialien, welches sich durch drei Phasenübergänge auszeichnet, die ohne äußeres Feld bei derselben Übergangstemperatur liegen. Dabei handelt es sich um einen Ladungsordnungs-, einen Verwey- und einen Spinordnungsübergang. Die magnetische Ordnung kann u.a. durch den Superaustauschmechanismus beschrieben werden.

In dieser Arbeit wird erfolgreich die Materialpräparation von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ ausgehend vom Vermischen der einzelnen Komponenten in Form von Oxiden, über eine Festkörperreaktion (Kalzinieren), bis hin zum Pressen, Verdichten (Sintern) und der Endformgebung der Keramiken durchgeführt (vgl. Kapitel 4). Die Keramiken dienen als Targeteinsätze für eine Hochdruck-Sputteranlage, mit der epitaktische Dünnschichten gewachsen werden sollen. Das Material weist bei seiner Herstellung ein Sauerstoffdefizit auf, das durch ein Sintern in einer O_2 -Atmosphäre kompensiert werden kann (vgl. Abschnitt 4.5.1). Eine TGA-Messung zeigt, dass $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{3-\delta}$ fehlenden Sauerstoff beim Kalzinieren bzw. Sintern hauptsächlich bei der abschließenden Abkühlphase aufnimmt (vgl. Abschnitt 5.3), weswegen darauf zu achten ist, das ÜMO möglichst langsam auf Raumtemperatur zu bringen.

Eine Untersuchung des kalzinierten und gesinterten Pulvers am Pulverdiffraktometer zeigt, dass das Material einphasig ist und die richtige Raumgruppe $R\bar{3}c$ aufweist (s. Abschnitt 5.1.1). Im Vergleich dazu sind Proben mit einem kleinen Sauerstoffdefizit nicht mehr länger einphasig. Die Empfindlichkeit des Pulverdiffraktogramms auf die Sauerstoffstöchiometrie in der Probe ermöglicht ein schnelles Kontrollverfahren bzgl. des korrekten Sauerstoffgehalts.

Weitere Messungen zur Qualitätskontrolle finden am PPMS statt, wo die Magnetsierung und die Wärmekapazität in Abhängigkeit der Temperatur untersucht werden. In beiden Messungen zeigen sich scharfe Phasenübergänge bei den erwarteten Temperaturen, die für eine gute Qualität des Pulvers sprechen (s. Abschnitt 5.2.2). Eine magnetfeldabhängige Messung hinsichtlich der Wärmekapazität zeigt, dass bereits bei einem kleinen Feld von $\mu_0 H = 20 \text{ mT}$ die Phasenübergänge nicht mehr länger bei derselben Temperatur liegen. Es existieren nun zwei unterschiedliche Übergangstemperaturen, die etwa 7 K voneinander entfernt liegen (vgl. Abschnitt 5.2.1). Es ist interessant als nächstes zu untersuchen, wie sich das System bei höheren Feldern verhält und ob Phasenübergänge noch weiter voneinander separiert werden können. Eine Kontrolle der Phasenübergänge mit einem Magnetfeld könnte das Material ggf. für technische Anwendungen interessant machen. Des Weiteren fand eine Untersuchung der Magnetsierung bis hin zu 1000 K statt. Es zeigt sich, dass sich die Probe, sobald sie auf mindestens 800 K erhitzt wird, beim Abkühlen in der Hochvakuumatmosphäre nicht mehr reversibel verhält (s. Abschnitt 5.2.3). Ihr magnetisches Moment bei Raumtemperatur wird kleiner je höher die Maximaltemperatur ist. Als Ursache dafür wird bei einer TGA-Messung ein Sauerstoffverlust des Materials hin zu hohen Temperaturen ausfindig gemacht, der jedoch in einer sauerstoffreichen Umgebung kompensiert werden kann (vgl. Abschnitt 5.3). Mittels dieser Messungen wird indirekt eine Sauerstoffionenleitfähigkeit von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ bei höheren Temperaturen festgestellt. Diese Eigenschaft und die Tatsache, dass

die elektrische Leitfähigkeit des Materials mit steigender Temperatur abnimmt, kann für einen Einsatz bei keramischen Membranen für eine Sauerstoffseparation sehr interessant sein [66, 67]. Insgesamt zeigt sich also, dass die Sauerstoffstöchiometrie demnach einen erheblichen Einfluss auf die Charakteristiken von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{3-\delta}$ hat. Das macht es unabdingbar jene beim Wachstum der dünnen Schichten zu optimieren. Deshalb bietet sich hierfür ein Wachstum der dünnen Filme in einer Hochdruck-Sauerstoff-Sputteranlage an, die darüber hinaus auch das Beschichten größerer Substrate mit homogenen Ober- und Grenzflächen ermöglicht.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit ist geplant worden, das Pulver mittels Streuung von polarisierter Neutronen am DNS des FRM II – ober- und unterhalb der Ordnungstemperatur – zu untersuchen und den Spinzustand der Fe^{3+} - und Fe^{5+} -Ionen zu bestimmen. Die Auswertung der Daten beruht auf einer Polarisationsanalyse der gestreuten Neutronen sowie einer Separation der magnetischen und nuklearen Streuung. Diese Messung ist während der Arbeit als relevant erachtet worden, weil frühere Veröffentlichungen von unterschiedlichen Spinstrukturen und magnetischen Momenten der beiden Eisenionen in $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ berichten [68, 24]. Zwei Messzeitanläufe sind aufgrund unglücklicher technischer Probleme am Neutronenleiter gescheitert. Ein Nachholen des Versuchs steht somit noch aus.

Als Abschluss dieser Arbeit sind die ersten dünnen Schichten in der Sputteranlage produziert worden, die jedoch noch nicht charakterisiert sind (s. Abschnitt 6.2 und 6.3). Im nächsten Schritt steht eine Optimierung der Wachstums aus, d.h. die Bestimmung der Sputterrate in Abhängigkeit der Wachstumsparameter sowie der Herstellung und der Charakterisierung epitaktischer Dünnschichten. Erst wenn die Sputterdeposition von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ und insbesondere die Qualität der Filme ausreichend kontrollierbar und reproduzierbar ist, kann eine gezielte Untersuchung und Manipulation der Materialeigenschaften in den dünnen Schichten in Angriff genommen werden. Es sollen also verschiedene Wechselwirkungen gezielt beeinflusst werden können. Eine Möglichkeit bieten hier gezielte Gitterverspannungen durch ein geeignetes Substrat. Es ist denkbar, dass sich in Dünnschichten die Verwey-Temperatur durch epitaktische Spannungen merklich schieben lässt, so dass der Verwey-Übergang z.B. für temperatur- oder magnetfeldabhängige Schalter („Sensor“) genutzt werden könnte [13]. Somit stehen noch viele interessante Aufgaben und Untersuchungen im Anschluss an diese Arbeit aus, die eine wesentliche Vorarbeit dafür geleistet hat.

A. Rohdaten

Pulverdiffraktometrie

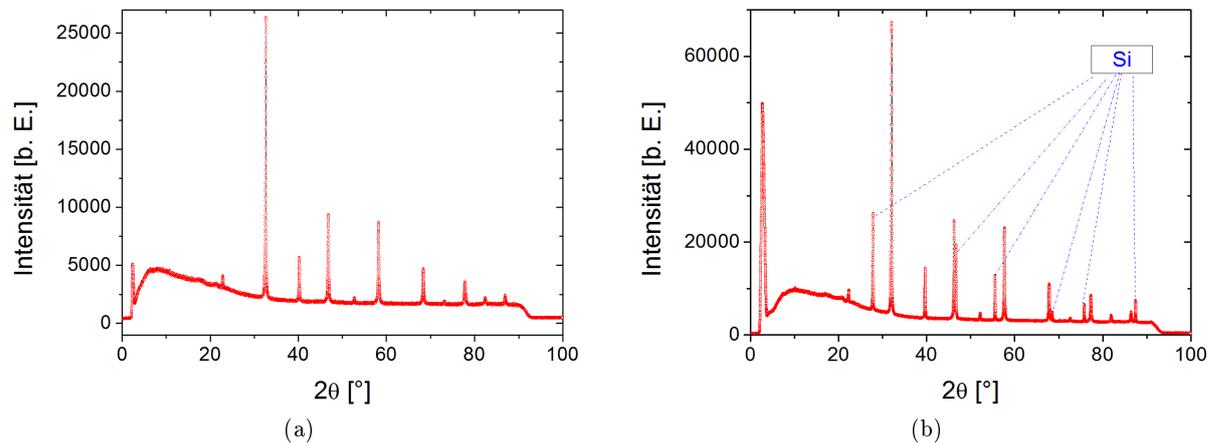


Abbildung A.0.1.: Die Rohdaten des Pulverdiffraktogramms von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ zur Rietveldverfeinerung bei Raumtemperatur mit $\text{Cu-K}\alpha_1$ (aus Abb. 5.1.3). Der Primärstrahl wird in (a) fast vollständig ausgeblendet. Ein Rest an Intensität ist lediglich bei $2\theta = (2..3)^\circ$ ist zu beobachten. In (b) hat der Primärstrahl im selben Intervall eine stärkere Intensität. Die Unebenheiten bei $2\theta = (7, 9, 11, 18, 21)^\circ$ sind Untergrund. Durch den experimentellen Aufbau bedingt ist das Diffraktogramm ab $2\theta = 90^\circ$ abgeschnitten.

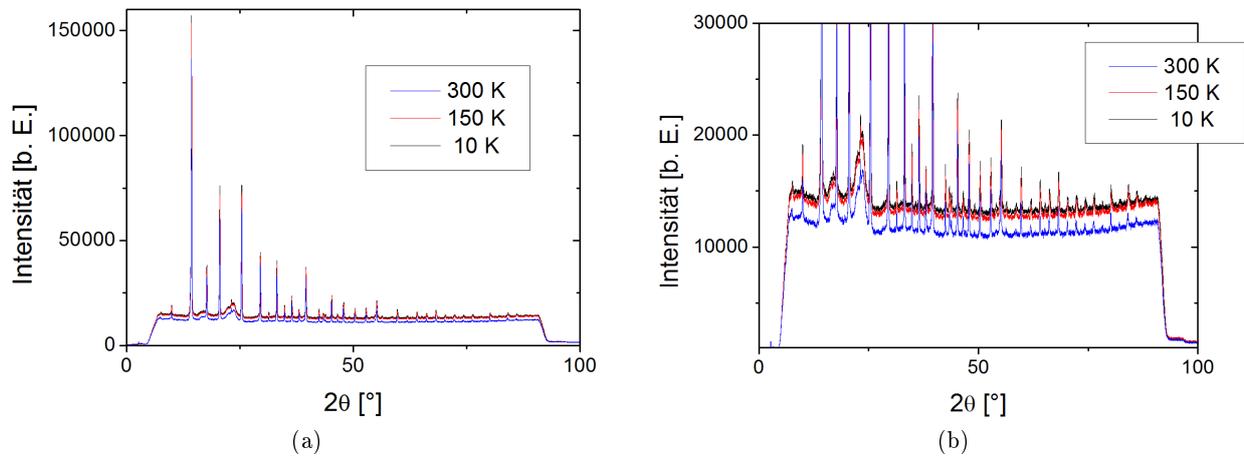


Abbildung A.0.2.: Die Rohdaten zur Änderung des Gitters hin zu tiefen Temperaturen mit $\text{Mo-K}\alpha_1$ (aus Abb. 5.1.4). (a) Ein Überblick über den gesamten Bereich, (b) eine Vergrößerung von Bragg-Peaks kleinerer Intensitäten. Der Primärstrahl ist vollständig unterdrückt. Im Intervall $2\theta = (16..25)^\circ$ zeigt sich ein stärkerer Untergrund.

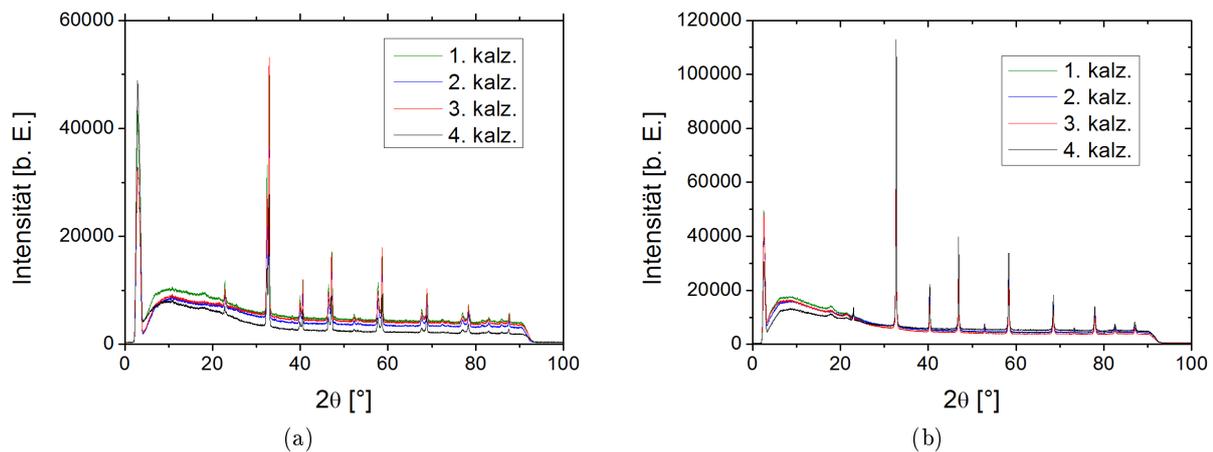


Abbildung A.0.3.: Die Rohdaten der Pulverdiffraktogramme zur Bestimmung der notwendigen Kalzinierungsschritte zur Herstellung von polykristallinem $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ mit $\text{Cu-K}\alpha_1$ (aus Abb. 4.5.1 und Abb. 4.5.2). (a) Ausschließlich kalziniertes Pulver: Der Primärstrahl wird zwar teilweise unterdrückt, der Rest zwischen $2\theta = (2..3)^\circ$ erreicht dennoch eine erhöhte Intensität. (b) Die zusätzlich gesinterten Pulver: Der Primärstrahl wird besser abgeschnitten.

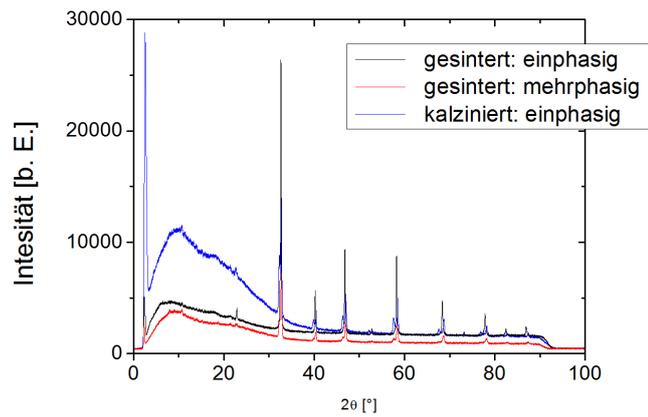


Abbildung A.0.4.: Die Rohdaten der Pulverdiffraktogramme mit Cu-K $_{\alpha 1}$ zum Problem beim Sintern, welches bei der Herstellung größerer Mengen beim Sintern aufgetreten ist (aus Abb. 4.5.3). Die ausschließlich kalzinierte Probe zeigt für $2\theta < 40^\circ$ eine erhöhte Röntgenfluoreszenz, was einen stärkeren Untergrund zur Folge hat.

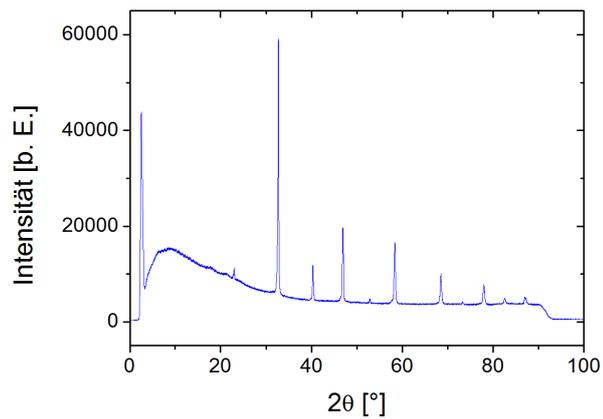


Abbildung A.0.5.: Die Rohdaten des Pulverdiffraktogramms mit Cu-K $_{\alpha 1}$ zur Qualitätsüberprüfung von gepressten und gesinterten Targets (aus Abb. 4.5.7).

PPMS

- VSM

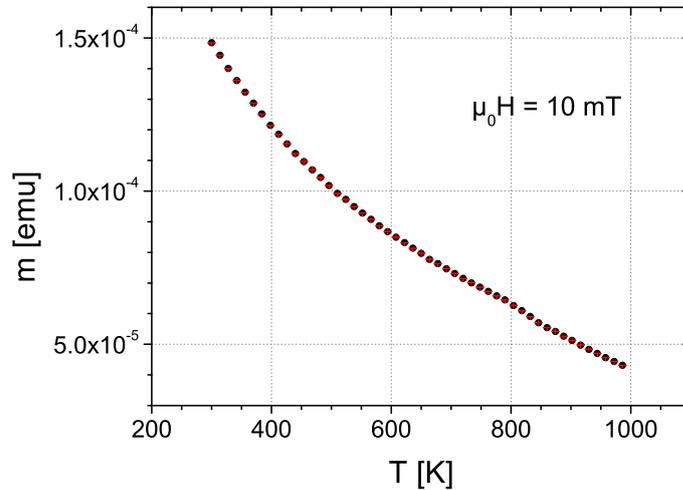


Abbildung A.0.6.: Die Rohdaten zur Überprüfung des Curie-Verhaltens von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ oberhalb der Néel-Temperatur (aus Abb. 5.2.8a). Die Messung wird bei $\mu_0 H = 10 \text{ mT}$ durchgeführt. Das PPMS gibt das magnetische Moment in CGS-Einheiten [emu] aus.

TGA

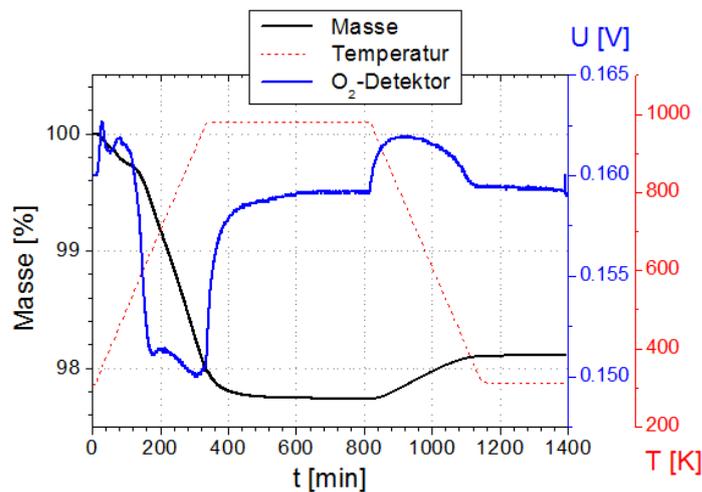


Abbildung A.0.7.: Die Rohdaten zur Thermogravimetrischen Analyse von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ (aus Abb. 5.3.1). Die Lambda-Sonde liefert ein Signal in Form einer Spannung an den Messrechner (vgl. Abschnitt 3.3), die nach Gl. (3.3.1) erst in einen Sauerstoffpartialdruck umgerechnet werden muss.

B. Größen des Magnetismus

Zusammenhang relevanter magnetischer Messgrößen

- Volumenssuszeptibilität

$\chi_V = \frac{M}{H} = \frac{m}{V \cdot H}$, mit der Magnetisierung M , dem Volumen V , der magn. Feldstärke H und der Summe aller atomarer magn. Momente m

- Molsuszeptibilität

$\chi_{\text{mol}} = M_{\text{mol}} \cdot \frac{\chi_V}{\rho} = M_{\text{mol}} \cdot \frac{m}{H \cdot \text{Masse}} = \frac{m}{H \cdot n}$, mit der spezifischen Dichte ρ und der Stoffmenge n

Umrechnung relevanter Größen: CGS \rightarrow SI

Die Ergebnisse dieser Arbeit werden in SI-Einheiten präsentiert. Messsysteme wie PPMS, MPMS und CCMS geben jedoch lediglich ihre Resultate in CGS-Einheiten aus, was zunächst eine Umrechnung erfordert. Aus diesem Grund sind in Tab. B.0.1 die wichtigsten Zusammenhänge aufgeführt.

Tabelle B.0.1.: Die Umrechnung relevanter Größen vom CGS- ins SI-System.

Symbol	Bedeutung	Einheit (CGS $\xrightarrow{\text{Umrechnungsfaktor}}$ SI)		
χ_V	Volumenssuszeptibilität	1	4π	1
χ_{mol}	molare Suszeptibilität	cm^3/mol	$10^{-6} \cdot 4\pi$	m^3/mol
M	Magnetisierung	G or Oe	10^3	A/m
H	mag. Feldstärke	Oe	$10^3/(4\pi)$	A/m
m	ges. mag. Moment	emu (= erg/G = Gcm^3)	10^{-3}	J/T (= Am^2)
M_{mol}	molare Masse	1/mol	-	1/mol
n	Molmenge	mol	-	mol

C. Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei allen Mitarbeitern des JCNS und des PGI-4 für die angenehme und entspannte Atmosphäre und das hervorragende Arbeitsklima bedanken. Vor allem weiß ich es sehr zu schätzen, wie hilfsbereit man mir gegenüber das gesamte Jahr während meiner Diplomarbeit gewesen ist, wenn ich mich mit bestimmten Fragestellungen und Problemen an Kollegen gewandt habe.

Insbesondere mag ich mich bei folgenden Personen bedanken

Prof. Thomas Brückel danke ich sehr herzlich, dass er mir die Diplomarbeit am Institut für Streumethoden mit einem interessanten Thema ermöglicht hat und für die Übernahme des Erstgutachtens.

Prof. Matthias Wuttig danke ich, dass er die Aufgabe des Zweitgutachters meiner Diplomarbeit übernommen hat.

Jörg Voigt danke ich sehr für die hilfreiche Unterstützung und Betreuung bei meiner Arbeit. Die stetigen Unterhaltungen über aktuelle Probleme und die viele Denkanreize haben mich sehr im Laufe der Arbeit vorangetrieben und mir geholfen mich weiter zu entwickeln.

Jörg Perßon möchte ich für die Betreuung bzgl. der Materialpräparation und der vielen beantworteten Fragen danken, die mein Verständnis erweitert haben.

Berthold Schmitz spreche ich meinen großen Dank für Einführung am PPMS und MPMS und für die vielen Hilfestellungen bei technischen Problemen und Fragestellungen aus.

Haifeng Li danke ich, dass er mich auf die Idee gebracht hat, den Sauerstoffverlust mittels einer TGA zu überprüfen.

Jochen Friedrich danke ich für die vielen TGA-Messungen und für die Hilfe bei den REM-Aufnahmen.

Marcel Gerst danke ich für die Entwicklung der Software zum Auslesen der Lambdasonde bei der TGA.

Paul Meuffels möchte ich für die wertvollen Tipps und Ratschläge hinsichtlich der Materialpräparation danken.

Den Mitarbeitern des ZCH spreche ich meinen Dank für die chemische Analyse meiner Präparationen aus und dafür, dass ich die Ergebnisse in meiner Arbeit veröffentlichen darf.

Raphael Hermann, Benedikt Klobes und Marcus Herlitschke gilt ein großer Dank für die Mößbauerspektroskopie und der Hilfe bei der Datenauswertung.

Darüber hinaus gilt ein ganz besonderes Dankeschön meiner gesamten Familie und meiner Freundin, die mich im Verlauf meiner Diplomarbeit tatkräftig unterstützt und mir viel Kraft und Motivation gegeben haben.

Auch bedanke ich mich recht herzlich bei meinen Bürokollegen Markus Waschk, Thomas Müller und Paul Zakalek für das hervorragende Miteinander, die lehrreichen und unterhaltsamen Diskussionen und die vielen beantworteten Fragen.

Ich danke allen, die meine Arbeit gelesen und korrigiert oder in sonst einer Form zu ihrem Erfolg und zu meinem Wohlbefinden am Institut für Streumethoden einen Beitrag geleistet haben.

Vielen lieben Dank für alles!

Abbildungsverzeichnis

2.2.1. Die Kristallfeldaufspaltung in einer oktaedrischen Sauerstoffumgebung	7
2.2.2. Die mögliche Besetzung der d-Niveaus eines Fe^{5+} -Ions mit Elektronen, welches sich in einem kubischen Kristallfeld befindet	7
2.2.3. Orbitalordnung durch den kooperativen Jahn-Teller-Effekt in einem Kristallgitter.	8
2.3.1. Die Veranschaulichung der antiferromagnetischen Superaustauschkopplung zwischen zwei Fe^{3+} -Ionen.	10
2.3.2. Die Veranschaulichung der Doppelaustauschwechselwirkung.	10
2.4.1. Die Kristallstruktur von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$	13
2.4.2. Das Schema der Spin- und Ladungsordnung in $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ unterhalb der Ordnungstemperatur von rund 200 K.	14
2.4.3. Der spezifische Widerstand für $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$	14
3.1.1. Das Aufbauprinzip eines Kristalls.	15
3.1.2. Das Schema eines Streuexperiments in Fraunhofer'scher Näherung.	17
3.1.3. Schematische Skizze zur Erfüllung der Bragg- / Laue-Bedingung	19
3.1.4. Das Schema des Debye-Scherrer-Verfahrens	20
3.1.5. Die Skizze für den Strahlengang der Röntgenstrahlung bei der Pulverdiffraktometrie.	21
3.2.1. Der Aufbau des PPMS	23
3.2.2. Der schematische Aufbau zur Messung der spezifischen Wärme.	24
3.2.3. Wärmekapazitätsmessung: Der zeitliche Verlauf von Heizleistung und Proben-temperatur.	26
3.2.4. Das Schema der thermischen Kopplung zwischen Wärmebad, Plattform und Probe im „Two-Tau-Model“.	26
3.2.5. Das schematische Prinzip zur Messung des magnetischen Moments einer Probe mittels VSM.	27
3.2.6. Der Probenhalter mit integriertem Heizelement und Thermometer für die VSM-Ofen-Option	29
3.2.7. Die Probenzentrierung bei einer VSM-Messung.	29
3.3.1. Der skizzenhafte Aufbau der thermogravimetrischen Analyse-Waage	30
3.3.2. Das Schema einer Lambdasonde.	31
3.4.1. Die phononenfreie γ -Resonanzabsorption an einem Kern.	32
3.4.2. Der schematische Aufbau eines Mößbauerspektrometers.	33
3.4.3.	34
3.4.4. Das Zerfallsschema der Mößbauerquelle.	34
3.4.5. Die möglichen Übergänge der Hyperfeinaufspaltung in einem ^{57}Fe -Kern.	36
4.1.1. Das Schema einer Kugelmühle.	39
4.1.2. Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen des gesinterten $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ -Pulvers.	39
4.2.1. Die schematische Repräsentation der Bildung von Schichten des Reaktionsprodukts auf der Oberfläche der Körner beim Kalzinierungsprozess.	40

4.2.2. Das strukturelle Phasendiagramm für $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ für $0 \leq x \leq 0.75$ und in Abhängigkeit der Temperatur.	41
4.3.1. Die beiden konkurrierenden Prozesse beim Sintern: die Verdichtung mit Kornwachstum und Entstehung größerer Partikel auf Kosten kleinerer	42
4.3.2. Die schematische Skizze der Pelletpresse.	43
4.3.3. Die gepressten Pellets vor dem Sintern.	43
4.3.4. Das 2-dimensionale strukturelle Phasendiagramm für $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{3-\delta}$	44
4.3.5. Foto und schematische Skizze eines Rohrofens zum Sintern.	45
4.5.1. Pulverdiffraktogramm: Der Vergleich des Pulvers von nach dem 1. bis nach dem 4. Kalzinierungsschritt.	48
4.5.2. Pulverdiffraktogramm: Der Vergleich des Pulvers mit unterschiedlich vielen Kalzinierungsschritten nach dem Sintern.	49
4.5.3. Pulverdiffraktogramm: Der direkte Vergleich zwischen einem Pulver nach erfolgreichem Sintern, unvollständigem Sintern und einer ungesinterten Probe.	50
4.5.4. Die Vermessung des Temperaturprofils eines Rohrofens mit einer Rohrlänge von 1 m ohne Gas und mit einem Argonfluss von 50ml/min.	51
4.5.5. Ein gepresstes und gesintertes Target.	53
4.5.6. Ein fertig gesintertes und abgeschliffenes Target.	54
4.5.7. Das Pulverdiffraktogramm einer Probe des gepressten und gesinterten Targets.	56
5.1.1. Die Peakverbreiterung infolge einer instrumentellen Auflösung führt zu einem endlichen Überlapp benachbarter Peaks.	58
5.1.2. Eine Ursache der Peakasymmetrie	59
5.1.3. Pulverdiffraktogramm: Rietveldverfeinerung für $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$	60
5.1.4. Pulverdiffraktogramm: Eine temperaturabhängige Messung von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ mit einer Mo-Anode.	62
5.1.5. Pulverdiffraktogramm: Die Änderung der Gitterkonstanten a , b und c mit der Temperatur.	63
5.2.1. Die spezifische Wärme von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ ohne angelegtes Magnetfeld.	65
5.2.2. Die spezifische Wärme von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ mit und ohne angelegtes Magnetfeld.	65
5.2.3. VSM-Messung: Das magnetische Moment pro Eisenatom m [μ_B/Fe] bei $\mu_0 H = 10$ mT.	67
5.2.4. VSM-Messung: Das magnetische Moment pro Eisenatom m [μ_B/Fe] für unterschiedliche angelegte Felder.	68
5.2.5. VSM-Messung:	69
5.2.6. CCMS-Messung: Eine Hysterese-Messung im Bereich von $\mu_o \cdot H = -13..+13$ T bei $T = 5$ K.	69
5.2.7. Die spontane Magnetisierung bei einer Nullfeldmessung an einem $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ -Einkristall.	70
5.2.8. VSM-Messung: Die Volumenssuszeptibilität für hohe Temperaturen.	72
5.2.9. VSM-Messung: Die Auswirkung des Sauerstoffverlusts auf den makroskopischen Magnetismus hin zu höheren Temperaturen.	73
5.2.10 VSM-Messung:	74
5.3.1. TGA: Aufheizen von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ mit 2 K/min auf 973 K, gefolgt von einer Relaxationszeit von 8 h und abschließender Abkühlung (2 K/min) auf Raumtemperatur.	76

5.3.2.TGA: Aufheizen von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ mit anschließendem thermostatischen Segment. Während des Temperaturplateaus wird der Gasfluss mit 50 ml/min von Ar auf O_2 umgestellt.	78
5.3.3.TGA: Der Massenverlust bei einem Sauerstofffluss von 50 ml/min, während einer Aufheizphase von 310 K auf 880 K mit einer Rampe von 2 K/min, eine Relaxationszeit $t_1 = 8$ h, eine Abkühlphase von 880 K auf 310 K und eine zweite Relaxationszeit $t_2 = 3$ h.	79
5.3.4.TGA: Die Sauerstoffaufnahme durch einen Sinterprozess.	79
5.4.1.Temperaturabhängige Mößbauerspektren an $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ (Probe MB1000). . .	83
5.4.2.Die Temperaturabhängigkeit der Mößbauer-Spektren	85
5.4.3.Temperaturabhängige Mößbauerspektren an $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ (Probe MB300). . . .	86
5.4.4.Temperaturabhängige Mößbauerspektren an $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ (Probe MB300). . . .	87
6.1.1.Das Funktionsprinzip des Kathodenzerstäubens und der Potenzialverlauf beim DC Sputtern.	90
6.1.2.Ein schematische Aufbau der verwendeten Sputteranlage.	91
6.2.1.Die Versilberung eines Targets für eine thermische Kontaktierung.	92
6.3.1.Das Wachstum einer $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ -Dünnschicht mit einem Sauerstoffplasma. . .	93
6.3.2.Der Vergleich zwischen einem beschichteten und einem unbeschichteten Substrat. .	94
6.3.3.Röntgendiffraktometrie an der ersten Dünnschichtprobe.	94
A.0.1Pulverdiffraktogramm: Die Rohdaten zur Rietveldverfeinerung von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ bei Raumtemperatur.	97
A.0.2Die Rohdaten zur Änderung des Gitters hin zu tiefen Temperaturen	98
A.0.3Pulverdiffraktogramm: Die Rohdaten zur Bestimmung der notwendigen Kalzinierungsschritte zur Herstellung von polykristallinem $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$	98
A.0.4Pulverdiffraktogramm: Die Rohdaten der zum Sinterproblem größerer Mengen. . .	99
A.0.5Pulverdiffraktogramm: Die Rohdaten zur Qualitätsüberprüfung Targets.	99
A.0.6VSM-Messung: Die Rohdaten zur Überprüfung des Curie-Verhaltens von bei hohen Temperaturen.	100
A.0.7TGA: Die Rohdaten zur Die Rohdaten zur Thermogravimetrischen Analyse von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ mit Sauerstoffdetektion	100

Tabellenverzeichnis

2.4.1. Die Besetzung in der hexagonalen Einheitszelle von $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$	11
3.1.1. Die Bedingungen für beobachtbare Röntgenreflexe für $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$	18
4.1.1. Pulverherstellung: Die erforderlichen Berechnungsergebnisse für das Vermischen der richtigen Mengenverhältnisse an Ausgangsstoffen.	38
4.5.1. Sinterschrumpfung: Vergleich der Pelletdurchmesser vor und nach dem Sintern. . .	50
4.5.2. Der Vergleich des Ergebnisses der chemischen Analyse für die Zusammensetzung des Pellet-Materials mit den theoretisch berechneten Werten (bezogen auf eine Stoffmenge von 1 mol).	51
4.5.3. Der Stoffmengenanteil [mol] bezogen auf 1 mol des hergestellten Pulvers.	52
4.5.4. Die verwendeten quantitativen Methoden der Zentralenabteilung für Chemische Analyse.	52
4.5.5. Die Eigenschaften des zurecht geschliffenen Targets.	54
4.5.6. Der Vergleich des Ergebnisses der chemischen Analyse für die Zusammensetzung des Target-Materials mit den theoretisch berechneten Werten (bezogen auf eine Stoffmenge von 1 mol).	55
4.5.7. Der Stoffmengenanteil [mol] bezogen auf 1 mol des hergestellten Pulvers.	55
5.1.1. Die Gitterkonstanten und Ergebnisse Rietveldverfeinerung für $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ bei Raumtemperatur.	61
5.4.1. Temperaturabhängige Mößbauerspektren an $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ (Probe MB1000). . .	84
5.4.2. Temperaturabhängige Mößbauerspektren an $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ (Probe MB300). . . .	88
6.3.1. Die Wachstumsparameter für die erste Dünnschicht.	93
B.0.1 Die Umrechnung relevanter Größen vom CGS- ins SI-System.	101

Literaturverzeichnis

- [1] BEDNORZ, J. G. ; MÜLLER, K. A.: Possible High T_C Superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. In: *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 64 (1986), 189-193. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01303701>. – ISSN 0722–3277. – 10.1007/BF01303701
- [2] DJUROVICH, Peter I. ; WATTS, Richard J.: A simple and reliable chemical preparation of YBa₂Cu₃O_{7-x} superconductors: An experiment in high temperature superconductivity for an advanced undergraduate laboratory. In: *Journal of Chemical Education* 70 (1993), Nr. 6, 497. <http://dx.doi.org/10.1021/ed070p497>. – DOI 10.1021/ed070p497
- [3] CHU, Ying-Hao ; MARTIN, Lane W. ; HOLCOMB, Mikel B. ; GAJEK, Martin ; HAN, Shu-Jen ; HE, Qing ; BALKE, Nina ; YANG, Chan-Ho ; LEE, Donkoun ; HU, Wei ; ZHAN, Qian ; YANG, Pei-Ling ; FRAILE-RODRIGUEZ, Arantxa ; SCHOLL, Andreas ; WANG, Shan X. ; RAMESH, R.: Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic. In: *Nat Mater* 7 (2008), Juni, Nr. 6, 478–482. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2184>. – ISSN 1476–1122
- [4] ANDO, Masanori ; KADONO, Kohei ; HARUTA, Masatake ; SAKAGUCHI, Toru ; MIYA, Masaru: Large third-order optical nonlinearities in transition-metal. In: *Nature* 374 (1995), S. 625 – 627
- [5] HENRICH, Victor E. ; COX, P. A.: *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge University Press, 1996
- [6] SANTEN, R. A.: *Theoretical Heterogeneous Catalysis*. Bd. 5. World scientific publishing Co, 1991
- [7] CHRISTMANN, T. ; FELDE, B. ; NIESSNER, W. ; SCHALCH, D. ; SCHARMANN, A.: Thermo-chromic VO₂ thin films studied by photoelectron spectroscopy. In: *Thin Solid Films* 287 (1996), Nr. 1-2, 134 - 138. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)08770-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(96)08770-6). – DOI 10.1016/S0040–6090(96)08770–6. – ISSN 0040–6090
- [8] DEB, S. K.: Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide. In: *Philosophical Magazine* 27 (1973), Nr. 4, 801-822. <http://dx.doi.org/10.1080/14786437308227562>. – DOI 10.1080/14786437308227562
- [9] AVENDANO, A. ; AZENS, A. ; NIKLASSON, G.A. ; GRANQVIST, C.G.: Sputter deposited electrochromic films and devices based on these: Progress on nickel-oxide-based films. In: *Materials Science and Engineering: B* 138 (2007), Nr. 2, 112 - 117. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2005.07.029>. – DOI 10.1016/j.mseb.2005.07.029. – ISSN 0921–5107. – Society of Vacuum Coaters 2nd Symposium on Smart Materials
- [10] LÖHNEYSSEN, Hilbert v. ; ROSCH, Achim ; VOJTA, Matthias ; WÖLFLE, Peter: Fermi-liquid instabilities at magnetic quantum phase transitions. In: *Rev. Mod. Phys.* 79 (2007), Aug, 1015–1075. <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.79.1015>. – DOI 10.1103/RevModPhys.79.1015
- [11] SCHLOM, Darrell G. ; MANNHART, Jochen: Oxide - Tausendsassas für die Elektronik. In: *Physik Journal* 6 (2005), Juni, S. 45–51

- [12] THOMSON REUTERS: *Web of Science*. <http://webofknowledge.com>
- [13] BRÜCKEL, Thomas: *private Kommunikation*
- [14] LÉZAIČ, Marjana: Crystal field theory and Jahn-Teller effect. In: BLÜGEL, Stefan (Hrsg.) ; BRÜCKEL, Thomas (Hrsg.) ; WASER, Rainer (Hrsg.) ; SCHNEIDER, Claus M. (Hrsg.): *41st IFF Springschool 2010 - Electronic Oxides*, Forschungszentrum Jülich, 2010
- [15] BRÜCKEL, Thomas: *Vorlesung: Korrelierte Elektronensysteme*. WiSe 2009/2010
- [16] JAHN, H. A. ; TELLER, E.: Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. In: *Proc. Roy. Soc.* 161 (1937), 220-235. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1937.0142>. – DOI 10.1098/rspa.1937.0142
- [17] OPEL, Matthias: *Vorlesung: Magnetismus*. WiSe 2004/2005. – <http://www.wmi.badw.de/teaching/LectureNotes/>
- [18] BLÜGEL, Stefan: Exchange interactions. In: BLÜGEL, Stefan (Hrsg.) ; BRÜCKEL, Thomas (Hrsg.) ; WASER, Rainer (Hrsg.) ; SCHNEIDER, Claus M. (Hrsg.): *41st IFF Springschool 2010 - Electronic Oxides*, Forschungszentrum Jülich, 2010
- [19] MA, Jie: *Neutron scattering study of charge-ordering in $R_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ ($R = La, Pr, Nd, Sm, \text{ and } Y$)*, Iowa State University, Diss., 2010
- [20] GHOSH, K. ; LOBB, C. J. ; GREENE, R. L. ; KARABASHEV, S. G. ; SHULYATEV, D. A. ; ARSENOV, A. A. ; MUKOVSKII, Y.: Critical Phenomena in the Double-Exchange Ferromagnet $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. In: *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), Nov, 4740–4743. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.4740>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.81.4740
- [21] BLASCO, J. ; SANCHEZ, M.C. ; GARCIA, J. ; STANKIEWICZ, J. ; HERRERO-MARTIN, J.: Growth of $Sr_{2/3}Ln_{1/3}FeO_3$ ($Ln=La, Pr, \text{ and } Nd$) single crystals by the floating zone technique. In: *Journal of Crystal Growth* 310 (2008), Nr. 13, 3247 - 3250. <http://dx.doi.org/DOI:10.1016/j.jcrysgro.2008.03.021>. – DOI DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2008.03.021. – ISSN 0022–0248
- [22] BRUCHHAUS, Rainer: Crystal Structures and Chemical Bonds in Transition Metal Oxides (TMO). In: BLÜGEL, Stefan (Hrsg.) ; BRÜCKEL, Thomas (Hrsg.) ; WASER, Rainer (Hrsg.) ; SCHNEIDER, Claus M. (Hrsg.): *41st IFF Springschool 2010 - Electronic Oxides*, Forschungszentrum Jülich, 2010
- [23] TAKANO, M. ; KAWACHI, J. ; NAKANISHI, N. ; TAKEDA, Y.: Valence state of the Fe ions in $Sr_{1-y}La_yFeO_3$. In: *Journal of Solid State Chemistry* 39 (1981), Nr. 1, 75 - 84. [http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0022-4596\(81\)90304-2](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0022-4596(81)90304-2). – DOI DOI: 10.1016/0022–4596(81)90304–2. – ISSN 0022–4596
- [24] BATTLE, P.D. ; GIBB, T.C. ; LIGHTFOOT, P.: The structural consequences of charge disproportionation in mixed-valence iron oxides. I. The crystal structure of $Sr_2LaFe_3O_{8.94}$ at room temperature and 50 K. In: *Journal of Solid State Chemistry* 84 (1990), Nr. 2, 271 - 279. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90325-R](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(90)90325-R). – DOI 10.1016/0022–4596(90)90325–R. – ISSN 0022–4596
- [25] PARK, S. K. ; ISHIKAWA, T. ; TOKURA, Y. ; LI, J. Q. ; MATSUI, Y.: Variation of charge-ordering transitions in $R_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ ($R = La, Pr, Nd, Sm \text{ and } Gd$). In: *Phys. Rev. B* 60 (1999), Oct, Nr. 15, S. 10788–10795. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.60.10788>. – DOI 10.1103/PhysRevB.60.10788
- [26] VERWEY, E. J. W. ; HAAYMAN, P.W.: Electronic conduction of magnetite (Fe_3O_4) and its transition point at low temperatures. In: *Nature* 144 (1939), 327-328. <http://dx.doi.org/0.1038/144327a0>. – DOI 0.1038/144327a0. – ISSN 0031–8914

- [27] BRÜCKEL, Thomas: *Vorlesung: FKP I*. SoSe 2009
- [28] GLAVIC, Arthur: *Multiferroicity in oxide thin films and heterostructures*, RWTH Aachen, Diss., 2011
- [29] *International Tables for Crystallography*. <http://it.iucr.org/A/>
- [30] HUBER DIFFRAKTIONSTECHNIK GMBH & CO. KG (Hrsg.): *Huber - Diffraction and Positioning Equipment*. Huber Diffractionstechnik GmbH & Co. KG, <http://xhuber.de/de/Products/diffractometers/xray/powder/g670/670.rsys>
- [31] HUBER DIFFRAKTIONSTECHNIK GMBH & CO. KG (Hrsg.): *Guinier Image Plate Camera G670 - Instruction Manual*. Huber Diffractionstechnik GmbH & Co. KG, <http://xhuber.de/de/Service/download/download.rsys>
- [32] PETRICEK, Vaclav ; DUSEK, Michal ; PALATINUS, Lukas: *Jana2006 - The Crystallographic Computing System*
- [33] RODRÍGUEZ-CARVAJAL, Juan: *An Introduction to the Program FullProf 2000*. CEA/Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France: Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), Juli 2001
- [34] VOIGT, Jörg: *private Kommunikation*
- [35] QUANTUM DESIGN (Hrsg.): *PPMS - Physical Property Measurement System*. Quantum Design, <http://www.qdusa.com/products/ppms.html>. – <http://www.qdusa.com/products/ppms.html>
- [36] QUANTUM DESIGN (Hrsg.): *PPMS - Vibrating Sample Magnetometer*. <http://www.qdusa.com/products/ppms.html>. Quantum Design, <http://www.qdusa.com/products/ppms.html>
- [37] QUANTUM DESIGN (Hrsg.): *PPMS - Physical Property Measurement System - Heat Capacity Option User's Manual*. Quantum Design
- [38] WHITE, Mary A. ; JOHNSON, Mike: *Physical Properties Measurement System (PPMS)*. <http://irm.dal.ca/Files/PPMS.pdf>
- [39] QUANTUM DESIGN (Hrsg.): *PPMS - VSM Sample Mounting Techniques*. Quantum Design, 2010. <http://www.qdusa.com/techsupport/index.html>
- [40] QUANTUM DESIGN (Hrsg.): *PPMS - Physical Property Measurement System - Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Option User's Manual*. Quantum Design
- [41] NETZSCH (Hrsg.): *Bedienungsanweisung: TG 439 - Apparatur zur Thermogravimetrischen Analyse*. Netzsch
- [42] GERST, Marcel: *Sauerstoffsensoren - Software zum Auslesen eines Sauerstoffsensors*. 2012
- [43] <http://www.kfztech.de/kfztechnik/motor/abgas/lambda/lambda1.htm>
- [44] GÜTLICH, P. et al.: *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. Springer-Verlag, 2011. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-88428-6_1. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-88428-6_1
- [45] GÜTLICH, Philipp ; BILL, Eckhard ; TRAUTWEIN, Alfred X.: *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry - Fundamentals and Applications*. Springer Berlin / Heidelberg, 2011
- [46] In: FULTZ, Brent: *Mössbauer Spectrometry*. John Wiley & Sons, Inc., 2002. – ISBN 9780471266969
- [47] LI, Haifeng: *Synthesis of CMR manganites an ordering phenomena in complex transition metal oxides*, RWTH Aachen, Diss., 2008

- [48] YAMAMOTO, Osamu ; TAKEDA, Yasuo ; KANNO, Ryoji ; FUSHIMI, Masahiro: Thermal decomposition and electrical conductivity of $M(\text{OH})_3$ and MOOH ($M=\text{Y}$, lanthanide). In: *Solid State Ionics* 17 (1985), Nr. 2, 107 - 114. [http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738\(85\)90057-8](http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(85)90057-8). – DOI 10.1016/0167-2738(85)90057-8. – ISSN 0167-2738
- [49] PERSSON, Jörg: *private Kommunikation*
- [50] KINGERY, W. D. ; BOWEN, H.K. ; UHLMANN, D. R.: *Introduction to ceramics*. Wiley-Interscience, 1976
- [51] FOSSDAL, Anita ; MENON, Mohan ; WÆRNHUS, Ivar ; WIİK, Kjell ; EINARSRUD, Mari-Ann ; GRANDE, Tor: Crystal Structure and Thermal Expansion of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Materials. In: *Journal of the American Ceramic Society* 87 (2004), Nr. 10, 1952–1958. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb06346.x>. – DOI 10.1111/j.1151-2916.2004.tb06346.x. – ISSN 1551-2916
- [52] BARSOUM, Michel W.: *Fundamentals of ceramics*. McGraw-Hill Companies, Inc., 1997
- [53] DANN, S.E. ; CURRIE, D.B. ; WELLER, M.T. ; THOMAS, M.F. ; AL-RAWWAS, A.D.: The Effect of Oxygen Stoichiometry on Phase Relations and Structure in the System $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1, 0 \leq \delta \leq 0.5$). In: *Journal of Solid State Chemistry* 109 (1994), Nr. 1, 134 - 144. <http://dx.doi.org/10.1006/jssc.1994.1083>. – DOI 10.1006/jssc.1994.1083. – ISSN 0022-4596
- [54] HONIG, Richard E. ; KRAMER, Dean A.: Vapor Pressure Data for the Solid and Liquid Elements. In: *RCA review* 30 (1969), S. 285–305
- [55] GLAVIC, Arthur: *private Kommunikation*
- [56] KARLSRUHE, FIZ: *Inorganic Crystal Structure Database*. <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>
- [57] KISI, Erich H. ; HOWARD, Christopher J.: *Applications of neutron powder diffraction*. Oxford Univ. Press, 2008
- [58] GRZECHNIK, Andrzej ; FRIESE, Karen: Pressure-induced orthorhombic structure of PbS . In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 22 (2010), Nr. 9, 095402. <http://stacks.iop.org/0953-8984/22/i=9/a=095402>
- [59] BRANDENBURG, Klaus ; PUTZ, Holger: *Diamond (Crystal Impact - Software for Chemists and Material Scientists)*. <http://www.crystalimpact.com/company.htm>. Version: 2011
- [60] BLUNDELL, Stephen: *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, 2006
- [61] HERMANN, Raphael: *FULLHAM*
- [62] BATTLE, P.D. ; GIBB, T.C. ; NIXON, S.: A study of charge disproportionation in the non-stoichiometric perovskite $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{8+y}$ by Mössbauer spectroscopy. In: *Journal of Solid State Chemistry* 77 (1988), Nr. 1, 124 - 131. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90099-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(88)90099-0). – DOI 10.1016/0022-4596(88)90099-0. – ISSN 0022-4596
- [63] POPPE, U.: Herstellung von Oxidschichten mit physikalischen Methoden: Sputtern, reaktives Aufdampfen, Laserablation. In: SCHILLING, W. (Hrsg.) ; URBAN, K. (Hrsg.) ; WENZL, H. (Hrsg.): *26. IFF-Ferienkurs - Elektrokeramische Materialien*, 1995
- [64] SCHUMACHER, Daniel: *Interplay between magnetic and dielectric phenomena at transition metal oxide interfaces*, RWTH Aachen, Diss., 2012
- [65] WEBER, Alexander: *private Kommunikation*
- [66] KHARTON, V.V. ; VISKUP, A.P. ; NAUMOVICH, E.N. ; TONOVAN, A.A. ; REUT, O.P.: Oxygen ionic transport in A-site-deficient perovskites $\text{La}(\text{Pb})\text{FeO}_3$. In: *Materials Research Bulletin*

-
- 33 (1998), Nr. 7, 1087 - 1093. [http://dx.doi.org/10.1016/S0025-5408\(98\)00068-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0025-5408(98)00068-3). – DOI 10.1016/S0025-5408(98)00068-3. – ISSN 0025-5408
- [67] BOUWMEESTER, H.J.M. ; BURGGRAAF, A.J.: Chapter 10 Dense ceramic membranes for oxygen separation. Version: 1996. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-5193\(96\)80013-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-5193(96)80013-1). In: BURGGRAAF, A.J. (Hrsg.) ; COT, L. (Hrsg.): *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology* Bd. 4. Elsevier, 1996. – DOI 10.1016/S0927-5193(96)80013-1. – ISSN 0927-5193, 435 - 528
- [68] YANG, J B. ; ZHOU, X D. ; CHU, Z ; HIKAL, W M. ; CAI, Q ; HO, J C. ; KUNDALIYA, D C. ; YELON, W B. ; JAMES, W J. ; ANDERSON, H U. ; HAMDEH, H H. ; MALIK, S K.: Charge disproportionation and ordering in $La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_{3-\delta}$. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003), Nr. 29, 5093. <http://stacks.iop.org/0953-8984/15/i=29/a=321>