

Untersuchungen zu Kristallstruktur und
Magnetismus von Übergangsmetalloxiden mittels
Dichtefunktionaltheorie und kristallographischer
experimenteller Techniken

Von der Fakultät für Chemie und Physik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung der akademischen Grades

doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.

vorgelegt

von Dipl.-Phys. Torsten Weißbach
geboren am 11.02.1980 in Frankenberg/Sachsen

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Jens Kortus, Freiberg
Prof. Dr. rer. nat. Dirk Carl Meyer, Freiberg

Tag der Verleihung:

V e r s i c h e r u n g

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

PD Dr. Sibylle Gemming
Prof. Dr. Dirk C. Meyer

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Verbindungen vom Typ $\text{YMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_5$ | 5 |
| 2.1 | Einführung | 5 |
| 2.1.1 | Kristallstruktur | 5 |
| 2.1.2 | Elektrisch und magnetisch geordnete Tieftemperaturphasen | 6 |
| 2.1.3 | Magnetische Austauschkopplung | 7 |
| 2.1.4 | Magneto-elektrische Kopplung | 8 |
| 2.1.5 | DFT-Modellierung | 9 |
| 2.1.6 | YFeMnO_5 | 10 |
| 2.2 | Röntgenbeugung an Pulverpräparaten | 10 |
| 2.2.1 | Entwicklung der Kristallstruktur mit x | 11 |
| 2.3 | Beugung an Einkristallen | 16 |
| 2.3.1 | Auffälligkeiten an Verschiebungsfaktoren | 17 |
| 2.4 | Röntgen-Absorption | 19 |
| 2.4.1 | EXAFS | 21 |
| 2.4.2 | XANES | 22 |
| 2.5 | DFT-Rechnungen | 24 |
| 2.5.1 | Methode | 24 |
| 2.5.2 | Grundzustände | 27 |
| 2.6 | Kristallfelder | 33 |
| 2.6.1 | Geometrie der Polyeder | 33 |
| 2.6.2 | Aufspaltung der TM- d -Orbitale | 38 |
| 2.7 | Cluster-Modelle für TM-O-Polyeder | 43 |
| 2.8 | Heisenberg-Modell für den Magnetismus | 47 |
| 2.9 | Superaustausch | 53 |
| 2.9.1 | Kopplungen über 90° | 55 |
| 2.9.2 | Kopplungen über 130° | 57 |
| 2.9.3 | LDOS aus DFT-Rechnungen | 59 |
| 3 | Verbindungen vom Typ $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ | 65 |
| 3.1 | Einleitung | 65 |
| 3.1.1 | SrTiO_3 ($n \rightarrow \infty$) | 65 |
| 3.1.2 | Ruddlesden-Popper-Phasen ($n = 1, 2, 3$) | 66 |
| 3.2 | TEM-Untersuchungen dünner Schichten aus Ruddlesden-Popper-Phasen | 67 |
| 3.2.1 | Vergleich mit projizierten Zustandsdichten aus DFT | 69 |
| 3.3 | Elektrisches Durchbruchverhalten von SrTiO_3 im Zusammenhang mit der Kristallstruktur | 73 |
| 3.3.1 | Vorhergehende Arbeiten | 73 |
| 3.3.2 | Beobachtungen an mikroskopischem Einkristall | 74 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4 | Restelektronendichte–Maxima in Röntgenbeugungs–Untersuchungen an CeCu₂Si₂–Einkristallen | 78 |
| 4.1 | Einleitung und Vorarbeiten | 78 |
| 4.2 | Zusammenfassung weiterer Untersuchungen | 79 |
| 4.3 | Kristallstruktur | 80 |
| 4.4 | Wiederholte Einkristall–Röntgenbeugungsmessungen | 81 |
| 4.5 | Simulation unter vereinfachenden Annahmen | 84 |
| 5 | Kurzfassung (Thesen) | 89 |
| 6 | Anhang | 90 |
| 6.1 | Daten zur Röntgen-Pulverdiffraktometrie | 90 |
| 6.2 | Daten für Einkristall-Diffraktometrie | 92 |
| 6.3 | DFT-relaxierte Kristallstrukturen | 95 |
| 6.4 | Formeln für Geometrie in der Ebene | 96 |
| 6.5 | Daten für die Polyeder | 97 |
| 6.6 | Erwartungswert von $2S_1 \cdot S_2$ | 98 |

1. Einleitung

Diese Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit kristallinen Oxiden. In solchen Verbindungen dominiert aufgrund der großen Elektronegativität von Sauerstoff die ionische Bindung, verbunden mit einem Ladungsübertrag von den Kationen auf Sauerstoff. Daneben ist die kovalente Bindung in allen Oxiden vertreten, und wird mit abnehmender Elektronegativitätsdifferenz immer wichtiger. Oxide mit gemischten Valenzen der Kationen können auch charakteristisch metallische Eigenschaften haben, zum Beispiel die Wolframbronzen. Für die Gruppe der in Perowskitstruktur kristallisierenden Oxide wird der Zusammenhang zwischen elektronischer Struktur und den physikalischen Eigenschaften Magnetismus und Dielektrizität ausführlich in [1] diskutiert. Diese Familie von Kristallstrukturen umfaßt aufgrund ihrer Anpassungsfähigkeit sehr viele chemische Verbindungen mit unterschiedlichen Kationen. Vertreter der Perowskite und der Perowskitverwandten decken nahezu die gesamte Bandbreite an möglichen festkörperphysikalischen Eigenschaften ab.

Das hier untersuchte SrTiO_3 (Perowskitstruktur) ist ein Isolator, dessen vollständig besetzte Sauerstoff- p -Zustände durch eine große Bandlücke von den unbesetzten Metall- d -Orbitalen getrennt sind. Trotzdem besitzen Proben von SrTiO_3 immer eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufgrund eingebauter Gitterfehler. In der Mikroelektronik finden dünne Oxidschichten als Gate in MOS-Feldeffekttransistoren (metal oxide semiconductor) Verwendung. Dabei sind hoher elektrischer Widerstand und niedrige Leckströme entscheidend. SrTiO_3 könnte dabei einmal die bisher verwendete Kombination aus SiO_2 und Si_3N_4 ersetzen. Von den Verbindungen YMn_2O_5 und YFeMnO_5 ist aus Experimenten bekannt, daß sie Isolatoren oder Halbleiter mit niedriger Leitfähigkeit sind. Bei diesen Verbindungen sind die Mn- und Fe- d -Zustände teilweise besetzt, und YMn_2O_5 besitzt zudem eine ungerade Anzahl Elektronen, so daß ein halb gefülltes Band existieren kann. In diesem Fall entsteht eine Bandlücke durch die Aufspaltung zwischen besetzten und unbesetzten d -Zuständen.

Auf die besonders markanten Eigenschaften Ferroelektrizität und Ferromagnetismus wird nun ausführlicher eingegangen. Charakteristisch für beide ist ein Phasenübergang zwischen ungeordneter und geordneter Phase. Der geordnete Zustand ist dabei durch eine spontane elektrische bzw. magnetische Polarisierung auch ohne äußeres Feld gekennzeichnet. Bei Variation des äußeren elektrischen oder magnetischen Feldes beschreibt die spontane Polarisierung eine Hystereseschleife.

Das geordnete magnetische Moment entsteht in nichtleitenden Oxiden durch die Ausrichtung der atomaren Momente paramagnetischer Ionen mit unvollständig besetzten Orbitalen, etwa der Übergangsmetalle (d -Schale) oder der Seltenerdelemente (f -Schale). Die Hund'sche Austauschkopplung verursacht die Parallelstellung der Elektronenspins dieser Orbitale eines Atoms. Das maximal mögliche magnetische Moment der Ionen stellt sich allerdings nur in sehr wenigen Verbindungen ein, oft erst unter Einfluß starker äußerer Felder. Die Größe der atomaren Momente wird von den Bindungsverhältnissen, und damit von der elektronischen Struktur beeinflusst. Bei Oxiden verbleiben die zum Magnetismus beitragenden Elektronen am Atomrumpf, so daß diese Bindungseffekte nicht stark wirksam werden. Außerdem verringert sich im starken kristallelektrischen Feld der umgebenden Sauerstoffionen die Raumsymmetrie derart, daß die z -Komponente des Bahndrehimpulses nicht mehr scharf bestimmt

ist. Der Beitrag des Bahndrehmoments zum gesamten magnetischen Moment wird durch diesen Effekt ausgelöscht [2]. Deshalb hängt in Oxiden das atomare magnetische Moment m näherungsweise über $\vec{m} = g\mu_B/\hbar \cdot \vec{S}$ mit dem Gesamtspin S zusammen. Anders ist das bei den Metallen, deren magnetisches Moment häufig von Leitungselektronen getragen wird. In diesen Fällen läßt sich die Magnetisierung besser durch die Ungleichheit der beiden Spindichten beschreiben. Diese Herangehensweise ist äquivalent zu der Annahme atomarer Momente, wenn man bedenkt, daß die Spindichten dem Verlauf des Festkörperpotentials folgen.

Die Spinstruktur, also die räumliche Anordnung der atomaren magnetischen Momente, kann mit Neutronenbeugung sichtbar gemacht werden. Neutronen werden am magnetischen Moment der Elektronenhülle ebenso stark gestreut wie an den Atomkernen selbst. Daher kann mit Einsetzen einer magnetischen Ordnung eine deutliche Veränderung der Reflexintensitäten bzw. die Entstehung neuer Reflexe beobachtet werden. Aus den Beugungsdaten können Betrag und Richtung der atomaren magnetischen Momente ermittelt werden. Sind alle atomaren magnetischen Momente parallel ausgerichtet, spricht man von Ferromagneten. Sie haben ein von Null verschiedenes Gesamtmoment pro Elementarzelle. Im Gegensatz dazu sind bei den Antiferromagneten die atomaren Momente antiparallel ausgerichtet, und das Gesamtmoment ist gleich Null. Sie zeigen ebenfalls Hysterese und sogar Remanenz, wobei im Vergleich zu den Ferromagneten eine niedrigere Magnetisierung erreicht wird und dazu stärkere Felder benötigt werden. Die Symmetrie der Spinstruktur kann bei Antiferromagneten von der kristallographischen Symmetrie abweichen, indem etwa kristallographisch äquivalente Atompositionen unterschiedliche Spins annehmen. Die magnetische Struktur von Antiferromagneten läßt sich so in antiparallele Untergitter zerlegen. Wenn die magnetischen Momente auf den Untergittern ungleich groß sind, ist das Gesamtmoment ungleich Null und man spricht von einem Ferrimagneten. In Bezug auf Hysterese und Magnetisierung zeigen diese ähnliche Eigenschaften wie Ferromagneten. Neben den exakt parallelen oder antiparallelen Spins (auch: kollinear) zeigen zahlreiche Antiferromagneten nichtkollineare periodische Strukturen, bei denen sowohl Betrag als auch Richtung der atomaren magnetischen Momente veränderlich sind. Ein Sonderfall, bei dem sich die Spinrichtung periodisch um eine Achse dreht und das magnetische Moment konstant bleibt, ist die Spirale. Um die Periodizität solcher Strukturen zu beschreiben, wird der sog. Propagationsvektor angegeben. Er beschreibt die kleinste periodische Translation der Spinstruktur in Bezug auf die kristallographische Einheitszelle. Nichtkollineare Spinstrukturen können kommensurabel oder inkommensurabel zur kristallographischen Struktur sein, und schließen damit auch die Spindichtewellen ein. Solche Strukturen sind anisotrop und können richtungsabhängig sogar geringe ferromagnetische Komponenten enthalten [3].

Um atomare magnetische Momente in einen geordneten Zustand zu bringen, muß es zwischen ihnen eine Wechselwirkung, die Austauschkopplung, geben. Bei Oxiden muß diese Wechselwirkung über das nichtmagnetische Sauerstoffatom vermittelt werden, da die Metallionen meist nicht direkt benachbart sind. In isolierenden Oxiden überwiegt die antiferromagnetische Superaustauschwechselwirkung, bei leitfähigen Oxiden der ferromagnetische Doppelaustausch. In den ferromagnetischen Metallen gibt es die Möglichkeit, daß lokale atomare Momente durch Polarisation der Spins der Leitungselektronen miteinander wechselwirken (sog. RKKY-Wechselwirkung). Bei den ferromagnetischen Übergangsmetallen wiederum werden die Leitungselektronen, die hier auch d -Charakter haben, durch die Austauschaufspaltung polarisiert. Die magnetischen Eigenschaften haben dabei im Gegensatz zu den Oxiden einen nichtlokalen Charakter. Spinspiralen sind ein Anzeichen für das Vorliegen frustrierter Austauschwechselwirkungen. Zum Beispiel kann eine longitudinale Spirale entlang einer Atomkette entstehen, wenn entlang der Längsrichtung ein ferromagnetischer Nächste-Nachbar-Austausch J und ein antiferromagnetischer Austausch zwischen

übernächsten Nachbarn J' existieren, für die $J' \leq 4J$ gilt (s. [4]).

Ferroelektrizität zeigt das gleiche thermodynamische Verhalten wie der Ferromagnetismus, es handelt sich jedoch nicht einfach um eine analoge Erscheinung. Die dielektrische Polarisation entsteht durch die geordnete Ausrichtung mikroskopischer elektrischer Dipole im Material. Im Innern des Materials kompensieren sich die Dipolmomente, so daß die resultierende Polarisation mit der Oberfläche zunimmt. Das magnetische Moment ist hingegen volumenabhängig. Man unterscheidet drei mögliche mikroskopische Mechanismen der Polarisation: molekulare, ionische und elektronische. Die beiden Ersteren sind mit atomaren Verschiebungen, nämlich von polaren Molekülen sowie von gegensätzlich geladenen Ionen, verbunden. Die elektronische Polarisation entsteht durch Verschiebung der Ladungsschwerpunkte der Gitterelektronen zu den positiven Atomrümpfen. Die Polarisierbarkeit der Dielektrika in veränderlichen elektrischen Feldern beruht auf denselben Mechanismen, wobei die verschiedenen Beiträge bei unterschiedlichen Anregungsfrequenzen dominieren. Für die statische, spontane Polarisation der Oxide ist die ionische Polarisation entscheidend.

Damit elektrische Dipole in einer Kristallstruktur bestehen können, darf ihre Punktgruppe kein Inversionszentrum enthalten. Es gibt zahlreiche nichtleitende Verbindungen, deren Kristallklasse diese Forderung erfüllt und die deshalb ein permanentes elektrisches Dipolmoment besitzen. Dieses Moment wird bei Lagerung an Luft durch Adsorbate kompensiert und ist daher nicht direkt meßbar. Es tritt allerdings bei Temperaturänderung als meßbarer pyroelektrischer Effekt in Erscheinung. Die Ferroelektrika sind eine Untergruppe der pyroelektrischen Kristalle [5], bei denen die Polarisation durch ein äußeres elektrisches Feld verändert werden kann, die also Hysterese zeigen. Charakteristisch für Ferroelektrika ist, daß die dielektrische Polarisation erst unterhalb einer kritischen Temperatur vorhanden ist. Der Phasenübergang wird meist vom „Aufweichen“ einer optischen Phononenmode verursacht, deren atomare Verschiebungen in der ferroelektrischen Phase statisch eingefroren sind. Bei Temperaturen weit unterhalb der kritischen Temperatur nimmt auch die Beeinflussbarkeit durch elektrische Felder ab. Das bekannte BaTiO_3 hat z.B. zwei ferroelektrische Phasenübergänge bei 123°C und 5°C .

In Oxiden wird die ferroelektrische Verschiebung häufig von einem Übergangsmetallion verursacht, das sich in einer anfangs hochsymmetrischen Umgebung von Sauerstoffionen befindet. Solche Verschiebungen treten bevorzugt bei Metallionen mit d^0 -Konfiguration (z.B. Ti^{4+}) auf. Das betroffene Ion kann sich so stärker an eines der Sauerstoffatome binden, etwa indem ein bindender Singlettzustand aus Sauerstoff- p und Metall- d -Zuständen entsteht [6]. Es wird vermutet, daß in Ionen mit besetzten d -Zuständen die Hundsche Austauschkopplung der d -Elektronen untereinander solche bevorzugten Bindungen, und damit die Ferroelektrizität, verhindert. Diese Frage ist noch nicht abschließend geklärt. Aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung würde man dazu auch bei d^4 oder d^7 -Ionen in kubischen Kristallfeldern Verzerrungen erwarten. Neben Übergangsmetallionen mit d^0 -Konfiguration begünstigen auch Ionen mit einem ungebundenen Elektronenpaar („lone pair“), wie z.B. Bi^{3+} , Pb^{2+} (Konfiguration $d^{10}s^0p^2$), die Herausbildung ferroelektrischer Eigenschaften. Das ungebundene Paar, das durch unvollständige Ionisierung entsteht, besetzt p -Orbitale und bedingt dadurch eine gute elektronische Polarisierbarkeit des Ions. Diese beiden Typen werden als echte Ferroelektrika bezeichnet.

Außerdem existieren noch zahlreiche unechte Ferroelektrika [4] mit davon abweichenden Ordnungsvorgängen. Bei YMnO_3 gibt es zum Beispiel zwar eine Phasenumwandlung, die auch von Verzerrungen im Kristallgitter begleitet wird, deren Auswirkungen auf die Mn-Umgebung jedoch verglichen mit anderen Ferroelektrika nur gering sind. Deshalb wird dieses Ferroelektrikum als unecht eingestuft. Eine andere Möglichkeit ist, daß sich in gemischtvalenten Verbindungen die unterschiedlichen Ionenwertigkeiten ordnen. Auch eine magnetische Ordnung eine dielektrische Polarisation hervorbringen. Als Ursache dafür werden kleine

atomare Verschiebungen angesehen, die zur Minimierung der magnetischen Austauschenergie beitragen (Austauschstriktion). In diesem Fall würde also die magnetische Ordnung einen kleinen Einfluß auf die Kristallstruktur haben, der ausreicht, um eine verhältnismäßig geringe elektrische Polarisierung zu erzeugen. Es gibt mehrere mikroskopische Modelle für diese Vorgänge [7, 8], und sie sind auch noch nicht vollständig erforscht.

Die Kombination von Ferroelektrizität mit Ferromagnetismus würde zu Materialien mit mehreren steuerbaren Freiheitsgraden führen. Magnetische und elektrische Polarisierung könnten ohne Zwischenschritte ineinander überführt werden. Insbesondere die Mikroelektronik würde davon profitieren, etwa durch neue dauerhafte Speichertechnologien oder durch Benutzung der Spinfreiheitsgrade (Spintronik). Materialien, die magnetische und dielektrische Polarisierung aufweisen und eine starke Kopplung zwischen ihnen zeigen, werden als Multiferroika bezeichnet. Um funktionierende Multiferroika herzustellen, werden zwei Ansätze verfolgt. Auf der einen Seite wird versucht, eine Phase zu finden, die multiferroische Eigenschaften besitzt. Dies kann entweder eine Verbindung sein oder ein Mischkristall (s. [6]). Die zweite Möglichkeit ist die Kombination geeigneter Materialien in Schichtsystemen, die sich gegenseitig beeinflussen [9]. Diese Herangehensweise ist erfolgreicher, allerdings wird dabei das Problem der Phasen- bzw. Grenzflächenstabilität aufgeworfen. Bisher ist es hingegen nicht gelungen, eine einzelne multiferroische Phase mit anwendungsfertigen Eigenschaften zu finden. Da ein echtes Ferroelektrikum möglichst d^0 -Ionen enthalten sollte, wird es keine magnetischen Eigenschaften besitzen. Versuche mit Mischkristallen und „lone-pair“-Ionen haben zum Teil Systeme hervorgebracht, die zwar beide Eigenschaften besitzen, aber nur eine geringe Kopplung zwischen beiden aufweisen. Die unechten Ferroelektrika, bei denen die magnetische Ordnung auch eine elektrische Polarisierung hervorbringt, sind gute Multiferroika. Andererseits sind sie meist Antiferromagneten mit komplizierten, anisotropen Spinordnungen. Ihre elektrische Polarisierung ist ebenfalls nur gering und die multiferroische Phase existiert nur bei sehr tiefen Temperaturen.

Ein Beispiel für solch eine Verbindung ist das hier besprochene YMn_2O_5 . Der Vergleich zwischen dieser Verbindung und ihrer Fe-substituierten Variante ist Inhalt des ersten Kapitels. Dabei werden experimentelle Untersuchungen der Kristallstruktur unter Normalbedingungen und DFT-Rechnungen (Dichtefunktionaltheorie) für vereinfachte Strukturmodelle diskutiert. Während die magnetischen Eigenschaften der Verbindungen ausführlich diskutiert werden, wird auf die Behandlung der ferroelektrischen Anteile verzichtet. Ursachen dafür sind teilweise methodische Schwierigkeiten sowie das Vorhandensein einiger Arbeiten anderer Forschungsgruppen zu diesem Thema. Im zweiten Kapitel wird einerseits eine Arbeit über die ELNES-Absorptionskanten der Verbindungen $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ vorgestellt, bei der Elektronenmikroskopie mit DFT-Berechnungen verbunden wurde. Außerdem werden Experimente an SrTiO_3 -Einkristallen unter Einfluß elektrostatischer Felder bzw. Gleichströme diskutiert. Das letzte Kapitel beschäftigt sich ausschließlich mit der Technik der Strukturbestimmung mittels Röntgen-Einkristalldiffraktometrie. Dabei wird das Auftreten zusätzlicher Maxima in der Differenz-Fourieranalyse untersucht.

2. Verbindungen vom Typ $YMn_{2-x}Fe_xO_5$

2.1 Einführung

2.1.1 Kristallstruktur

Die kristallographische Struktur der RMn_2O_5 -Phasen bildet einen eigenen Strukturtyp. Es sind Varianten bekannt mit R als Seltene Erde, Y oder Bi, auch teilweise Ersetzung von Mn durch Fe, Cr, Co, sogar Ga oder Ti sind berichtet, wobei die Struktur nur kleine Veränderungen zeigt (isostrukturell). Auch $RAlGeO_5$ kristallisieren in diesem Strukturtyp [10]. Die Struktur wurde von Quezel–Ambrunaz et al. [11] für $HoMn_2O_5$ erstmalig beschrieben. Bei Raumtemperatur ist die Raumgruppe der Kristallstruktur orthorhombisch $Pbam$ (55) mit $a = 7,29 \text{ \AA}$, $b = 8,50 \text{ \AA}$, und $c = 5,69 \text{ \AA}$, also $b/a \approx 1,17$ und $b/c \approx 1,5$. Die Raumgruppe besitzt ein Inversionszentrum und erlaubt daher keine Ferroelektrizität. Die asymmetrische Einheit umfaßt nur ein Viertel der Elementarzelle. Sie wird durch die drei (Gleit-)Spiegelebenen (b, a, m bei $(1/4 b c)$, $(a \ 1/4 c)$, $(a \ b \ 1/2)$) versetzt wiederholt.

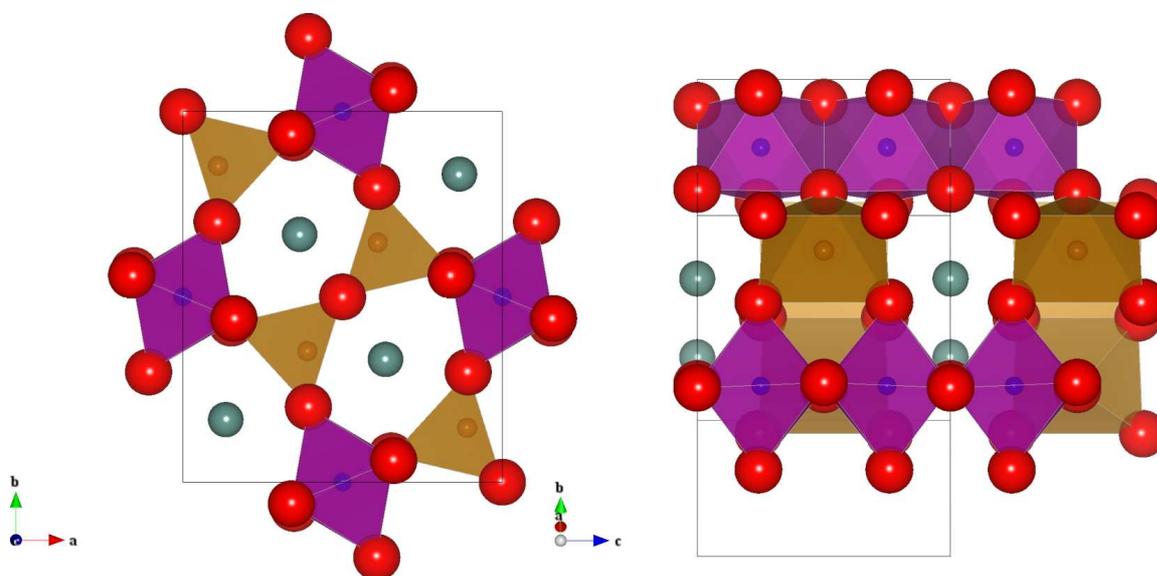


Abbildung 2.1: $0\ 0\ 1$ - und $(\bar{2}\ 1\ 0)$ -Ebene von YMn_2O_5 ; Mn_O im Zentrum des Oktaeders, Mn_P in der Pyramide; Sauerstoff befindet sich jeweils an den Ecken, Y sind einzelne Atome.

Die Struktur (kristallographische Strukturparameter s. Anhang 6.1 Tab. 6.1) zeichnet sich durch zwei verschiedene Mn-Lagen aus, die nach ihrer Sauerstoffumgebung in Form eines Oktaeder sowie einer Pyramide unterschieden werden. Man ordnet ihnen die formalen Ladungen $+3$ (Mn_P in Pyramide, 5 Nachbarn) und $+4$ (Mn_O Oktaeder, 6 Nachbarn) zu. In der Einheitszelle gelten die Ionenladungen $Y^{3+}Mn_P^{3+}Mn_O^{4+}O_5^{2-}$. Die Oktaeder sind zu kantenverknüpften Ketten entlang der c -Achse angeordnet, während die Pyramiden jeweils nur

zu zwei über eine gemeinsame Kante verknüpft sind. Zwischen Oktaedern und Pyramiden gibt es Berührungsstellen an den Spitzen. Senkrecht zur c -Achse kann man die Struktur in „Pyramiden-Schichten“ und „Y-Schichten“ unterteilen. Eine Skizze der (001)-Ebene und eine Draufsicht senkrecht zur c -Achse sind in Abb. 2.1 zu sehen. Die Strukturpolyeder sind gegenüber ihrer idealen Geometrie (Oktaeder: kubisch, Pyramide: tetragonal) leicht verzerrt. Im Fall von Mn^{3+} liegt darüber hinaus noch ein Jahn-Teller aktives Ion vor.

Die Phasen RMn_2O_5 und ebenso die Fe-dotierten Phasen sind metastabil und zerfallen oberhalb einer Umwandlungstemperatur von ca. 1175 °C (in 1 bar Sauerstoffatmosphäre) [12, 13] in die stabileren $RMnO_3$ sowie Mn_3O_4 und Sauerstoff.

2.1.2 Elektrisch und magnetisch geordnete Tieftemperaturphasen

Die RMn_2O_5 -Verbindungen zeigen eine Abfolge mehrerer Tieftemperaturphasen, die sich durch unterschiedliche magnetische Ordnung bzw. elektrische Polarisierung auszeichnen [14, 15]. Für YMn_2O_5 sind die verschiedenen Phasenübergänge in Abb. 2.2 skizziert. Nahezu alle RMn_2O_5 zeigen ähnliche Phasen und Übergangstemperaturen. Zunächst ordnen sich die Momente der Mn-Ionen. Sind Seltenerdionen anstelle von Yttrium enthalten, existiert unterhalb 10 K noch eine weitere Phase, in der die magnetischen Momente dieser Ionen geordnet sind.

| | | $T_{N2} = 19\text{ K}$ | $T_{CE} = 39\text{ K}$ | $T_{N1} = 45\text{ K}$ | |
|--------------|--|-----------------------------|------------------------|------------------------|----------------|
| magnetisch | Tieftemp. 2D incommensurabel moduliert (ICM) | kommensurab. moduliert (CM) | 1D ICM+ CM | hoch-temp. ICM | Paramagnetisch |
| dielektrisch | unbekannt | Ferroelektrisch (FE) | schwach FE | | Parelektrisch |

Abbildung 2.2: Dielektrisch und magnetisch geordnete Tieftemperaturphasen von YMn_2O_5 , nach Kimura [14].

Bei Unterschreiten der Néel-Temperatur von $T_N = 45\text{ K}$ (Temp. siehe [16]) kommt es in YMn_2O_5 zu einem Phasenübergang von der paramagnetischen, paraelektrischen Hochtemperaturphase in die antiferromagnetisch geordnete Tieftemperaturphase. Zuerst entstehen nacheinander zwei incommensurabel modulierte Spinstrukturen, die nur in kleinen Temperaturbereichen stabil sind. In diesen Phasen tritt schwache Ferroelektrizität auf. Bei der Temperatur $T_{CE} = 39\text{ K}$ erfolgt ein Übergang in die sogenannte ferroelektrisch-kommensurable (FE-CM) Phase, deren kommensurable magnetische Struktur durch den Propagationsvektor $(1/2\ 0\ 1/4)$ gekennzeichnet ist. Unterhalb des nächsten Übergangs bei $T_{C2} = 19\text{ K}$ liegt die 2D-incommensurabel modulierte Tieftemperatur-Spinstruktur vor (LT-2DICM), mit dem Propagationsvektor $(x\ 0\ z)$, wobei $x \approx 0,48$ und $z \approx 0,29$ [17]. Diese Phase ist ebenfalls ferroelektrisch. Allerdings kehrt sich am Phasenübergang das Vorzeichen der elektrischen Polarisierung um [16]. Es gibt drei Ausnahmen: $LaMn_2O_5$, $BiMn_2O_5$ und $DyMn_2O_5$. Die beiden ersten Verbindungen besitzen nur jeweils eine antiferromagnetische Tieftemperaturphase mit den Propagationsvektoren $(1/2\ 0\ 1/2)$ (Bi) und $(0\ 0\ 1/2)$ (La) [13, 18]. $DyMn_2O_5$ verhält sich bei höheren Temperaturen ähnlich den anderen RMn_2O_5 , und zeigt im Grundzustand eine zusätzliche magnetische Ordnung mit dem Propagationsvektor $(1/2\ 0\ 0)$.

Die magnetische Struktur der inkommensurablen Tieftemperaturphase von YMn_2O_5 wird ausführlich in [19, 20] diskutiert, die der (FE–CM) Phase in [19, 21, 22]. Diese Strukturen sind als helikale Antiferromagneten bzw. Spindichtewellen [13, 20] klassifiziert. Die modulierte magnetische Struktur und die zahlreichen Phasenübergänge sind ein Hinweis auf frustrierte magnetische Wechselwirkungen. Die Spinstruktur der (FE–CM)–Phase ist eine nahezu kollineare Überstruktur, die sich aufgrund der kommensurablen, vergrößerten Elementarzelle (Prop.–Vektor $(1/2\ 0\ 1/4)$) noch recht einfach darstellen läßt. In der ab –Ebene (vgl. Abb. 2.3) kann man sie sich als Zusammensetzung von alternierenden Mn^{3+} und Mn^{4+} –Spins in a –Richtung vorstellen. Der größte Anteil der magnetischen Momente liegt parallel zu a . Entlang der c –Achse besteht eine spiralförmige Modulation mit einem kleinen Betrag des Moments [19, 22]. Folgt man einer Oktaederkette entlang der c –Achse und betrachtet die Projektionen auf a – und b –Achse, dann entsteht näherungsweise eine $\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow$ –Anordnung. In der ac –Ebene sind die Drehrichtungen der Spinspiralen in zwei benachbarten Oktaederketten gegenläufig. In der bc –Ebene zeigen [19], daß zwei benachbarte Spinspiralen den gleichen Drehsinn haben.

Noda et al. berichten in [23], daß mindestens in der (FE–CM) Phase auch eine kristallographisch modulierte Struktur auftritt, die schwache Überstruktureflekt mit einem Modulationsvektor $q_S = 2q_M$ (entspricht einer Superzelle mit $a \times b \times 2c$) erzeugt. Das unterstützt die These, daß die FE Phasen eine niedrigere Symmetrie als die paraelektrische Raumtemperaturphase aufweisen, jedoch paßt die angegebene Superzelle nicht zu der von [16, 24] vorgeschlagenen Symmetrie, in welcher die kristallographische Elementarzelle erhalten bliebe. Ebenfalls in der (FE–CM) Phase finden Popov et al. [25] ein geringes ferromagnetisches Moment entlang der a –Achse, dessen Richtung sich mittels eines starken magnetischen Feldes umkehren läßt.

2.1.3 Magnetische Austauschkopplung

Die atomaren magnetischen Momente befinden sich in YMn_2O_5 an den Plätzen der Übergangsmetallatome. Die magnetischen Austauschwechselwirkungen kann man wie in Tab. 2.1 gezeigt zusammenfassen. In der Symmetrie der Kristallstruktur ($Pbam$) sind dies alle möglichen Kopplungen zwischen nächsten Nachbarn. Aus der experimentell ermittelten

Tabelle 2.1: Nächste–Nachbar–Austauschintegrale. Mn_O =Oktaeder, Mn_P =Pyramide. Die Benennung wurde wie in [26] gewählt.

| Bez. | Atome | Sauerstoff–Verbindungen |
|------|-------------------------------|---|
| J1 | Mn_O – Mn_O | Oktaeder–Basisebene, Y–Schicht |
| J2 | Mn_O – Mn_O | Oktaeder–Basisebene, Pyramiden–Schicht |
| J3 | Mn_O – Mn_P | Pyramiden–Basisebene/2 Oktaeder–Spitzen |
| J4 | Mn_O – Mn_P | Pyramidenspitze/2 Oktaeder–Basisebenen |
| J5 | Mn_P – Mn_P | Pyramiden–Basisebene |

Spinstruktur konnten bereits folgende Schlüsse gezogen werden [26]: J4 muß antiferromagnetisch (AFM) sein, und $|J4| > |J3|$, da J4 immer $\uparrow\downarrow$ –Spins verbindet, während J3 in der Hälfte aller Fälle auch zwischen $\uparrow\uparrow$ –Spins koppelt. J3 ist also in einigen Fällen frustriert. Weiterhin sollte J5 AFM sein, da es ebenfalls strikt $\uparrow\downarrow$ koppelt. Entlang der c –Achse liegen J1 und J2, von denen wenigstens J1 hin und wieder frustriert ist, weil sie abwechselnd $\uparrow\uparrow$ und $\uparrow\downarrow$ koppelt. J2 gehört zu der Oktaederkopplung, die parallel zur Oktaeder–Pyramiden–Kopplung über J3 und J4 liegt. Letztere sorgen bereits für eine Parallelstellung der Spins der beiden Oktaeder, die auch an J2 koppeln. Ist J2 ferromagnetisch, würde das zur Spinstruktur passen; ist sie AFM, dann wäre sie frustriert.

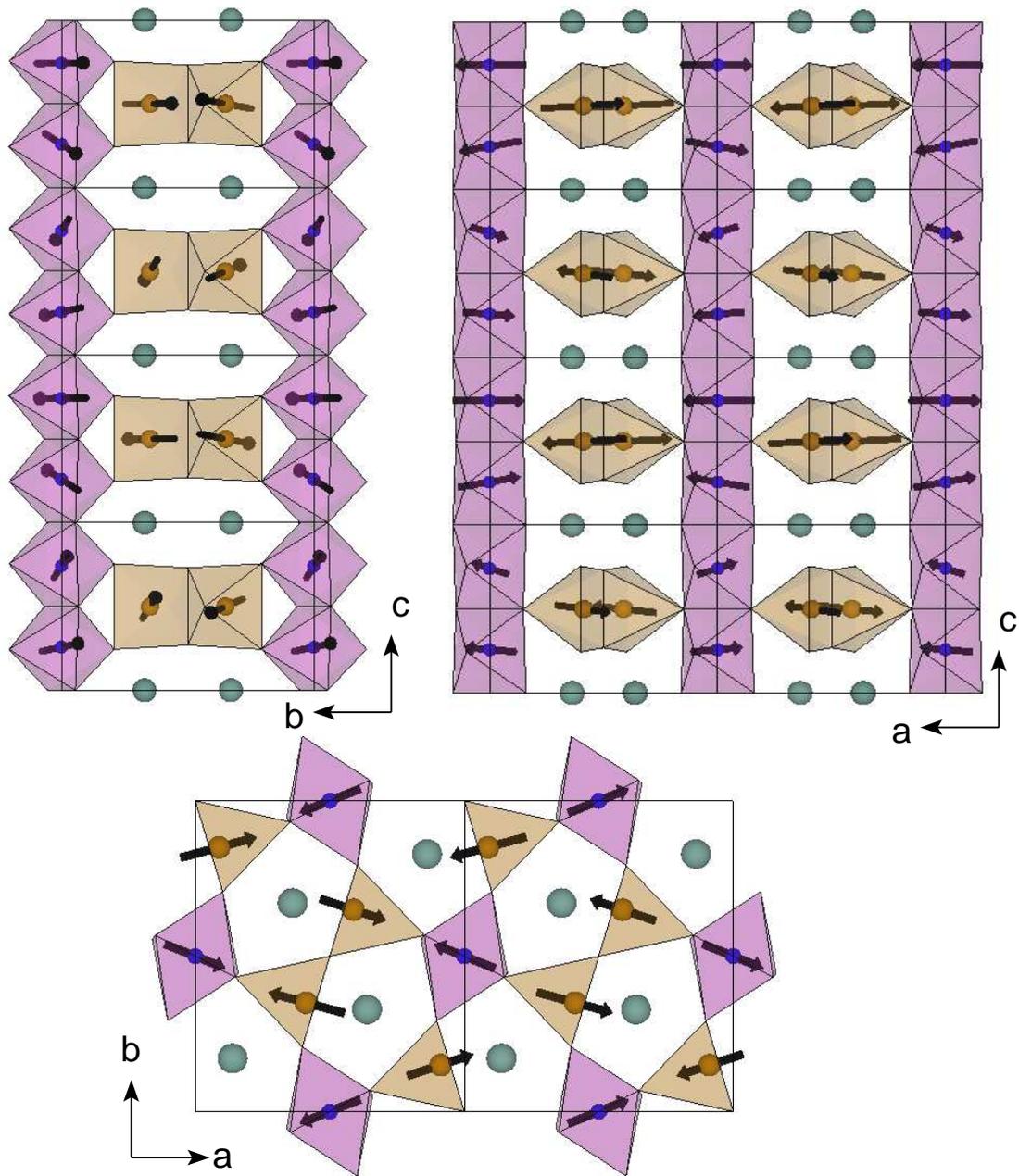


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der kommensurabel antiferromagnetischen Spinstruktur von YMn_2O_5 in den ab - bc - und ac -Ebenen, nach Kim et al. [19]. Die abgebildeten Bereiche sind: in der ab -Ebene $c \approx 0..0, 5$; in der bc -Ebene $a \approx 0, 3..0, 7$; in der ac -Ebene $b \approx 0, 3..0, 7$. In der bc -Ebene wurde die Länge der Spinpfeile verdoppelt, um sie besser sichtbar zu machen. Die kristallographische Elementarzelle ist jeweils schwarz nachgezogen. Die Yttrium-Ionen sind grün, Mn^{4+} im Oktaeder blau und Mn^{3+} in der Pyramide gelb dargestellt. Sauerstoffionen befinden sich an den Ecken der Polyeder und sind nicht dargestellt.

2.1.4 Magneto-elektrische Kopplung

Im Vergleich zu echten Ferroelektrika ist die ferroelektrische Polarisation in YMn_2O_5 mit maximal ca. $0,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [16] verhältnismäßig schwach (BaTiO_3 : $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [2]). Sie ist entlang der b -Achse gerichtet. Der Ursprung dieser Polarisation hängt mit großer Wahr-

scheinlichkeit mit der magnetischen Ordnung zusammen, da die beiden Phänomene bei kurz aufeinanderfolgenden Temperaturen auftauchen. Die wahrscheinlichste Ursache für die Polarisierung ist Austauschstriktion aufgrund der periodisch frustrierten Austauschwechselwirkung J_3 [4, 20]. Dadurch soll es zu geringen Verschiebungen der Mn^{3+} -Ionen in der Sauerstoff-Pyramide kommen, etwa indem sich die Mn-Ionen bei frustrierter Kopplung etwas voneinander entfernen. Diese Verzerrungen würden die Herabsetzung der Symmetrie in die Raumgruppe $Pb2_1m$ (26, abweichende Achsen) erfordern ([16]). Alternativ dazu kann die Polarisierung auch durch die Austauschstriktion der Mn^{4+} -Ionen erzeugt werden, deren Spins Spiralen in der bc - und ac -Ebene bilden („Spin-Strom“) [19]. Dieser Vorschlag ist allerdings etwas umstritten [8]. Das zentrale Argument für das Auftauchen der elektrischen Polarisierung ist in jedem Fall, daß die komplizierte magnetische Struktur die Inversionssymmetrie aufhebt, die in der kristallographischen Struktur gegeben ist. Bereits dadurch werden die ferroelektrische Polarisierung sowie ein magnetoelektrischer Effekt ermöglicht [27].

Die magnetoelektrische Kopplung an RMn_2O_5 -Systemen wurde erstmals von Kohn et al. [15, 28] experimentell demonstriert und von etlichen Gruppen reproduziert [29, 30]. Insbesondere Verbindungen mit Seltenen Erden (Tb, Gd, Er) zeigen gute Ergebnisse.

2.1.5 DFT-Modellierung

DFT-Rechnungen wurden von Wang et al. [31, 32] für TbMn_2O_5 durchgeführt. Dabei wurde die Struktur in der Raumgruppe $Pb2_1m$ dargestellt und dann relaxiert. Außerdem wurde die Elementarzelle entlang der Achse a verdoppelt, um die magnetische Struktur der FE-CM Phase in der ab -Ebene zu modellieren. Diese Spinstruktur stellt sich auch als Grundzustand heraus. Durch die Relaxation kommt es zu kleinen Verschiebungen ($\approx 10^{-4}\text{\AA}$) der Atome im Vergleich zu einer Relaxation in $Pbam$. Das Phononenspektrum für die $Pb2_1m$ -Struktur wurde mittels „frozen phonon“-Methode berechnet und zeigt gute Übereinstimmung mit Meßwerten einer anderen Gruppe. Aufgrund der Symmetrierniedrigung besitzt diese Struktur infrarot-aktive Phononenmoden, die bei höherer Symmetrie nicht existieren. Das wird als weiterer Beleg dafür verstanden, daß die $Pb2_1m$ -Struktur den Grundzustand besser beschreibt als $Pbam$. Die berechnete elektrische Polarisierung ist hier wesentlich größer als die gemessenen Werte. Aus den Gesamtenergien unterschiedlicher Spinkonfigurationen werden die Austauschintegrale für ein Heisenberg-Modell berechnet. Es wird außerdem ein Modell für die magnetoelektrische Kopplung vorgestellt, bei dem die Austauschintegrale von Gitteranregungen abhängig werden. Die Berechnung dieser Abhängigkeit wird für weitere Untersuchungen vorgeschlagen.

Gioannetti & van den Brink (2008) [33] knüpfen an diese Arbeit an und zeigen mit einer ganz ähnlichen Vorgehensweise für HoMn_2O_5 , daß der Gesamtbetrag der Polarisierung durch Einbeziehung der DFT+U-Methode mit passenden Werten für U verändert werden kann. Insbesondere steigt der berechnete Wert des elektronischen Beitrags zur Polarisierung mit U an, wirkt sich aber entgegengesetzt zum ionischen Beitrag aus. Für $U = 8\text{ eV}$ ($J = 0,88\text{ eV}$) erhält man einen Wert für die Gesamtpolarisierung, der in der Größenordnung der Meßwerte liegt.

Insgesamt kann man sagen, daß diese Veröffentlichungen alles beinhalten, was DFT für solche Systeme bisher leisten kann, ohne zu extrem großen Zellengrößen zu gehen. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich daher auf den Vergleich zu der Fe-substituierten Verbindung YFeMnO_5 . Es werden die $Pbam$ -Symmetrie und die kristallographische Elementarzelle zugrunde gelegt. Auf eine Relaxation wird aufgrund der Beschränkungen der Rechenleistung und fehlender Parallelisierung des DFT-Codes ebenfalls verzichtet. Die Berechnung der elektrischen Polarisierung ist daher schon prinzipiell nicht möglich. Ein Vorteil der hier verwendeten Methode (FPLO) ist der lokale Basissatz, mit dessen Hilfe sich lokalisierte,

spinpolarisierte Elektronen mit weniger Aufwand beschreiben lassen als mit den häufig verwendeten Basissätzen aus ebenen Wellen.

2.1.6 YFeMnO₅

YFe_xMn_{2-x}O₅ geht durch isostrukturelle Ersetzung von Mn durch Fe aus der Familie der RMn₂O₅-Oxide hervor. Die Absicht dieser Ersetzung ist es, die magnetischen Eigenschaften von YMn₂O₅ weiter zu verstärken. Tatsächlich zeigt dieses Material einen magnetischen Phasenübergang von der paramagnetischen in die ferrimagnetische Phase bereits bei 165 K. Die ferrimagnetische Phase besitzt eine kollineare Spinstruktur, welche in der kristallographischen Elementarzelle beschrieben werden kann. Die magnetischen Momente sind anders als bei YMn₂O₅ entlang der *c*-Achse ausgerichtet. Die gemessenen [34] magnetischen Momente deuten auf high-spin Fe³⁺ (*S* = 5/2) und high-spin Mn⁴⁺ (*S* = 3/2) hin. Es sind keine weiteren magnetischen Phasenübergänge bekannt, auch tritt keine Ferroelektrizität auf.

Eisen ordnet sich nach [34] bevorzugt auf den Pyramiden-Positionen an (Abweichungen im Bereich 5%), während in [35] Eisen auch in Oktaedern gefunden wurde. Dort war die Eisenkonzentration in der Probe wesentlich geringer, und der magnetische Phasenübergang wurde erst bei 40 K beobachtet. Die von Munoz berichteten Neutronenbeugungsversuche wurden in einem Energiebereich durchgeführt, in dem die Unterscheidung von Mn und Fe möglich ist. Außerdem ist die Veränderung der Strukturparameter an dieser Position bei Fe-Einbau wesentlich größer als bei der Oktaederposition. Analog zu YMn₂O₅ schließt man auf die wahrscheinlichsten formalen Oxidationsstufen Fe³⁺ und Mn⁴⁺. Anhand der Ionisationsenergien (Tabelle 2.2) kann man abschätzen, daß die Erzeugung dieser Ionen ca. 6,6 eV/Atompaar weniger Energieaufwand benötigt als im entgegengesetzten Fall, und deshalb bevorzugt erfolgt.

Tabelle 2.2: Ionisierungsenergien für Mn, Fe [36].

| Ion | Fe ³⁺ | Fe ⁴⁺ | Mn ³⁺ | Mn ⁴⁺ |
|----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $\Delta E/\text{eV}$ | 30,65 | 54,8 | 33,67 | 51,2 |

Bei HoFeMnO₅ sind die Verhältnisse analog, mit viel kleineren atomaren Momenten. Bei Ersetzung durch Cr in YCrMnO₅ [37] wird keine der beiden Positionen bevorzugt.

2.2 Röntgenbeugung an Pulverpräparaten

Die Präparation der YFeMnO₅-Phase in Form von Einkristallen ist bisher nicht möglich gewesen, weil sie sehr leicht zerfällt. Die Kristallisationstemperatur darf nicht höher als die Zerfallstemperatur dieser metastabilen Phasen sein (YMn₂O₅: 1180°C, YFeMnO₅: 1050°C). Dieses Problem kann man durch Steigern des Sauerstoff-Umgebungsdrucks etwas mildern, aber selbst unter 100 bar Sauerstoffpartialdruck ist es nicht möglich, Einkristalle aus der Schmelze zu ziehen [12]. Bei zu niedrigen Temperaturen kann wiederum die Reaktion nicht richtig ablaufen, oder die Produkte werden nicht vollständig umgesetzt, so daß die Probe mit binären Oxiden verschmutzt ist. Mit erhöhtem Eisengehalt sinkt zudem die obere Zerfallstemperatur. Aus diesen Gründen ist es nicht gelungen, Einkristalle von YFe_xMn_{2-x}O₅ mit einem Eisengehalt von mehr als *x* = 0,25 bei der Einwaage herzustellen.

Die Präparation von Pulverproben mit beliebigem Fe-Gehalt ist dennoch möglich. Die entscheidende Verbesserung besteht in der Benutzung sehr feinkörniger (im Bereich von Nanometern) Ausgangsstoffe, die mit einer modifizierten Sol-Gel-Methode hergestellt werden.

Dadurch kann auch eine sehr gute Durchmischung und Homogenisierung der Ausgangsstoffe erreicht werden, und die reaktionsfähige Oberfläche wird extrem groß. So ist es möglich, die Reaktion bei 900°C und 200 bar Sauerstoffdruck ablaufen zu lassen [12]. Am IFW Dresden wurden Proben von $\text{YFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_5$ mit $x = 0, 0,25, 0,5, 1$ hergestellt. Die Untersuchung dieser Proben wurde von T. Führlich und T. Leisegang am Inst. f. Strukturphysik mit einem Bruker-Pulverdiffraktometer ($\text{Cu K}\alpha$) unter gleichen Meßbedingungen durchgeführt. Das Gerät ist ein Standard-Pulverdiffraktometer, dessen Strahlengang in fokussierender Bragg-Brentano-Geometrie ausgelegt ist. Die Datenauswertung erfolgte nach der Strukturverfeinerungsmethode von Rietveld durch Anpassung der Parameter einer Zielfunktion $I(2\theta)$ an das gemessene Diffraktogramm. Diese Parameter beschreiben Kristallstruktur und probenspezifische Eigenschaften wie z.B. interne mechanische Spannungen. Bei den Proben mit höherem Eisengehalt wurden Beiträge binärer Fremdphasen zum Diffraktogramm festgestellt ($x = 1$: 2,8 % Fe_2O_3 , 5,3% Y_2O_3 ; $x = 1/2$: 0,3% Fe_2O_3). Das Fehlen der YMnO_3 bzw. YFeO_3 -Phasen zeigt, daß die Zersetzungstemperatur bei der Synthese nicht überschritten wurde; statt dessen sind die Ausgangsstoffe offenbar nicht vollständig umgesetzt worden. Die Fremdphasenanteile der Diffraktogramme konnten unabhängig von der Hauptphase behandelt werden. Bei einer verschmutzten Probe ($x = 1$) wurde beobachtet, daß in der Verfeinerung eine erhebliche Rückkopplung zwischen Fremdphase und dem x_{O_3} -Parameter der Position des Sauerstoffatoms O3 besteht. Abgesehen von Fremdphasen traten auch Veränderungen bei verschiedenen Parametern auf, welche die Auswirkungen interner mechanischer Spannungen auf die Breite der Reflexprofile beschreiben. Im Folgenden soll allerdings vorrangig auf die Kristallstruktur der Proben eingegangen werden, die von solchen Effekten wenig beeinflusst wird.

Die Kristallstrukturdaten (siehe Anhang 6.1) sind im Fall von $x = 1$ vergleichbar zu den von [34] publizierten und im Fall von $x = 0$ mit [38] oder z.B. [39, 40] für HoMn_2O_5 . Die Übereinstimmung der Strukturparameter (mit Ausnahme der Gitterparameter) mit den Daten von de la Calle [38] für YMn_2O_5 ist sehr gut. Allerdings sind besonders die Fehler der Sauerstoffpositionen recht groß. Die Daten von Leisegang & Führlich haben den Vorteil eines variablen Fe-Gehalts, dessen Einfluß auf die Strukturparameter überwiegend linear bleibt. Dadurch lassen sich grobe Abweichungen besser identifizieren als in Einzelmessungen.

2.2.1 Entwicklung der Kristallstruktur mit x

In der Abb. 2.4 ist die Veränderung der Gitterkonstanten mit dem Eisengehalt anhand der gemessenen Daten gezeigt. Die Elementarzelle dehnt sich nahezu isotrop in alle Richtungen aus, so daß sich die Achsenverhältnisse nicht ändern. Die deutliche Ausdehnung ist überraschend, wenn man bedenkt, daß sich die Ionenradien von Mn^{3+} und Fe^{3+} nicht sehr unterscheiden. Umgerechnet auf 4 atomare Kugeln und einen Anfangsradius von 0,75 Å wäre tatsächlich eine Vergrößerung des Radius um 15% nötig, um die Volumenausdehnung zu erklären. Auch wenn dieses Bild etwas zu einfach ist, muß man doch davon ausgehen, daß der Fe-Einbau strukturelle Verzerrungen verursacht, welche die Volumenexpansion zur Folge haben. Abgesehen davon erkennt man, daß die Gitterausdehnung bei der c -Achse nahezu exakt linear erfolgt, bei a und b hingegen leicht davon abweicht. Bei der angegebenen Präzision der Gitterkonstanten wäre die Abweichung vom linearen Verhalten signifikant. Für die b -Achse bei $x = 0,5$ zum Beispiel weicht der Wert der Gitterkonstanten um ca. 0,009 Å von dem bei linearem Verlauf zu erwartendem Wert ab. Das entspricht etwa dem 50-fachen der angegebenen Standardabweichung. Daraus ergibt sich dann die Frage, wieso die Abweichungen für $x = 0,25$ in a sehr deutlich auftreten und später für $x = 0,5$ dann bei b . Es ist doch wahrscheinlicher, daß diese Unregelmäßigkeiten nicht durch die Veränderung der Gitterparameter selbst, sondern zum Beispiel durch Kopplung mit anderen Parametern während der Rietveld-Verfeinerung auftreten. Dazu paßt auch, daß nur die beiden

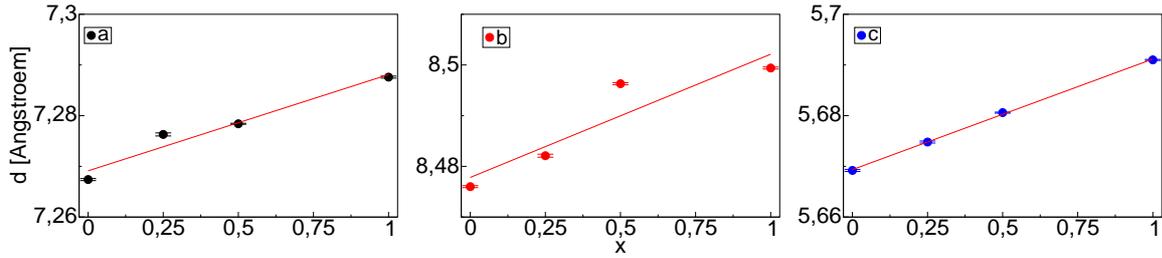


Abbildung 2.4: Gitterkonstanten a, b, c in Angström in Abhängigkeit vom Fe-Gehalt x ; der Bereich auf der y -Achse hat immer die gleiche Größe von $0,04 \text{ \AA}$. Die Vergleichsgeraden sind mittels linearem Ausgleich berechnet worden.

großen Achsen Abweichungen zeigen, deren Beugungsbild durch kurze Abstände zwischen den Maxima gekennzeichnet ist. Daher kann man aus den gezeigten Daten nur schließen, daß es bei Eiseneinbau zu einer nahezu isotropen, linearen Ausdehnung des Gitters kommt. Abweichungen davon können zwar nicht ausgeschlossen werden, sie konnten mit den hier gezeigten Messungen aber auch nicht einwandfrei nachgewiesen werden.

Bei den atomaren Strukturparametern erkennt man, wie bei den Gitterparametern, eine Tendenz zu linearem Verhalten mit dem Eisengehalt, wobei es genauso Abweichungen und Ausreißer gibt, von denen besonders die Positionen der Sauerstoffatome stark betroffen sind. Deshalb beschränkt sich die folgende Diskussion auf die klar erkennbaren und eindeutigen Tendenzen. Aus den Gitterkonstanten und Strukturparametern wurden zuerst die Atomabstände berechnet, deren Aussagekraft größer ist als bei den abstrahierten und symmetrieverknüpften Strukturparametern. Um nicht die Übersicht zu verlieren, werden vor allem kurze Abstände zu nächsten und übernächsten Nachbarn betrachtet. Die genaueste Positionsbestimmung erlauben die schweren Atome, die aufgrund ihrer großen Elektronenzahl und damit auch Elektronendichte einen überproportional großen Beitrag ($\propto Z^2$) zur gemessenen Intensität leisten.

Als erstes sollen die benachbarten Atome mit den geringsten Abständen betrachtet werden. Dies sind immer je ein Metall- und ein Sauerstoffatom. Die kürzesten Metall-Sauerstoffabstände ($< 2,1 \text{ \AA}$) beschreiben die Polyeder um die Mn-Lagen, den Oktaeder und die Pyramide. Im Vergleich dazu sind die Yttrium-Sauerstoff-Abstände wesentlich größer ($> 2,3 \text{ \AA}$). Dies ist zwar einerseits die Folge des größeren Ionenradius von Y^{3+} , andererseits stabilisiert Yttrium so die Lücken zwischen den dichter gepackten Polyedern.

Die Bezeichnungen der Sauerstoffatome an den Ecken der Polyeder sind in Abb. 2.5, 2.6 schematisch dargestellt. Die Pyramide ist mit einer anderen Pyramide über die Kante O1-O1 verknüpft, und sie ist mit 3 Oktaedern über die O4- und O3-Ecken verbunden. Von den Oktaeder-Oktaeder-Verbindungen entlang der Ketten in c -Richtung gibt es zwei verschiedene: einerseits über die O2-O2-Kante, die in einer Ebene mit den Y-Atomen liegt, und eine zweite über die O3-O3-Kante, welche in einer Ebene mit den Fe-Atomen liegt. Die durch diese 4 Atome vorgegebene viereckige Fläche wird im Folgenden als Basis des Oktaeders bezeichnet, und die verbleibenden zwei Sauerstoffatome (O4) als Spitzen. In den Abb. 2.5 und 2.6 wird die Veränderung einiger charakteristischer Abstände in den Polyedern mit dem Eisengehalt der Proben gezeigt, eine ausführliche Diskussion ihrer Geometrie folgt in Kapitel 2.6.1. Um die Diagramme vergleichen zu können, wurde der Bereich auf der y -Achse (Abstand) einheitlich zu $0,1 \text{ \AA}$ gesetzt. Bei wenigen Abständen reicht dies nicht aus, und es wurde der doppelte Bereich benutzt (rot eingerahmt).

Die deutlichste Veränderung betrifft die Mn_P -Lage, auf der bevorzugt Fe eingebaut wird. Man erkennt eine drastische Verringerung des Abstands von Mn_P zum O3-Atom an

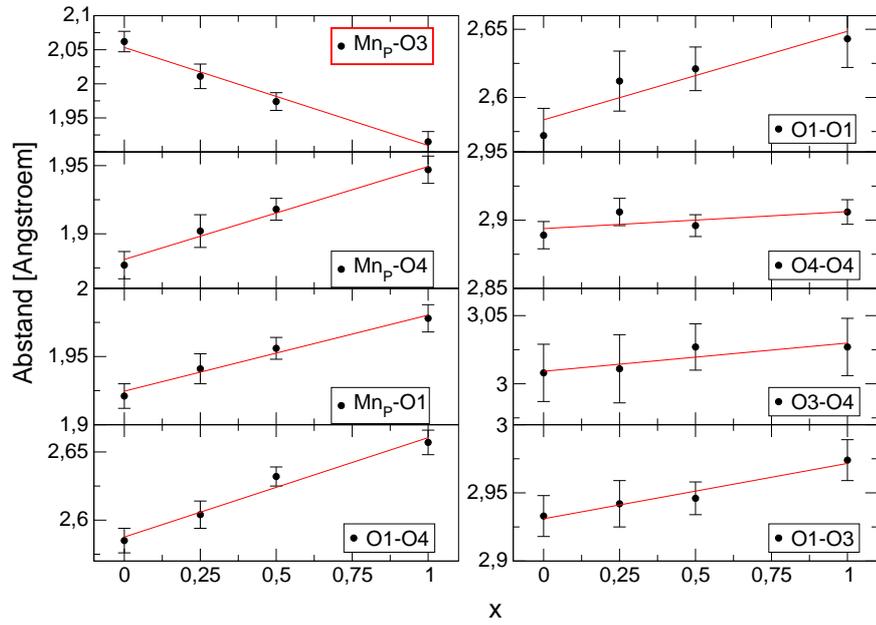
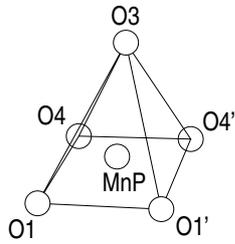


Abbildung 2.5: Abstände in der Pyramide in Angström in Abhängigkeit vom Fe-Gehalt x . Die Ergebnisse für lineare Regression der Daten aus dieser und den folgenden Abbildungen sind im Anhang, Tab. 6.2.

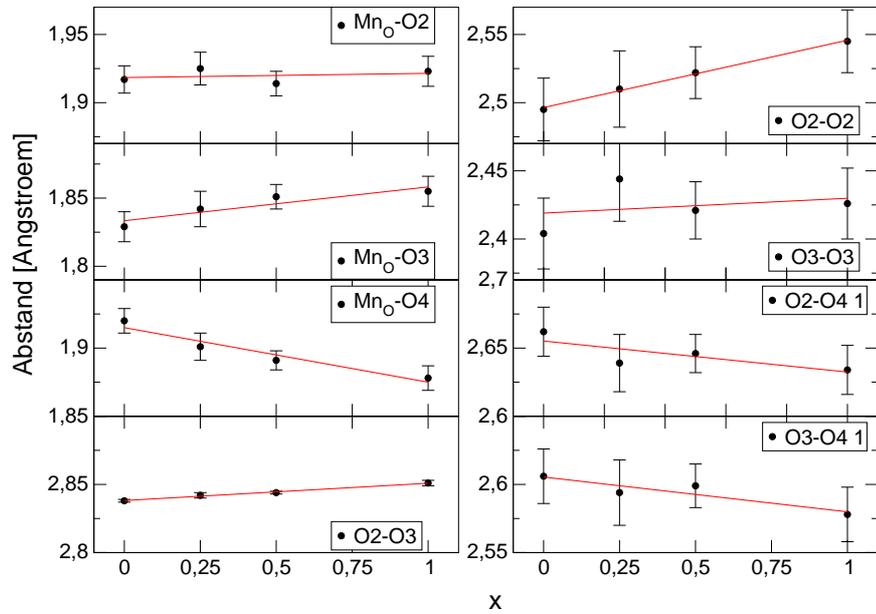
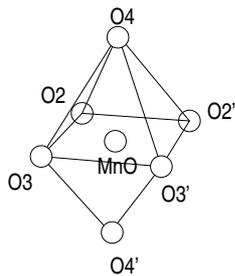


Abbildung 2.6: Abstände im Oktaeder in Angström in Abhängigkeit vom Fe-Gehalt x .

der Spitze der Pyramide mit wachsendem Fe-Gehalt um insgesamt $0,15 \text{ \AA}$ von YMn_2O_5 zu YFeMnO_5 . Die Abstände von Mn_P zu den Sauerstoffatomen an der Basis der Pyramide vergrößern sich ebenfalls signifikant, wenn auch um kleinere Beträge. Entlang der Kanten (Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände) erkennt man eine geringe Vergrößerung des O1-O1-Abstands (Pyramiden-Pyramiden-Verbindung). Damit einhergehend wird auch der O1-O3-Abstand größer. Die O4-O4 bzw. O3-O4-Abstände bleiben nahezu konstant. Insgesamt deutet dies auf eine Verlagerung der Mn_P -Position innerhalb der Pyramide hin, bei der sich als Nebeneffekt vor allem der Abstand der O1-Atome ändert, die die Verbindung zwischen zwei Pyramiden herstellen.

Im Oktaeder (Mn_O -Lage) hingegen sind die meisten Abstände konstant oder ändern sich nur geringfügig. Herauszuheben ist eine geringe Verkürzung aller Abstände zu den Spitzen-Sauerstoffatomen mit steigendem Fe-Gehalt, entsprechend einer Annäherung dieser Atome an die Basisebene. Dadurch gleichen sich die Kantenlängen des Oktaeders aneinander an. Außerdem vergrößert sich die Kantenlänge O2-O2. Diese Sauerstoffposition gehört nur zum Oktaeder und in weiterer Entfernung noch zur Yttrium-Umgebung, die deshalb auch noch betrachtet werden soll.

Die unmittelbare Yttrium-Umgebung wird von 8 Sauerstoffatomen gebildet, die spiegelsymmetrisch zu einer Ebene senkrecht zur c -Achse angeordnet sind. In Abb. 2.7 sind 5 davon mit den angrenzenden Polyedern gezeigt. Die Spiegelebene (ab -Ebene) befindet sich dann in der Papierebene. Nur O2 befindet sich in der gleichen Ebene bezüglich c wie Y, alle anderen Atome sind etwas versetzt, was durch die unterschiedliche Darstellung der Atome angedeutet ist. Die Veränderungen der Y-O-Abstände mit dem Fe-Gehalt (Abb. 2.7) sind ebenfalls nur gering. Die Darstellung des Sachverhalts wird dadurch kompliziert, daß Veränderungen sowohl in der abgebildeten ab -Ebene als auch in c -Richtung passieren. Zwei der vier Abstände zu O2- und O4-Positionen nehmen zu, während die anderen beiden nahezu konstant bleiben. Da beide O2-Atome sowie beide O4-Atome die gleiche Komponente des Abstands in c -Richtung haben, ist dieses unterschiedliche Verhalten ein Ergebnis einer Verlagerung von Y in der ab -Ebene. Daß der Abstand zu O1 mit steigendem Fe-Gehalt abnimmt, paßt nicht dazu, kann aber damit erklärt werden, daß die Position der O1-Atome in c -Richtung näher an Y heranrückt. Dieses Sauerstoffatom wird bei der Ersetzung in der Pyramide stark verschoben, was vermutlich wiederum die Positionsänderung des Y-Atoms antreibt, da Y-O1 anschließend der kleinste Y-O-Abstand ist. Dadurch ist die Verbindung zum Fe-Einbau gegeben. Der Oktaeder und die Y-Umgebung werden also bei Fe-Einbau deutlich schwächer deformiert als die Pyramide.

Als letztes sollen die Metall-Metall-Abstände in Abb. 2.8 betrachtet werden. Dies sind keine nächsten Nachbarn, ihre Veränderung ist also nicht direkte chemische Bindungen zurückzuführen. Erwartungsgemäß sind die Abstände zur Mn_P -Lage am Stärksten betroffen. Die Mn_P -Lagen in zwei benachbarten Pyramiden sind bei Besetzung mit Fe weiter voneinander entfernt als mit Mn. Des weiteren gleichen sich die in YMn_2O_5 unterschiedlich großen Mn_O - Mn_P -Abstände in YFeMnO_5 aneinander an. Der kürzeste Abstand zwischen Mn_P und Y nimmt mit dem Fe-Gehalt zu, während die Y- Mn_O -Abstände nahezu gleich bleiben. Die beiden verschiedenen Mn_O - Mn_O -Abstände entlang der Oktaederketten nähern sich mit steigendem Fe-Gehalt aneinander an, obwohl sich an dieser Stelle der Fe-Einbau nicht direkt auswirken kann. Statt dessen weitet sich der O2-O2-Abstand an der Verbindung zwischen zwei Oktaedern auf, und dadurch können die Mn_O -Lagen näher zusammenrücken. Die O2-Lagen wiederum werden sehr wahrscheinlich von Y beeinflusst, dessen Verlagerung wie oben dargestellt vermutlich auf Fe zurückzuführen ist.

Die gezeigte Entwicklung der Strukturparameter und Abstände resultiert aufgrund der Meßmethode aus einer Mittelwertbildung über zahlreiche Kristalle und Elementarzellen. Es liegt nahe, bei teilweiser Ersetzung von Mn durch Fe von einer Mischung aus idealer

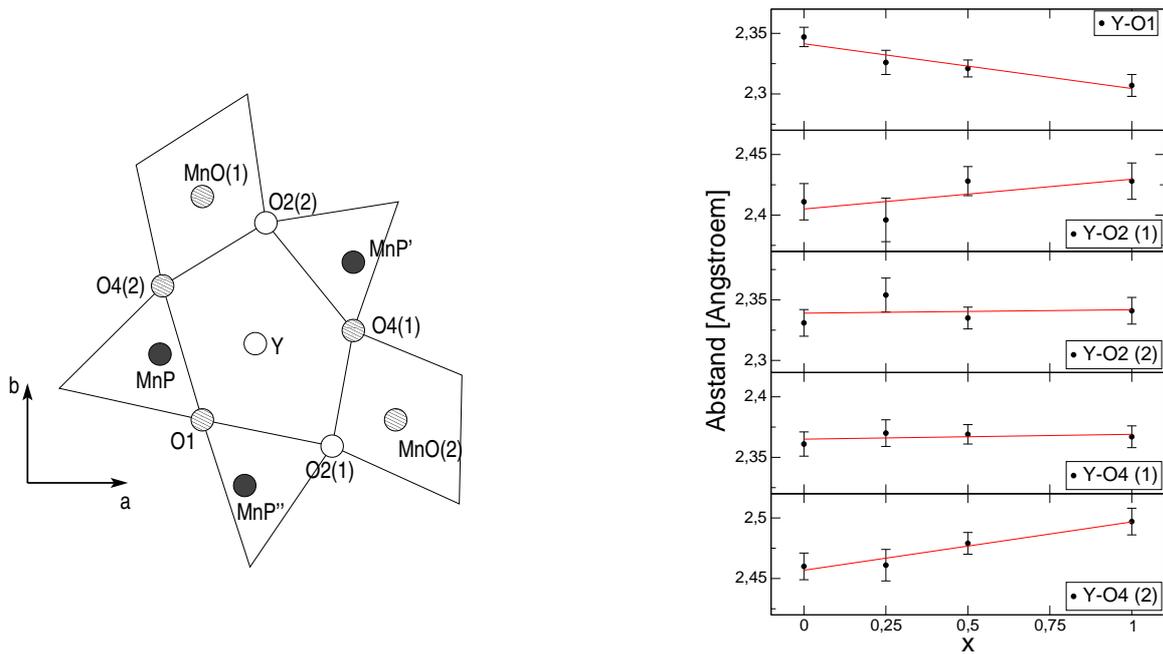


Abbildung 2.7: Y–O Abstände in Angström in Abhängigkeit vom Fe–Gehalt x .

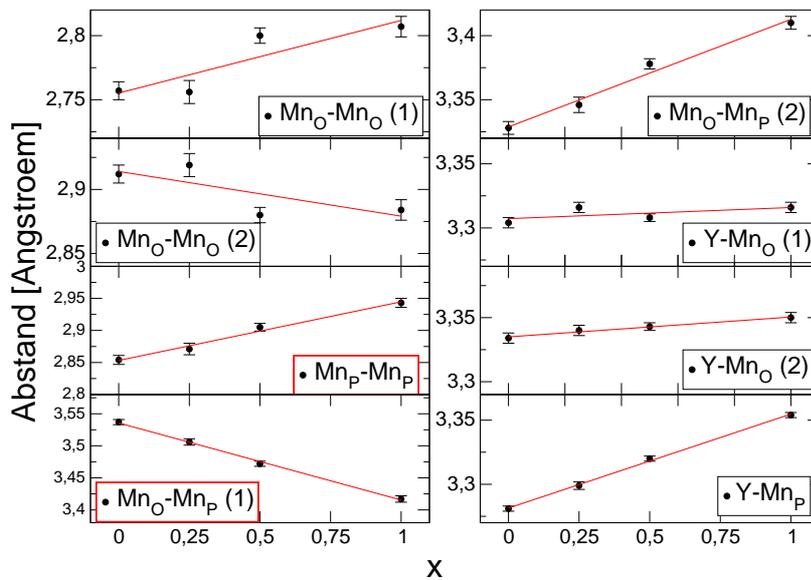


Abbildung 2.8: Metall–Metall Abstände in Angström in Abhängigkeit vom Fe–Gehalt x .

YMn₂O₅- und YFeMnO₅-Phase auszugehen. Wenn sich dann phasenreine Kristalle bilden, sollte man allerdings bei nicht vollständiger Ersetzung die beiden Gitter getrennt vorfinden, d.h. die Reflexe würden eine Aufspaltung zeigen. Dies war nicht der Fall, also können sich auch gemischte Kristalle bilden. Schwieriger ist die Frage, inwiefern in den gemischten Kristallen die nicht-idealen Abstände verwirklicht sind. Es könnte durchaus der Fall sein, daß die lokalen Umgebungen immer wie in den Grenzfällen $x = 0$ und $x = 1$ beschaffen sind. Mit den hier gezeigten Messungen kann man diese Fragen nicht klären.

2.3 Beugung an Einkristallen

Zur Ergänzung der Pulver-Beugung wurden auch Beugungsversuche an Einkristallen durchgeführt. Diese Proben kamen ebenfalls aus dem IFW Dresden. Bei der Züchtung von Einkristallen im PbF₂/PbO-Fluß können nur verhältnismäßig kleine Fe-Gehalte von $x \leq 0,3$ im Endprodukt erreicht werden. Das Problem besteht einerseits in der Bildung anderer Kristalle (Oxide mit Blei) bei zu hohem Fe-Gehalt in der Schmelze, und andererseits darin, daß die sich bildenden Kristalle im Gleichgewicht mit der Schmelze weniger Fe enthalten als diese. Der Eisenanteil wurde am IFW mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) im Rasterelektronenmikroskop an Querschliffen der Kristalle gemessen. Es wurde festgestellt, daß dieser über den Querschnitt eines Kristalls (ca. 3 mm Durchmesser) um nicht mehr als 10% schwankt. Von einigen der so hergestellten Kristalle mit unterschiedlichen x wurden Proben für Einkristall-Diffraktometrie (Größenordnung 100–150 μm) abgesplittert. Die beiden Messungen mit der besten Datenqualität werden im Folgenden gezeigt. Für die Einkristalle, aus denen die Proben stammen, war ein Fe-Anteil von 7% und 25% angegeben worden. Die Röntgenbeugungsmessungen wurden an einem Einkristalldiffraktometer in Eulerwiegengeometrie (STADI4) durchgeführt. Die gebeugte Röntgenstrahlung wurde mit einem Szintillationsdetektor (Punktzähler) gemessen. Da es sich bei anderen Messungen herausgestellt hatte, daß die Benutzung vorausberechneter Reflexprofile für die Optimierung der Messungen eventuell systematische Fehler verursacht, wurde die Standard-Prozedur, also Abtasten des ganzen Profils bis zum Untergrund, durchgeführt. Die Meßparameter sind im Anhang 6.2 Tab. 6.3 tabelliert. Die Messungen wurden nicht unter exakt gleichen Bedingungen durchgeführt.

Beide Proben stellten sich im Rahmen der Meßgenauigkeit als echte Einkristalle heraus, auch zeigten sie die bereits für die Pulver beschriebene Abhängigkeit der Strukturparameter (s. Anhang 6.2 Tab. 6.4) vom Fe-Gehalt. Demzufolge kann die Fe-Substitution auch in einem Einkristall ohne Entmischung stattfinden. Im Rahmen der Meßgenauigkeit bedeutet hier, daß bis auf ca. $1/10^\circ$ keine Aufspaltungen der Reflexe gefunden wurden, die als unterschiedliche Gitterkonstanten, Zwillingsbildung oder ähnliches interpretiert werden müßten. Falls Verzwillingung vorliegt, dann müßten die Zwillinge perfekt orientiert verwachsen sein und außerdem gleiche Volumenanteile besitzen, so daß ein Inversionszentrum simuliert wird. Dieser Fall ist recht unwahrscheinlich. Unterhalb $1/10^\circ$ Aufspaltung können aufgrund der Mosaikverbreiterung und der Detektorblenden auch Reflexe zweier unterschiedlicher Kristalle nur mit Mühe getrennt werden.

Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, daß sich die Mn_P-Position bei Fe-Einbau stark verändert. Für den Parameter x_{Mn_P} ist die Auswirkung der Fe-Ersetzung so stark, daß man von diesem Parameter auch den Fe-Gehalt ableiten kann, vorausgesetzt es liegt ein linearer Zusammenhang vor. Mittels linearer Regression der Pulverdaten kann eine Gerade $x_{Fe}(x)$ bestimmt werden, mit der man für die x_{Fe} -Werte der Einkristallmessungen den Fe-Anteil x bestimmen kann. Damit kommt man bei der geringer substituierten Probe auf $x \approx 0,1$ und bei der stärker substituierten auf $x \approx 0,45$. Das letztere Ergebnis ist deutlich größer als die EDX-Messung an diesen Kristallen ergab ($x = 0,25$). Aufgrund der verhältnismäßig

großen Änderung des x_{Fe} -Parameters, mehr als die 50-fache Standardabweichung, kann ein derartig großer Fehler ausgeschlossen werden. Verfeinert man ein Strukturmodell, in dem an der Mn_P -Position neben Mn auch Fe vorliegen kann, dann erhält man jedoch einen Fe-Anteil von ca. $x = 0,25$. Bei der anderen Probe mit geringerem Fe-Gehalt kann man mit diesem Trick keinen sinnvollen Wert für x berechnen. Wegen des geringen Unterschiedes der Mn- und Fe-Strukturfaktoren ist die Veränderung der Position als viel signifikanter zu bewerten. Das bedeutet, daß der Fe-Gehalt dieser Kristalle wahrscheinlich lokal stärker schwanken kann, als mittels EDX-Messungen festgestellt wurde.

Ein weiterer deutlicher Unterschied zwischen den Proben betrifft den Extinktionsparameter g_{iso} . Im hier verwendeten Typ-I-Extinktionsmodell ist dieser Parameter umgekehrt proportional zur Breite der Verkippungswinkelverteilung der Mosaikblöcke, aus denen der Kristall besteht (zu Extinktion s. Abschnitt 4.5). Die Verkippungen beeinflussen auch die Breite der Reflexprofile, da die Reflexbedingung nicht gleichzeitig für alle Mosaikblöcke erfüllt ist. In Tab. 2.3 sind die isotropen Extinktionsfaktoren g_{iso} der beiden Verfeinerungen mittels Anpassung bestimmten Reflexbreiten der 4 2 0-Reflexe (doppelte Standardabweichung einer angepaßten Gaußkurve) gegenübergestellt. Wie man sieht, wird die Erwartung, daß große Extinktionsfaktoren mit kleinen Reflexbreiten zusammenfallen, hier bestätigt. Einkristallproben können hinsichtlich dieser Eigenschaften stärker variieren als bei den Strukturparametern (wie Atomkoordinaten oder Verschiebungsfaktoren), so daß der Unterschied hier höchstwahrscheinlich nicht mit dem Eisengehalt zusammenhängt.

Tabelle 2.3: Verfeinerte Extinktionsfaktoren für ein isotropes Typ-I-Extinktionsmodell verglichen mit der Breite der jeweils vier 4 2 0-Reflexe der beiden Einkristalle.

| x | g_{iso} | Breite 4 2 0-Reflexe |
|------|-----------|----------------------|
| 0,07 | 0,34 | 0,188–0,190 |
| 0,25 | 0,56 | 0,165–0,172 |

2.3.1 Auffälligkeiten an Verschiebungsfaktoren

Bei der Verfeinerung präziser Einkristall-Beugungsdaten erhält man außer den Positionsparametern auch Werte für anisotrope Verschiebungsfaktoren. Diese beschreiben die mittlere quadratische Abweichung der Atomposition von ihrem Gitterplatz, die durch Temperatureinfluß und statistische, stationäre Verschiebungen zustande kommt. Auf die Intensitäten wirkt sich diese Verschiebung als Dämpfung aus, die zu kleinen Netzebenenabständen (großen 2θ) zu stark ansteigt. Obwohl dieser Effekt in der Regel sehr deutlich zutage tritt, werden die Verschiebungsparameter meistens nicht beachtet. Sie sind viel empfindlicher für systematische und zufällige Fehlerquellen in der Messung, und in der Folge meistens stark von der Probe abhängig. In den hier diskutierten Messungen sind die Verschiebungsparameter mit guter Genauigkeit bestimmt worden. Durch die Deaktivierung der Profilanpassung wurde außerdem eine große Fehlerquelle umgangen. Die im Anhang 6.2 Tab. 6.5 gezeigten Verschiebungsparameter haben bei beiden Proben sehr ähnliche Werte, meist sind die Unterschiede nicht größer als das Dreifache der Standardabweichung. An den Positionen Mn_P , O1 und O3 sind diese Parameter stark anisotrop, das heißt, die Verschiebungen haben eine bevorzugte Richtung. Auch die Zahlen für ein isotropes Modell der Verschiebung (U_{iso}) sind bei diesen Atomen größer als bei anderen mit gleichen Z . Zwischen den Verschiebungsparametern von Mn_P und dem Fe-Gehalt x besteht offenbar ein Zusammenhang (Tab. 2.4). Abgesehen davon gibt es noch signifikante, aber geringere Änderungen bei $U_{33}(Y)$ und $U_{22}(Mn_O)$.

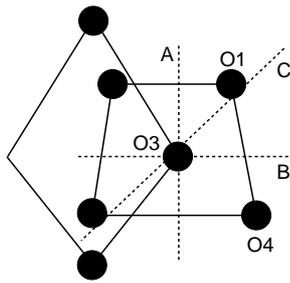


Abbildung 2.9: Skizze der verschiedenen Ebenen in der Pyramide, für welche die JPDF berechnet wurden. Es sind nur die Schnittgeraden der Ebenen mit der Pyramidengrundfläche eingezeichnet. Vgl. Kap 2.6.1, Abb. 2.19

Tabelle 2.4: Verhältnis zwischen richtungsabhängigen Verschiebungsfaktoren des Metallatoms auf der Pyramidenlage in Abhängigkeit vom Fe-Anteil x . Die Indizes beziehen sich auf die kristallographischen Richtungen.

| | $x=0,07$ | $x=0,25$ |
|----------------|----------|----------|
| Mn_P U11/U22 | 1,6 | 2,5 |
| Mn_P U11/U33 | 1,1 | 1,2 |

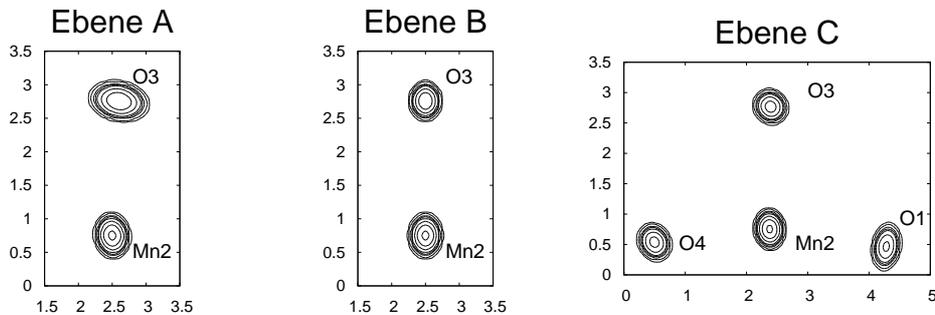


Abbildung 2.10: JPDF (überlagerte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen) für die Positionen Mn_P , O3, O4, O1, die zur Pyramide gehören, in der leicht dotierten Probe ($x = 0,07$). Konturlinien für Werte von 2^n Elektronen/ \AA^3 , $n=-5..7$ und ungerade. Die Bemaßung der Ebenenschnitte ist in Angström angegeben.

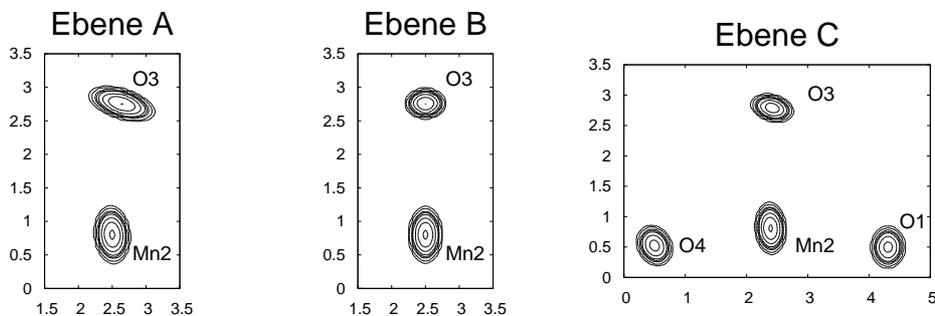


Abbildung 2.11: Wie Abb. 2.10, für die mittel dotierte Probe mit nominell $x = 0,25$.

Eine Abbildung der atomaren Verschiebungen ist mit der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (probability density function, PDF) möglich. Diese Funktion gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte für ein Atom in Abhängigkeit vom Ort an. Die Verschiebungsparameter gehen in die Berechnung der Wahrscheinlichkeitsdichte mit ein, da sie die Abweichung der Atomposition vom exakten Gitterplatz beschreiben. Große mittlere Abweichungen machen sich in einer breit um den Gitterplatz verschmierten PDF bemerkbar.

In den Abb. 2.10, 2.11 sind die zusammengesetzten Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (joint PDF, JPDF) für die Gitterplätze O1, O4, O3 und Mn_P in verschiedenen Richtungen gezeigt. Sie wurden für Ebenen in der Pyramide berechnet, die senkrecht auf der Grundfläche stehen und zu den angrenzenden Oktaedern unterschiedlich orientiert sind, wie in Abb 2.9 skizziert ist. Die JPDF setzt sich aus der Summe der PDF für die einzelnen Plätze zusammen, wobei ein Atom sich nur in der Umgebung „seines“ Gitterplatzes aufhalten kann. In dieser Darstellung ist also ein Ausschnitt des verfeinerten Modells zu sehen. Dieses Modell enthält einige vereinfachende Annahmen, zum Beispiel eine harmonische Näherung für die Verschiebungen der Atome sowie atomare Streufaktoren, so daß diese Abbildungen nur eine Näherung für die echte Elektronendichte des Kristalls darstellen. Man erkennt hier wieder die starke räumliche Ausrichtung der Verschiebungen von O3 und Mn_P. Für das O3-Atom ist die Verschiebung in einer Richtung am stärksten, die sowohl in der Pyramide als auch im Oktaeder senkrecht zu den Verbindungslinien mit den Metallatomen steht. Bei Mn_P zeigt die maximale Verschiebungsamplitude auf O3 an der Spitze der Pyramide zu. Die Vergrößerung der Verschiebungsparameter in der Probe mit höherem Fe-Gehalt resultiert hier in einer Vergrößerung der PDF von Mn_P um 0,1 Å in der Mn_P-O3-Verbindungsrichtung. Wäre die Mn_P-Position eine Gleichgewichtslage, dann würde es keinen Grund für einen Anstieg der mittleren Auslenkung des Atoms geben. Eine mögliche Erklärung ist, daß die gemessene Mn_P-Position eine Art Mittelwert aus der Fe-Lage (nahe bei O3) und der Mn-Lage (näher an der Basisebene) in der Pyramide ist. Das würde bedeuten, daß die Annahme einer kontinuierlichen Veränderung der Mn_P-Position mit steigendem Fe-Gehalt nicht richtig ist. Statt dessen besetzen die Atome Mn und Fe leicht unterschiedliche Positionen in der Pyramide, und erst durch die Bildung des Mittelwertes über ein großes Festkörpervolumen bei der Röntgenbeugung bekommt man den Mittelwert dieser Position als Ergebnis. Trotzdem muß beachtet werden, daß alle Untersuchungen bisher zeigen, daß es keine getrennten Phasengebiete in dem System gibt, da sich diese im Vorliegen mehrerer Kristallgitter zeigen würde.

2.4 Röntgen-Absorption

Röntgen-Absorptionsspektroskopie (XAFS, X-Ray absorption fine structure) ist eine Methode, bei der die energieabhängige Feinstruktur des Absorptionskoeffizienten gemessen wird. Man unterscheidet den Energiebereich nahe der Absorptionskante (XANES, near edge) bis ca. 30 eV oberhalb der Kante, und hochenergetischen Bereich (EXAFS, extended) bis ca. 1500 eV nach der Absorptionskante.

Für solche Experimente ist Röntgenstrahlung mit hoher Intensität und variabler Energie erforderlich, die von Synchrotronstrahlungsquellen bereitgestellt werden kann. Die hier gezeigten Messungen wurden von T. Leisegang, T. Führlich und J. Dshemuchadse an der Beamline C am Hasylab in Hamburg gemacht. Ein Doppelkristall-Si-Monochromator ermöglichte die Einstellung der Primärstrahlung mit einer Genauigkeit von $\leq 0,5$ eV. Für die Kalibrierung der Energie in größeren Bereichen, d.h. für die Kantenlage der Elemente Y, Mn, Fe, wurden Proben der Metalle verwendet. Die Messung erfolgte in Transmission vor der Probe (Primärintensität I_0) und nach der Probe (transmittierte Intensität I). Der

Absorptionsquerschnitt folgt aus dem Absorptionsgesetz zu:

$$\mu = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2.1)$$

Als Meßgeräte wurden Ionisationskammern, also nicht energiedispersive Detektoren, benutzt. Messungen wurden an drei $\text{YFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_5$ -Pulverproben mit $x = 0, 0,5, 1$ an den K-Kanten von Y, Mn und Fe im XANES- und EXAFS-Bereich durchgeführt. Die Proben waren in einer beweglichen Kassette untergebracht, die Probenwechsel ohne Verändern des experimentellen Aufbaus ermöglicht. Dadurch werden systematische Fehler minimiert.

Die Absorption eines Photons kann mit einem Resultat der Störungstheorie, Fermis Goldener Regel, beschrieben werden. Demzufolge ist die Übergangsrate $1/\tau$ vom Anfangszustand $|i\rangle$ in den Endzustand $|f\rangle$ proportional zum Matrixelement der verursachenden Störung durch ein periodisch veränderliches elektrisches Feld mit der Anregungsenergie $\hbar\omega$ und Polarisationsvektor $\vec{\epsilon}$ [41]:

$$1/\tau \propto 2\pi/\hbar \sum_f |\langle f | e \vec{\epsilon} \vec{r} | i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f + \hbar\omega). \quad (2.2)$$

Die inverse Übergangsrate ist direkt proportional zum Absorptionsquerschnitt Gl. 2.1. Ein gebundenes Elektron, im Fall der K-Kante aus dem (1s)-Rump fzustand des Atoms, wird in einen freien Zustand der Energie $E_f = E_i + \hbar\omega$ überführt, der üblicherweise als Photoelektron bezeichnet wird. Im Festkörper kann sich das Photoelektron nicht frei ausbreiten, sondern wird an den umgebenden Atomen gestreut. Die beiden Prozesse Absorption und Streuung können nicht voneinander getrennt betrachtet werden, weil sie den selben Zustand beeinflussen. Infolge dessen enthält der Endzustand $|f\rangle$ auch Anteile der gestreuten Welle. Die Übergangsrate zwischen den Zuständen wird so auch von der Umgebung des angeregten Atoms bestimmt. Aus der Goldenen Regel folgt die sogenannte Auswahlregel, die besagt, daß in veränderlichen elektrischen Feldern Übergänge nur zwischen Zuständen mit einem Unterschied des Bahndrehimpulses von $\Delta l = \pm 1$ erfolgen können.

Der Beitrag der gestreuten Welle zum Endzustand kann mittels Streutheorie berechnet werden. Für die Berechnung der EXAFS wird eine Partialwellenentwicklung um das streuende Atom durchgeführt. Unter der Annahme, daß die Wellenfunktion des Photoelektrons am streuenden Atom durch eine ebene Welle angenähert werden kann, vereinfacht sich die Berechnung zur sog. EXAFS-Funktion:

$$\chi(k) = \frac{\mu^{-1} - \mu_0^{-1}}{\mu_0^{-1}} = \frac{\tau^{-1} - \tau_0^{-1}}{\tau_0^{-1}} = \frac{1}{k} \sum_j \frac{N_j}{R_j^2} \sin(2kR_j + \Phi_j(k)) |f(\pi)| e^{-\gamma R_j} e^{-2\sigma_j^2 k^2}. \quad (2.3)$$

Die Größe μ_0 steht für den Absorptionskoeffizienten eines freien Atoms. Als EXAFS bezeichnet man den Bereich des Absorptionskoeffizienten bei Wellenzahlen des Photoelektrons $k = \sqrt{2(\hbar\omega - E_0)} > 5 r_B^{-1}$ (in atomaren Einheiten), wobei E_0 das chemische Potential ist, dessen Lage im gemessenen Spektrum mit der Energie der Absorptionskante übereinstimmen sollte. Die letztere Bedingung ist bei Auftreten von Bandlücken nicht erfüllt (hier auch nicht), dies führt jedoch im EXAFS-Bereich nur zu relativ kleinen Fehlern. Die Summe der Streuphasen $\Phi_j(k)$ und das Produkt der Rückstreuamplituden an den Atomen und am angeregten Atom $f(\pi)$ müssen bekannt sein. Für EXAFS genügen Berechnungen dieser Größen für freie Atome. Um den angeregten Zustand des Photoelektrons zu beschreiben, wird die Wellenfunktion des Photoelektrons durch Lösung der Dyson-Gleichung ermittelt [42]. Die Wechselwirkung mit anderen Elektronen wird dabei in lokaler Dichte-Näherung mit der Selbstenergie nach Hedin und Lundqvist modelliert. Diese Wechselwirkung trägt zur Dämpfung des Photoelektrons bei. Die Streuphasen und Amplituden werden dann durch

Lösung der Dirac-Gleichung für am streuenden Atom bestimmt, dessen Potential durch ein sogenanntes Muffin-Tin-Potential modelliert ist. Ein zusätzlicher Dämpfungsfaktor γ und der Debye-Waller-Faktor σ_j werden meist durch Anpassung an Meßdaten ermittelt. Die Summe erstreckt sich über alle Streupfade j mit der jeweiligen Länge R_j . Für äquivalente Pfade gibt es einen Häufigkeitsfaktor N_j . Dabei sind mehrere aufeinanderfolgende Streuereignisse an unterschiedlichen Atomen eingeschlossen (Mehrfachstreuung). Man beschränkt sich bei der Berechnung auf die Pfade, die einen großen Beitrag zu $\chi(k)$ leisten. Mit zunehmender Pfadlänge nimmt der Beitrag meist schnell ab. Die Gl. 2.3 konnte durch Einbeziehung von Korrekturen für gekrümmte Wellenfronten verbessert werden (s. [42]). Dabei wird $f(\pi)$ durch die effektive Rückstreuamplitude f_{eff} ersetzt. Dieser Formalismus liegt der nachfolgend besprochenen EXAFS-Auswertung zugrunde.

Für den Bereich kurz nach der Absorptionskante ($k < 5$, XANES) sind zwei wesentliche Änderungen notwendig. Einerseits muß die Summation hier auch alle Streupfade höherer Ordnung beinhalten. Begrenzt wird die Anzahl der Pfade nur durch die Auswahl des Abstands um das angeregte Atom, in dem die Streupartner liegen sollen. Die Berechnung dieser Summation wird durch Formulierung des Streuproblems mit Greenschen Funktionen ermöglicht. Für eine ausführliche Beschreibung der Herangehensweise sei auf [43] verwiesen. Die zweite Änderung betrifft die Modellierung des Streupotentials, die für EXAFS auf der Grundlage von Berechnungen für einzelne Atome erfolgt. Da im Bereich kleiner Anregungsenergien die chemischen Wechselwirkungen zwischen den Atomen große Auswirkungen auf die freien Zustände haben, muß das Streupotential für XANES aus einer selbstkonsistenten Bandstrukturrechnung für den Festkörper bestimmt werden [44]. Der Verlauf der XANES gleicht daher der projizierten Zustandsdichte des nach der Auswahlregel erlaubten Endzustandes am angeregten Atom, bis auf den Einfluß der Anregung, das sogenannte Rumpfloch.

2.4.1 EXAFS

Die gemessenen EXAFS $\chi(k)$ für unterschiedliche Fe-Anteile x zeigen merkliche Unterschiede nur für die Mn K-Kante [45]. Das ist ein Anzeichen dafür, daß sich Fe immer in der gleichen Umgebung befindet. Da sich die Mn K-EXAFS mit x verändert, sind die EXAFS-Spektren der beiden Umgebungen Oktaeder und Pyramide wahrscheinlich unterschiedlich. Beim Ersetzen von Mn in einer der beiden Umgebungen wird deren Anteil am EXAFS-Signal geringer. Die Streuphasen und Rückstreuamplituden der beiden Elemente sind in sehr ähnlicher Weise von k abhängig, so daß die Streuung des Photoelektrons an beiden etwa gleiche Auswirkungen hat. Die Y K-EXAFS zeigt folglich keine Veränderung mit dem Fe-Anteil x . Um mehr über die Verteilung von Fe und Mn auf die beiden Plätze Mn_O

Tabelle 2.5: Wahrscheinlichkeit p , Fe auf der Mn_P -Position zu finden, für die verschiedenen Datensätze

| Daten | Kante | $p(\text{Fe auf } Mn_P)$ |
|---|-------|--------------------------|
| YFe _{0,5} Mn _{1,5} O ₅ | Mn K | 1,0(3) |
| | Fe K | 1,00(6) |
| YFeMnO ₅ | Mn K | 1,0(1) |
| | Fe K | 1,00(3) |

und Mn_P in Erfahrung zu bringen, wurden die EXAFS-Daten von Falk Wunderlich mit Hilfe der Softwarepakete Athena, FEFF6 und ifeffit ausgewertet. Im Umkreis bis ca. 6,5 Å um das angeregte Atom herum wurden ca. 100 unterschiedliche Einfach- und ebenso viele Mehrfachstreupfade in die Berechnung von $\chi(k)$ aufgenommen. Die Geometrie der atomaren Umgebung wurde von den Strukturdaten aus den Pulver-Röntgenbeugungsversuchen

abgeleitet. Als veränderliche Daten wurden isotrope Debye–Waller–Faktoren, Dämpfungsparameter sowie ein Parameter für die Mn–Fe–Verteilung auf die beiden Lagen angepaßt. Um die Fe–Verteilung anpassbar zu machen, mußte das Gesamtsignal aus den 4 Möglichkeiten ($\text{Mn}_O:\text{Mn}_P = \text{Mn}:\text{Mn}$; $\text{Mn}:\text{Fe}$; $\text{Fe}:\text{Mn}$; $\text{Fe}:\text{Fe}$) bei ansonsten gleichen Bedingungen zusammengesetzt werden, so daß insgesamt 4 Modelle mit variablen Anteilen berücksichtigt wurden. Als Randbedingung wurde das bekannte Fe:Mn–Verhältnis, gegeben durch x , vorausgesetzt. Die Berechnungen zeigen, daß die obigen Überlegungen zutreffen. Die berechneten EXAFS–Funktionen sind für Mn und Fe dann identisch, wenn sie den gleichen Platz besetzen. Die EXAFS der Positionen Mn_O und Mn_P sind hingegen nicht identisch. Demzufolge können Fe und Mn nicht gleich über die beiden Plätze verteilt sein, weil die gemessenen EXAFS nicht identisch sind. Die Verfeinerung des Verteilungsparameters schließlich erbringt für die beteiligten Fe K und Mn K–Kanten immer eine nahezu ausschließliche Besetzung des Pyramidenplatzes mit Fe (s. Tab. 2.5). Anhand der Fe K–Kanten kann an das sehr genau festlegen: offenbar ist deren Verlauf so typisch für die Mn_P –Position, daß die verbleibenden Ungenauigkeiten im Bereich von 5% liegen. Bei den Mn K–Kanten ist der Fehler dieses Verteilungsparameters wesentlich größer.

2.4.2 XANES

Während der EXAFS–Messungen wurden auch die energieabhängigen Nahkanten–Absorptionskoeffizienten der K–Kanten von Y, Mn und Fe mit einer guten Auflösung von 0,5 eV an der Absorptionskante aufgenommen. Die Y– und Fe– Absorptionskanten zeigen dabei keine Veränderungen in Abhängigkeit von der Probe, die über statistische Schwankungen hinausgehen. Bei den Mn–Kanten findet man hingegen eine Abhängigkeit, die sich insbesondere in einer Verschiebung des Kantenanstiegs mit steigendem Fe–Gehalt zu höherer Energie zeigt. Es ist bekannt, daß der Verlauf der Absorption in Kantennähe von der Umgebung und der Ionizität eines Atoms beeinflusst ist [46]. Die Experimente legen die Vermutung nahe, dass die Abhängigkeit der Mn K–Absorptionskante vom Fe–Gehalt der Proben mit der bevorzugten Besetzung der Pyramidenposition durch Fe zu erklären ist.

Um das zu überprüfen, wurde der Kantenverlauf mit dem XANES–Modul des Programms FEFF 8.2 berechnet. Dieses Programm ermöglicht die Berechnung des Röntgenabsorptionsspektrums eines Clusters, d. h. einer Gruppe von Atomen. Diese Cluster sind im gegebenen Fall kugelförmige Ausschnitte aus dem Festkörper mit einem Radius von 7 Å um das angeregte Atom. Die Koordinaten der Atome in den Clustern wurden mittels der Kristallstrukturdaten für YFeMnO_5 und YMn_2O_5 berechnet. Wie bereits besprochen, wird für diesen Cluster zunächst das Streupotential unter Einbeziehung des angeregten Atoms selbstkonsistent berechnet. Für diesen Teil wurden die Festkörperelektronen durch atomare Basisfunktionen bis $l = 3$ (f –Orbitale) für die Metallatome und bis $l = 2$ (d –Orbitale) für Sauerstoff dargestellt. Im zweiten Schritt wird die Streuung des Photoelektrons unter Einbeziehung aller Streupfade berechnet.

Für die beiden TM–Lagen in Oktaeder und Pyramide müssen zwei unterschiedliche Spektren berechnet und für YMn_2O_5 gemittelt werden. Dabei hat es sich als nützlich erwiesen, auch die Sauerstoffatome auf unterschiedlichen Wyckofflagen getrennt in die Rechnung eingehen zu lassen. Das hat zur Folge, daß die für diese Atome berechneten Potentiale auf unterschiedlichen Wyckofflagen verschieden sein können, was sich zum Beispiel in leicht verschiedenen Muffin–Tin–Radien der Sauerstoffatome äußert. Das Ergebnis dieser Vorgehensweise ist, daß das chemische Potential μ der beiden verschiedenen Rechnungen bei voller Berücksichtigung der Verschiedenheit der Sauerstofflagen bei der selben Energie liegt. Läßt man den Sauerstofflagen weniger Freiheiten, dann unterscheiden sich die chemischen Potentiale für angeregte „Oktaeder“ und „Pyramiden“–Manganatome leicht voneinander, und dann ist es schwierig, die Mittelung der beiden Spektren durchzuführen.

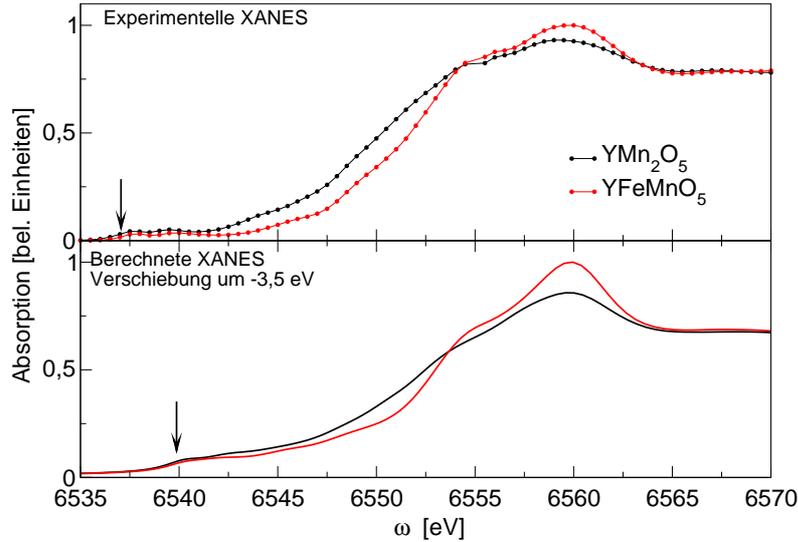


Abbildung 2.12: Vergleich der experimentellen und mit FEFF berechneten XANES von YFeMnO_5 und YMn_2O_5

Die berechneten Mn K–XANES–Spektren sind in Abb. 2.12 mit den experimentellen Daten für $\mu = -\ln(I/I_0)$ verglichen. Die berechneten Kurven wurden um $-3,5$ eV verschoben, so daß die die Hauptmaxima bei der selben Energie erscheinen. Die Lage des chemischen Potentials ist mit einem Pfeil gekennzeichnet, bei den experimentellen Kurven markiert er die Energie, bei die gemessene Intensität sich signifikant vom Untergrund unterscheidet. Wie man sieht, ist eine exakte Berechnung der XANES noch nicht möglich, aber es gibt weitreichende Ähnlichkeiten zwischen den gemessenen und berechneten Kurven. Insbesondere konnten die charakteristischen Unterschiede zwischen YFeMnO_5 und YMn_2O_5 reproduziert werden. Die leichte Verschiebung der Energieskalen gegeneinander ist nicht ungewöhnlich, da FEFF keinen Anspruch auf eine exakte Berechnung der Kantenlage erhebt. Dafür ist bereits die mit DFT berechnete Energie des Anfangszustands nicht genau genug. Bereits an den experimentellen Daten erkennt man, daß die Absorption weit vor dem Hauptanstieg der Kante beginnt, nämlich etwa an der durch den Pfeil gekennzeichneten Stelle. In einem XANES–Spektrum von metallischem Mn würde der Hauptanstieg schon bei niedrigeren Energien erfolgen. In den Oxiden kommt es dagegen zunächst nur zu niedrigen Intensitäten und einigen Vorkantenmaxima. Der Grund dafür liegt in der Verdrängung der durch die Auswahlregel bevorzugten Endzustände ($4p$ –Orbitale) zu höherer Energie oberhalb des chemischen Potentials. Anders als in Oxiden sind im Metall die $4s$ –Zustände von Mn noch besetzt, so daß die $4p$ –Zustände bei Energien kurz oberhalb des chemischen Potentials liegen.

Die Ursache für die Verschiebung des Hauptanstiegs der Absorption in YFeMnO_5 hängt tatsächlich mit der ausschließlichen Besetzung der Oktaeder–Position durch Mn in YFeMnO_5 zusammen. Das wird anhand der unterschiedlichen XANES für die Pyramiden– und Oktaederposition in YMn_2O_5 deutlich, aber es gibt auch noch einen weiteren Zugang. FEFF ermöglicht es, auch die auf Atome projizierten Zustandsdichten (PDOS) auszugeben. Gemäß der Goldenen Regel sollte ja die Absorption zum Großteil von Übergängen in $4p$ –Orbitale am absorbierenden Atom verursacht werden. Die Mn $4p$ –PDOS für absorbierende Mn–Atome an den Oktaeder– und Pyramiden–Positionen zeigen in der Tat eine ähnliche Verschiebung wie die zugehörigen XANES–Spektren. Die Energie der $4p$ –Orbitale ist in der oktaedrischen Umgebung etwas höher als in der Pyramide. Die einfachste Erklärung dafür ist, daß dieser

Unterschied von der Coulomb–Abstoßung der umgebenden Sauerstoffatome hervorgerufen wird. Mn–4*p*–Zustände sind im Grundzustand des Atoms unbesetzt und haben deshalb einen großen Abstand zum Atomrumpf. Sie werden im Festkörper stark mit Orbitalen der umgebenden Atome überlappen. Es ist deshalb nicht ungewöhnlich, wenn diese angeregten Zustände besonders durch die Umgebung beeinflusst werden.

Diese Experimente zeigen, daß sich die Kristallstruktur beim Einbau von Fe geringfügig ändert. Die deutlichsten Auswirkungen hat die Substitution auf die Position der Mn_P–Lage in der Pyramide bezüglich der unmittelbaren Umgebung. Mit den XAFS–Methoden konnte gezeigt werden, daß Fe bis auf eine kleine Restunsicherheit nahezu vollständig auf dieser Position eingebaut wird. Alle Anzeichen deuten darauf hin, daß die Substitution ansonsten regellos erfolgt, so daß Mischkristalle entstehen. Mit den verwendeten Methoden wäre es allerdings schwierig gewesen, eine Fe–Überstruktur nachzuweisen. Für die weiteren Untersuchungen ist es wichtig, daß die aus der Literatur bekannten Kristallstrukturdaten im wesentlichen bestätigt wurden.

2.5 DFT–Rechnungen

2.5.1 Methode

Die hier beschriebenen Rechnungen wurden am Computerpool am Institut für physikalische Chemie der TU Dresden mit dem DFT–Code FPLO–5 [47] durchgeführt. Die Abkürzung steht für „Full Potential–Local Orbitals“. Die Methode berechnet die Elektronendichte für alle Festkörperelektronen, wobei die Basisfunktionen von lokalen atomaren Orbitalen abgeleitet sind. Das elektrostatische Potential des Festkörpers geht vollständig und nicht in genäherter Form in die Berechnungen ein. Dadurch ergibt sich die Schwierigkeit, daß die Ladungsverteilung langreichweitige elektrostatische Multipolmomente erzeugt. Diese müssen durch Einführung der sog. Ewald–Ladungsdichten kompensiert werden, um insgesamt ein lokales Potential zu erhalten. Dadurch darf das Endergebnis nicht verändert werden. Eine Besonderheit von FPLO–5 ist, daß die Basisfunktionen Lösungen einer Schrödingergleichung mit dem sphärisch gemittelten Kristallpotential am Atomort und dem sogenannten Randpotential (Confining Potential) sind, die nach jedem Iterationsschritt erneut berechnet werden. Das letztgenannte Potential schränkt die Basisfunktionen auf das Volumen um das betrachtete Atom herum ein, da es nach ungefähr dem halben Abstand zum nächsten Nachbarn mit $(r/r_0)^4$ ansteigt. Der Kompressionsparameter r_0 wird nach jeder Iteration neu bestimmt. Dadurch kommt FPLO–5 mit einer im Vergleich zu anderen Programmen kleinen Anzahl Basisfunktionen aus.

Tabelle 2.6: Basisfunktionen für FPLO–5 Rechnungen. Die Klammern () deuten die Zusammenfassung zu einer Gruppe mit gleichem Kompressionsparameter an.

| Element | Core | Semi–Core | Valence |
|---------|------------|-----------|---------|
| Y | 1s2s2p3s3p | 3d4s4p | 4d5s5p |
| Mn, Fe | 1s2s2p | (3s3p) | 3d4s4p |
| O | - | 1s | 2s2p3d |

Basisfunktionen werden unterteilt in Rumpf (Core), Halb–Rumpf (Semi–Core) und Valenzzustände (Valence). Rumpfstände sind am Atom lokalisierte Zustände, die nicht mit den Orbitalen anderer Atome überlappen. Sie sind immer vollständig besetzt und benötigen kein Randpotential. Halb–Rumpfstände sind ebenfalls voll besetzt, können aber auch mit

Zuständen an anderen Atomen überlappen. Sie werden daher durch ein Randpotential begrenzt, dessen Kompressionsparameter nicht variabel ist. Diese Unterscheidung verringert den Rechenaufwand für Rumpfstände. Die meisten Freiheitsgrade benötigen die Valenzzustände mit variablen Kompressions- und Besetzungsparametern. Diese Zustände sind an der chemischen Bindung beteiligt. Als Ergänzung dazu gibt es die Polarisationszustände mit variabler Besetzung und festem Kompressionsparameter. Die Basisfunktionen aus Tab. 2.6 wurden in den Berechnungen mit FPLO-5 für YMn_2O_5 und YFeMnO_5 angewendet.

Für die Basis wurden wesentlich mehr atomare Orbitale vorgegeben, als in den Atomen besetzt werden können. Die Anzahl der Elektronen in den Valenzorbitalen (valence und semi-core) ist in YMn_2O_5 :

$$\begin{aligned} \text{Y:} & \quad 3d^{10}4s^24p^64d^15s^25p^0 \rightarrow 21 \text{ Elektronen} \\ \text{Mn:} & \quad 3s^23p^23d^54s^24p^0 \rightarrow 15 \text{ Elektronen} \cdot 2 \\ \text{O:} & \quad 1s^22s^22p^43d^0 \rightarrow 8 \text{ Elektronen} \cdot 5 \\ \text{Summe:} & \quad 92 \cdot 4 \text{ Formeleinheiten/Elementarzelle} \rightarrow 368 \text{ Elektronen} \end{aligned}$$

Aus jedem Valenzorbital gehen zwei Blochzustände hervor, z.B. aus den 10 Y- d -Orbitalen also 20 Blochwellen. Die Elementarzelle im reziproken Gitter enthält nur die asymmetrische Einheit, also hier 92 Elektronen. Deshalb kann man bei YMn_2O_5 eine Obergrenze von 200 besetzten Bändern vorgeben, und so Speicherplatz einsparen. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Unterteilung des k -Punkt-Rasters im reziproken Raum. Die Anzahl der Rasterpunkte pro Richtung kann sich an der Größe der primitiven reziproken Elementarzelle orientieren. Das Raster wird dann so gewählt, daß sich die Gesamtenergie zum nächstdichteren Raster möglichst nicht mehr ändert. Für YFeMnO_5 zeigte diese Untersuchung maximale Veränderungen der Gesamtenergie in der Größenordnung von 10^{-4} eV bei einer Vergrößerung des Rasters von $(11 \times 9 \times 14)$ auf $(13 \times 11 \times 16)$. Für die Auswertung dieser Energien in Kap. 2.8 genügt eine Genauigkeit von 10^{-3} völlig. Auch die anderen Ergebnisse der DFT-Rechnung, wie Zustandsdichten oder magnetische Momente, zeigen zwischen beiden k -Punkt-Gittern nur geringe Veränderungen. Allerdings war es aufgrund der Speicherplatzanforderungen nicht möglich, ausreichende Tests mit einer viel größeren k -Punkt-Dichte zu machen. Deshalb wird hier das $(11 \times 9 \times 14)$ -Raster mit $\Delta k = 0,013 \text{ \AA}^{-1}$ verwendet. Alle Rechnungen erfolgten mit einem skalar-relativistischen Funktional für die kinetische Energie und dem Austausch-Korrelations-Potential von Perdew und Wang [48]. Die Spinpolarisation wird durch die Berechnung zweier spinabhängiger Elektronendichten (Spindichten) modelliert.

Die Berechnungen für diese Elementarzelle dauern im günstigsten Fall ca. 20 Minuten pro selbst-konsistentem Iterationsschritt, da FPLO-5 nicht multiprozessorfähig ist. Als Abkürzung kann man im ersten Durchgang nur die Spindichte konvergieren lassen, wodurch die Zeit für einen Schritt ungefähr halbiert wird.

Basis von FPLO

Die Basisfunktionen werden von FPLO-5 während des Iterationsprozesses für die einzelnen Atomlagen getrennt angepaßt. In Abb. 2.13 sind die Radialanteile R_{nl} der Valenz-Basisfunktionen von Fe (auf der Atomlage Mn_P) und Mn (auf Mn_O) verglichen. Aufgrund der ähnlichen elektronischen Konfiguration sind nur kleine Unterschiede erkennbar. Die $3d$ -Radialfunktionen besitzen ihr Maximum näher zum Atomkern, und sind deshalb weniger an der Bindung beteiligt als die weiter ausgebreiteten $4s$ - und $4p$ -Orbitale. Die hier nicht gezeigten Valenzorbitale von Yttrium sind etwas größer, so daß die Maxima der Y $5s$ und Y $5p$ -Orbitale bei ca. $2,9 a_0$ ($1,5 \text{ \AA}$) liegen. Radialfunktionen der Valenzorbitale von Sauerstoff sind in Abb. 2.14 gezeigt. In diesem Fall gibt es größere Unterschiede zwischen den nahezu unbesetzten $3d$ -Orbitalen. Diese Orbitale sind so weit ausgedehnt, daß sich ihre

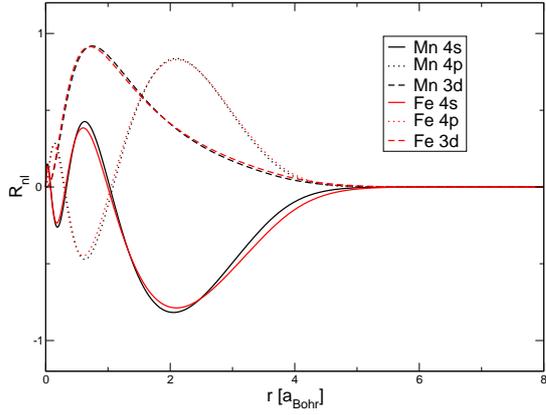


Abbildung 2.13: Radialanteil der optimierten Valenz-Basisfunktionen für Mn, Fe.

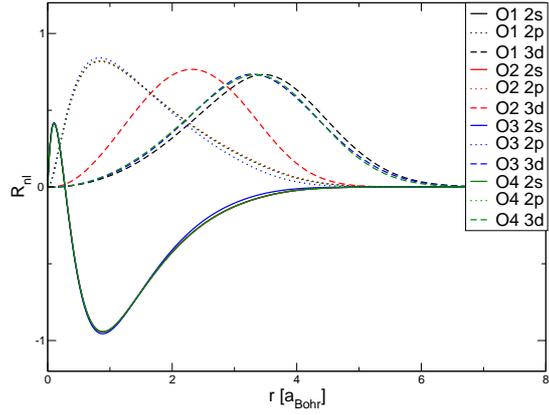


Abbildung 2.14: Radialanteil der optimierten Valenz-Basisfunktionen für Sauerstoff.

Maxima in einem Abstand befinden, der bereits nahe am TM–O–Abstand liegt. Man sollte deshalb davon ausgehen, daß diese Orbitale keine physikalisch relevanten Informationen enthalten. Trotzdem ist es sinnvoll, sie mit in den Basissatz einzubeziehen, weil dadurch die Gesamtenergie verringert wird. In YMn_2O_5 kann man ähnliche Beobachtungen machen.

LSDA+U

LSDA+U fügt zum Potential einen Beitrag hinzu, der am gewählten Atom lokalisiert ist, und auf lokale, atomare Wellenfunktionen wirkt. Zunächst müssen die nichtlokalen Eigenfunktionen der DFT, die Blochwellen, auf solche lokalen Orbitale projiziert werden. Damit erhält man die spinabhängigen Besetzungszahlen für die lokalen Orbitale $\tilde{n}_{\mu\sigma}$ ($0 \leq \tilde{n}_{\mu\sigma} \leq 1$, σ : Spin, μ : Quantenzahlen n, l, m_l eines atomaren Orbitals). Das U-Potential wird hier auf die $n = 3, l = 2$ -Zustände von Fe, Mn angewendet, so daß μ nur für die 5 möglichen Werte m der z -Komponente des Bahndrehimpulses steht. Das Potential im sog. „atomic limit“ (AL) in sphärisch invarianter Näherung ist in [49] als Ableitung der Energie nach der Besetzungszahl des Zustands $\tilde{n}_{\mu\sigma}$ angegeben:

$$\begin{aligned} \frac{\partial e^{U,al}}{\partial \tilde{n}_{\mu\sigma}} = & \sum_{\mu'} \{ (\mu_\sigma \mu'_{-\sigma} | \tilde{w} | \mu_\sigma \mu'_{-\sigma}) (\tilde{n}_{\mu'_{-\sigma}} - \tilde{n}_{-\sigma}) + \\ & [(\mu_\sigma \mu'_\sigma | \tilde{w} | \mu_\sigma \mu'_\sigma) - (\mu_\sigma \mu'_\sigma | \tilde{w} | \mu'_\sigma \mu_\sigma)] \cdot (\tilde{n}_{\mu'_\sigma} - \tilde{n}_\sigma) \} \\ & - (U - J) (\tilde{n}_\sigma - \frac{1}{2}) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Darin stehen die Matrixelemente von \tilde{w} für die Coulomb-Wechselwirkung zwischen zwei lokalen Zuständen. Die Zahlen \tilde{n}_σ sind über alle μ gemittelte Besetzungszahlen für Spin σ . Die lokalen Orbitale werden mit μ_σ bezeichnet. Das erste Matrixelement beschreibt die abstoßenden Wechselwirkungen mit den Elektronen des anderen Spins $-\sigma$ in allen Orbitalen μ' . Das zweite und dritte Matrixelement behandeln die Wechselwirkung mit Elektronen gleichen Spins. Der zweite Term ist analog zum ersten, und der dritte ist das Austauschmatrixelement (μ und μ' tauschen die Plätze), welches bei Elektronen gleichen Spins dazu kommt. Dadurch ist das Potential für gleiche Spins um den dritten Term niedriger, und die Parallelstellung der lokalen Spins wird bevorzugt. Die Faktoren $(\tilde{n}_{\mu'_\sigma} - \tilde{n}_\sigma)$ bewirken, daß die Matrixelemente nur dann wirksam werden, wenn die Besetzungszahlen der Orbitale von ihrem spinbezogenen Mittelwert abweichen. Ist die Besetzung eines Orbitals μ_σ größer als dieser Mittelwert, dann wird der Faktor negativ und erniedrigt das Potential. Auf gering

bzw. nicht besetzte Orbitale wirkt sich dies in einer Erhöhung des Potentials aus. So wird durch dieses Potential die ganzzahlige Besetzung der Orbitale gefördert. Der vierte Term wirkt sich ebenfalls günstig auf parallele Spins aus, indem er einen anziehenden Beitrag zum Potential hinzufügt, wenn mehr als die Hälfte der Orbitale mit Elektronen des gleichen Spins σ besetzt sind. Dieser Term verursacht eine Energieaufspaltung zwischen besetzten Spinzuständen mit großem \tilde{n}_σ und wenig oder nicht besetzten Zuständen. Auf diese Weise kann durch das AL-Potential eine Bandlücke entstehen.

Die Matrixelemente im Potential 2.4 werden nicht direkt berechnet, sondern vorgegeben. Die Coulomb-Abstoßung zwischen lokalen Orbitalen (erstes und zweites Matrixelement) ist der Parameter U , die Stärke der Austauschwechselwirkung zwischen Elektronen im dritten Term wird durch den Parameter J vorgegeben. Für freie Atome können diese Werte aus den sog. Slater-Condons-Integralen berechnet werden. Insbesondere der Wert von U ist im Festkörper aufgrund der Abschirmung durch die Umgebung deutlich niedriger (≤ 10 eV) als in einem freien Atom (> 15 eV). Für die DFT-Rechnungen zu YMn_2O_5 und YFeMnO_5 wurde ein „atomic-limit“ U-Potential auf die $3d$ -Zustände von Fe und Mn angewendet. In [33] wurde für Mn in HoMn_2O_5 ein Wert von $U = 8$ eV benutzt. Die Betrachtung der Zustandsdichten zeigt allerdings, daß in dem hier diskutierten Fall bereits ein sehr kleiner Wert von 2,5 eV ausreichen sollte. Bei größeren U entstehen Konvergenzprobleme der Rechnung und außerdem wird die Zustandsdichte der betroffenen Metall- $3d$ -Orbitale mit zunehmendem Wert von U sehr weit zu niedrigen Energien hin verschoben (vgl. Abb. 2.16). Für die Berechnung der Austauschmatrixelemente [49] benötigt FPLO die Slater-Condons-Parameter F_2 und F_4 für Mn- und Fe- $3d$ -Orbitale, die z.B. von [50] berechnet wurden.

Tabelle 2.7: Slater-Condons-Parameter für Mn- und Fe-Ionen, für eine d^n -Konfiguration des Ions. Berechnet von [50] nach der Hartree-Fock-Methode für gemittelte Konfigurationen. Der Wert von J_{at} berechnet sich aus $(F_2 + F_4)/14$.

| Ion | d^n | F_2/eV | F_4/eV | J_{at}/eV |
|------------------|-------|-----------------|-----------------|--------------------|
| Mn^{3+} | 4 | 11,4 | 7,1 | 1,3 |
| Mn^{4+} | 3 | 12,3 | 7,7 | 1,4 |
| Fe^{3+} | 5 | 12,0 | 7,5 | 1,4 |
| Fe^{4+} | 4 | 12,9 | 8,1 | 1,5 |

2.5.2 Grundzustände

YFeMnO_5

Kristallstrukturdaten für dieses Material wurden aus Muñoz [34] entnommen. Rietveld-Strukturverfeinerungen an Röntgen-Pulverdiffraktionsdaten [51] führten zu sehr ähnlichen Strukturparametern, die allerdings in der DFT-Rechnung eine um 0,2 eV höhere Gesamtenergie aufweisen. Das ist fast ausschließlich auf die Position eines Sauerstoffatoms (O3) zurückzuführen, dessen Parameter in der pulverdiffraktometrischen Messung durch die Überlagerung mit Beugungslinien von Fremdphasen verfälscht ist. Verglichen mit den Röntgenbeugungsdaten sind andererseits die Gitterparameter in den Neutronendaten zu groß. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß dies ein Fehler der Röntgenmethode ist, weil deren Gitterparameter mit bekannten Standards verglichen wurden. Für die DFT-Berechnungen stellt das insofern kein Problem dar, als die DFT mit LDA-Potentialen allgemein dazu neigt, um ca. 2–4% zu kleine Gitterkonstanten zu erfordern („overbinding“). Geometrievergleiche zwischen den experimentellen Daten aus Röntgen- und Neutronenbeugung werden

durch diese systematischen Unterschiede allerdings erschwert.

Strukturparameter

In YFeMnO_5 ist die kristallographische Elementarzelle geeignet, um Kristallstruktur und Magnetismus richtig zu beschreiben. Um die Abhängigkeit der Gesamtenergie von den verwendeten Strukturparametern zu untersuchen, wurden nicht-relaxierte LDA-Rechnungen mit FPLO für die Kristallstrukturen von YFeMnO_5 und YMn_2O_5 sowie für die Kombination der Gitterparameter von YFeMnO_5 mit den Atomlagen von YMn_2O_5 und die vertauschte Kombination angefertigt. Die Mn_P -Lage war dabei immer mit Fe besetzt. In Tab. 2.8 sind Gesamtenergie und magnetische Momente für diese 4 Kombinationen gezeigt. Unerwarteterweise ist die Gesamtenergie für die Atomlagen von YMn_2O_5 immer geringer als für die experimentell bestimmte Struktur. Die Größe der magnetischen Momente deutet darauf hin, daß Fe für diese Strukturparameter in einer low-Spin-Konfiguration vorliegt, z. B. mit $S = 3/2$. Um dies aufzuklären, wurden von A. Lubk Strukturrelaxationen mit

Tabelle 2.8: Gesamtenergie und atomare magnetische Momente für YFeMnO_5 (Fe auf Mn_P -Platz in der Pyramide), berechnet unter Vorgabe unterschiedlicher Strukturparameter mit LSDA (Programm FPLO). Der Vergleichswert E_{YFeMnO_5} ist die Grundzustandsenergie für die experimentellen Strukturdaten.

| Strukturparameter | Zellenparameter | M_{Mn}/μ_B | M_{Fe}/μ_B | M_{ges}/μ_B | $E - E_{\text{YFeMnO}_5}/\text{eV}$ |
|--------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------------------|
| YMn_2O_5 | YMn_2O_5 | 2,6 | -3,0 | -2,5 | -1,0 |
| YMn_2O_5 | YFeMnO_5 | 2,5 | -3,8 | -7,6 | -0,3 |
| YFeMnO_5 | YMn_2O_5 | 2,6 | -3,2 | -3,1 | -0,6 |
| YFeMnO_5 | YFeMnO_5 | 2,5 | -3,8 | -7,9 | 0 |

dem Programm VASP (PAW-Potential-DFT) durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß die experimentell bestimmte Raumgruppensymmetrie bei möglicher Variation erhalten bleibt. Bei Verwendung von LDA tendieren einige Strukturparameter zu leichten Abweichungen vom experimentell ermittelten Wert, insbesondere die x -Koordinate des Fe-Atoms in der Pyramide (Tab. 2.9). Sie nimmt einen zu großen Wert an, so daß sich die Position des Fe in der Pyramide etwas an die des Mn-Atoms in YMn_2O_5 annähert. Für diesen Fall wird auch ein zu geringes magnetisches Moment gefunden. Eine verbesserte Übereinstimmung der Fe-Position und des magnetischen Moments mit dem Experiment kann durch Einsetzen eines zusätzlichen LSDA+U-Potentials an den $3d$ -Zuständen der Übergangsmetallatome erreicht werden. Die für LDA typischen zu kleinen Gitterkonstanten können durch Verwendung der GGA (generalized gradient approximation), welche die erste Korrektur zur LDA darstellt, etwas besser modelliert werden. Die so erhaltenen Gitterparameter sind meist ca. 1 % größer als die experimentellen Werte. Aufgrund der guten Übereinstimmung zwischen den experimentellen Strukturparametern und den mit GGA relaxierten Werten liegen allen nachfolgenden Rechnungen mit FPLO die experimentellen Daten zugrunde.

Bereits die Experimente legen nahe, daß die Fe-Ersetzung vorwiegend auf der „Pyramiden“-Position (Mn_P) erfolgt. Bei der Relaxation der „umgekehrten“ Besetzung mit VASP werden die a und c -Achsen des Gitters überproportional gestaucht (s. Tab. 2.9, letzte Spalte). Dadurch ändern sich die Achsenverhältnisse deutlich (z.B. $b/a = 1,22$; gemessen 1,17), so daß bereits die gemessenen Gitterparameter auf das Vorliegen von Fe in der Pyramide hindeuten. Für die experimentellen Strukturparameter wurden Gesamtenergien beider Varianten mit FPLO berechnet. Im Fall der umgekehrten Besetzung ist die Gesamtenergie um ca. 0,9 eV–1,0 eV höher, abhängig von der Verwendung von LSDA+U. Nicht spinpolarisierte Rechnungen resultieren dagegen in einer leicht niedrigeren Gesamtenergie der falschen

Tabelle 2.9: Mit VASP relaxierte Strukturparameter für YFeMnO_5 im Vergleich zu experimentellen Daten [34]. Es werden einige der Strukturparameter in der Raumgruppe $Pbam$ gezeigt (Ausführlich s. Anhang 6.3, Tab. 6.6). $U = 4$ eV, $J = 1$ eV.

| | Experiment | GGA+U | LDA+U | LDA | LDA-vert. |
|-------------------|------------|--------|--------|--------|-----------|
| Fe-Position | Mn_P | Mn_P | Mn_P | Mn_P | Mn_O |
| a [Å] | 7,3121(7) | 7,25 | 7,07 | 7,11 | 6,97 |
| b [Å] | 8,5397(8) | 8,54 | 8,40 | 8,35 | 8,54 |
| c [Å] | 5,7115(6) | 5,70 | 5,58 | 5,53 | 5,52 |
| b/a | 1,168 | 1,178 | 1,188 | 1,174 | 1,225 |
| b/c | 1,495 | 1,498 | 1,505 | 1,510 | 1,547 |
| x_Y | 0,1344(5) | 0,1331 | 0,1328 | 0,1384 | 0,1294 |
| y_Y | 0,1687(4) | 0,1694 | 0,1698 | 0,1721 | 0,1743 |
| z_O | 0,251(4) | 0,251 | 0,251 | 0,2565 | 0,2570 |
| x_P | 0,3898(4) | 0,3928 | 0,3939 | 0,3987 | 0,4089 |
| y_P | 0,3534(3) | 0,3538 | 0,3538 | 0,3523 | 0,3528 |
| $ M_{Fe} /\mu_B$ | 3,89(6) | 4,08 | 4,00 | 2,49 | 3,37 |
| $ M_{Mn} /\mu_B$ | 2,30(3) | 2,82 | 2,69 | 2,30 | 3,15 |
| $ M_{ges} /\mu_B$ | | 8 | 8 | 1,54 | 0 |

Besetzung. Allerdings wird in diesem Fall die Spinpolarisation der Mn- und Fe-Atome vernachlässigt, was zu einer falschen Elektronendichte führt. Es ist deshalb unbedingt nötig, die Spinpolarisation mit in die Rechnung einzubeziehen.

Zustandsdichte und Magnetismus

Die Zustandsdichte (density of states–DOS), berechnet für die experimentellen Strukturdaten und $U(Mn, Fe) = 2,5$ eV, ist in Abb. 2.15 für Energien nahe der Fermi-Energie e_F dargestellt. Darin lassen sich vier Bereiche erkennen, für deren Diskussion die Projektionen der DOS auf Atomlagen und atomare Orbitale herangezogen werden können. In der skalar-relativistischen Näherung sind Spin und Bahndrehimpuls entkoppelt, so daß die Orbitale hier durch Hauptquantenzahl n (Knotenzahl) und den Bahndrehimpuls l ($l = 0, 1, 2 \rightarrow s, p, d$) charakterisiert sind.

Bei ca. -17 eV befinden sich vor allem Zustände, die von O $2s$ abgeleitet sind, und kleinere Beiträge von Metall- p -Zuständen. Sie sind auf einen kleinen Energiebereich beschränkt, was darauf hindeutet, daß diese Zustände zu Atomrümpfen gehören. Zwischen -10 eV und +4 eV befinden sich hauptsächlich die Fe- und Mn- $3d$ -Zustände, die mit O $2p$ -Zuständen überlappen. Die Zustandsdichten sind hier abhängig von der Spinrichtung (hier als positive und negative DOS unterschieden), so daß die Spinpolarisation überwiegend aus der DOS in diesem Energiebereich entsteht. Die projizierte DOS (PDOS) der unbesetzten Sauerstoff- $2p$ -Zustände oberhalb der Fermikante ist klein, wie man es für ionisierten Sauerstoff erwartet. Die besetzten Metall- d -Zustände sind über fast 7 eV verteilt, und bilden bei ca. -6 eV ein Maximum. Aufgrund der unvollständigen Besetzung bilden die Metall- d -Zustände große PDOS-Maxima oberhalb der Fermikante. Im Energiebereich zwischen 4 eV und 9 eV liegen die unbesetzten Y- $4d$ -Zustände, oberhalb 9 eV dominieren unbesetzte O- $3d$ -Zustände, sowie $4s$ und $4p$ -Bänder von Mn, Fe. An der Fermikante existiert eine kleine Bandlücke von ca. 0,4 eV zwischen besetzten Zuständen von überwiegend Fe $3d$ und O $2p$ -Charakter und unbesetzten Mn $3d$ -Zuständen. In YFeMnO_5 entsteht die Lücke nur bei Anwendung des LSDA+U-Potentials.

Die Auswirkung des U-Potentials auf die Zustandsdichten der Metall- d -Orbitale wird in Abb. 2.16 für $U = 2,5$ eV und F_2, F_4 aus Tab. 2.7 anhand der Projektion der Zustands-

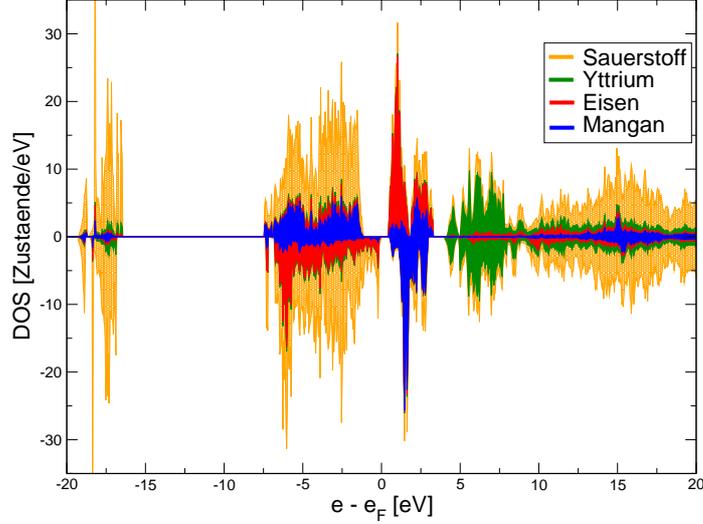


Abbildung 2.15: Gesamte Zustandsdichte und Projektionen auf Atomlagen für YFeMnO₅. Die Kurve für eine Atomlage ist gleich der Differenz der beiden Nachbarkurven (gestapelte Darstellung).

dichte auf lokale, atomare Basisfunktionen (LDOS) gezeigt. Die z -Achsen zeigen in der Projektion zum Sauerstoffatom an der Spitze des umgebenden Polyeders (Pyramide-O3, Oktaeder-O4, s. Abb. 2.12 und 2.15), die x, y -Achsen in Richtung der Sauerstoffatome in der Grundfläche des Polyeders (vgl. Kap. 2.6.2). Zum Vergleich sind die LDOS für eine Rechnung ohne U -Potential unter sonst gleichen Bedingungen hinzugefügt. Die deutlichsten Auswirkungen betreffen dabei die besetzten d -Zustände derjenigen atomaren Orbitale, die nicht in Richtung der Sauerstoffatome zeigen, als $d_{xz, yz}$ und d_{xy} . In den LSDA-LDOS besitzen diese Orbitale starke Maxima zwischen -3 eV und 0 eV. Mit LSDA+ U werden diese Maxima zu niedrigeren Energien verschoben und stark verbreitert. Für Fe verschwinden sie nahezu, wogegen sich das DOS-Maximum bei -6 eV verstärkt. Eine solche Verschiebung der betroffenen Orbitale ist für LSDA+ U nicht ungewöhnlich [52]. Bei den Orbitalen $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} werden die Maxima nahe der Fermikante ebenfalls geschwächt, bleiben aber erhalten. Auf die unbesetzten Teile der LDOS wirkt sich das überwiegend als Verschiebung aus.

Das gesamte magnetische Moment der Elementarzelle von $m_{ges} = 8 \mu_B$ wird aus der Differenz der beiden Spindichten berechnet. Der Zusammenhang zwischen den Operatoren des magnetischen Moments m und des Gesamtdrehimpuls J ist:

$$\vec{m} = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J}, \text{ wobei } \vec{J} = \vec{L} + g \vec{S}, \quad (2.5)$$

mit dem Bohr'schen Magneton $\mu_B = e\hbar/2m_e$. Der Gesamtdrehimpuls J ist für den nicht-relativistischen Fall, in dem Bahndrehimpuls und Spin entkoppelt sind (L - S -Kopplung) angegeben. Das gyromagnetische Verhältnis g ist im Allgemeinen auch eine Funktion von J und L . Die mit DFT berechenbare Größe ist das magnetische Moment, das von der z -Komponente des Gesamtspins der Elementarzelle verursacht wird:

$$\vec{m}_z = \frac{g\mu_B}{\hbar} S_z, \quad g = 2. \quad (2.6)$$

Trotzdem ist dieser Wert sehr gut mit dem magnetischen Moment aus Neutronenbeugungsmessungen vergleichbar. Das liegt an der Auslöschung des Bahndrehimpulses L , die bei Übergangsmetallen im elektrostatischen Kristallfeld oft beobachtet wird [2]. Das gyromagnetische Verhältnis ist dann ebenfalls nicht von L abhängig und kann gleich dem Wert

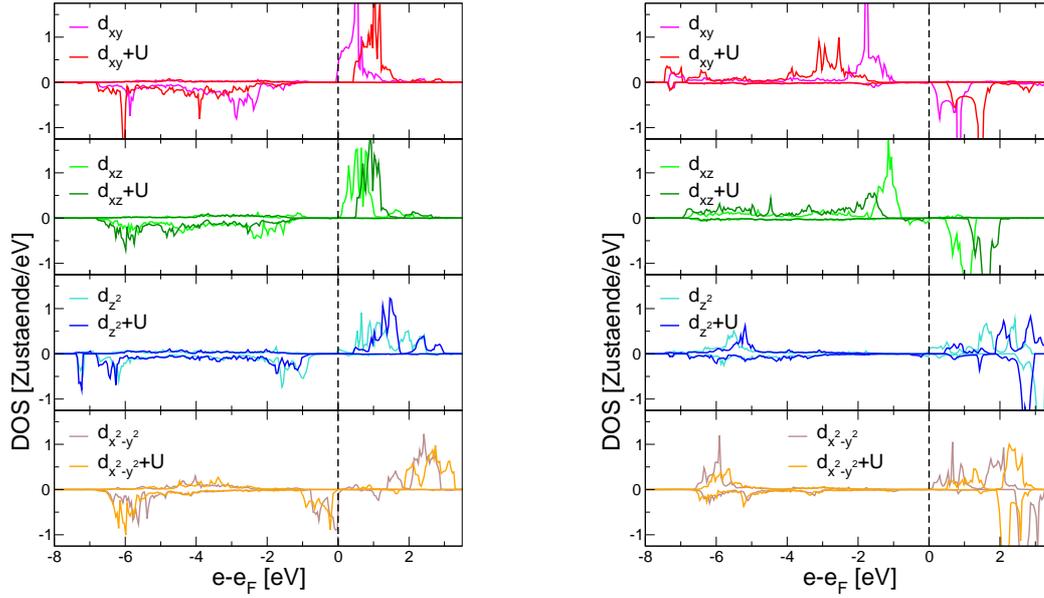


Abbildung 2.16: Vergleich zwischen LSDA und LSDA+U-LDOS der $3d$ -Orbitale für Fe in der Pyramide (links) und Mn im Oktaeder (rechts) in YFeMnO_5 . Die LSDA-LDOS sind mit hellen, LSDA+U mit dunkleren Linien gekennzeichnet. Es sind die 4 in der Pyramide nicht entarteten Orbitale (vgl. Kap. 2.6.2) dargestellt.

für ein einzelnes Elektron gesetzt werden, für das näherungsweise $g = 2$ gilt. Der Wert von $8 \mu_B$ entspricht dann zwei spinpolarisierten Elektronen pro Formeleinheit. Das ist die zu erwartende Differenz aus high-Spin Fe^{3+} ($5 \mu_B$) und Mn^{4+} ($3 \mu_B$).

Durch Zerlegung der Spindichte können die in Tabelle 2.10 gezeigten atomaren magnetischen Momente bestimmt werden. Dabei wurde eine Projektion der Spindichte auf die geometrisch bestimmte atomare Umgebung (Voronoi-Zelle) benutzt. In Neutronenbeugungsexperimenten [34] wurde $m_{\text{Fe}} = 3,9 \mu_B$ und $m_{\text{Mn}} = 2,3 \mu_B$ gemessen. Die Momente auf den O- und Y-Atomen sind eine Größenordnung kleiner als jene von Mn und Fe und können daher vernachlässigt werden. Läßt man sie unbeachtet, zeigen Rechnung und Experiment eine ferrimagnetische Ordnung der Mangan- und Eisenplätze in YFeMnO_5 . Bei Erhöhung des Wertes von U steigen die projizierten magnetischen Momente an, weil die Elektronen stärker in den d -Zuständen der Metalle lokalisiert sind. Das U -Potential enthält zudem einen Austauschterm, wodurch ein hohes magnetisches Moment analog der Hundschen Kopplung begünstigt wird. Der Wert des gesamten magnetischen Moments bleibt nach Erreichen von $8 \mu_B$ konstant.

Tabelle 2.10: Auf atomare Voronoi-Zellen projizierte atomare Spinpolarisation für YFeMnO_5 . Vgl. Tab. 2.9, S. 29.

| Atomlage | Y | Fe | Mn | O1 | O2 | O3 | O4 |
|-----------------------|-------|-------|------|-------|------|-------|-------|
| m_{at}/μ_B | -0,02 | -4,09 | 2,55 | -0,24 | 0,06 | -0,09 | -0,08 |

YMn_2O_5

In YMn_2O_5 bedingt bereits die kristallographische Elementarzelle eine nicht exakte Beschreibung der in Experimenten beobachteten inkommensurablen Spinstruktur. Selbst zur Beschreibung der kommensurablen Variante müßte die Elementarzelle mindestens $1 \times 2 \times 4$

kristallographische Elementarzellen beinhalten. Weil der Vergleich zu YFeMnO_5 hier eine große Rolle spielt und Superzellen mit mehr als 40 Atomen in Allelektronen-DFT-Rechnungen einen sehr hohen rechentechnischen Aufwand verursachen, wird in den nachfolgend gezeigten Rechnungen nur die kristallographische Einheitszelle benutzt. Die Strukturdaten stammen aus pulverdiffraktometrischen Messungen [51].

Der Grundzustand in dieser Elementarzelle ist ferrimagnetisch und insgesamt sehr ähnlich zu YFeMnO_5 . Das Gesamtmoment der Elementarzelle beträgt $4 \mu_B$, gleichbedeutend mit einem spinpolarisierten Elektron pro Formeleinheit. Der experimentell bekannte Grundzustand ist jedoch antiferromagnetisch mit vollständigem Ausgleich der Momente. Die näherungsweise Kollinearität der kommensurabel antiferromagnetischen (FE-CM)-Spinstruktur (Temperaturbereich 20 K–40 K) begünstigt einen Vergleich mit der voll kollinearen DFT-Rechnung. Der Grundzustand mit seiner inkommensurablen Spinstruktur ist nicht kollinear, zeigt aber noch das gleiche Grundmuster wie die (FE-CM)-Phase. In der Darstellung 2.3, S. 8 der (FE-CM) Spinstruktur ist zu erkennen, daß sich die Spins auf den beiden Untersystemen der Oktaeder- und Pyramidenplätze bereits jedes für sich zu Null addieren. Man kann also davon ausgehen, daß die beiden Plätze durchaus unterschiedliche Magnetisierungen besitzen können. Aus der Rechnung in der kristallographischen Einheitszelle erhält man ebenfalls zwei unterschiedlich magnetisierte Untergitter, die im Gegensatz zur experimentellen Struktur intern ferromagnetisch koppeln und sich gegenseitig teilweise kompensieren. Diese Abwandlung wird durch die periodischen Randbedingungen an der kleineren Elementarzelle erzwungen, so daß keine Möglichkeit besteht, die echte Spinstruktur in dieser Zelle zu modellieren. Mittels Symmetriebrechung konnten auch antiferromagnetische Spinstrukturen in dieser Zelle modelliert werden (vgl. 2.29, 49), aber es erwies sich dabei, daß die „ferrimagnetische“, also zu YFeMnO_5 ähnliche, von allen die niedrigste Gesamtenergie besitzt.

Es ist möglich, den Antiferromagnetismus bereits mit einer $1 \times 2 \times 1$ -Superzelle mit kollinearen Spins zu modellieren [31, 33]. Man erkennt diese Möglichkeit auch in der Abbildung der ab -Ebene in Abb. 2.3. In c -Richtung hat ein solches Modell die Periodizität der kristallographischen Elementarzelle.

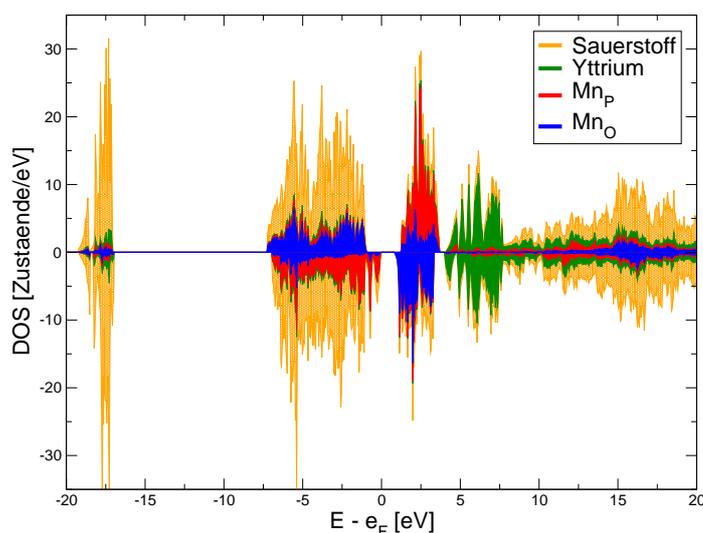


Abbildung 2.17: Gesamte Zustandsdichte und Projektionen auf Atomlagen für YMn_2O_5 . Darstellung wie in Abb. 2.15.

Die Zustandsdichte (Abb. 2.17) hat einen zu YFeMnO_5 sehr ähnlichen Verlauf. In die-

sem System gibt es bereits bei einer LSDA-Rechnung eine Bandlücke von ca. 0,3 eV. Die Anwendung von LSDA+U verursacht eine Verschiebung der DOS-Maxima, führt aber sonst nicht zu einer qualitativen Verbesserung des Ergebnisses. Um die Zustandsdichten besser vergleichen zu können, ist es jedoch erforderlich, auch in diesem Fall LSDA+U auf die 3d-Orbitale von Mn^{4+} und Mn^{3+} anzuwenden.

Die projizierten magnetischen Momente sind in Tabelle 2.11 experimentell bestimmten Werten gegenübergestellt. Sie zeigen gute Übereinstimmung mit den Maximalwerten der experimentellen Daten. Die unterschiedlich große Magnetisierung auf den Pyramiden- und Oktaederplätzen wird demnach in der Rechnung tendenziell richtig beschrieben.

Tabelle 2.11: Auf atomare Voronoi-Zellen projizierte atomare Spinpolarisation für YMn_2O_5 . Vgl. Tab. 2.9, S. 29.

| Atomlage | | Y | Mn_P | Mn_O | O1 | O2 | O3 | O4 |
|----------------|-----------|-------|---------------|---------------|-------|------|------|-------|
| m_{at}/μ_B | LSDA+U | -0,02 | -3,64 | 2,56 | -0,05 | 0,07 | 0,09 | -0,01 |
| | Exp. [19] | | 1,9..3,3 | 1,3..2,5 | | | | |

2.6 Kristallfelder

2.6.1 Geometrie der Polyeder

In diesem Abschnitt werden die Sauerstoffumgebungen der Metallatome, ausgehend von den Atomkoordinaten für YFeMnO_5 und YMn_2O_5 , genauer beschrieben. Die Symmetrie dieser Umgebungen beeinflusst die Aufspaltung der elektronischen Niveaus an den Metallatomen. Auch der magnetische Superaustausch zwischen den Metallatomen wird von Abständen und Winkeln der Metall-Sauerstoff-Verbindungslinien bestimmt. Die Untersuchung der Geometrie legt daher eine Grundlage für alle weiteren Arbeiten. Es werden die in Abschnitt 2.5.2 angegebenen Strukturdaten zugrunde gelegt. Bei den Röntgenbeugungsdaten für YMn_2O_5 ist die Messgenauigkeit der Koordinaten der Metallatome aufgrund des kleineren systematischen Fehlers höher einzuschätzen als bei Sauerstoffatomen. Die Neutronenbeugungsdaten liefern alle Koordinaten mit gleicher Genauigkeit, weil mit einer angepaßten Primärenergie gearbeitet wurde. Deshalb sind die TM-O-Distanzen beider Substanzen besser vergleichbar als die Abstände zwischen Sauerstoffatomen.

Pyramide

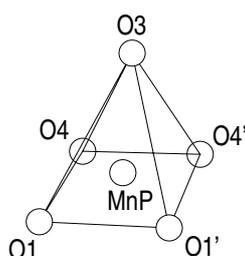
In der Tabelle 2.12 sind die absoluten Koordinaten der Atome einer Pyramide in YFeMnO_5 sowie YMn_2O_5 bezüglich des Elementarzellenursprungs angegeben. Daraus wurden die in Tabelle 2.13 gezeigten Atomabstände berechnet. Die vier Ecken der Grundfläche haben jeweils paarweise die gleichen x - und y -Koordinaten. Daraus folgt, daß die Verbindungsgeraden entlang c parallel sind, und deshalb alle vier Sauerstoffatome in einer Ebene liegen. Die Grundfläche ist ein Trapez mit O1-O4 als kürzester Seite und den beiden Parallelen O1-O1 und O4-O4. Aus den Punktkoordinaten können die Flächengleichungen der Pyramidengrundfläche in YMn_2O_5 und YFeMnO_5 berechnet werden (Details s. Anhang 6.4).

$$\text{Fe: } -0,956x + 0,295y + 2,236 = 0$$

$$\text{Mn: } -0,958x + 0,287y + 2,265 = 0$$

Wie man sieht, sind diese Ebenengleichungen nahezu identisch. Die Abstände der TM- und O3-Atome von der Basisebene sowie ihre Lotpunkte wurden ebenfalls berechnet und in die Tabellen eingetragen.

Tabelle 2.12: Absolute Atomkoordinaten einer FeO₅ bzw. MnO₅-Pyramide in Angström, sowie der daraus berechnete Schnittpunkt der Grundflächendiagonalen und die Lotpunkte der Mn- und O3-Atome auf die Grundfläche.



| Atom | YFeMnO ₅ | | | YMn ₂ O ₅ | | |
|-----------------|---------------------|-------------|-------------|---------------------------------|-------------|-------------|
| | <i>x</i> /Å | <i>y</i> /Å | <i>z</i> /Å | <i>x</i> /Å | <i>y</i> /Å | <i>z</i> /Å |
| Fe/Mn | 2,850 | 3,018 | 2,856 | 2,995 | 2,971 | 2,835 |
| O3 | 1,114 | 3,664 | 2,856 | 1,076 | 3,666 | 2,835 |
| O1 | 3,656 | 4,270 | 1,485 | 3,634 | 4,238 | 1,525 |
| O1' | 3,656 | 4,270 | 4,227 | 3,634 | 4,238 | 4,144 |
| O4 | 2,874 | 1,732 | 1,379 | 2,892 | 1,761 | 1,386 |
| O4' | 2,874 | 1,732 | 4,332 | 2,892 | 1,761 | 4,284 |
| Schnittp. Diag. | 3,279 | 3,048 | 2,856 | 3,282 | 3,062 | 2,835 |
| Lotpunkt O3 | 3,265 | 3,001 | 2,856 | 3,266 | 3,010 | 2,835 |
| Lotpunkt TM | 3,234 | 2,900 | 2,856 | 3,233 | 2,900 | 2,835 |

Es kann festgestellt werden, daß die TM-Atome nicht in der Grundfläche positioniert sind, wobei Fe weiter zur Spitze hin verschoben ist als Mn. Das spiegelt sich auch in den stark unterschiedlichen TM-O3-Abständen von Fe und Mn wieder. In YFeMnO₅ ist Fe-O3 der kürzeste TM-O-Abstand, in YMn₂O₅ ist dies der längste. Gegenüber der Ebene beträgt der Unterschied der TM-Positionen ungefähr 0,15 Å. Der Vergleich der Lotpunkte in Tabelle 2.12 zeigt außerdem, daß das Atom O3 nahezu über dem Schnittpunkt der Querverbindungsgeraden der Sauerstoffatome in der Ebene positioniert ist, das TM-Atom jedoch deutlich von diesem Punkt abweicht. Die Verbindungslinie TM-O3 steht also nicht senkrecht auf der Ebene, und somit befindet sich das TM-Ion nicht im Zentrum der Pyramide. Eine Zusammenstellung von Winkeln an der Pyramide ist in Tab. 6.7, Anhang 6.5 gegeben. Hier sind zwischen beiden Verbindungen nur geringe Unterschiede erkennbar. Die größte Veränderung von ca. 4° des Winkels O-TM-O3 ist wahrscheinlich eine Folge der unterschiedlichen TM-Position über der Grundfläche. Durch die Verzerrung der Pyramide weichen alle O-TM-O-Winkel von 90° ab.

Tabelle 2.13: Atomabstände in der Pyramide in Angström. d_D bezeichnet den diagonalen Abstand in der Grundfläche, d_G den senkrechten Abstand zur Grundfläche.

| | TM-O3 | TM-O1 | TM-O4 | d_D O1-O4' | d_G O3 | d_G TM |
|---------------------------------|-------|-------|-------|--------------|----------|----------|
| YFeMnO ₅ | 1,853 | 2,024 | 1,958 | 3,89 | 2,251 | 0,401 |
| YMn ₂ O ₅ | 2,041 | 1,931 | 1,891 | 3,78 | 2,278 | 0,248 |

| | O1-O1 | O4-O4 | O1-O4 | O1-O3 | O3-O4 |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| YFeMnO ₅ | 2,742 | 2,953 | 2,658 | 2,951 | 3,002 |
| YMn ₂ O ₅ | 2,619 | 2,898 | 2,590 | 2,930 | 3,005 |

Die Symmetrie einer idealen quadratischen Pyramide ist vierzählig ohne Inversionszentrum, beschrieben durch die Punktgruppe $4mm$. Eine orthorhombische Verzerrung führt zum Wegfall der vierzähligen Drehachse, und kann noch in der Punktgruppe $2mm$ beschrieben werden. Diese beiden sind auch als Pyramidengruppen bekannt. In dem hier

beschriebenen Fall weicht die Symmetrie streng genommen vom Idealfall ab. Die Grundfläche bedingt durch ihre Ebenheit noch eine Spiegelebene parallel zur Normale, die die Verbindungslinien O1–O1 und O4–O4 in der Mitte schneidet. Um diese Spiegelebene zu erhalten, müßten O3 und TM in der Ebene liegen. Die Gleichung dieser Ebene ist einfach $z = 2,8560$ für YFeMnO₅. Sowohl Fe als auch O3 erfüllen diese Gleichung, entsprechendes gilt auch für YMn₂O₅. Abgesehen von dieser Spiegelebene gibt es keine weiteren Symmetrieelemente in der Pyramide. Sie gehört deshalb nur zur monoklinen Punktgruppe m . Dies stimmt mit der Punktsymmetrie der TM–Lage in der Pyramide ($\cdot m$) überein. Wie man an der Gleichung der Spiegelebene sieht, liegt ihre Normale in c –Richtung. Bei Ersetzung von m durch die gleichwertige Kombination $2i$ liegt die zweizählige Drehachse 2 in der Richtung der Ebenennormalen, also hier c . Damit ist klar, daß die Symmetrie der Pyramide eng mit der 2–zähligen Drehachse der Raumgruppe entlang c zusammenhängt.

Tabelle 2.14: Einige Daten der Verkettung zweier Pyramiden. Die Bedeutung von α ist im Text erklärt.

| | d_{TM--TM} | \angle TM–O1–TM | α |
|---------------------------------|--------------|-------------------|----------|
| YFeMnO ₅ | 2,978 Å | 94,7° | 15,6° |
| YMn ₂ O ₅ | 2,838 Å | 94,6° | 10,1° |

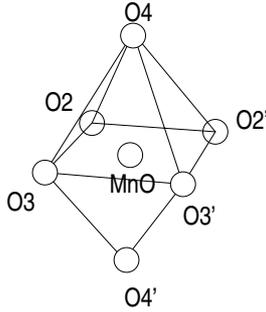
Die Verbindung zweier Pyramiden wird für die Betrachtung der Superaustauschpfade wichtig. Sie erfolgt über die beiden O1–Atome, so daß bei der Analyse der verbundenen Pyramiden 2 O4–, ein O3– und ein TM–Atom zusätzlich betrachtet werden. Die Grundflächen zweier Pyramiden liegen dabei in einer Ebene, und die TM–O3–Richtungen sind genau antiparallel. Von Interesse sind der Abstand der TM–Atome und der Winkel ihrer Verbindung über dem O1–Atom. Die direkte Verbindungslinie der beiden TM liegt nicht in der Basisebene der beiden Pyramiden, daher wird noch der Winkel α zwischen dieser Linie und der Ebene mit Hilfe der Verbindungsgerade ihrer Lotpunkte berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.14 aufgelistet. Mit der Position des TM–Atoms ändern sich α und d_{TM-TM} , jedoch der Winkel an O1 ist davon nicht stark betroffen. Die Verkettung zweier Pyramiden besitzt ein Inversionszentrum und die bereits erwähnte Spiegelebene. Senkrecht zur Spiegelebene steht eine zweizählige Drehachse. Die Punktsymmetrie ist höher als bei einer einzelnen Pyramide, sie gehört zur Punktgruppe $2/m$.

Oktaeder

Ein idealer Oktaeder hat gleiche Kantenlängen und kann aus 3 senkrecht zueinander gestellten Quadraten hergestellt werden. Die Winkel an den Ecken betragen zwischen gegenüberliegenden Kanten 90°, und zwischen benachbarten Kanten 60°. Letzteres folgt daraus, daß die Seitenflächen gleichseitige Dreiecke sind. Der Abstand zwischen den Ecken ist das $\sqrt{2}$ –fache der Kantenlänge.

Die absoluten Atomkoordinaten der zum Oktaeder gehörenden Atome sind für YFeMnO₅ und YMn₂O₅ in Tabelle 2.15 aufgelistet. Auf den ersten Blick erkennt man darin eine Spiegelsymmetrie der x –Koordinaten und bei äquivalenten Atomen gleiche z –Koordinaten, während die y –Koordinaten variieren. Es gibt zwei unterschiedliche Verbindungen zu benachbarten Oktaedern entlang der Kanten O2–O2 und O3–O3. So werden die Oktaederketten in c –Richtung gebildet. Die Verbindungslinie O4–O4 verläuft senkrecht dazu in der ab –Ebene und es bietet sich daher an, sie als Längsachse des Oktaeders zu betrachten, bzw. O4 als Spitze zu bezeichnen. Die O2– und O3–Atome werden deshalb im Folgenden vereinfachend als zugehörig zur Grundfläche bezeichnet.

Tabelle 2.15: Absolute Atomkoordinaten eines MnO_6 -Oktaeders in YFeMnO_5 und YMn_2O_5 .



| Atom | YFeMnO_5 | | | YMn_2O_5 | | |
|------|-------------------|----------------|----------------|--------------------------|----------------|----------------|
| | $x/\text{\AA}$ | $y/\text{\AA}$ | $z/\text{\AA}$ | $x/\text{\AA}$ | $y/\text{\AA}$ | $z/\text{\AA}$ |
| Mn | 0,000 | 4,270 | 1,434 | 0,000 | 4,238 | 1,462 |
| O4 | 0,782 | 6,002 | 1,379 | 0,742 | 5,999 | 1,386 |
| O4' | -0,782 | 2,538 | 1,379 | -0,742 | 2,478 | 1,386 |
| O2 | 1,171 | 3,772 | 0,000 | 1,163 | 3,771 | 0,000 |
| O2' | -1,171 | 4,768 | 0,000 | -1,163 | 4,705 | 0,000 |
| O3 | 1,114 | 3,664 | 2,856 | 1,076 | 3,666 | 2,835 |
| O3' | -1,114 | 4,875 | 2,856 | -1,076 | 4,810 | 2,835 |

Tabelle 2.16: Atomabstände im Oktaeder in Angström.

| | Diagonalen | | Kanten („Spitze“) | | | |
|--------------------------|----------------|--------|-------------------|------------------------|-------|--------|
| | O2–O3' | O4–O4' | O2–O4 | O2–O4' | O3–O4 | O3–O4' |
| YFeMnO_5 | 3,820 | 3,801 | 2,650 | 2,691 | 2,784 | 2,654 |
| YMn_2O_5 | 3,758 | 3,821 | 2,657 | 2,687 | 2,766 | 2,611 |
| | Abstände zu Mn | | | Kanten („Grundfläche“) | | |
| | Mn–O2 | Mn–O3 | Mn–O4 | O2–O2 | O3–O3 | O2–O3 |
| YFeMnO_5 | 1,917 | 1,905 | 1,901 | 2,544 | 2,535 | 2,858 |
| YMn_2O_5 | 1,925 | 1,836 | 1,912 | 2,506 | 2,437 | 2,838 |

Die berechneten Kantenlängen (Tabelle 2.16) zeigen besonders für die Grundfläche deutliche Abweichungen von der ideal quadratischen Gestalt. Bemerkenswert ist auch die Ungleichheit zwischen den Kanten zu den beiden Spitzenatomen. Die Ursache dafür ist die unsymmetrische Lage des O3 bzw. O2-Atoms. Durch die 4 O2 und O3-Atome kann keine Ebene gelegt werden, weil ihre Verbindungslinien nicht parallel sind. Die Grundfläche des Oktaeders ist deshalb keine Ebene, jedoch sind die Abweichungen davon nur gering. Für die Innenwinkel der Seitenflächen berechnet man Abweichungen vom idealen Wert im Bereich von 5° . An einer Ecke gegenüberliegende Kanten schließen Winkel ein, die maximal 3° vom idealen Wert von 90° abweichen. Einige weitere für den Oktaeder berechnete Winkel sind in Tab. 6.8, Anhang 6.5 eingetragen. Die parallelen Kanten der Grundfläche weisen demnach eine gegenseitige Verdrehung von ca. 5° auf. Ebenso wie in der Pyramide gibt es keine rechten O–Mn–O–Winkel. Mn liegt auch nicht exakt auf einer der Diagonalen, weil diese Winkel (O2–Mn–O3' und O4–Mn–O4') sonst gleich 180° wären. Hinsichtlich der x -Koordinaten ist die Mn-Lage genau im Mittelpunkt ($x = 0$) aller Sauerstoffatome. Für y gilt das gleiche, wovon man sich überzeugen kann, indem man die den Wert von y_{Mn} von allen y_{O} -Koordinaten subtrahiert. In z -Richtung ist Mn leicht aus dem Mittelpunkt auf die O3-Atome zu verschoben. Die Mn–O-Abstände weisen nur geringe Differenzen auf, die bei YMn_2O_5 etwas ausgeprägter sind.

Die Symmetrie des idealen Oktaeders ist kubisch (Punktgruppe $m\bar{3}m$); leicht deformierte Objekte werden als Dipyramiden (tetragonal, rhombisch) bezeichnet. An dem hier diskutierten Objekt ist die Symmetrie nicht gut zu erkennen. Einen Hinweis gibt die Lage-symmetrie des Mn (..2). Man findet eine zweizählige Drehachse parallel zur c -Achse, die die Verbindungslinien O2–O2 und O3–O3 exakt in der Mitte teilt und auf der auch die Mn-Position liegt. Eine 180° -Drehung um z überführt x in $-x$ und y in $-y$. Wie bereits weiter oben diskutiert wurde, ist das der Fall, und damit ist eine zweizählige Drehachse gefunden,

dieselbe wie auch in der Pyramide. Abgesehen davon gibt es keine weiteren Symmetrieelemente für diese Umgebung. Ein Maß für die Dehnung des Oktaeders ist das Verhältnis seiner Diagonalen: für YFeMnO_5 sind sie nahezu gleich lang, während YMn_2O_5 eine leichte Streckung in der Richtung senkrecht zu den Oktaederketten zeigt.

Die Verbindung zwischen zwei Oktaedern über die O3–O3–Kante ist dadurch gekennzeichnet, daß über O3 die Ankopplung an die Pyramiden senkrecht dazu erfolgt. O3 bildet die „Spitze“ der Pyramide. Die ab –Ebene senkrecht zu den Oktaederketten entlang c enthält daher eine Pyramiden–Schicht. Die andere Verbindung entlang O2–O2 ist dadurch charakterisiert, daß im dazugehörigen Ausschnitt der ab –Ebene die Yttrium–Atome liegen. Der Unterschied zwischen diesen beiden Verbindungen ist in YMn_2O_5 ebenfalls deutlicher ausgeprägt (s. Tabelle 2.17) als in YFeMnO_5 . Mit den zwei Mn–Atomen und zum Beispiel zwei O2–Atomen kann eine Ebene gebildet werden. Diese Ebenen der O2–O2 und O3–O3–Verbindungen weisen wegen der Anordnung der Sauerstoffatome in der Grundfläche einen Verkippungswinkel von ca. 6° auf. Die Längsachsen (O4–O4) der Oktaeder einer Kette sind parallel. Mit diesen Achsen bilden die Ebenen der Verbindungsatome Winkel von 5° (O3) und 2° (O2). Die Oktaederkette bekommt deshalb in der Darstellung von der Seite ein „welliges“ Aussehen.

Tabelle 2.17: Atomabstände und Winkel der Oktaederverbindungen.

| | $d_{\text{Mn--Mn}}(\text{O2--O2})$ | $d_{\text{Mn--Mn}}(\text{O3--O3})$ | $\angle \text{Mn--O2--Mn}$ | $\angle \text{Mn--O3--Mn}$ |
|--------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| YFeMnO_5 | 2,867 Å | 2,844 Å | $96,8^\circ$ | $96,6^\circ$ |
| YMn_2O_5 | 2,923 Å | 2,746 Å | $98,8^\circ$ | $96,8^\circ$ |

Pyramiden–Oktaeder–Kopplungen

Von diesen gibt es zwei verschiedene: erstens die Kopplung über O3 (Abb. 2.19), welche die Spitze der Pyramide mit der Grundfläche des Oktaeders verbindet und zweitens die Kopplung über O4 (Abb. 2.18) zwischen der Grundfläche der Pyramide und der Spitze des Oktaeders. Eine Pyramide ist immer mit 4 Oktaedern verbunden, also zwei pro Kopplung.

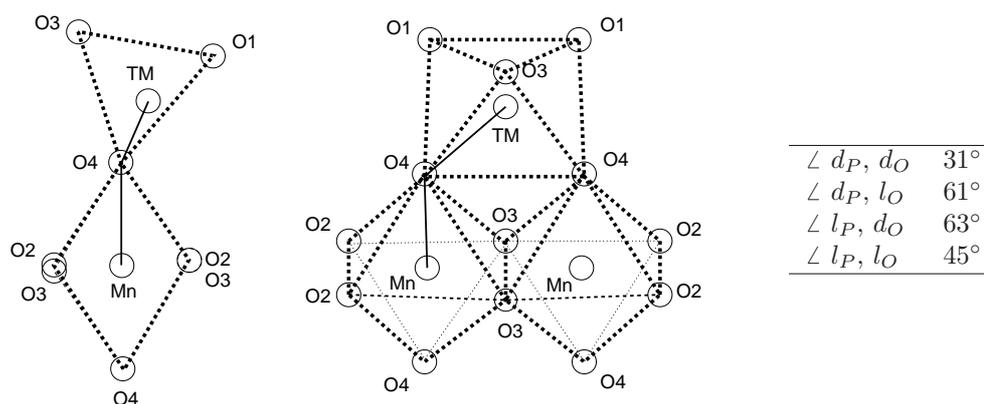


Abbildung 2.18: Kopplung über O4, mit den dabei auftretenden Winkeln zwischen den Grundflächendiagonalen d bzw. Längsachsen l von Pyramide P und Oktaeder O .

Die Winkel zwischen den TM–Atomen in Pyramide und Oktaeder über den verbindenden Sauerstoffatomen (Tab. 2.18) sind etwas kleiner als 135° , und für beide Kopplungen

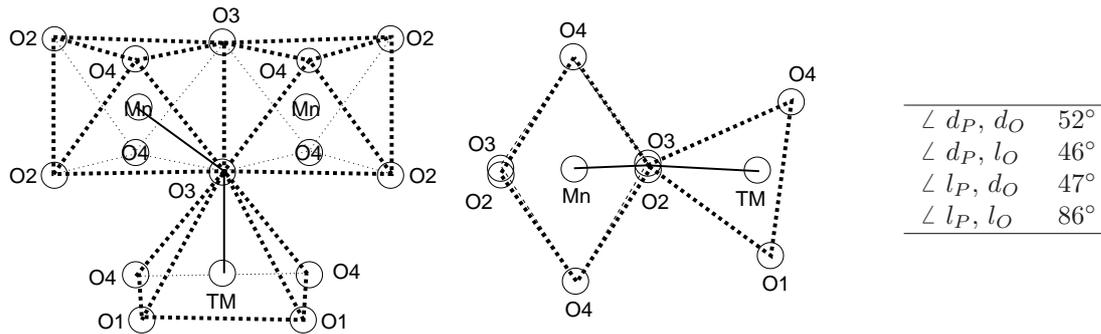


Abbildung 2.19: Kopplung über O3, wie Abb. 2.18

ähnlich. Zum Vergleich werden in den Polyedern Richtungen vereinbart: l („Längsachse“) soll die Verbindung vom TM zu O3 (Pyramide) bzw. O4 (Oktaeder) sein; d („Diagonale“) ist eine der Querverbindungen in der Grundfläche. Die spitzen Winkel zwischen diesen Richtungen (s. Abb. 2.19, 2.18), beschreiben die Lage der Sauerstoffpolyeder zueinander. Diese Winkel unterscheiden sich maximal um 2° für YFeMnO_5 und YMn_2O_5 . Deshalb werden sie nur für den ersteren Fall gezeigt. Bei den beiden Kopplungstypen treten charakteristische Winkel auf. In der Verbindung über O3 sind die Grundflächen der Polyeder um ca. 45° verdreht und ihre Längsachsen schließen einen Winkel von ca. 90° ein. Im anderen Fall ist die Verkipfung zwischen den Grundflächen ca. 30° groß und die beider Längsachsen ca. 45° . Deutliche Unterschiede zwischen den beiden Substanzen treten erst bei Einbeziehung der TM-Position auf. Die Abstände d_{TM-Mn} sind in YMn_2O_5 deutlich unterschiedlich, und in YFeMnO_5 nahezu gleich groß. Dies ist eine Folge der Veränderungen bei der TM-Position in der Pyramide und den Mn-Mn-Abständen entlang c .

Tabelle 2.18: Vergleich der Oktaeder-Pyramiden-Kopplungen in den beiden Verbindungen.

| Verbindung | O3 | | O4 | |
|--------------------------|-------------|-------------------------|-------------|-------------------------|
| | d_{TM-Mn} | $\angle \text{TM-O-Mn}$ | d_{TM-Mn} | $\angle \text{TM-O-Mn}$ |
| YFeMnO_5 | 3,42 Å | 131° | 3,43 Å | 126° |
| YMn_2O_5 | 3,53 Å | 131° | 3,34 Å | 123° |

2.6.2 Aufspaltung der TM- d -Orbitale

In diesem Abschnitt soll die Aufspaltung der TM- $3d$ -Orbitale durch die Sauerstoffumgebung mit den von der Kristallfeldtheorie bekannten Aufspaltungsmustern verglichen werden. Dafür kann die Spindichte mit FPLO auf die sogenannten reellen harmonischen Funktionen, d.h. Linearkombinationen der Kugelflächenfunktionen Y_L^M , projiziert werden. Sie sind gegeben durch:

$$\begin{aligned}
 y_{l0} &= Y_L^0 \quad (m = 0) \\
 y_{lm} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_L^M + (-1)^M Y_L^{-M}) \quad (M > 0) \\
 y_{lm} &= \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_L^{-M} - (-1)^M Y_L^M) \quad (M < 0)
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

Dabei sind y_{lm} die reellen sphärischen Harmonischen mit den zugeordneten Eigenwerten (l, m) . Die Definition von m ist bei den reellen Harmonischen demnach nicht gleich mit der in den Kugelflächenfunktionen. Außer für $m = 0$ sind sie keine Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators der z -Komponente l_z . Ihr Vorteil besteht dafür in ihrer gut definierten Ausrichtung bezüglich eines kartesischen Koordinatensystems. In der Literatur werden meistens solche Funktionen verwendet (s. Tab. 2.19), um atomare Orbitale darzustellen, obwohl sie eigentlich Kombinationen aus diesen sind. Für die Projektion auf diese Funktionen (local

Tabelle 2.19: Bezeichnungen der reellen sphärischen Harmonischen für $l = 2$ (d -Zustände).

| Name | d_{xy} | $d_{x^2-y^2}$ | d_{yz} | d_{xz} | $d_{z^2-r^2}$ |
|------|----------|---------------|----------|----------|---------------|
| m | -2 | +2 | -1 | +1 | 0 |

DOS, LDOS) muß ein orthogonales Koordinatensystem festgelegt werden, dessen Ausrichtung frei wählbar ist. Hier bietet sich an, die z -Richtung dieses Koordinatensystems parallel zur Verbindung vom TM zur „Spitze“ des Polyeders (O3 in der Pyramide, O4 im Oktaeder) zu wählen. Die dazu senkrechten Richtungen x und y werden, soweit das möglich ist, in Richtung der TM-O-Verbindungen in der Grundfläche gelegt. So zeigen die $d_{x^2-y^2}$ und d_z^2 -Orbitale jeweils in Richtung der Sauerstoffatome, wobei die Abweichungen der Achsen von den TM-O-Linien aufgrund der Verzerrungen von zwischen 5° und 14° liegen.

Oktaeder

Im idealen Oktaeder kubischer Symmetrie entstehen durch die Kristallfeldaufspaltung der 5 $3d$ -Orbitale zwei Sätze: ein dreifach entarteter (t_{2g}) und ein zweifach entarteter (e_g) (s. Abb. 2.22). Die zu den Ecken des Oktaeders zeigenden Orbitale werden durch den zweifach entarteten Satz beschrieben, bestehend aus einer $m = 2$ und einer $m = 0$ -Funktion. Der dreifach entartete Satz beschreibt die zu den Kanten des Oktaeders zeigenden Orbitale. Setzt man an die Ecken Sauerstoffatome, erfahren die Elektronen in den Orbitalen des e_g -Satzes eine verstärkte Abstoßung vom negativ ionisierten Sauerstoff, so daß ihre potentielle Energie erhöht wird. Dadurch werden die t_{2g} -Orbitale gegen e_g energetisch stabilisiert. Wenn, wie in Mn^{4+} , die $3d$ -Orbitale formal noch drei Elektronen enthalten, werden diese unter Einfluß eines oktaedrischen Kristallfelds die drei Orbitale des t_{2g} -Satzes besetzen, deren Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in der Nähe der Sauerstoffatome gering sind. Die Austauschkopplung begünstigt eine parallele Ausrichtung der Spins dieser Elektronen. Mn^{4+} wird mit seiner d^3 -Konfiguration im oktaedrischen Kristallfeld deshalb unabhängig von der Stärke der Kristallfeldaufspaltung immer ein high-Spin-Ion bilden.

Die für die MnO_6 -Oktaeder in $YFeMnO_5$ und YMn_2O_5 (Abb. 2.20) berechneten LDOS zeigen ein zum idealen Oktaeder ähnliches Aufspaltungsmuster. Beide Orbitale des e_g -Satzes (d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$) sind nahezu unbesetzt, die des t_{2g} -Satzes (d_{xz} , d_{yz} , d_{xy}) werden spinpolarisiert besetzt. Aufgrund der periodischen Umgebung im Festkörper Da die Symmetrie der Elementarzelle geringer ist als die eines Oktaeders, sind die t_{2g} -Orbitale nicht entartet und weisen eine größere Bandbreite auf. Die DOS-Maxima im unbesetzten Bereich zeigen eine Energiedifferenz von $\geq 1,5$ eV zwischen t_{2g} und e_g -Orbitalen gleichen Spins. Die Differenz zwischen den verschiedenen spinpolarisierten t_{2g} -Orbitalen ist etwa gleich groß. Da diese Zustände eine große Dispersion aufweisen, kann man keine genaueren Angaben zu den Energien machen.

Die kleineren DOS-Maxima bei -6 eV gehören überwiegend zu den e_g -Orbitalen. Wahrscheinlich sind diese Beiträge den Bindungen zum Sauerstoff über $Mn 3d$ -O $2p$ Hybridorbitalen zuzurechnen. Die Zweiteilung der Mn - $3d$ -Zustände in Peaks bei ca. 2 eV und 6-7 eV wur-

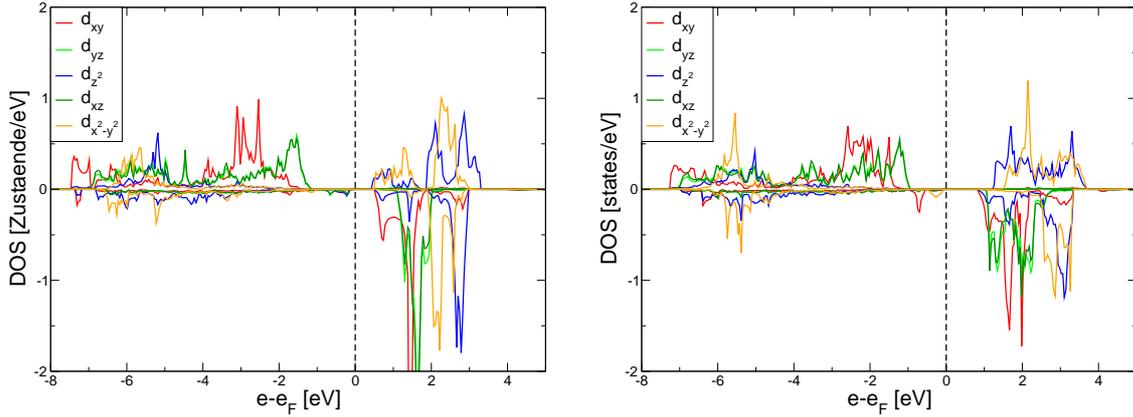


Abbildung 2.20: Oktaeder in YFeMnO₅ (links) und YMn₂O₅ (rechts).

de von Taguchi ([53]) mittels resonanter Photoemissionsspektroskopie in Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ (oktaedrisch koordiniertes Mn) beobachtet und genau so interpretiert. An den integrierten Zustandsdichten (Abb. 2.21 erkennt man, daß im niederenergetischen Bereich beide Spinkanäle besetzt werden, so daß die e_g -Orbitale nur sehr wenig zur Spinpolarisation beitragen. Neben den Maxima um -2 eV verteilt sich die Zustandsdichte der t_{2g} -Orbitale im ganzen Energiebereich von -7..0 eV, insbesondere existiert bei ca. -7 eV ein vermutlich auch zu den Bindungsanteilen gehörendes Maximum von d_{xy} .

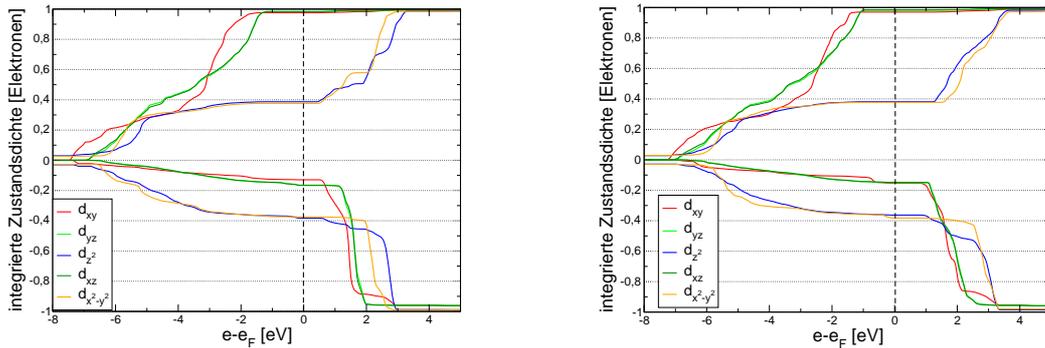


Abbildung 2.21: Integrierte LDOS für den $(\text{MnO}_6)^{8-}$ -Oktaeder in YFeMnO₅ (links) und YMn₂O₅ (rechts).

Durch die von der Idealvorstellung abweichende Teilbesetzung der e_g -Orbitale erreicht die gesamte Besetzungszahl der $3d$ -Orbitale einen wesentlich höheren Wert von nahezu 5 Elektronen (vgl. Tab. 2.20). Diese nach der Mulliken-Methode ermittelten Besetzungszahlen beinhalten anteilig die Überlapp-Populationen mit Nachbaratomen. An der Tabelle sieht man, daß die Gesamtelektronenzahl in den $3d$ -Orbitalen niemals deutlich von der für das Element typischen Besetzung abweicht, der Magnetismus hingegen von der Umgebung abhängt (vgl. insbesondere Mn in Pyramide und Oktaeder in YMn₂O₅). Die Umverteilung der Ladungen betrifft vorwiegend die s - und p , nicht die d -Orbitale der Atome. Mit der Besetzung von Zuständen beider Spinrichtungen erhält man immer ein atomares Gesamtmoment, das erheblich unter dem maximal erreichbaren Wert für freie Atome liegt. Ausschlaggebend für den hohen Wert der auf das Atom projizierten Magnetisierung sind jedoch vor allem die gut ausgeprägten $3d$ -Zustandsdichtemaxima, die man nur in einem Spinchannel findet.

Abgesehen davon verhält sich das Gesamtmoment der Elementarzelle (s. Kap. 2.5.2) so, als wären die Atome vollständig spinpolarisiert. Die atomaren Momente sind grundsätzlich

mit dem Manko belastet, daß sie ähnlich wie die atomaren Ladungen und Orbitalbesetzungszahlen aus einer Projektion der Spindichte resultieren. Im Gegensatz dazu wird das Gesamtmoment der Elementarzelle direkt aus der Spindichtedifferenz berechnet, und ist daher wesentlich solider begründet. Bei der Diskussion der projizierten Größen sollte man sich deshalb möglichst auf Vergleiche zwischen Rechnungen beschränken.

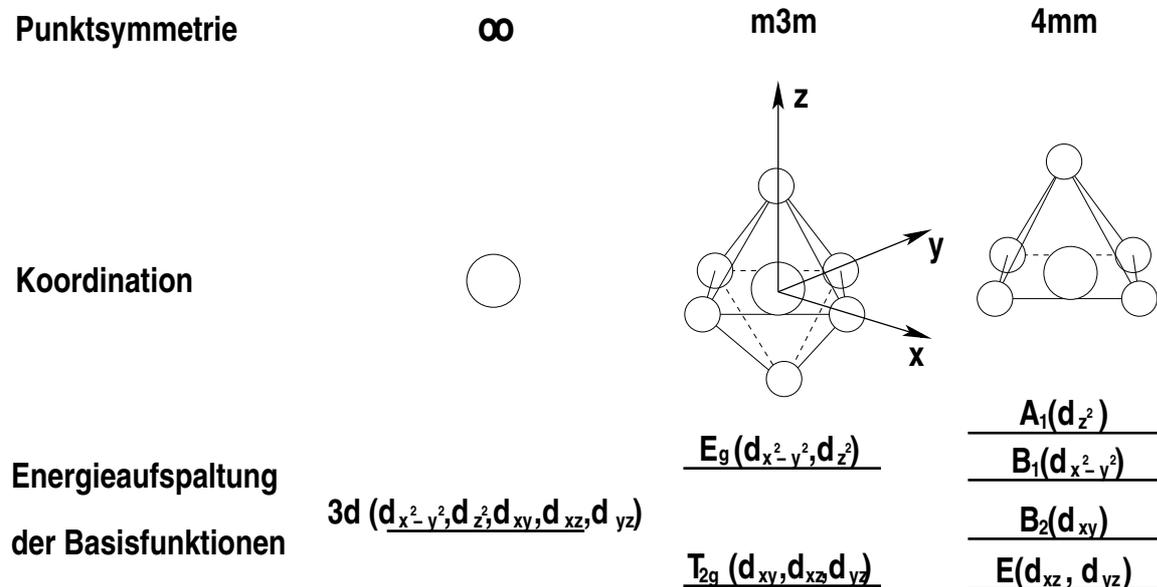


Abbildung 2.22: Schema der symmetriebedingten Energieaufspaltung der $3d$ -Orbitale eines Zentrallions in Kristallfeldern.

Tabelle 2.20: Mulliken-Besetzungszahlen N für TM in den verschiedenen Polyedern verglichen mit dem Mulliken-Spinmoment M am gleichen Platz. Diese Zahlen unterscheiden sich geringfügig vom mittels geometrischer Projektion ermittelten Spinmoment in Tab 2.10, 2.11 in Abschnitt 2.5.2. In $YFeMnO_5$ ist Fe auf dem Pyramidenplatz.

| | Oktaeder | | Pyramide | |
|------------|----------|-----------|----------|-----------|
| | $N/El.$ | M/μ_B | $N/El.$ | M/μ_B |
| $YFeMnO_5$ | 4,92 | 2,52 | 5,88 | -4,00 |
| YMn_2O_5 | 4,89 | 2,53 | 5,04 | -3,59 |

Pyramide in YMn_2O_5

Die zu erwartende Aufspaltung in der Pyramide kann ausgehend vom Oktaeder hergeleitet werden, indem eines der Ecken-Sauerstoffatome in z -Richtung entfernt wird. Dadurch wird die Symmetrie senkrecht zur Basisebene gebrochen, was zur Folge hat, daß die Entartung zwischen den Funktionen in der Basisebene und senkrecht dazu aufgehoben wird. Im Kristallfeld spaltet dann der e_g -Satz des Oktaeders weiter auf in $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} , und der t_{2g} -Satz in d_{xy} und die weiterhin entarteten d_{xz} und d_{yz} . Bleiben die Positionen der Atome wie im Oktaeder erhalten, dann sollte das in Abb. 2.22 skizzierte Niveauschema entstehen. Die Pyramide hat allerdings nur tetragonale Symmetrie, so daß TM und das Spitzen-Sauerstoffatom senkrecht zur Grundfläche verschoben werden können. Dadurch wird wiederum die Aufspaltung der Niveaus geändert werden. Wie bereits in Abschnitt

2.6.1 diskutiert, findet man in der besprochenen Struktur beide Verzerrungen. Einerseits ist der Abstand vom Sauerstoffatom an der Spitze zur Grundfläche etwas größer als die Hälfte der Diagonale in der Grundfläche und andererseits sind die TM-Atome aus der Grundfläche zur Spitze der Pyramide hin verschoben. Darüber hinaus zeigen die Pyramiden aufgrund weiterer Verzerrungen nur monokline Symmetrie.

Die Abbildung 2.23 zeigt die für die MnO_5 -Pyramide in YMn_2O_5 berechnete LDOS. In Übereinstimmung mit den obigen Überlegungen sind $d_{x^2-y^2}$ unbesetzt und d_{z^2} sowie $d_{xz,yz,xy}$ spinpolarisiert besetzt. Die energetische Aufspaltung zwischen d_{z^2} und den anderen besetzten Orbitalen ist deutlich zu sehen, jene zwischen d_{xy} einerseits und den $d_{xz,yz}$ andererseits ist unerwartet klein. Ähnlich wie im Oktaeder gibt es kleinere Zustandsdichtemaxima bei ca. -6 eV, die vorrangig von den in der Basisebene (hier xy -Ebene) liegenden Orbitalen gebildet werden. Wenn diese Zustandsdichtemaxima von den Bindungen zu Sauerstoff herrühren, dann könnte das Fehlen der Orbitale mit z -Komponenten mit dem größeren Abstand zum Sauerstoff an der Pyramidenspitze in YMn_2O_5 zusammenhängen.

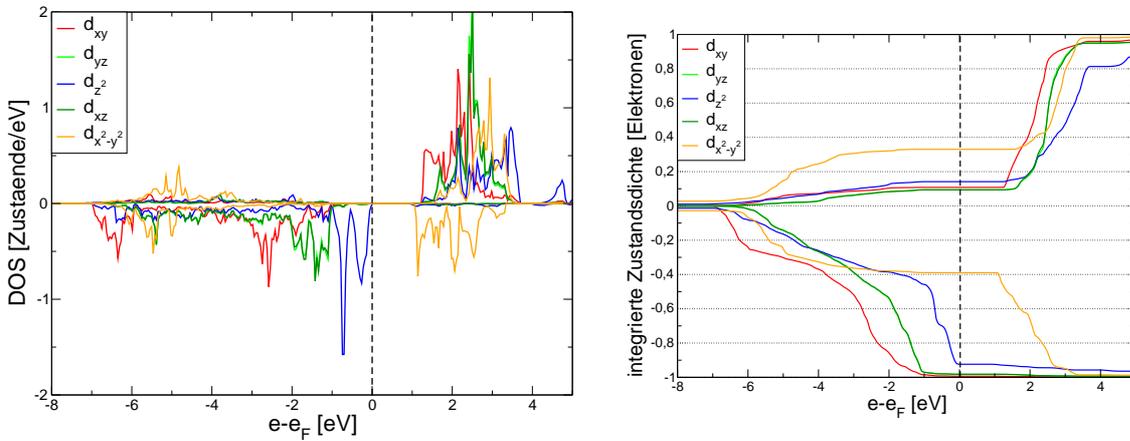


Abbildung 2.23: Die $(\text{MnO}_5)^{7-}$ -Pyramide in YMn_2O_5 : links LDOS, rechts integrierte LDOS.

Pyramide in YFeMnO_5

Für die FeO_5 -Pyramide in YFeMnO_5 zeigt die LDOS (Abb. 2.24) ein von den vorher gezeigten Polyedern stark abweichendes Bild. Hier sind erkennbar alle d -Orbitale spinpolarisiert besetzt, wie man das bei einem freien Fe^{3+} -Ion erwarten würde. Im Vergleich zur MnO_5 -Pyramide muß hier ein weiteres Elektron im Zentrum untergebracht werden. Abgesehen von den $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} -Orbitalen, die nahe der Fermikante zwei starke Maxima besitzen, haben die $\text{Fe-}3d$ -Zustände hier eine im Vergleich zur MnO_5 -Pyramide große Bandbreite. Das Maximum bei niedrigen Energien (ca. -6 eV) ist stärker ausgeprägt und enthält Beiträge aller Orbitale. Die Zustandsdichtemaxima der d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} sind zu niedrigen Energien unterhalb -4 eV verschoben und haben eine größere Breite. Zwei Einfüsse tragen zu diesem Verhalten bei: einerseits die LSDA+U und andererseits die mittige Position des Fe-Atoms. Das stark ausgebildete Maximum von $3d_{z^2}$ bei -7 eV ist eine Folge des kurzen Abstands von Fe zum Sauerstoff an der Spitze, und damit der Fe-O-Hybridisierung. Kennzeichnend dafür ist, daß die PDOS der hybridisierten Orbitale in diesem Energiebereich sehr ähnlich sind (vgl. Abb. 2.33). Vermutlich ist auch die Zunahme des Maximums bei -6 eV eine Folge der zentraleren Fe-Position. Sie ermöglicht Bindungsanteile zum Sauerstoff in der Grundfläche in allen Orbitalen außer d_{z^2} . Auch die Besetzung des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals ist eine Folge der Fe-Position: Die Bindungsrichtungen zum Sauerstoff sind um bis zu 15° zu den Achsen dieses Orbitals angekippt. Dadurch vermindert sich die in Richtung dieses Orbitals wirkende

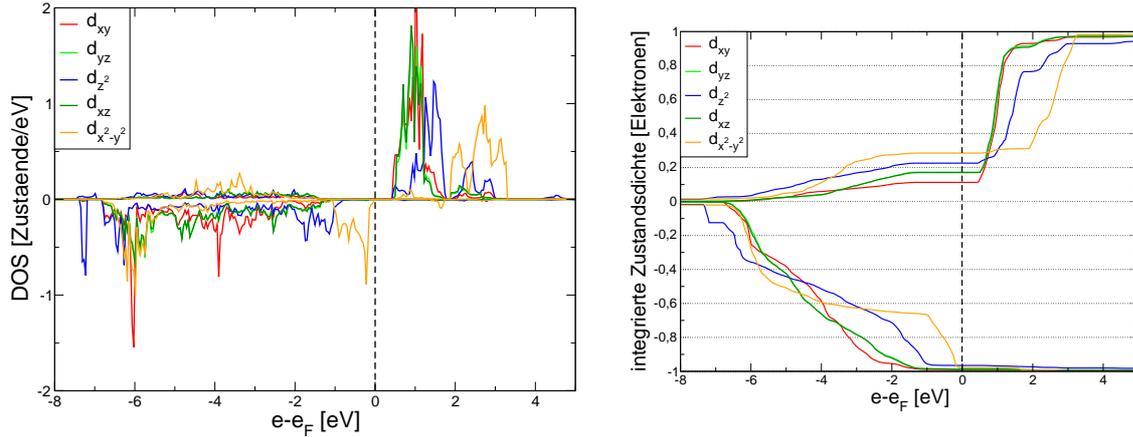


Abbildung 2.24: Die $(\text{FeO}_5)^{7-}$ -Pyramide in YFeMnO_5 : links LDOS, rechts integrierte LDOS.

Abstoßung durch die negativ geladenen Sauerstoffionen.

Ein Charakteristikum der beiden Verbindungen ist, daß sich die Zustände an der Fermikante überwiegend aus Anteilen von den Atomorbitalen von $\text{Mn}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ sowie $\text{O}2p$ zusammensetzen. In YFeMnO_5 liegt deren Elektronendichte in der Basisebene der Pyramide ($d_{x^2-y^2}$) und in YMn_2O_5 (d_{z^2}) senkrecht dazu.

Am Fe-Atom wird eine atomare Magnetisierung von ca. $4\mu_B$ berechnet (2.20 und 2.10), die eigentlich typisch für high-Spin Fe^{2+} wäre. Ähnlich wie im Oktaeder findet man jedoch nur eine sehr breit verteilte Zustandsdichte im anderen Spinkanal (vgl. Abb. 2.23), die nicht auf das Vorliegen eines lokalisierten Elektrons in einem der $3d$ -Orbitale hindeutet. Die Zustandsdichtemaxima sind andererseits so verteilt, wie für Fe^{3+} ($3d^5$) erwartet wird.

2.7 Cluster-Modelle für TM-O-Polyeder

Bei den Festkörperrechnungen hat sich gezeigt, daß gerade die Verhältnisse in den Strukturpolyedern für die Materialeigenschaften die herausragende Rolle spielen. Im folgenden Kapitel werden diese Polyeder als einzelne Einheiten aus dem Festkörper ausgeschnitten und isoliert betrachtet. In der DFT-Rechnung benutzt man dann ein nichtperiodisches Potential, das zum Beispiel auch zur Berechnung von Molekülen angewendet wird.

Ein herausgeschnittener Strukturpolyeder kann eigentlich nicht stabil konvergieren, weil die Kompensation durch die außen liegenden positiven Ladungen fehlt. Eine Möglichkeit, das zu korrigieren, ist die Absättigung der freien Sauerstoffbindungen mit Wasserstoffatomen. FPLO (Version 7) bietet alternativ die Möglichkeit, die Elektronenanzahl des gesamten Polyeders in der Rechnung zu variieren. In den hier gezeigten Berechnungen wurde davon Gebrauch gemacht. Die wahrscheinlichsten formalen Ladungen sind Fe^{3+} und Mn^{3+} in der Pyramide sowie Mn^{4+} im Oktaeder. Damit erhält man die in Tab. 2.21 mit Q bezeichneten Polyederladungen. Wie man sieht, besitzen alle Polyeder aufgrund der zweifach negativen Sauerstoffatome Elektronenüberschuß, der allerdings von außen kommen muß. Im Festkörper verursachen dies die umgebenden positiven Metallionen, in der Clusterrechnung wird dieser Ladungsübertrag bzw. das mittlere umgebende Kristallpotential durch die Ladung Q simuliert. Die Atomkoordinaten für die Polyeder sind bereits in Abschnitt 2.6.1 aufgelistet worden. Die Relaxation der Sauerstoffkoordinaten kann keine sinnvollen Ergebnisse bringen, weil die äußere Umgebung dazu fehlt. Für die TM-Position im Innern der Polyeder ist eine Relaxation hingegen sinnvoll und wird beschränkt durchgeführt.

Ausgehend von diesen Atomkoordinaten wurden für die Polyeder LDOS berechnet, die in den Abb. 2.25–2.27 dargestellt sind. Da sich die beiden LDOS für MnO_6^{8-} in YFeMnO_5 und

Tabelle 2.21: Zusammenfassung der Clusterrechnungen für die aus den Strukturdaten von YFeMnO_5 berechneten Polyeder. M_{ges} ist das gesamte Moment (wie in Gl. 2.6) des Polyeders, Q ist die vorgegebene Ladung. Die Energie $E(Q)_{min}$ ist die minimale Gesamtenergie des Polyeders für vorgegebenes Q . Wie man sieht, hängt die Gesamtenergie noch von der Magnetisierung ab. Einige Spinkonfigurationen können nicht stabilisiert werden. Die Koordinate z bezieht sich auf die Verbindungslinie vom Metallatom zur Spitze des Polyeders, z_0 ist die Position des Metalls in YFeMnO_5 .

| | TM | Q | M_{ges}/μ_B | $E(Q) - E(Q)_{min}$ [eV] | $z - z_0$ [Å] |
|------------------------------|------------------|----|-----------------|--------------------------|---------------|
| Oktaeder TMO_6^Q | Mn^{3+} | -9 | 4 | 0 | 0 |
| | | | 2 | 0,32 | 0 |
| | | | 0 | 1,20 | 0 |
| | Mn^{4+} | -8 | 3 | 0 | 0 |
| | | | 1 | inst. | - |
| | | | 5 | 0 | 0 |
| | Fe^{3+} | -9 | 3 | inst. | - |
| | | | 1 | 0,41 | 0 |
| | | | 4 | 0,23 | 0 |
| | Fe^{4+} | -8 | 2 | 0 | 0 |
| 0 | | | 0,78 | 0 | |
| 4 | | | 0 | -0,13 | |
| Pyramide TMO_5^Q | Mn^{3+} | -7 | 4 | 0 | -0,13 |
| | | | 2 | inst. | - |
| | | | 0 | 2,54 | -0,06 |
| | Mn^{4+} | -6 | 3 | 0 | +0,01 |
| | | | 1 | inst. | - |
| | | | 5 | 0 | -0,01 |
| | Fe^{3+} | -7 | 3 | inst. | - |
| | | | 1 | inst. | - |
| | | | 4 | 0 | -0,04 |
| | Fe^{4+} | -6 | 2 | inst. | - |
| 0 | | | 1,68 | +0,01 | |
| 4 | | | 0 | -0,04 | |

YMn_2O_5 sehr ähnlich sind, ist nur die erstere gezeigt. Anders als im periodischen Festkörper sind die Zustände in der Molekülrechnung lokale Orbitale, keine periodischen Blochzustände. Daher sind ihre Energien wesentlich schärfer, Dispersion kann nicht auftreten. Damit die Niveaus eine gewisse Energiebreite erhalten, werden sie nach der Fermistatistik für eine Elektronentemperatur von 100 K besetzt. Außerdem verbessert sich dadurch die Konvergenz der Rechnungen. Die Cluster-Rechnungen zeigen im Gegensatz zu ihren Gegenstücken im Festkörper immer eine Bandlücke, ohne daß eine Korrektur durch LSDA+U nötig ist. Die Aufteilung der $3d$ -Niveaus folgt dem gleichen Muster wie im Festkörper (s. Kap. 2.6.2), wobei zum Beispiel die Entartung der t_{2g} -Niveaus im Oktaeder deutlicher zutage tritt. Da die Polyeder selbst bereits unsymmetrisch sind, ist allerdings immer die Aufhebung der Entartung zu erwarten. Auch die Zweiteilung der besetzten Zustandsdichte des Oktaeders in ein Maximum bei -2 eV und eines bei -6 eV ist reproduziert. Bei niedrigen Energien weichen die Positionen der DOS-Maxima in Festkörper- und Clusterrechnung voneinander ab. Insgesamt bestätigt sich jedoch, daß diese Eigenschaften der Metall- $3d$ -Orbitale maßgeblich von der unmittelbaren Umgebung bestimmt sind.

Bei Ersetzung von Mn durch Fe in der Pyramide wird eine Veränderung der TM-Position in der Pyramide beobachtet. Das kann mittels DFT nachvollzogen werden, indem die TM-Position innerhalb der Pyramide für verschiedene Besetzungen systematisch variiert wird. Dabei muß beachtet werden, daß für das TM-Atom auch verschiedene Spinzustände (high-spin, low-spin) möglich sind, von denen derjenige mit der niedrigsten Gesamtenergie ermit-

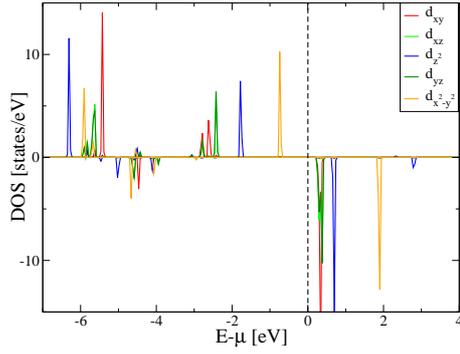


Abbildung 2.25: Pyramide in YFeMnO₅

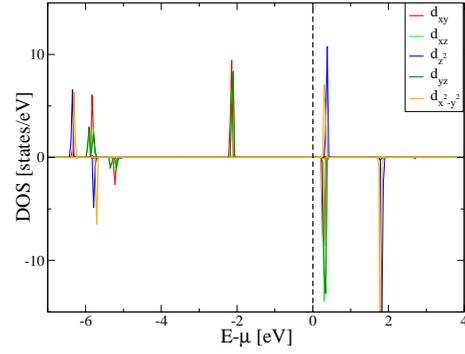


Abbildung 2.26: Oktaeder in YFeMnO₅

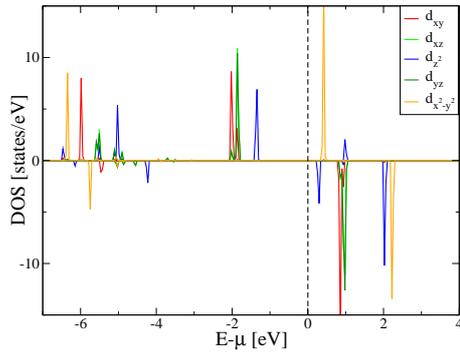


Abbildung 2.27: Pyramide in YMn₂O₅

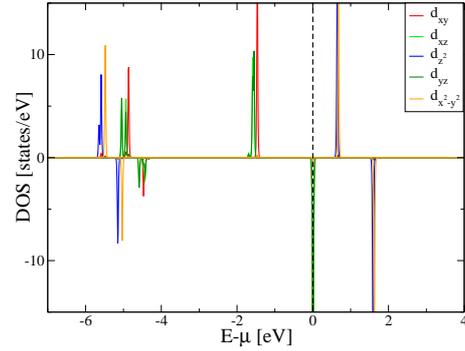


Abbildung 2.28: Fe⁴⁺-besetzter Oktaeder in YFeMnO₅

telt werden muß, so daß beide Optimierungen verknüpft sind. In gleicher Art und Weise kann man auch noch überprüfen, ob im Oktaeder Verschiebungen des TM aus der zentralen Position auftreten können. Des weiteren müssen alle diese Rechnungen für die unterschiedlichen Ladungen durchgeführt werden. In Tab. 2.21 sind die Ergebnisse dieser Vorgehensweise, durchgeführt mit den Sauerstoffkoordinaten von YFeMnO₅, aufgelistet. Die Position des TM-Atoms wurde nur entlang der z -Achse, die zur Spitze des jeweiligen Polyeders zeigt (O3 in der Pyramide, O4 im Oktaeder), variiert. In der Tabelle ist die Differenz zur Lage des Fe-Atoms in der Pyramide angegeben, zum Beispiel erkennt man für Fe³⁺ nur eine geringe Abweichung der so relaxierten zur experimentell bestimmten Position. Diese Positionsänderung ist nur für die Ionen Mn³⁺ und Fe⁴⁺ signifikant. Für Mn³⁺ liegt der Wert dieser Verschiebung sehr nah am experimentellen Wert von 0,15 Å. Diese Eigenschaft der Fe-Substitution ist also bereits mit dem recht einfachen Cluster-Modell nachvollziehbar. Im Oktaeder ist eine Verschiebung des TM-Atoms entlang der z -Achse immer unvorteilhaft, weil sie sich entgegengesetzt auf die beiden Spitzen-Sauerstoffatome auswirkt. Die Energiedifferenzen in der Tabelle wurden bezüglich der jeweils Energie-optimalen Spinkonfiguration eines Ions berechnet. In fast allen Fällen sind die high-Spin-Ionen die stabilste Konfiguration, eine Ausnahme gilt nur für das hypothetische Fe⁴⁺ im Zentrum des Oktaeders.

Mit den jeweils niedrigsten Gesamtenergien kann man nun für YFeMnO₅ die Annahme überprüfen, daß die höher koordinierten Oktaederplätze mit stärker geladenen Ionen

(TM^{4+}) besetzt sind. Ohne eine Platzbesetzung vorauszusetzen, bildet man die Differenzen

$$\begin{aligned} (E(Mn_O^{4+}) + E(Fe_P^{3+})) - (E(Mn_O^{3+}) + E(Fe_P^{4+})) &= -12,4 \text{ eV} \\ (E(Fe_O^{4+}) + E(Mn_P^{3+})) - (E(Fe_O^{3+}) + E(Mn_P^{4+})) &= -11,2 \text{ eV}. \end{aligned}$$

Daran ist zu erkennen, daß die höher geladenen Ionen tatsächlich zum Oktaeder gehören. Mit dieser Information kann man noch die Differenz der beiden Besetzungen,

$$(E(Mn_O^{4+}) + E(Fe_P^{3+})) - (E(Fe_O^{4+}) + E(Mn_P^{3+})) = -1,0 \text{ eV}, \quad (2.8)$$

bilden, woraus übereinstimmend mit früheren Ergebnissen zu erkennen ist, daß Fe die Pyramidenposition besetzt. Die PDOS von Fe^{4+} im Oktaeder (Abb. 2.28) zeigt, daß die entarteten t_{2g} -Zustände an der Fermikante liegen, d.h. nur teilweise besetzt sind. Bei einer solchen Elektronenkonfiguration ist es sehr wahrscheinlich, daß der Oktaeder verzerrt wird, um die Entartung aufzuheben (Jahn-Teller-Verzerrung). Sollte Fe systematisch auf dieser Position eingebaut werden, müßte im Experiment also eine Verzerrung des Oktaeders beobachtet werden.

Die unterschiedlichen Positionen von Mn^{3+} und Fe^{3+} in der Pyramide resultieren aus der unterschiedlichen Besetzung der $3d$ -Orbitale im Kristallfeld. Bei Mn^{3+} ist das $3d_{x^2-y^2}$ -Orbital nicht besetzt, und dadurch vermindert sich die abstoßende Coulombwechselwirkung mit den Sauerstoffatomen in der Grundfläche der Pyramide, während der größere Abstand zum Spitzen-Sauerstoff ebenso eine verminderte Abstoßung bewirkt. In der Fe-besetzten Pyramide wäre etwas ähnliches möglich, wenn Fe einen low-Spin-Zustand annehmen würde. In diesem Fall besetzen mindestens zwei Elektronen mit gegensätzlichen Spins das selbe Orbital, d.h. das gleiche Raumvolumen. Aufgrund ihrer gegenseitigen elektrostatischen Wechselwirkung muß dafür zusätzliche Energie aufgewendet werden (Austauschenergie). Trotzdem kann der low-Spin-Zustand begünstigt sein, wenn im Kristallfeld die Energien der atomaren Orbitale so weit aufspalten, daß ihr Energieunterschied größer ist als diese Austauschenergie. In Fe^{3+} in der Pyramide ist das offensichtlich nicht so. Weil alle Orbitale einfach besetzt sind, gibt es zu allen umgebenden Sauerstoffatomen elektrostatische Abstoßung. Das Fe^{3+} -Ion nimmt dann eine Position ein, in der sich die diese abstoßenden Kräfte im Gleichgewicht befinden. So kann man verstehen, daß der Abstand zum Spitzen-Sauerstoffatom geringer ist als zu den vier Sauerstoffatomen in der Grundfläche. Für Fe beträgt der Energiegewinn durch die Verschiebung, verglichen zu einer Mn-typischen Position in der Pyramide, nur ca. 0,2 eV. Die Bevorzugung dieser Position bei der Fe-Substitution ist deshalb nicht nur auf ihre Flexibilität zurückzuführen, sonst wäre dieser Energiegewinn gleich dem Betrag in Formel 2.8. Man sollte bei den Kristallfeldeffekten nicht vergessen, daß neben der Coulombwechselwirkung noch eine starke anziehende Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und den TM-Ionen besteht, die für die chemische Bindung verantwortlich ist.

Es stellt sich noch die Frage, inwiefern diese Ergebnisse von den verwendeten Strukturdaten, aus denen die Sauerstoffpositionen berechnet werden, abhängig sind. Bei stichprobenartigen Berechnungen mit YMn_2O_5 -Polyedern wurden qualitativ ähnliche Ergebnisse erhalten. Es ist auch möglich, die von YMn_2O_5 abgeleitete Pyramide mit Fe zu besetzen, und dann die Fe-Position in der beschriebenen Weise zu optimieren. Ebenso könnte man die Cluster-Rechnungen auf andere Ersetzungen anwenden und so die charakteristische Reaktion der YMn_2O_5 -Struktur darauf vorhersagen, vorausgesetzt, daß ein isostruktureller Einbau möglich ist. Dies kann am Beispiel der Substitution von Chrom auf Manganplätzen diskutiert werden. Die Experimente [37] zeigen, daß Chrom auf beiden Plätzen etwa gleich verteilt eingebaut wird. Berechnet man die Chrom-Ersetzung mit Polyedern aus $YFeMnO_5$, so erhält man allerdings eine Energiedifferenz von ca. 0,5 eV zugunsten des Pyramidenplatzes. Geht man von einer Wertigkeit von Cr^{4+} (d^2) im Oktaeder und Cr^{3+} (d^3) in der

Pyramide aus, dann muß der Chrom-besetzte Oktaeder eine Jahn-Teller-Verzerrung zeigen, ähnlich wie das für den Fall von Fe^{4+} im Oktaeder gezeigt wurde. Das bedeutet, daß Chrom-Substitution in jedem Fall zu größeren Verzerrungen der Sauerstoffumgebungen führen sollte.

2.8 Heisenberg-Modell für den Magnetismus

DFT-Rechnungen ermöglichen es, die Gesamtenergien für unterschiedliche Spinkonfigurationen zu bestimmen. Der Betrag des atomaren Spins, welcher mittels Projektion aus der Spindichte berechnet wird, ist veränderlich, aber sein Vorzeichen bleibt in den meisten Fällen gleich. Ausnahmen davon sind die nur leicht magnetisierten Atome (z.B. Sauerstoff mit $m_O \leq 0,25 \mu_B$), bei denen die berechnete Magnetisierung auch von Projektionsartefakten hervorgerufen werden könnte. Somit kann man durch Setzen der Anfangsmagnetisierung unterschiedliche Spinzustände simulieren, und die Rechnung dann in ein lokales Minimum der Gesamtenergie konvergieren lassen. Das entspricht der Vorgehensweise bei einer „Fixed Spin Moment“-Rechnung, ohne jedoch die Randbedingung an das Magnetfeld tatsächlich einzuführen.

Die Ergebnisse aus solchen Berechnungen gewinnen an Anschaulichkeit, wenn man von der reinen DFT-Rechnung zu einem Heisenberg-Modell für die Beschreibung der magnetischen Wechselwirkung übergeht. Dieses Modell setzt voraus, daß der Magnetismus lokalen Charakter besitzt, das heißt aus dem Magnetismus der Ionen im Festkörper hervorgeht. Den Gegenpol bilden die itineranten Magneten (z. B. Fe-Metall), bei denen der Magnetismus nicht von lokalen, sondern beweglichen (itineranten) Leitungselektronen getragen wird, deren Zustandsdichte spinabhängig ist. Für Systeme mit lokalen Momenten, insbesondere Nichtleiter, kann das Heisenberg-Modell zur Analyse der DFT-Rechnungen verwendet werden.

Der Heisenberg-Hamiltonoperator für die Energie einer Spinanordnung ist

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (2.9)$$

mit den effektiven Austauschparametern J_{ij} und den Spinoperatoren \vec{S}_i . Üblicherweise wird $J_{ii} = 0$ und $J_{ij} = J_{ji}$ angenommen. Betrachtet man vereinfachend nur zwei Spins, die in z -Richtung ausgerichtet sein sollen, dann ist der Zustand niedrigster Energie durch parallele Spins gekennzeichnet, wenn $J_{12} > 0$, und durch antiparallele Spinstellung, wenn $J_{12} < 0$. Dieses Modell der Wechselwirkung umfaßt nur die quantenmechanischen Effekte, die zum Aufbau der Spinpolarisierung beitragen. Die elektromagnetische Feldenergie der atomaren Dipole, in der Größenordnung von ca. 10^{-4} eV, kann gegenüber den quantenmechanischen Anteilen $\propto 10^{-2}$ eV vernachlässigt werden. Größere Systeme mit vielen Spins erfordern die Einführung weiterer Parameter J_{ij} . Deren Betrag nimmt mit zunehmender Entfernung schnell ab, so daß man sich auf die nächsten Nachbarn beschränken kann. Für die Bestimmung der J_{ij} aus den DFT-Gesamtenergien benötigt man ausreichend viele Energiewerte für verschiedene Spinkonfigurationen und muß dann ein Gleichungssystem lösen.

Als Ergebnis aus den DFT-Rechnungen für verschiedene Spinzustände erhält man die jeweilige Gesamtenergie und, aus der Differenz der Spindichten, die z -Komponente des Gesamtspins der Elementarzelle S_z . Die atomaren magnetischen Momente bzw. Spins können durch Projektion der Spindichte auf die entsprechenden Basisfunktionen oder in ein Voronoi-Raumelement berechnet werden. Diese Werte sind immer von der Projektionsmethode abhängig und keine observable Größe, daher nicht quantitativ zu diskutieren. Der berechnete Gesamtspin der Elementarzelle kann in den untersuchten Fällen gut durch vollständig

ausgerichtete atomare Spins beschrieben werden. Es bietet sich deshalb an, von den formalen atomaren Gesamtspins der Ionen ($\text{Mn}^{4+} : S = 3/2$, $\text{Mn}^{3+} : S = 2$, $\text{Fe}^{3+} : S = 5/2$) auszugehen. Die Energie berechnet man mit mit Gl. 2.9 und dem Zustand ψ :

$$E_{mag}\psi = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \psi = -2 \sum_{i,j:i<j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \psi \quad (2.10)$$

Man kann näherungsweise davon ausgehen, daß Spin- und Bahnanteil der Wellenfunktion getrennt werden können (L - S -Kopplung). Deshalb werden im Folgenden nur die Spinanteile der Wellenfunktion betrachtet. Die Gesamtwellenfunktion wird als Produkt der atomaren Spins gebildet. Mit diesem Ansatz kann man alle Summanden in 2.10 einzeln betrachten, weil jeder Spinoperator nur auf seine Eigenfunktion wirkt. Das Ergebnis der DFT-Rechnung entspricht dem Erwartungswert der Energie:

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = E_{mag} \langle \psi | \psi \rangle = -2 \sum_{i,j:i<j} J_{ij} \langle \psi | \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j | \psi \rangle \quad (2.11)$$

Diese Summe zerfällt dann in lauter Terme, die nur zwei Spins enthalten. Im Anhang 6.6 wird gezeigt, wie dieses Produkt ausgewertet wird, wenn die S_z -Komponenten der beteiligten Spins maximal sind ($m = \pm S$), was gleichbedeutend mit kollinearen Spins ist. In diesem Fall ist das Heisenberg-Modell identisch mit dem einfacheren Ising-Modell. Dessen Hamilton-Operator:

$$H_{Ising} = -2 \sum_{i,j:i<j} J_{ij} S_{z,i} S_{z,j}. \quad (2.12)$$

enthält nur die S_z -Komponenten der Spins. Die berechneten Erwartungswerte für die oben genannten Spinpaare sind in Tabelle 2.22 zusammengefasst.

Tabelle 2.22: Erwartungswerte für $2S_1 \cdot S_2$ für $S=3/2$ (Mn^{4+}), $S=2$ (Mn^{3+}) und $S=5/2$ (Mn^{3+}).

| | | | | | |
|--|------|----|-------|------|-------|
| S_1 | 3/2 | 2 | 5/2 | 3/2 | 3/2 |
| S_2 | 3/2 | 2 | 5/2 | 2 | 5/2 |
| $m_j(\uparrow\uparrow)$ | 3 | 4 | 5 | 7/2 | 4 |
| $m_j(\uparrow\downarrow)$ | 0 | 0 | 0 | -1/2 | -1 |
| $\langle 2S_1 \cdot S_2 \rangle / \hbar^2(\uparrow\uparrow)$ | 9/2 | 8 | 25/2 | 6 | 15/2 |
| $\langle 2S_1 \cdot S_2 \rangle / \hbar^2(\uparrow\downarrow)$ | -9/2 | -8 | -25/2 | -6 | -15/2 |

Um möglichst viele Spinanordnungen mit DFT zu simulieren, müssen die Geometrie und/oder Symmetrie der Elementarzelle geändert werden. Da die Vergrößerung der Elementarzelle hier wegen des hohen Speicherbedarfs ungünstig ist, bietet sich zuerst die Verringerung der Symmetrie an, um zusätzliche Freiheitsgrade für die räumliche Verteilung der Spindichtedifferenz zu bekommen. Unter Ausnutzung von Gruppen-Untergruppenbeziehungen erhält man als mögliche niedrig-symmetrische Raumgruppen neben $Pbam(55)$ in der gleichen Elementarzelle die orthorhombischen $Pba2(32)$ und $Pmc2_1(26)$ sowie die monokline Raumgruppe $P2/m(10)$. Die Atomlagen der M-Atome bzw. atomaren Spins werden in diesen Raumgruppen entsprechend der jeweiligen Symmetrie zusammengefaßt. Dabei entstehen 8 unterschiedliche Spinkonfigurationen, die in Abb. 2.29 schematisch gezeichnet sind. In den ferrimagnetischen Varianten ist ein Teil der Spins antiparallel, während die antiferromagnetischen Varianten dadurch gekennzeichnet sind, daß sich die Spins auf je zwei in $Pbam$ kristallographisch gleichen Positionen (Oktaeder bzw. Pyramide) bereits zu Null addieren. Die Spinstruktur von YFeMnO_5 entspricht der Variante ferrimagnetisch-1, wobei die

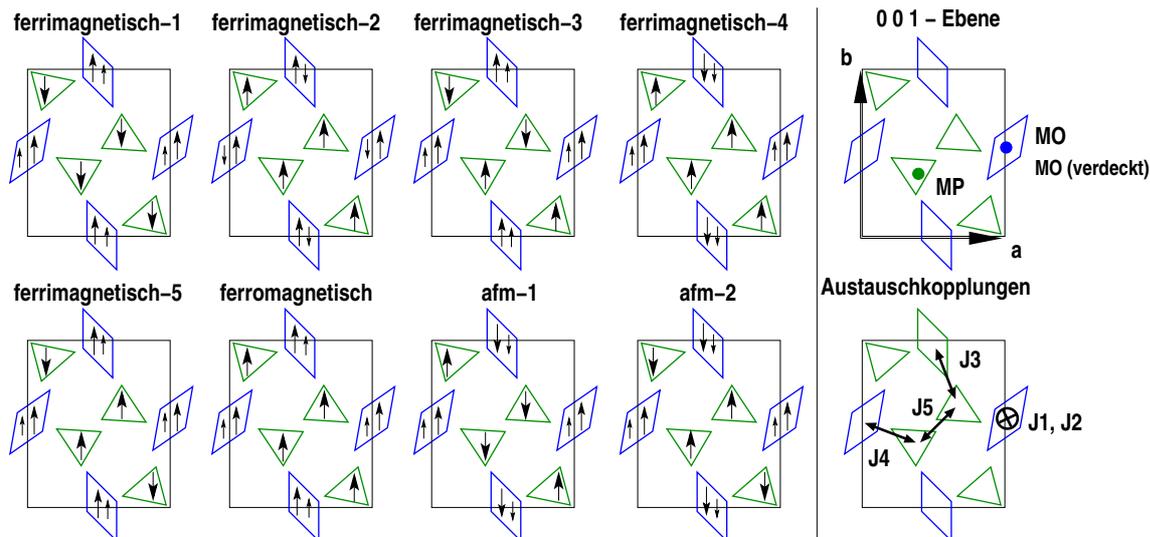


Abbildung 2.29: Schematische Darstellung der erreichbaren Spinkonfigurationen in der ab -Ebene. Die Ausrichtung relativ zur Elementarzelle spielt keine Rolle, weil die magnetische Anisotropie nicht in der Berechnung berücksichtigt ist. Es wurde eine kristallographische Elementarzelle verwendet. Nur bei der ferrimagnetischen Variante 2 sind die benachbarten Spins (entlang der Oktaederketten) antiparallel.

Spins allerdings parallel zu c stehen. Zum Vergleich mit YMn_2O_5 kann die Darstellung der kommensurabel modulierten antiferromagnetischen Phase (Abb. 2.3, S. 8) benutzt werden.

Der magnetische Anteil an der Gesamtenergie und damit die Austauschparameter können nur aus der Differenz der Gesamtenergien zweier unterschiedlicher Spinkonfigurationen berechnet werden. Diese Energiedifferenz lässt sich dann als Differenz zwischen zwei Ausdrücken vom Typ der Gl. 2.11 schreiben. Dabei wird vorausgesetzt, daß alle anderen Beiträge zur Gesamtenergie konstant bleiben. In Tab. 2.23 sind diese Differenzen, sowie die projizierten magnetischen Momente $m_{z,n}$ der Atome gezeigt. Es ist $m_{z,n}/\mu_B$ angegeben, daraus berechnet man mit Gl. 2.6 $S_{z,n}/\hbar = 1/g \cdot m_{z,n}/\mu_B$. Die Tabelle zeigt nochmals, daß die Annahme von $m_S = \pm S$ für alle Rechnungen plausibel ist, auch wenn die Momente etwas kleiner als $g \cdot S_z$ sind. In jeder Raumgruppe ist es möglich, die Variante ferrimagnetisch-1, die auch die niedrigste Gesamtenergie besitzt, und die ferromagnetische Variante zu berechnen. Diese beiden Varianten haben in allen Raumgruppen die gleiche Gesamtenergie, bis auf vernachlässigbare Abweichungen ($\leq 10^{-3}$ eV/Elementarzelle). Zur Analyse der einzelnen Wechselwirkungen werden aus den Energiedifferenzen in Tab. 2.23 die Austauschparameter für das Heisenberg-Modell berechnet und dann miteinander verglichen.

Zuerst sollen die J_{ij} charakterisiert werden. Es werden nur die Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Übergangsmetallionen betrachtet. Dafür sind insgesamt 5 voneinander unabhängige Austauschparameter für die nächstbenachbarten Metallatome ausreichend, ergänzend zu denen noch drei Übernächste-Nachbar-Terme hinzugenommen werden (vgl. Tab. 2.24).

Die Wechselwirkungen $J1$ und $J2$ wirken zwischen den Spins der MnO -Atome entlang der Oktaederketten. Sie gehören zu den Oktaederverbindungen, welche durch die „Y-Schicht“ ($J1$, über $\text{O}2$) und die „Pyramiden-Schicht“ ($J2$, über $\text{O}3$) erfolgen. An jedem Oktaeder gibt es beide Wechselwirkungen. $J3$ und $J4$ sind Pyramiden-Oktaeder-Kopplungen, die Anteile in der ab -Ebene und parallel zu c haben. Eine Pyramide ist dabei mit je zwei Oktaedern verbunden, so daß pro Pyramide insgesamt vier dieser Wechselwirkungen auftreten.

Tabelle 2.23: Energiedifferenzen zwischen verschiedenen Spinkonfigurationen und der ferrimagnetischen Konfiguration (E_0) in der jeweiligen Raumgruppe. Die Differenzen sind bezüglich einer Elementarzelle in eV angegeben. Zu den Spinkonfigurationen sind die von FPLO mit einer geometrischen Aufteilung der Spindichte (Voronoi-Sphäre) bestimmten atomaren magnetischen Momente angegeben. Die m_z sind in Bohr'schen Magneton angegeben.

| <i>RG</i> | Spinstruktur | $m_{Ges.}$ | $m_z(M_{O1})$ | $m_z(M_{O2})$ | $m_z(M_{P1})$ | $m_z(M_{P2})$ | $E - E_0$ [eV] |
|---------------------------------|-------------------|------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| YMn ₂ O ₅ | | | | | | | |
| 55 | ferrimagnetisch | -4 | 2,56 | - | -3,64 | - | 0 |
| | ferromagnetisch | 28 | 2,79 | - | 3,73 | - | 0,65 |
| 32 | ferrimagnetisch | -4 | 2,56 | 2,56 | -3,64 | - | 0 |
| | ferromagnetisch | 28 | 2,79 | 2,79 | 3,73 | - | 0,65 |
| | ferrimagnetisch-2 | 16 | -2,52 | 2,75 | 3,69 | - | 0,25 |
| 26 | ferrimagnetisch | -4 | 2,56 | - | -3,64 | -3,64 | 0 |
| | ferromagnetisch | 28 | 2,79 | - | 3,73 | 3,73 | 0,65 |
| | ferrimagnetisch-3 | 12 | 2,67 | - | 3,71 | -3,62 | 0,23 |
| 10 | ferrimagnetisch | -4 | 2,56 | 2,56 | -3,64 | -3,64 | 0 |
| | ferromagnetisch | 28 | 2,79 | 2,79 | 3,73 | 3,73 | 0,65 |
| | afm-1 | 0 | 2,62 | -2,62 | 3,68 | -3,68 | 0,12 |
| | ferrimagnetisch-4 | 16 | 2,79 | -2,56 | 3,68 | 3,68 | 0,32 |
| | ferrimagnetisch-5 | 12 | 2,62 | 2,73 | 3,72 | -3,64 | 0,32 |
| | afm-2 | 0 | 2,73 | -2,73 | -3,68 | 3,68 | 0,50 |
| YFeMnO ₅ | | | | | | | |
| 55 | ferrimagnetisch | -8 | 2,55 | - | -4,09 | - | 0 |
| | ferromagnetisch | 32 | 2,81 | - | 4,17 | - | 1,14 |
| 32 | ferrimagnetisch | -8 | 2,55 | 2,55 | -4,09 | - | 0 |
| | ferromagnetisch | 32 | 2,81 | 2,81 | 4,17 | - | 1,14 |
| | ferrimagnetisch-2 | 20 | -2,53 | 2,80 | 4,13 | - | 0,59 |
| 26 | ferrimagnetisch | -8 | 2,55 | - | -4,09 | -4,09 | 0 |
| | ferromagnetisch | 32 | 2,81 | - | 4,17 | 4,16 | 1,14 |
| | ferrimagnetisch-3 | 12 | 2,68 | - | 4,15 | -4,07 | 0,50 |
| 10 | ferrimagnetisch | -8 | 2,55 | 2,55 | -4,09 | -4,09 | 0 |
| | ferromagnetisch | 32 | 2,81 | 2,81 | 4,17 | 4,17 | 1,14 |
| | afm-1 | 0 | 2,67 | -2,67 | 4,12 | -4,12 | 0,48 |
| | ferrimagnetisch-4 | 20 | 2,81 | -2,55 | 4,14 | 4,12 | 0,53 |
| | ferrimagnetisch-5 | 12 | 2,68 | 2,69 | 4,16 | -4,08 | 0,56 |
| | afm-2 | 0 | 2,68 | -2,68 | -4,12 | 4,12 | 0,57 |

Bei J_3 liegen die vermittelnden Sauerstoffatome in der Basisebene der Pyramide, und bei J_4 ist das Sauerstoffatom an der Spitze der Pyramide. J_5 liegt parallel zur ab -Ebene und verbindet zwei Pyramiden (vgl. Abb. 2.29, rechts). Die Benennung dieser Wechselwirkungen richtet sich nach einem Artikel von Chapon [26]. In Tabelle 2.24 ist auch die Anzahl der Wechselwirkungen pro Elementarzelle angegeben, die in der Berechnung der Austauschparameter J_i berücksichtigt werden muß. Den Wechselwirkungen J_6 , J_7 , J_8 kann keine direkte Verbindung zugeordnet werden.

Für jede berechnete Spinkonfiguration kann die Gleichung 2.11 mit den J_i und Werten von $2S_1 \cdot S_2$ aus Tab. 2.22 aufgeschrieben werden. Für jede Konfiguration wird dann die Differenz mit der Gleichung für den ferrimagnetischen Grundzustand in der jeweiligen Raumgruppe gebildet. Am Beispiel der Raumgruppe (55) kann dies demonstriert werden. Hier gibt es nur zwei Varianten (ferrimagnetisch-1 (A) und ferromagnetisch (B)), aus denen

Tabelle 2.24: Verwendete Austauschparameter J_i , sowie ihre Häufigkeit in der Elementarzelle und die Abstände der beteiligten Atome.

| J_i | Polyeder (Sauerstoff) | $d_{YMn_2O_5}$ | d_{YFeMnO_5} | Anz./EZ | Bemerkung |
|----------------------|------------------------|----------------|----------------|---------|--------------------------|
| nächste Nachbarn | | | | | |
| J1 | Oktaeder-Oktaeder (O2) | 2,92 Å | 2,87 Å | 4 | c |
| J2 | Oktaeder-Oktaeder (O3) | 2,75 Å | 2,84 Å | 4 | c |
| J3 | Oktaeder-Pyramide (O4) | 3,34 Å | 3,42 Å | 8 | Grundfl. Py. (Abb. 2.18) |
| J4 | Oktaeder-Pyramide (O3) | 3,53 Å | 3,43 Å | 8 | Spitze Py. (Abb. 2.19) |
| J5 | Pyramide-Pyramide (O1) | 2,84 Å | 2,98 Å | 2 | ab -Ebene |
| übernächste Nachbarn | | | | | |
| J6 | Pyramide-Pyramide | 4,01 Å | 4,06 Å | 4 | - |
| J7 | Pyramide-Pyramide | 4,85 Å | 4,73 Å | 4 | - |
| J8 | Oktaeder-Oktaeder | 5,58 Å | 5,62 Å | 8 | - |

eine Differenz gebildet werden kann:

$$\begin{aligned}
 E_B - E_A = & -2 \cdot [(4J_1 + 4J_2 + 8J_8)(S_{11,B}S_{11,B} - S_{11,A}S_{11,A}) \\
 & + (2J_5 + 4J_6 + 4J_7)(S_{22,B}S_{22,B} - S_{22,A}S_{22,A}) \\
 & + (8J_3 + 8J_4)(S_{11,B}S_{22,B} - S_{11,A}S_{22,A})].
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

Dabei gehen die Austauschparameter entsprechend ihrer Anzahl in der Elementarzelle ein. Mit Einsetzen der Gesamtenergiedifferenz für YMn_2O_5 aus Tab. 2.23 und den Werten für $2S_1 \cdot S_2$ aus 2.22 wird daraus:

$$-0,65 \text{ eV} = 4(J_1 + J_2 + 2J_8) \cdot (9/2 - 9/2) + 2(J_5 + 2J_6 + 2J_7) \cdot (8 - 8) + 8(J_3 + J_4) \cdot (6 + 6). \tag{2.14}$$

Aus dieser Gleichung erhält man einen Wert für die Summe $(J_3 + J_4)$, die Auswertung aller betrachteten Spinkonfigurationen erlaubt die Bestimmung der in Tabelle 2.25 zusammengestellten Werte für die Austauschparameter. In einigen Fällen ist es aufgrund der Symmetriebeschränkungen nicht möglich, die einzelnen Beiträge voneinander zu trennen.

Tabelle 2.25: Berechnete Werte für die Austauschparameter.

| Austausch- integral(e) | E [meV/ \hbar^2] | |
|---------------------------|---------------------|------------|
| | YMn_2O_5 | $YFeMnO_5$ |
| J1+J2 | -2,1 | 0,7 |
| J3 | -1,4 | -4,4 |
| J4 | -5,4 | -5,1 |
| J5+2J7 | -3,0 | -1,4 |
| J6+J7 | -0,1 | -0,4 |
| J8 | -0,1 | -0,1 |

Die so berechneten Austauschparameter sollen nun mit der experimentell ermittelten Spinkonfiguration verglichen werden. In $YFeMnO_5$ entspricht der experimentell bestimmte Grundzustand der Variante ferrimagnetisch-1 in Abb. 2.29, wobei die Spinvektoren im Gegensatz zur Abbildung in Richtung c zeigen. Für YMn_2O_5 wird zum Vergleich die kommensurable antiferromagnetische Spinstruktur herangezogen, da die Struktur des Grundzustands wegen ihrer inkommensurablen Periodizität nur schwer graphisch darstellbar ist.

Hinsichtlich der Orientierung benachbarter Spins zeigen die kkommensurable und die inkommensurable Struktur dieser Verbindung vergleichbare Merkmale [19].

Bei J_1 und J_2 ist es nicht möglich, die beiden Beiträge in der kristallographischen Elementarzelle voneinander zu trennen, nur ihre Summe kann bestimmt werden. In YFeMnO_5 sind alle Mn–Spins in den Oktaedern parallel gestellt, und in Übereinstimmung damit ist die berechnete Summe J_1+J_2 positiv, also ferromagnetisch. In YMn_2O_5 ist die Spinstruktur der Oktaederketten in der ac bzw. bc –Ebene nahezu mit einer einfachen $\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow$ –Anordnung vergleichbar (vgl. Abb. 2.3, S. 8). Die Spinumkehr erfolgt dabei immer nur in einer „Y–Schicht“, in der die Oktaeder an zwei verschiedene Pyramiden koppeln. Das liegt an der sehr starken Kopplung an die Pyramide über J_4 , die eine Parallelstellung der beiden Oktaeder an der gleichen Pyramide erzwingt. Daß die Summe von $J_1 + J_2$ in YMn_2O_5 einen negativen, d. h. antiferromagnetischen Wert ergibt, ist deshalb unerwartet, kann aber als Bestätigung für die Möglichkeit einer antiparallelen Stellung gesehen werden.

Würde entlang der Oktaederketten in YMn_2O_5 eine antiferromagnetische Wechselwirkung vorherrschen, so wäre aufgrund der größeren J_3 und J_4 in jeder „Y–Schicht“ eine Spinumkehr zu erwarten, und damit nur die Hälfte der tatsächlichen Periodizität entlang c . Das ist tatsächlich bei BiMn_2O_5 der Fall, und führt dort zu einer kleineren magnetischen Elementarzelle (Propagationsvektor $(1/2 \ 0 \ 1/2)$). Die magnetischen Momente weisen keinen Beitrag in c –Richtung auf [22], und daher gibt es die spiralförmige Modulation entlang der c –Achse dort nicht. Abgesehen davon ist die Spinstruktur von BiMn_2O_5 jener der FE–CM–Phase von YMn_2O_5 sehr ähnlich. Einen anderen Extremfall stellt LaMn_2O_5 dar, wo die Spins in den Oktaederketten parallel zu c ausgerichtet sind und die Spins in den Pyramiden senkrecht dazu in der ab –Ebene [54]. Die isotropen $(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2)$ Kopplungen zwischen Pyramiden– und Oktaederspins sind dann sehr schwach, statt dessen dominieren die Kopplungen zwischen gleichen Polyedern. Der Abstand zweier Mn_O in der Oktaederkette ist in LaMn_2O_5 gering, wenn sich dazwischen eine Pyramiden–Schicht befindet (ca. 2,7 Å). Das bedingt in dieser Struktur eine antiferromagnetische Kopplung (J_2) zwischen diesen Spins. Der Abstand der Mn_O in der La–Schicht ist bei dieser Verbindung sehr groß (3,1 Å), und die Spinstruktur zeigt, daß die zugehörige Kopplung J_1 ferromagnetisch ist. In den Bi– und Y–Verbindungen ist der Abstand zweier Mn_O an der Pyramidenschicht etwa gleich groß wie in LaMn_2O_5 , allerdings ist die beobachtete Spinstruktur der beiden Mn_O dort zum größten Teil parallel. Aufgrund der vorherigen Diskussion kann man allerdings annehmen, daß die Kopplung J_2 innerhalb der Oktaederketten eigentlich antiferromagnetisch ist, und durch die stärkere Kopplung zwischen Pyramide und Oktaeder übertroffen wird. Somit wäre J_2 dann in allen RMn_2O_5 außer für $R=\text{La}$ frustriert. So kann auch der negative Wert von $J_1 + J_2$ in YMn_2O_5 verstanden werden. Die Frustration könnte für die Ausbildung der Spinspirale entlang c verantwortlich sein. Theoretisch ist eine Spirale möglich, wenn die Austauschwechselwirkungen zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn in einer Spinkette unterschiedlich sind.

In der ab –Ebene koppeln J_3 sowie J_4 die Pyramiden mit den Oktaedern und J_5 zwei Pyramiden untereinander. Die berechneten Austauschparameter aller dieser Wechselwirkungen sind in YMn_2O_5 und YFeMnO_5 antiferromagnetisch. Im DFT–Grundzustand (ferrimagnetisch–1) ist J_5 deshalb in beiden Fällen frustriert. Die experimentelle Spinstruktur von YMn_2O_5 zeigt jedoch eine streng antiparallele Einstellung der Spins in den Pyramiden. Des weiteren sind in der experimentellen Struktur die mit J_4 gekoppelten Spins immer antiparallel, und die über J_3 gekoppelten haben in der Hälfte der Fälle eine parallele Einstellung. In Übereinstimmung damit ist der berechnete Betrag von J_4 in YMn_2O_5 wesentlich kleiner als der Wert von J_3 . Um die antiparallele Einstellung für J_4 und J_5 zu sichern, wird also J_3 in einigen Fällen frustriert. Diese Verhältnisse wurden bereits von [26] vorhergesagt, und auch in [31] wurden vergleichbare Werte für TbMn_2O_5 nach einer sehr

ähnlichen Methode berechnet.

Im Vergleich dazu ist die Kopplung zwischen den Fe-Atomen in den Pyramiden in YFeMnO_5 zwar auch antiferromagnetisch, aber schwächer, und J_3 und J_4 dominieren. J_5 ist immer frustriert, und die Spinstruktur kann in a -Richtung eine kleinere Elementarzelle einnehmen. Wenn die inkommensurable Spinstruktur in YMn_2O_5 von den gelegentlich frustrierten Austauschkopplungen verursacht wird, dann sollte YFeMnO_5 eigentlich auch eine inkommensurable Tieftemperaturphase zeigen. Eine solche ist allerdings nicht bekannt geworden.

In einem der bekannten Modelle für die Ferroelektrizität in YMn_2O_5 ist die Frustration der Kopplung J_3 Ursache für das Auftreten der Austauschstriktion zwischen den koppelnden Atomen, welche wiederum die elektrische Polarisation verursacht. Diese Frustration tritt auf, weil J_5 im Verhältnis zu J_3 stärker ist. In YFeMnO_5 kehrt sich dieses Verhältnis um, und folglich wird J_3 nicht frustriert. Die resultierende Spinstruktur erlaubt keine ferroelektrische Polarisation in dieser Verbindung. Daher könnte die Veränderung der Kopplungskonstanten eine Ursache für das Nichtvorhandensein der ferroelektrischen Polarisation in dieser Verbindung sein.

Die Energie der Wechselwirkung J_4 , berechnet nach Formel 2.11, ist aufgrund der großen Anzahl dieser Wechselwirkungen in der Elementarzelle und ihrer absoluten Größe für den überwiegenden Teil der magnetischen Wechselwirkungsenergie pro Elementarzelle verantwortlich.

Wechselwirkungen, die über die isotrope und kollineare Näherung des Heisenberg-Modells hinausgehen, wurden hier vernachlässigt. Gruppentheoretische Überlegungen lassen eine Vielzahl weiterer Kopplungsterme zu, z.B. eine quadratische Kopplung ($\propto (S_1 \cdot S_2)^2$). Zwischen nichtkollinearen Spins existieren Kopplungsterme proportional zum Kreuzprodukt der magnetischen Momente [3], deren Größenordnung durch die Spin-Bahn-Kopplung der beteiligten Ionen bestimmt ist. Damit ist diese sog. Dzyaloshinsky-Moriya-Wechselwirkung zwar schwach im Verhältnis zur isotropen Kopplung, jedoch ermöglicht sie aufgrund der Symmetriebrechung das Auftreten einer magnetoelektrischen Kopplung.

2.9 Superaustausch

Es gibt mehrere physikalische Modellvorstellungen, auf welchen mikroskopischen Vorgängen die Ausbildung der Magnetisierung eines Elektronengases beruht. Die Magnetisierung nichtlokaler Leitungselektronen im Festkörper kann zum Beispiel mit dem Stoner-Modell beschrieben werden. Dabei vergleicht man den Gewinn an potentieller Energie durch die Bildung der Magnetisierung mit dem Verlust an kinetischer Energie durch die ungleichmäßige Besetzung der Spinzustände. Damit der Energiegewinn durch die Polarisation überwiegt, darf das Material keine Bandlücke nahe der Fermikante besitzen, und des weiteren sollte die Zustandsdichte an der Fermikante groß sein (Stoner-Kriterium). Auf diese Weise kann nur das Zustandekommen einer endlichen Polarisation, also Ferromagnetismus, erklärt werden. Das magnetische Moment wird in diesem Modell von den nicht lokalisierten Leitungselektronen hervorgerufen, und kann deshalb nicht mit einem lokalen Heisenberg-Modell beschrieben werden. Typische Beispiele sind die metallischen Ferromagneten Fe, Co, Ni.

Bei den kovalenten bzw. ionischen Magneten wird das magnetische Moment des Festkörpers von der Wechselwirkung zwischen den paramagnetischen Metallionen hervorgerufen, die durch nichtmagnetische Atome koordiniert sind. In solchen Verbindungen kann elektronische Leitfähigkeit auftreten, wenn Ionen mit gemischter Oxidationszahl auf äquivalenten Plätzen vorliegen. In diesem Fall kann sich in ähnlicher Weise wie bei metallischen Ferromagneten ein magnetisches Moment ausbilden, das von den Leitungselektronen vermittelt

wird (Doppelaustausch, [55, 56]). Da in den Verbindungen YMn_2O_5 und YFeMnO_5 keine gemischten Oxidationszahlen auf gleichen Plätzen auftreten, kann der Doppelaustausch als Ursache für den Magnetismus hier ausgeschlossen werden.

Im Folgenden wird der Superaustausch diskutiert, eine Wechselwirkung über nichtmagnetische Ionen, die bevorzugt eine antiferromagnetische Spinstellung hervorruft. Dieses Modell für die Entstehung der Magnetisierung setzt keine Leitungselektronen voraus, vielmehr wird in der ersten Beschreibung durch Kramers [57] der Superaustausch durch einen angeregten Zustand vermittelt, bei dem ein Elektron vom O^{2-} -Ion zu einem Metallion transferiert wird. Das am Sauerstoff verbleibende Elektron behält seinen Spin und magnetisiert damit den Sauerstoff, der durch magnetische Austauschwechselwirkung mit dem anderen Metallion koppelt. Bereits die Korrektur des atomaren Grundzustands aufgrund der chemischen Bindung im Festkörper kann als virtuelle Anregung solcher Zustände ausgedrückt werden. Deren Energiebeiträge können mittels Störungstheorie qualitativ berechnet werden. Eine ausführliche Diskussion gibt Anderson [58, 59]. Darin werden die spinpolarisierten, lokalisierten Elektronen getrennt von den übrigen Festkörperelektronen betrachtet, die in das mittlere Festkörperpotential eingehen. Es wird vorausgesetzt, daß die Eigenzustände im Kristallpotential (Bloch-Zustände) nach atomzentrierten Funktionen (Wannier-Funktionen) zerlegt werden können. Nun wird die Annahme gemacht, daß die Energien des Bloch-Eigenzustands eines magnetischen Elektrons im Kristall näherungsweise gleich der Energie eines vollständig atomzentrierten Zustandes im Kristallpotential ist. Die Abweichungen davon sollen so klein sein, daß sie als Störungen behandelt werden können. Die Größe der Störung ist abhängig vom Überlappgebiet der atomzentrierten Wellenfunktionen mit den an anderen Atomen befindlichen Elektronen. Somit können sich die Wellenfunktionen der ungepaarten Metallelektronen an den unmagnetischen Ligandenatomen überlappen. Elektronen können dann über die so verbundenen Orbitale delokalisiert werden, was zu einer Erniedrigung der Gesamtenergie des Systems führt. Der Energiegewinn wird als Transferintegral (b) bezeichnet. Entgegen dieser Bewegung wirkt die elektrostatische Abstoßung U , die aufgewendet werden muß, um einem Atom ein Elektron hinzuzufügen.

Das Überlappintegral zweier atomarer Wellenfunktionen ist aufgrund des Pauliprinzips nur dann von Null verschieden, wenn ihre Spins antiparallel sind. Deshalb kann auch das Transferintegral nur für antiparallele Elektronen von Null verschieden sein. Dadurch entsteht ein Energieunterschied zwischen paralleler und antiparalleler Spinstellung zweier Elektronen an zwei miteinander wechselwirkenden Atomen. Die Energiedifferenz ist ein Störungsterm zweiter Ordnung der Größe:

$$\Delta E = b^2/U. \quad (2.15)$$

Dieser Effekt wird als Superaustausch oder kinetischer Austausch bezeichnet. In [58] wird gezeigt, daß diese Wechselwirkung die Form eines Heisenberg-Hamiltonoperators hat.

Wird die Störung zu höherer Ordnung entwickelt, entstehen weitere, schwächere Wechselwirkungen. Insbesondere gibt es eine ferromagnetische Wechselwirkung, die die gleiche mathematische Form wie das Austauschintegral J

$$J = \int \phi_2 * (r) \phi_1 * (r') \frac{e^2}{|r - r'|} \phi_1(r) \phi_2(r') d^3r d^3r' \quad (2.16)$$

zweier Elektronen-Wellenfunktionen ϕ_1 und ϕ_2 an Orten r und r' hat. In Abgrenzung zum kinetischen Austausch wird dieser Beitrag zur Wechselwirkung zwischen zwei magnetischen Atomen als Potentialaustausch bezeichnet. Sie ist vor allem dann wirksam, wenn die beteiligten atomaren Orbitale räumlich orthogonal sind, und an den Liganden überlappen. Sie ist jedoch wesentlich schwächer als der kinetische Beitrag. Wechselwirkungen höherer

Ordnung werden in [58] diskutiert. Im Vergleich zum kinetischen und Potentialaustausch sind sie demnach von geringerer Größenordnung.

Da es sich um eine Störungsentwicklung handelt, muß das oben diskutierte Modell für den Austausch nicht in realen Zuständen umgesetzt werden. Sonst würde man zum Beispiel Sauerstoffatome mit einem resultierenden magnetischen Moment im Festkörper erwarten.

Für das Vorzeichen des Austauschs werden folgende Abschätzungen (**Goodenough–Kanamori–Anderson–Regeln**) gemacht:

(1) Zwischen zwei ungepaart besetzten, spinpolarisierten Orbitalen ist die Wechselwirkung antiferromagnetisch. Dazu müssen sich die Orbitale überlappen, was meist erst durch die Kombination mit Ligandenorbitalen ermöglicht wird. Im überlappenden Raumbereich müssen die Orbitale gleiche Symmetrie besitzen, damit das Überlappintegral nicht Null wird.

(2) Falls die Orbitale im überlappenden Bereich orthogonal, also verschiedener Symmetrie sind, dann ist die parallele Stellung der Spins begünstigt. Die Wechselwirkung ist ferromagnetisch, aber schwächer.

Deshalb kann man die relative Stärke und das Vorzeichen der Wechselwirkung anhand der Betrachtung der Geometrie einer solchen Kopplung zwischen zwei Metallatomen abschätzen, wie zum Beispiel in [60] diskutiert wird. Im nächsten Abschnitt sollen diese Überlegungen auf YFeMnO_5 und YMn_2O_5 übertragen werden. In den meisten Fällen wirkt der Superaustausch antiferromagnetisch. Ferromagnetische Kopplungen kommen zum Beispiel in den Chloriden MnCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 (CdCl_2 -Struktur) vor.

Je größer der kovalente Bindungsanteil ist, umso stärker wird die Kopplung durch den Superaustausch wirksam. Dies ist eine Folge der dann kleineren Metall–Liganden–Abstände, wodurch das Überlappen der Elektronenorbitale ermöglicht wird. Das führt zu der Voraussage, daß der Superaustausch bei hoch ionisierten Metallionen und bei schwächer elektro-negativen Liganden stärker sein sollte ([58]).

Die oben erwähnte störungstheoretische Herangehensweise ist zur DFT-Methode dahingehend ähnlich, daß die gleichen Wechselwirkungen, nämlich die Hybridisierung ursprünglich atomarer Orbitale, betrachtet werden. Im Unterschied zur DFT geht man dabei ursprünglich von nicht wechselwirkenden Atomen aus und führt die Wechselwirkung, bzw. den Energiegewinn durch Delokalisierung und Umverteilung der Elektronen als Störung ein. Den nicht-wechselwirkenden Ausgangszustand kann man mit DFT nicht modellieren. Die Anwendung der Störungstheorie führt letztlich ebenfalls zu einem Wert für den Energieunterschied zwischen den möglichen Spinkonfigurationen, der allerdings vollständig durch die Störung selbst bedingt ist. Es gibt eine Möglichkeit, die Parameter für die Störung aus den DFT-Ergebnissen zu gewinnen, indem die berechneten Bänder $e(k)$ der $3d$ -Orbitale parametrisiert werden, um damit ein „Tight-Binding“-Modell zu erstellen. Damit erhält man Werte für die Transferintegrale b in Gl. 2.15 (vgl. [61]) aus denen die effektiven Austauschkopplungen J berechnet werden können. Ähnlich wie beim Heisenberg-Modell werden die DFT-Ergebnisse dabei als Eingangsgrößen für ein physikalisches Modell benutzt. Es ist nicht möglich, die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Elektronen mit DFT allein zu beschreiben. Strenggenommen ist DFT nur zur Berechnung von Grundzustandseigenschaften geeignet; davon abweichende Spinzustände sind aber als angeregte Zustände anzusehen. Die zentrale Größe in der DFT ist zudem die nicht lokalisierte Elektronendichte, während zur Beschreibung des Superaustauschs an den Atomen lokalisierte Spins erforderlich sind.

2.9.1 Kopplungen über 90°

Die Verknüpfungen zwischen zwei benachbarten Oktaedern sowie Pyramiden erfolgen jeweils über zwei Sauerstoffatome einer gemeinsamen Kante. Daher sind die Bindungswinkel über den Sauerstoffatomen in allen Fällen ca. 90° groß, tatsächlich ca. 95° bei den Pyramiden und

ca. 97° – 100° bei den Oktaedern (Tab. 2.14, S. 35 und Tab. 2.17, S. 37). Diese Kopplungen erfolgen über die Basisebenen der Polyeder, deren Geometrie bei Pyramiden und Oktaedern ähnlich ist.

Für Kopplungen mit 90° Sauerstoffwinkel und oktaedrischen Kristallfeldern sagt Anderson [58] aufgrund der GKA-Regeln voraus, daß zwei d^3 -Ionen nur schwach antiferromagnetisch oder ferromagnetisch, und zwei d^5 -Ionen stark antiferromagnetisch koppeln sollten. Demgegenüber sagt Kanamori [60], ebenfalls basierend auf den GKA-Regeln, für zwei d^3 -Ionen ferromagnetische und für zwei d^5 -Ionen schwach antiferromagnetische Kopplung voraus. Aufgrund dieser Diskrepanzen sollen diese Fälle hier nochmals diskutiert werden.

Zuerst muß ein Koordinatensystem für die Bezeichnung der atomaren Orbitale gewählt werden, das die Kristallfeldsymmetrie möglichst bei allen beteiligten Atomen widerspiegelt. Für die Diskussion ist es nützlich, bei allen Atomen das gleiche Koordinatensystem zu benutzen, auch wenn eine einheitliche Ausrichtung aller Orbitale im Festkörper normalerweise nicht existiert. Die Kristallfeldsymmetrie schränkt allerdings die Anzahl der Möglichkeiten für die Wahl der Achsen stark ein, und die verbleibenden Möglichkeiten sollten äquivalent sein. (Man beachte, daß bei einem idealen Oktaeder die z -Achse zu jeder Ecke hin zeigen kann, bei einer Pyramide jedoch nur zur Spitze.) Bei den 90° -Kopplungen bietet es sich an, die x - und y -Achsen jeweils in Richtung der beiden koppelnden Sauerstoffatome zu legen (s. Skizze in Abb. 2.30). Die Aufgabe besteht nun darin, die möglichen Überlappgebiete zwischen den Orbitalen herauszusuchen und deren Wirkung auf die magnetische Kopplung abzuschätzen. Die beiden Metall- d -Orbitale müssen mit ein und dem selben Sauerstoff- p -Orbital überlappen, so daß effektiv eine Verbindung zwischen den d -Orbitalen hergestellt wird. Ein Austausch über zwei verschiedene Sauerstofforbitale ist zwar möglich, wäre jedoch als Prozeß höherer Ordnung mit einem geringeren Energiegewinn verbunden.

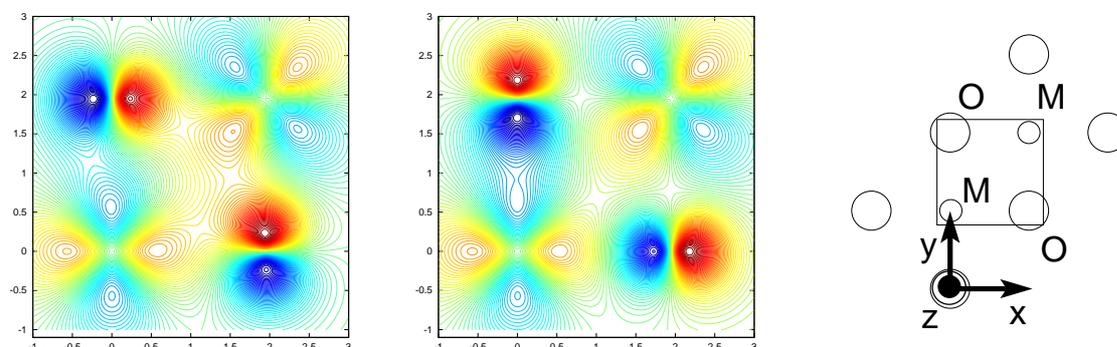


Abbildung 2.30: Reelle wasserstoffähnliche Mn $3d$ - und O $2p$ -Orbitale für eine Mn–Mn-Kopplung über zwei um 90° zur direkten Verbindungslinie abgewinkelte Sauerstoffatome. In der Skizze rechts sind die Achsen eingezeichnet und der dargestellte Bereich eingerahmt. Es ist nur die Ebene $z = 0$ dargestellt. Bei $(0,0)$ ist $3d_{x^2-y^2}$, bei $(1.95,1.95)$ $3d_{xy}$ abgebildet, an den Ecken jeweils O $2p_x$ oder $2p_y$. Die Entfernungen sind in Angström angegeben, und entsprechen mittleren Werten in den Pyramiden-Kopplungen. Da für die Kernladung ein nach Slater berechneter, abgeschirmter Betrag eingesetzt wurde, sind diese Orbitale wesentlich ausgedehnter als bei Annahme der vollständigen Kernladung. Die Kopplung entspricht der Situation in Tab. 2.26 Zeile 3. Der ferromagnetische Beitrag ist links dargestellt (2 unsymmetrische Kopplungen) und der antiferromagnetische mittig.

Für zwei 90° -Kopplungen kann man nur bei den d -Orbital-Kombinationen d_{xz} – d_{xz} und d_{yz} – d_{yz} jegliche Überlappung ausschließen. Auch der geringe Grad an Überlappung der nahezu senkrechten Orbitale d_{xz} und p_y , d_{yz} und p_x , sowie d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} und p_z wird als vernachlässigbar klein angesehen. Alle d -Kombinationen, die einen solchen Beitrag enthalten, werden nicht mit einbezogen. Die übrigen Kombinationen sind in Tab. 2.26

zusammengefaßt. Gemäß den GKA-Regeln ist die Wechselwirkung ferromagnetisch und schwach, wenn die d - und p -Orbitale im überlappenden Gebiet orthogonal sind. Ein typischer Fall ist die Überlappung der in positiver x -Richtung liegenden 2 Keulen von d_{xz} mit der in $-x$ -Richtung zeigenden Keule von p_x . Die beiden Anteile von d_{xz} haben unterschiedliche Vorzeichen, p_x nicht. Daher sind die beiden Orbitale orthogonal in diesem Bereich. Nur nicht-orthogonale überlappende Orbitale können nach GKA-Regel (1) eine stark antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Metall- d -Orbitalen hervorrufen. In der Tabelle ist auch die Anzahl der äquivalenten Wechselwirkungen angegeben, die sich durch die Gesamtzahl der Verbindungen und durch Vertauschen der d -Orbitale ergeben. Die Lage der Orbitale zueinander ist für den Charakter der Bindung (σ , π) ausschlaggebend. Bei σ -Bindungen zeigen beide Orbitale entlang der Verbindungslinie Metall-Sauerstoff aufeinander zu; bei π -Bindungen weichen die Richtungen eines oder beider Orbitale von der Bindungslinie ab. Dementsprechend ist bei σ -Bindungen ein höherer Grad an Überlappung zu erwarten. Ein nur kleiner überlappende Bereich ist zu erwarten, wenn sich darin eine Knotenebene eines der beteiligten Orbitale befindet.

In den Abb. 2.30 sind die antiferromagnetische und ferromagnetische Kopplung $d_{x^2-y^2} - p_x - d_{xy}$ (Tab. 2.26, Zeile 3) mit Hilfe einer Überlagerung von Wasserstoff-Orbitalen dargestellt. Diese Orbitale sind die analog Gl. 2.7 gebildeten reellen Linearkombinationen der Lösungen der nichtrelativistischen Schrödingergleichung eines einzelnen Elektrons in einem Zentralpotential mit einer effektiven Kernladung. Die abgeschirmte Kernladung wurde nach der Methode von Slater berechnet. Es muß betont werden, daß diese Abbildungen nicht die Elektronendichte oder die Wellenfunktionen im Kristall zeigen, sondern nur zur Darstellung des Symmetriecharakters der Überlappbereiche dienen sollen.

In den Mn^{4+} -Oktaedern sind nur die 3 t_{2g} -Orbitale mit jeweils einem Elektron besetzt. In Tab. 2.26 sind die dann auftretenden Kopplungen im unteren Teil (M I = $d_{xy,xz,yz}$) zu finden. Es gibt zwar zahlenmäßig mehr ferromagnetische Kopplungen, die jedoch Knotenebenen enthalten und die sich außerdem wegen GKA-Regel (2) grundsätzlich schwächer als antiferromagnetische Kopplungen auswirken. Daher sollten sich d^3 -Ionen auch über 90° -Kopplungen antiparallel einstellen. Die antiferromagnetische Gesamtwechselwirkung $J_1 + J_2$ entlang der Oktaederketten in YMn_2O_5 kann so verstanden werden. In $YFeMnO_5$ wurde für $J_1 + J_2$ allerdings ein leicht ferromagnetischer Wert berechnet, der mit der obigen Überlegung nicht mehr erklärt werden kann.

Die im Fall der Mn^{3+}/Fe^{3+} -Pyramiden hinzukommenden Orbitale zeigen ähnliche Wechselwirkungen, weil beide aufgrund ihrer Ausrichtung nur in der xy -Ebene mit günstig liegenden Sauerstofforbitalen überlagern können. Es kommen Kopplungen beider Typen hinzu, so daß sich über die resultierende Wechselwirkung keine endgültige Aussage machen läßt. Das Verhältnis von ferromagnetischen zu antiferromagnetischen Anteilen nimmt mit der Anzahl der besetzten Orbitale zu, was die mittels DFT berechnete Abschwächung der antiferromagnetischen Kopplung bei Fe-besetzten Pyramiden im Vergleich zu Mn erklären könnte. Natürlich würde eine ferromagnetische Kopplung zwischen den beiden Fe^{3+} -Ionen gut zur beobachteten magnetischen Struktur von $YFeMnO_5$ passen. Wenn sie leicht antiferromagnetisch ist, dann muß diese Wechselwirkung in $YFeMnO_5$ immer frustriert sein.

2.9.2 Kopplungen über 130°

Eine Pyramide ist mit jeweils zwei Oktaedern über die Kopplungen J_3 und J_4 verbunden, bei denen der Winkel über dem verbindenden Sauerstoffatom 131° und ca. 125° beträgt. Für diese Kopplungen kann kein gemeinsames Koordinatensystem gefunden werden, das allen beteiligten Koordinationsfiguren gerecht wird. Die Diskussion kann deshalb für diese Fälle nicht so ausführlich erfolgen. Die Kopplung J_4 (Abb. 2.19, S. 38), die durch das Sauerstoffatom O3 vermittelt wird, besitzt die einfachere Geometrie von beiden. Aus der Skizze erkennt

Tabelle 2.26: Kopplung zwischen zwei Übergangsmetallatomen MI und MII über 2 Sauerstoffatome, deren M–O–Bindungen einen Winkel von 90° mit der Verbindungslinie MI–MII liegen und mit dieser die xy –Ebene bilden. Das Koordinatensystem ist für alle Atome gleich gewählt und hat seine z –Achse senkrecht zur MI–MII–Verbindungslinie. Der Bindungscharakter ist in der Reihenfolge MI–O, MII–O notiert.

| M I | Orbitale | | Bindungscharakter M I–O, M II–O | Anzahl | FM/AFM | Knoten- ebenen |
|---------------|---------------|-----------|------------------------------------|--------|--------|-------------------|
| | M II | O | | | | |
| $d_{x^2-y^2}$ | $d_{x^2-y^2}$ | $p_x;p_y$ | σ,π | 4 | FM | 1 |
| | d_{z^2} | $p_x;p_y$ | σ,π | 4 | FM | 1 |
| | | | π,σ | 4 | | |
| | d_{xy} | $p_x;p_y$ | σ,π | 4 | AFM | 0 |
| | | | π,σ | 4 | FM | 1 |
| | d_{xz} | p_x | π,π | 2 | FM | 1 |
| d_{yz} | p_y | 2 | | | | |
| d_{z^2} | d_{z^2} | $p_x;p_y$ | σ,π | 4 | FM | 1 |
| | d_{xy} | $p_x;p_y$ | σ,π | 4 | AFM | 0 |
| | | | π,σ | 4 | FM | 1 |
| | d_{xz} | p_x | π,π | 2 | FM | 1 |
| | d_{yz} | p_y | | 2 | | |
| d_{xy} | d_{xy} | (direkt) | - | 1 | AFM | |
| | d_{xy} | $p_x;p_y$ | σ,π | 2 | FM | 1 |
| | | | π,σ | 2 | | |
| | d_{xz} | p_x | π,π | 2 | FM | 1 |
| | d_{yz} | p_y | | 2 | | |
| d_{xz} | d_{yz} | p_z | π,π | 2 | AFM | 0 |
| d_{yz} | d_{xz} | p_z | π,π | 2 | AFM | 0 |

man bereits, daß das d_{z^2} –Orbital des Metallatoms in der Pyramide (TM_P) mit d_{xy} –Orbital des Metallatoms im Oktaeder (TM_O) durch Sauerstofforbitale überlappen kann. Durch die Orientierung der beiden Polyeder entspricht das p_z –Orbital des Sauerstoffatoms O_3 im Oktaeder (Bezeichnung: $O_3O p_z$) ungefähr der Diagonale zwischen $O_3P p_x$ und $O_3P p_y$ im Koordinatensystem der Pyramide; umgekehrt ist $O_3P p_z$ (Pyramide) gleich der Diagonale von $O_3O p_x$ und $O_3O p_y$ im Oktaeder. Dadurch wird das d_{z^2} –Orbital des Metallatoms in der Pyramide ($M_P d_{z^2}$) im Oktaeder in $O_3O p_x$ und $O_3O p_y$ erweitert und koppelt unter einem Winkel von ca. 45° an $M_O d_{xy}$. Diese Kopplung ist vom Typ π an $M_O d_{xy}$ und, wie bereits in Tab. 2.26 vermerkt, antiferromagnetisch. Außerdem koppeln die $M_P d_{xz,yz}$ an $O_3P p_{x,y}$ –Orbitale. Diese erscheinen im Oktaeder unter einem Winkel von jeweils ca. 45° in $O_3O p_z$, und überlappen deshalb sowohl orthogonal als auch nicht–orthogonal mit $M_O d_{xz,yz}$. Sind $M_P d_{xz,yz}$ aufgrund der Symmetrie der Pyramide entartet, dann kann man aus beiden eine antiferromagnetisch und eine ferromagnetisch koppelnde Linearkombination bilden. Durch die Verdrehung zwischen Pyramide und Oktaeder wird das resultierende Überlappgebiet allerdings minimal. Die diskutierten Lagebeziehungen sind für Mn^{3+} und Fe^{3+} im Zentrum der Pyramide gleich, so daß in beiden Fällen antiferromagnetische Kopplung erwartet wird.

Die analoge Überlegung für J_3 (über O_4 , vgl. Abb. 2.18, S. 37) gestaltet sich wegen der komplizierteren Lagebeziehungen zwischen den Polyedern schwieriger. Die Längsachsen der Polyeder, und damit auch die Basisebenen, bilden einen Winkel von 45° . Da die Längsachse in beiden Fällen als z –Richtung definiert wird, besitzen die Achsenrichtungen z.B. des

Oktaeders im Koordinatensystem der Pyramide alle einen Anteil in der z -Richtung. Es ist möglich, die x - und y -Richtungen in den unterschiedlichen Polyedern so zu wählen, daß ihre größten Anteile parallel sind. In den einzelnen Polyedern zeigen die Achsen dann immer noch auf die Sauerstoffatome in der Basisebene zu. Im Oktaeder bildet das Sauerstoffatom O4 die Spitze. Das O4_O p_z -Orbital kann geringfügig mit den $d_{xz,yz}$ -Orbitalen des Mn_O überlappen. Es ist zu allen beiden Orbitalen orthogonal, weil der Überlappungsbereich jeweils zwei der Keulen mit unterschiedlichen Vorzeichen beinhaltet. Das Mn_O d_{z^2} -Orbital ist bis auf Bindungsanteile unbesetzt. Somit kann die Wechselwirkung über O4_O p_z nur ferromagnetisch sein. Die O4_O $p_{x,y}$ -Orbitale können ebenfalls nur mit den Mn_O $d_{xz,yz}$ überlappen, besitzen aber die gleiche Symmetrie wie jene d -Orbitale, so daß auch antiferromagnetischer Austausch möglich ist. Durch die Lagebeziehung werden diese Orbitale zum Teil in O4_P $p_{x,y}$ -Orbitale in der Pyramide, die gleich ausgerichtet sind, überführt. Diese überlappen in bekannter Weise mit Metall- d -Orbitalen M_P. Es kommen dafür die Anteile aller besetzten Orbitale in der Basisebene in Frage. Die Orbitale M_P d_{z^2} und M_P $d_{x^2-y^2}$ überlappen nicht-orthogonal mit O4_P p_x und O4_P p_y , alle anderen orthogonal. So ist verständlich, daß sich bei Besetzung des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals durch Fe-Einbau in der Pyramide der antiferromagnetische Charakter der Wechselwirkung verstärkt. Weitere antiferromagnetische Kopplungen zwischen Oktaeder und Pyramide über J_3 sind nur durch die O4_P p_z -Anteile, die an M_P $d_{xz,yz}$ -Orbitale koppeln, möglich. Der geringe Betrag von J_3 bei YMn₂O₅ ist ein Hinweis darauf, daß diese Kopplungen nur schwach wirksam sind.

2.9.3 LDOS aus DFT-Rechnungen

Im vorherigen Abschnitt wurde die Überlappung zwischen den atomaren Wellenfunktionen von Sauerstoff- $2p$ und Metall- $3d$ -Orbitalen diskutiert. Wenn die Atome Bindungen eingehen, was bei den typischen Abständen um 2 Å zu erwarten ist, dann existiert auch ein Überlappbereich. Um ihn abzubilden, kann man die dazugehörige Elektronendichte darstellen, die allerdings aufgrund der im Vergleich zu den Atomrümpfen geringen Absolutwerte der Dichte im Überlappgebiet schwierig zu interpretieren ist. Abgesehen davon bewirkt die Überlappung bei chemischer Bindung auch die Ausbildung gemeinsamer Orbitale der beteiligten Atome. Im Festkörper bilden sich aus diesen atomaren Orbitalen gemeinsame Bänder, und die zugehörige atom-projizierte Zustandsdichte benachbarter Atome weist dann gleichartige Bereiche auf.

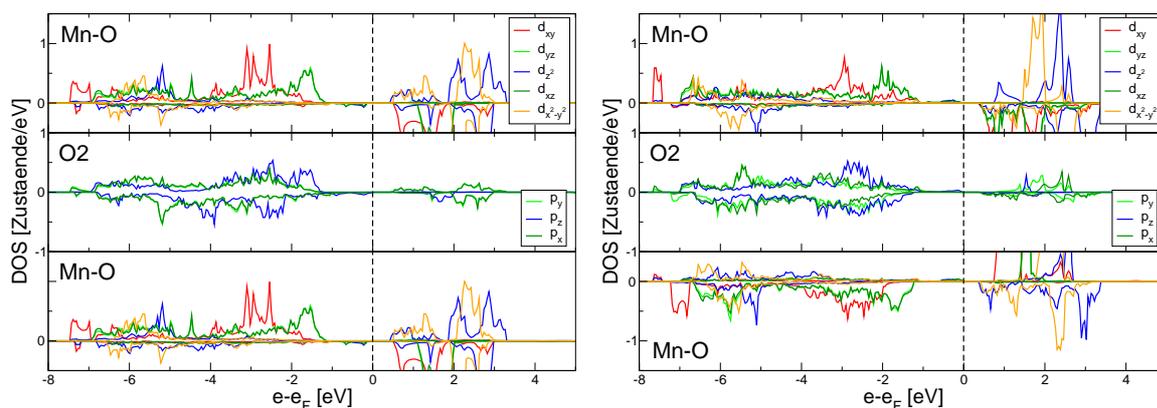


Abbildung 2.31: LDOS der Mn-O₂-Mn-Kopplung zwischen Oktaedern (J_1) in YFeMnO₅, bei parallelen (links) sowie antiparallelen Mn (rechts).

In Abb. 2.31 sind die Drehimpuls- und Atom-projizierte Zustandsdichten (LDOS) für

die interessierenden atomaren Orbitale (ähnlich Abschnitt 2.6.2) in der Oktaeder–Oktaeder–Kopplung $J1$ in YFeMnO_5 abgebildet. In Kap. 2.9.1 wurde diese 90° –Kopplung bereits diskutiert. Sie ist als Beispiel gut geeignet, weil die vermittelnden Sauerstoffatome $\text{O}2$ zu keiner weiteren Kopplung gehören. Die LDOS von Mn $3d_{xz,yz}$ und $\text{O}2$ $2p_z$ haben bei ca. $-1,8$ eV ein gemeinsames Zustandsdichte–Maximum, ebenso $3d_{xy}$ und $2p_{x,y}$ bei -3 eV und -7 eV. Auch für die schwach besetzten Bindungszustände $3d_{x^2-y^2}$ gibt es Ähnlichkeiten in der Sauerstoff $2p_{x,y}$ –LDOS bei ca. $-5,2$ eV. Für ein Sauerstoffatom in der Basisebene des Oktaeders, wie $\text{O}2$, würde man das auch so erwarten (Tab. 2.26). Im Vergleich mit der Diskussion im vorhergehenden Kapitel fehlen deutliche Anzeichen für die Überlappung von $d_{xz,yz}$ mit $p_{x,y}$.

Allerdings kann man aus gleich verlaufenden LDOS nicht grundsätzlich auf eine Überlappung zwischen den beteiligten Orbitalen schließen. So ist die Form der $3d$ –LDOS der beiden Mn–Atome ebenfalls gleich, wenn sie die gleiche Spinrichtung haben. Der Grund dafür ist allein die identische Umgebung der beiden Mn–Atome in diesem Fall. Wenn die Symmetrie durch Umkehren der Spins eines der beiden Atome gebrochen ist (in der Abb. rechts), dann unterscheiden sich die LDOS der beiden Mn–Atome deutlich. Die überlappenden Sauerstoffzustände erhalten dann ebenfalls eine andere LDOS, insbesondere sind p_x und p_y dann nicht mehr identisch, da in beiden Richtungen unterschiedliche Mn–Atome liegen. Man beachte, daß x bzw. y entlang der „Diagonalen“ der Oktaeder–Basisebene zeigen.

Der Mn–Mn–Abstand entlang $J1$ ist zwar in YMn_2O_5 um ca. $0,06$ Å größer (Tab. 2.17, S. 37), aber die Mn–O2–Abstände der beiden Verbindungen unterscheiden sich fast nicht (Tab. 2.16, S. 36). Die entsprechenden LDOS von $J1$ für YMn_2O_5 besitzen deshalb die selben charakteristischen Maxima. Wie bereits diskutiert wurde, ist es bei $J1$ wahrscheinlich, daß sich die effektive Austauschwechselwirkung von schwach antiferromagnetisch bei YMn_2O_5 zu schwach ferromagnetisch bei YFeMnO_5 verändert. In der LDOS spiegelt sich dies jedoch nicht wieder. Die Analyse der LDOS eignet sich deshalb nicht zur Bestimmung des Charakters der effektiven magnetischen Wechselwirkung.

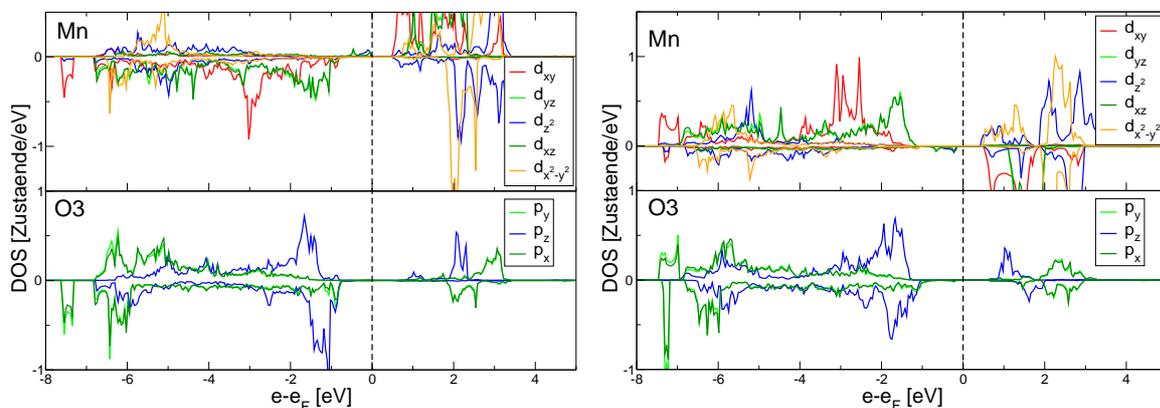


Abbildung 2.32: LDOS der Mn_O - und $\text{O}3_O$ -Atome die zu $J4$ gehören, im Oktaeder von YFeMnO_5 . Die durch $J4$ gekoppelten Mn_O und Fe_P -Atome haben links parallel und rechts antiparallel gestellte Spins. Zwischen zwei Mn_O - und einem $\text{O}3_O$ -Orbital besteht außerdem die Kopplung $J2$, deren LDOS–Maxima sehr ähnlich zu denen von $J1$ in 2.31 sind. In der Abbildung rechts sind Mn und Fe so orientiert wie in Abb 2.31 links; bei der linken Abb. ist im Unterschied dazu die Orientierung zum Fe_P -Spin anders. Das Koordinatensystem, angedeutet durch den Index, richtet sich hier nach dem Oktaeder.

Bei der anderen Kopplung zwischen zwei Oktaedern, $J2$, treten ähnliche LDOS–Maxima wie bei $J1$ auf (vgl. Abb. 2.32). Sie sind im Vergleich bei $J2$ etwas stärker ausgeprägt. Durch

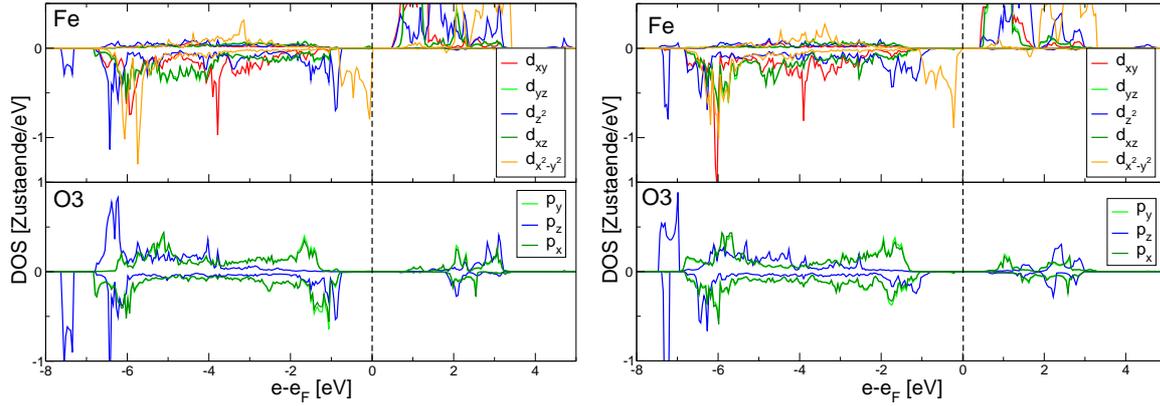


Abbildung 2.33: LDOS für die Fe_P und O3_P in der Pyramide von YFeMnO_5 . Links stehen die Mn_O und Fe_P –Spins parallel, rechts antiparallel. In dieser Abbildung sind die Koordinatenachsen an der Pyramide ausgerichtet.

das zugehörige Sauerstoffatom O3 wird ebenfalls die Kopplung J_4 zwischen Oktaedern und Pyramiden vermittelt. Es muß davon ausgegangen werden, daß sich die beiden Kopplungen beeinflussen. Wie in Kap. 2.8 diskutiert wurde, kann J_4 eine Parallelstellung der beiden benachbarten Oktaederspins erzwingen, so daß die effektive Wechselwirkung ferromagnetisch ist. In den Abb. 2.32 und 2.33 sind die LDOS der Atome Mn_O , Fe_P und O3 , die die Kopplung J_4 bilden, für parallele und antiparallele Spinstellung der Mn und Fe dargestellt. Die Oktaederspins sind in beiden Fällen zueinander parallel. Die $\text{Fe}_P 3d_{z^2}$ und $\text{Mn}_O 3d_{xy}$ –Orbitale überlappen stark mit O3 –Zuständen, deren Bezeichnung nun vom verwendeten Koordinatensystem abhängig ist. Die Orientierungsbeziehung zwischen den beiden Systemen (s. 2.9.2) ist in diesem Fall einfach. Bemerkenswert ist, daß diese $3d$ und $2p$ –Zustände ein sehr starkes Maximum bei ca. $-7,5$ eV bilden. Sind die Spins von Fe_P und Mn_O parallel, dann teilt sich das Maximum der $\text{O3 } 2p$ –Orbitale in zwei Anteile mit unterschiedlichem Spin auf. Der Anteil, dessen Spin antiparallel zu den Spins der Metallatome steht, wird in der LDOS zu etwas höheren Energien verschoben. Man kann außerdem Überlagerungen der $\text{Fe}_P 3d_{xz,yz}$ –Orbitale mit $\text{O } 2p$ –Orbitalen finden, die im Oktaeder mit $\text{Mn}_O 3d_{xz,yz}$ überlagern. Dieser Austauschpfad ist vom zuerst diskutierten vollständig getrennt, da die beteiligten $\text{O } 2p$ –Orbitale eine andere Symmetrie haben. Ersetzt man Fe in der Pyramide durch Mn, dann ändert sich an der Besetzung der in J_4 einbezogenen Orbitale nichts. Die Mn– O3 –Abstände im Oktaeder sowie die Mn/Fe– O3 –Abstände in der Pyramide unterscheiden sich jedoch in der beiden Verbindungen deutlich. Die Unterschiede in der LDOS der d –Orbitale wurden bereits in Abschnitt 2.6.2 gezeigt. Davon sind auch die Positionen der für J_4 wichtigen LDOS–Maxima betroffen. Allerdings findet man in beiden Verbindungen überlappende Orbitale für beide diskutierten Austauschpfade.

Bei der Kopplung J_3 zwischen Oktaeder und Pyramide über das Sauerstoffatom O4 ist die Lagebeziehung zwischen den Polyedern komplizierter. Wenn man die $2p$ –Zustände von O4 auf Achsen projiziert, die sich an den Polyedern ausrichten, dann erhält man immer eine Aufhebung der Entartung der $\text{O4 } p_x$ und p_y –Orbitale. Das macht sich in deutlich ungleich verlaufenden LDOS der beiden Orbitale bemerkbar. Der Grund dafür liegt in der Verschiedenheit der Achsen: in y –Richtung befindet sich das Metallatom im Zentrum der Pyramide, die eine Abweichung von der lokalen Symmetrie des Oktaeders verursacht. Die andere Achse zeigt auf ein leeres Gebiet zwischen zwei Pyramiden–„Schichten“ hin. Bis auf das Sauerstoffatom O4 zeigt die LDOS aller anderen Atome in Pyramide und Oktaeder immer eine Entartung von x - und y –Komponenten (also $p_{x,y}$ oder $d_{xz,yz}$), wenn die LDOS der Orbitale

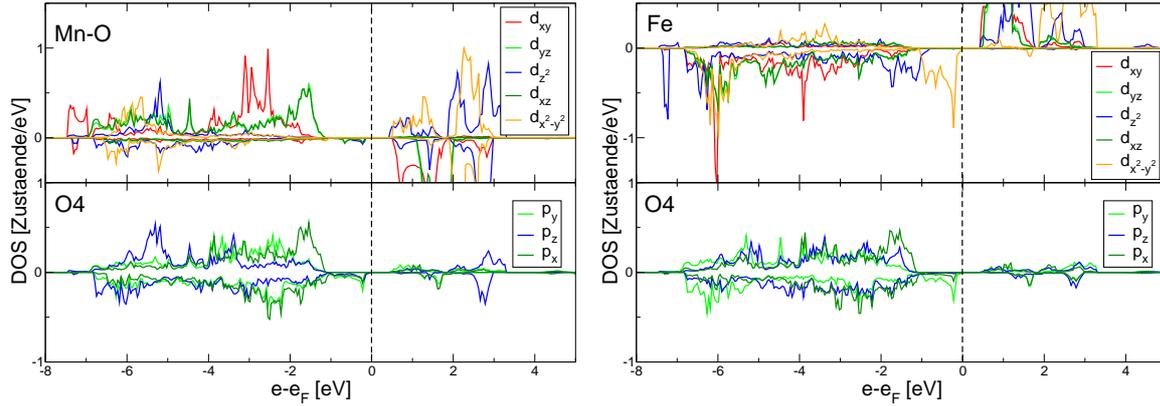


Abbildung 2.34: LDOS für die Kopplung $J3$ in YFeMnO_5 . Links Mn im Oktaeder, rechts Fe in der Pyramide. Dazu ist jeweils das O4-Atom abgebildet. Die Achsen richten sich nach den jeweiligen Polyedern, wobei z immer zur Spitze zeigt, im Oktaeder auf O4 zu. Die x - und y -Achsen sind so gewählt, daß sie bis auf eine unvermeidliche Verkippung die gleiche Richtung haben. Deshalb haben z.B. die p_x -LDOS links und rechts nahezu die gleiche Form. Die y -Achse zeigt von O4 aus gesehen zum Fe-Atom hin. Die Spins von Mn und Fe sind hier antiparallel, was bei $J3$ den energetisch günstigsten Fall darstellt.

im Koordinatensystem des jeweiligen Polyeders dargestellt wird. Insbesondere besitzt auch O3 die Entartung, obwohl es wie O4 sowohl zur Pyramide als auch zum Oktaeder gehört. Bei O3 wird das durch die einfachere Lagebeziehung zwischen den Polyedern ermöglicht.

Projiziert man die O4 $2p$ -Orbitale im Oktaeder (Abb. 2.34), dann erhält man für die $\text{Mn}_O 3d_{xz,yz}$ -Orbitale und $\text{O4}_O 2p_x$ ein gemeinsames LDOS-Maximum bei ca. $-1,8$ eV, das allerdings im Fall von $\text{O4}_O 2p_y$ fast vollständig fehlt. Das LDOS-Maximum bei ca. $-0,5$ eV entsteht durch Überlagerung mit den $\text{Fe}_P 3d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen der Pyramide. Im Oktaedersystem wird das entsprechende Maximum der O4-Orbitale zu fast gleichen Teilen von $2p_x$ und $2p_y$ gebildet. Im Pyramidensystem wird dieses Sauerstoff-Maximum nahezu ausschließlich von $\text{O4}_P 2p_y$ gebildet, weil das Fe-Atom von O4 aus gesehen in der y -Richtung liegt. Die Überlappung zwischen diesen Orbitalen trägt wahrscheinlich zum wichtigsten Austauschpfad der Kopplung $J3$ bei (vgl. Kap. 2.9.2).

Der größte Unterschied zur $J3$ -LDOS von YFeMnO_5 ist das Fehlen der durch $\text{Mn}_P d_{x^2-y^2}$ hervorgerufenen O4-LDOS-Maxima in YMn_2O_5 . Die Umkehr eines der Metallspins hat in keinem Fall unerwartete Auswirkungen auf die LDOS des koppelnden Sauerstoffatoms. Die zu den Metall-LDOS ähnlichen Bereiche verändern dabei lediglich ihre Spinrichtung.

Bei der Kopplung $J5$ zwischen zwei Pyramiden über zwei Sauerstoffatome O1 (vgl. Kap. 2.9.1) sind die $\text{M}_P d_{x^2-y^2}$ -Orbitale ebenfalls entscheidend für den Unterschied zwischen YFeMnO_5 und YMn_2O_5 . In Abb. 2.35 sind die LDOS von $J5$ beider Verbindungen für antiparallele Spins gezeigt. Hier ist wieder die Entartung zwischen O1 $2p_x$ und $2p_y$ aufgebrochen, diesmal aber nur, weil die Achsen jeweils auf eines der beiden Metallatome hin zeigen und diese unterschiedliche Spins haben. Sehr deutlich tritt für YFeMnO_5 Übereinstimmung zwischen den LDOS des $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitals mit den $2p_{x,y}$ -Orbitalen auf. In YMn_2O_5 sind diese unbesetzt, und die LDOS der O1 $2p_{x,y}$ -Orbitale gibt vor allem im Energiebereich um -6 eV den LDOS-Verlauf der $3d_{xy}$ -Orbitale wieder. Obwohl d_{xy} YFeMnO_5 besetzt ist, gibt es dort anscheinend nur sehr wenig Hybridisierung dieser Orbitale mit Sauerstoff. Auch die LDOS von O1 $2p_z$ und den $3d_{z^2}$ und $3d_{xz,yz}$ -Orbitalen ähneln sich in kleinen Bereichen.

Man kann also aus der Betrachtung der LDOS lernen, welche Orbitale in den verschiedenen Kopplungen wahrscheinlich miteinander wechselwirken und so gemeinsame Zustände bilden. Mit der magnetischen Kopplung zwischen den Metallionen hängt dies allerdings

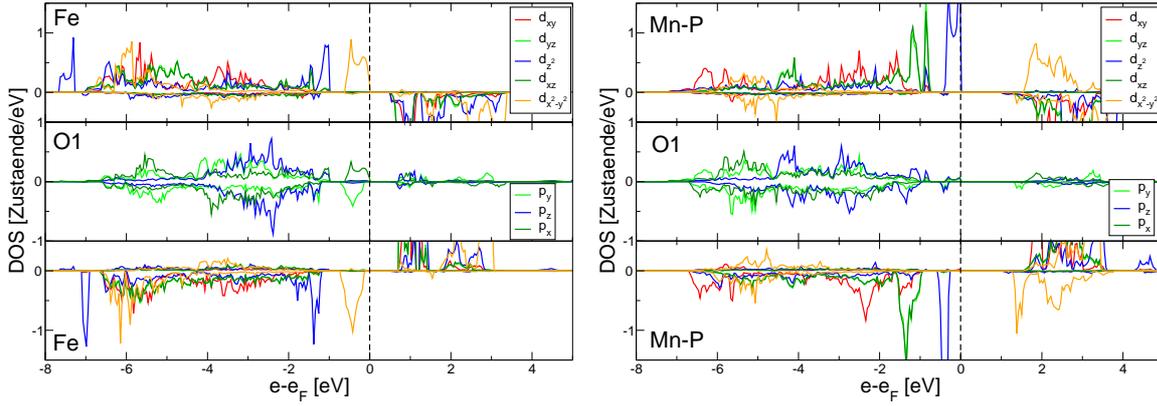


Abbildung 2.35: LDOS für die Kopplung J_5 über O1 in YFeMnO_5 (links) und YMn_2O_5 (rechts). In beiden Fällen stehen die beteiligten Metall-Spins antiparallel.

nicht unmittelbar zusammen.

Bei der Diskussion der Kopplungen J_1 und J_4 konnte gezeigt werden, daß unterschiedliche Spinstellungen auch Unterschiede in der LDOS der Sauerstoff- $2p$ und Metall- $3d$ -Zustände hervorrufen. Die DFT-Lösungen für die verschiedenen Spinkonfigurationen müssen daher hinsichtlich ihrer Elektronendichte voneinander verschieden sein. Das gleiche gilt für die DFT-Potentiale, weil sie von der Elektronendichte abhängen und zusammen mit ihr iterativ berechnet werden. Mittels DFT können also Elektronendichte und Gesamtenergie der ungünstigeren Spinkonfigurationen bestimmt werden.

Tabelle 2.27: Berechnete Austauschintegrale der NN-Superaustauschpfade verglichen mit den berechneten absoluten atomaren magnetischen Momenten des verbindenden Sauerstoffatoms, bei beiden möglichen Spinausrichtungen TM-Atome.

| System | Austauschintegral | Energie meV/\hbar^2 | Sauerstoffatom | $ \mu_O/\mu_B $ | |
|--------------------------|-------------------|---------------------------------|----------------|-----------------|--------------|
| | | | | parallel | antiparallel |
| YFeMnO_5 | J_5 | -1,4 | O1 | 0,24 | 0,01 |
| | J_4 | -5,1 | O3 | 0,21 | 0,09 |
| | J_3 | -4,4 | O4 | 0,18 | 0,08 |
| | J_1+J_2 | +0,7 | O2 | 0,06 | 0,03 |
| | | | O3 | 0,09 | 0,16 |
| YMn_2O_5 | J_5 | -3,0 | O1 | 0,05 | 0,01 |
| | J_4 | -5,4 | O3 | 0,16 | 0,11 |
| | J_3 | -1,4 | O4 | 0,06 | 0,00 |
| | $J_1 + J_2$ | -2,1 | O2 | 0,07 | 0,02 |
| | | | O3 | 0,09 | 0,04 |

Ein weiteres Anzeichen für die bevorzugte Spinstellung einer Kopplung ist die projizierte Magnetisierung μ_O des koppelnden Sauerstoffatoms. In Tab. 2.27 sind die effektiven Austauschkopplungen J den entsprechenden μ_O gegenübergestellt, wobei wieder darauf geachtet wurde, daß möglichst nur die angegebene Wechselwirkung verändert ist. Bei den antiferromagnetischen Kopplungen wird für antiparallele Metall-Spins immer ein kleinerer Betrag von μ_O berechnet als im parallelen Fall. Man könnte aufgrund der Werte vermuten, daß bei YFeMnO_5 die Kopplung J_2 (über O3) ferromagnetisch wirkt, was dann die Veränderung von $J_1 + J_2$ zu insgesamt ferromagnetischer Kopplung bewirkt. Aufgrund der vorgangegangenen Betrachtungen zur experimentell bekannten Spinstruktur ist das aber ein

unwahrscheinliches Szenario. Eine Veränderung des Vorzeichens wäre eher bei $J1$ zu erwarten. Auch steht die Größe von μ_O anscheinend nicht im Zusammenhang mit dem Betrag der effektiven Kopplung. Unter der Voraussetzung, daß Sauerstoff formal zweifach negativ geladen ist, sollte Sauerstoff kein oder nur ein vernachlässigbar kleines magnetisches Moment besitzen. So wäre es verständlich, daß ein größeres magnetisches Moment an Sauerstoff auch zu einer ungünstigeren höheren Gesamtenergie gehört.

3. Verbindungen vom Typ $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$

3.1 Einleitung

3.1.1 SrTiO_3 ($n \rightarrow \infty$)

SrTiO_3 (STO) ist ein ternäres Oxid, das in der Perowskitstruktur kristallisiert. Anders als das verwandte BaTiO_3 besitzt es bei Raumtemperatur kubische Symmetrie. Erst bei $T < 110$ K ist die Gleichgewichtsstruktur von tetragonaler Symmetrie, was sich in einer ganz leichten Verzerrung ausdrückt, zu deren Beschreibung die Elementarzelle des Kristallgitters vergrößert werden muß. Dieser Phasenübergang wird von der „Kondensation“ einer optischen Phononen-Mode verursacht [62]. Die Frequenz des Phonons geht bei Annäherung an die Übergangstemperatur gegen Null, und damit werden die zugehörigen atomaren Auslenkungen statisch. In einem solchen Fall spricht man von einem displaziven bzw. distortiven Phasenübergang. Dabei kann zwischen zwei Möglichkeiten unterschieden werden: Wenn das Phonon mit dem Wellenvektor $k = 0$ betroffen ist, dann verändert sich die Elementarzelle nicht und man spricht von einem ferrodistorativen Phasenübergang. Hat das Phonon einen Wellenvektor $k \neq 0$, dann sind die atomaren Auslenkungen nur in einer größeren Elementarzelle zu beschreiben, und man spricht von einem antiferrodistorativen Übergang. Diese Bezeichnung hängt damit zusammen, daß die Tieftemperaturphase aufgrund der unterschiedlichen Periodizität der atomaren Verschiebungen im ersten Fall ferroelektrisch und im zweiten antiferroelektrisch sein kann. Obwohl auf STO die Merkmale des antiferrodistorativen Phasenübergangs zutreffen, ist die Verbindung piezoelektrisch über den gesamten Temperaturbereich. Theoretisch wäre ein weiterer Phasenübergang in eine ferroelektrische Phase unterhalb von ca. 35 K möglich, der jedoch nicht beobachtet wird. Der Grund dafür ist, daß die quantenmechanischen Nullpunktsschwingungen der Atome dieser Verbindung so groß sind, daß sie die Ausbildung weiträumig geordneter atomarer Verschiebungen verhindern [63]. Man bezeichnet STO daher als Quantenpiezoelektrikum. Charakteristisch dafür ist der sehr starke Anstieg der relativen dielektrischen Permittivität unterhalb 30 K, die ab ca. 4 K bei sehr hohen Werten ($\epsilon > 10^4$) konstant wird. Unter äußeren Einwirkungen, wie hydrostatischem Druck oder elektrischen Feldern sowie auch Dotierung mit Kalzium, kann bei tiefer Temperatur eine ferroelektrische Phase entstehen.

Reines STO ist ein Nichtleiter mit einer Bandlücke von ca. 3,2 eV. Allerdings genügen schon kleinere Verunreinigungen, z.B. mit Fe, um freie Ladungsträger zu erzeugen. Neben Dotierung ist es auch möglich, durch Erhitzen in sauerstoffarmer oder reduzierender Atmosphäre Sauerstoff-Leerstellen zu erzeugen, die einerseits negative Ladungsträger freisetzen und selbst als positive bewegliche Störstellen wirken. Mittels elektrischer Spannung kann man in dotierten Proben eine bleibende Verringerung des Widerstands hervorrufen, die wahrscheinlich durch die Umverteilung der beweglichen Sauerstoffleerstellen ermöglicht wird. In Fe-dotierten STO-Einkristallen konnte die zeitliche Veränderung der ortsabhängigen Sauerstoffkonzentration bei angelegter Spannung durch die Beobachtung der durch Fe^{4+} -Ionen hervorgerufenen Verfärbung nachgewiesen werden [64]. Um die Verringerung des Widerstands zu erzielen, wird eine hohe Spannung benötigt (sog. „Formierung“).

Um die Veränderung des gesamten Widerstands zu erklären, muß man auch die Kontakte mit einbeziehen. In den vorhergehenden Experimenten [65] wurden Metallkontakte auf einer gut leitfähigen B_4C -Sperrschicht verwendet. Ein solcher Kontakt wirkt ähnlich wie eine Schottky-Diode. Mit zunehmender Degradation des STO ändert sich daher auch das Kontaktverhalten dieser Dioden, was wiederum auf den Gesamtwiderstand und den Fortgang der Degradation zurückwirkt. In [66] wurde das Verhältnis von Volumen- zu Kontaktwiderstand an mit Fe dotierten STO-Schichten untersucht. Dabei wurde nachgewiesen, daß das Volumenmaterial nach der Abscheidung aufgrund des Baufehlergehaltes der Schichten bereits einen niedrigen Widerstand besitzt. Trotzdem ist ein Formierungsprozeß durch ein starkes elektrisches Feld nötig. Dadurch wird eine Verringerung des Kontaktwiderstands zwischen Elektroden und STO-Schicht erreicht, vermutlich durch das Herauslösen von Sauerstoff im Kontaktbereich und dessen Abgabe an die Umgebung. Nach der Formierung reicht eine relativ kleine elektrische Spannung, um den Widerstand des Materials meßbar zu verändern („resistive switching“). Mit dieser Eigenschaft besitzen STO-Dünnschichtsysteme potentielle Anwendungen in Speicherbauelementen.

Das kristallographische Grundmotiv der Perowskite kommt auch mit leichten Abweichungen vor, durch die die Symmetrie verringert wird [1]. Die Tieftemperaturphase von $SrTiO_3$ ist ein Beispiel dafür oder auch die tetragonal verformte Einheitszelle von $BaTiO_3$. Bei veränderter chemischer Zusammensetzung kommt es oft zu Ersetzungen auf den Perowskit-Atomlagen, wodurch sehr komplizierte Verbindungen wie PMN/PT in perowskitähnlichen Strukturen verwirklicht sind. Eine weitere Möglichkeit entsteht aus der quasibinären Zerlegung der Perowskite ABO_3 in die binären Phasen AO und BO_2 . In einigen Fällen bilden sich bei AO: BO_2 -Verhältnissen zwischen 2 und 1 (AO-Überschuß) homogene Phasen aus, in welchen die AO- und ABO_3 -Grundmotive in regelmäßigen, übereinander gestapelten Schichten verwirklicht sind. Dies sind die im Folgenden diskutierten Ruddlesden-Popper-Phasen.

3.1.2 Ruddlesden-Popper-Phasen ($n = 1, 2, 3$)

Diese Kristallstrukturen (Abb. 3.1) kann man sich als Verbindung von STO (0 0 1)-Schichten vorstellen, die in regelmäßigen Abständen von SrO (0 0 1)-Schichten unterbrochen werden. Alternativ kann man den Einbau der SrO-Schicht auch als Stapelfehler beim Aufeinandersetzen zweier SrO (0 0 1)-terminierter STO-Schichten verstehen, die um den Vektor $(1/2 \ 1/2 \ 0)$ in der Ebene verschoben sind, und zwischen denen sich daraufhin ein SrO-typischer Abstand senkrecht zu den Ebenen einstellen muß. Im System Sr-Ti-O können RP-Phasen bis $n = 3$ thermodynamisch stabil sein [67], [68], bei noch höherem STO-Anteil wird ein Phasengemisch gebildet.

Da sowohl SrO als auch STO kubische Symmetrie haben und die Schichten senkrecht zur Stapelrichtung nur wenig verzerren, haben die bekannten Ruddlesden-Popper-Phasen (RP) tetragonale Symmetrie. Im Vergleich zur Summe der Gitterparameter einer ihrer chemischen Zusammensetzung entsprechenden Anzahl Elementarzellen von SrO und STO ist die c -Achse der RP-Phasen etwas kleiner. Diese Differenz ist mit ca. 3% für die RP-Phase mit dem höchsten SrO-Anteil ($n = 1$) am größten.

Innerhalb der Ebenen sind die Atomabstände nahe an den Werten für STO, was zur Folge hat, daß die SrO-Schichten verglichen mit kristallinem SrO etwas gedehnt sind. Man findet außerdem kleinere Verschiebungen der Sauerstoffatome aus den STO-Schichten in die SrO-Ebene. Mit steigendem n wird die c -Achse der RP-Phasen immer größer, weil alle in der gleichen Raumgruppe ($P4/mmm$) beschrieben sind und die Länge der asymmetrischen Einheit immer mehr zunimmt. Es entsteht eine steigende Anzahl unabhängiger Atomlagen, etwa $n + 1$ Sauerstofflagen. Je nach Position haben diese Atomlagen unterschiedliche Umgebungen. Die zwei Sauerstofflagen von Sr_2TiO_4 ($n = 1$) haben zum Beispiel eine STO-ähnliche und eine gemischt STO- und SrO-ähnliche Umgebung. Bei höheren n

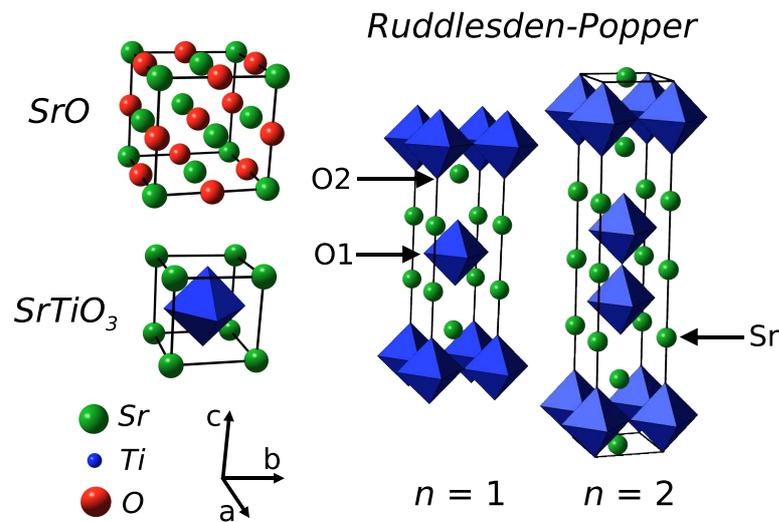


Abbildung 3.1: Kristallstruktur von SrO (NaCl-Typ), SrTiO₃ (Perowskit) und den Ruddlesden-Popper-Phasen. Die Sauerstoffatome befinden sich an den Ecken der Oktaeder und Ti in deren Zentren, daher sind sie, außer bei SrO, nicht dargestellt.

können durch Verzerrungen in den STO-Stapeln auch deren O-Lagen zumindest leichte Unterschiede aufweisen. Eine reine SrO-Umgebung kann es aufgrund der geringen Ausdehnung dieser Schichten nicht geben. Die Asymmetrie der Sauerstofflage in dieser Umgebung ist damit besonders augenfällig. Im folgenden Abschnitt wird ihre Auswirkung auf die Sauerstoff K-Kantenspektren mittels Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS) untersucht.

3.2 TEM-Untersuchungen dünner Schichten aus Ruddlesden-Popper-Phasen

Für Experimente mit den RP-Phasen wurden von E. Gutmann dünne Schichten dieser Phasen auf STO-Einkristallen präpariert [69]. Dafür wurde eine naßchemische Beschichtungsmethode (Pechini-Prozeß) verwendet, die eine Kontrolle der Schichtzusammensetzung über das Sr:Ti-Verhältnis in der Ausgangslösung erlaubt. Von den so präparierten Schichten wurden mittels Ionenstrahlätzen für Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) geeignete Präparate angefertigt und am Institut für Festkörper- und Werkstofforschung von T. Gemming und T. Riedl im TEM untersucht. Dabei wurde gefunden, daß die untersuchten Schichten in der Nähe der Grenzfläche zum Substrat orientiert aufwachsen. Mit zunehmender Schichtdicke wird die Morphologie jedoch unregelmäßiger bis zur Bildung von Löchern. Dies ist ein Hinweis auf ein unregelmäßiges Wachstum der Schicht, das nicht nur an der Substratoberfläche, sondern gleichzeitig in der Lösung stattfindet.

Eine Möglichkeit, im TEM Informationen über die lokale Atomanordnung und damit verbundene elektronische Zustände zu bekommen, ist die Nahkanten-Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (ELNES). Die für die verschiedenen Phasen charakteristischen Spektren werden hier diskutiert. Bei der ELNES nutzt man die unvermeidliche Anregung von Atomen in der Probe durch inelastische Stöße mit dem Elektronenstrahl aus, indem man die Intensität der inelastisch gestreuten Elektronen in Abhängigkeit vom Energieverlust mißt. Die

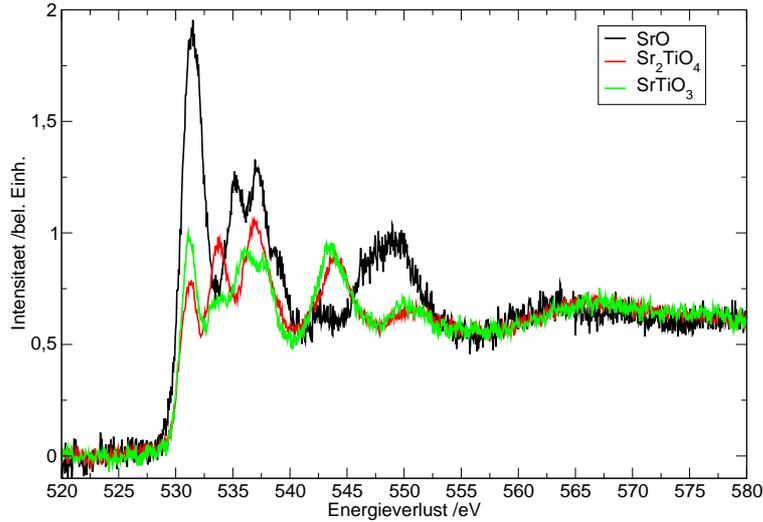


Abbildung 3.2: ELNES an Sauerstoff K-Kanten von SrO, SrTiO₃, Sr₂TiO₄. Die Intensitäten wurden so skaliert, daß der primär von der atomaren Absorption bestimmte Bereich von 550–590 eV die gleiche Fläche (Integral) hat.

Probe wird einige Grad gegen eine hochsymmetrische Richtung verkippt, um Channeling der Elektronen zu vermeiden. Die Experimente wurden an einem primär monochromatisierten TEM bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV durchgeführt; die erreichte Energieauflösung beträgt ca. 0,5 eV [70]. Die räumliche Auflösung der Methode wird auf der einen Seite vom Durchmesser des Elektronenstrahls (ca. 1 nm) und andererseits den Detektoröffnungswinkel (hier: $2 \cdot 3,3$ mrad) bestimmt. Bei der Elektronenstreuung kann der Impulsübertrag auf das gestoßene Elektron in alle Richtungen erfolgen, von denen man die seitlichen (senkrecht zum Primärstrahl) durch Verkleinern des Detektionswinkels ausblenden kann. Nach [71] ist der kritische Winkel, ab dem sich diese Ausblendung bemerkbar macht, $\theta_c = A\Delta E/2E_0$, mit $A(300kV) \approx 1$. Daraus erhält man $\theta_c \approx 1$ mrad. Das ist wesentlich kleiner als der gewählte Detektoröffnungswinkel, und daher ist auch keine Selektivität bezüglich der Streuungsrichtung zu erwarten.

Aus den experimentellen Daten werden die atomaren Spektren nach Subtraktion der Untergrundintensität und einer Mehrfachstreuungsentfaltung (mehrere Streueignisse hintereinander) sowie weiteren Korrekturen erhalten. Sie sind durch die Kantenenergie charakteristisch für das absorbierende Atom, und besitzen wie die XANES eine Feinstruktur, die durch die nähere Umgebung des Atoms beeinflusst ist. Die an verschiedenen Stellen der Probe gemessenen O K-ELNES für SrTiO₃ und Sr₂TiO₄ (RP $n = 1$) zeigt Abb. 3.2, verglichen mit derselben Kante für SrO-Pulver. Die richtige Zuordnung der ELNES zu den Phasen konnte mit Elektronenbeugung sichergestellt werden. Wie man sieht, zeigen die O K-ELNES von STO und RP ($n = 1$) im Nahkantenbereich verschiedene, sehr charakteristische Feinstrukturen. Insbesondere ist bei RP ($n = 1$) eine Struktur aus drei Maxima deutlich ausgeprägt, während bei STO das mittlere Maximum unterdrückt wird. Die Ti L_{2,3}-Kanten von SrTiO₃ und Sr₂TiO₄ wurden ebenfalls aufgenommen (Abb. 3.3). Für die Überlagerung der L_{2,3}-Kanten ist die Spin-Bahn-Aufspaltung der 2*p*-Anfangsorbitale mit einem Energieabstand von ca. 6 eV verantwortlich. Die kleinere Aufspaltung innerhalb der L₂- und L₃-Kante von $2,23 \pm 0,04$ eV in SrTiO₃ und $2,33 \pm 0,03$ eV in Sr₂TiO₄ ist die oktaedrische Kristallfeldaufspaltung der 3*d*-Endzustände. Die dargestellten Spektren umfassen vor allem die sehr intensiven „White Lines“, die von Übergängen in die 3*d*-Orbitale mit ihrer hohen Zustandsdichte verursacht werden. Es ist bemerkenswert, daß in diesen Spektren au-

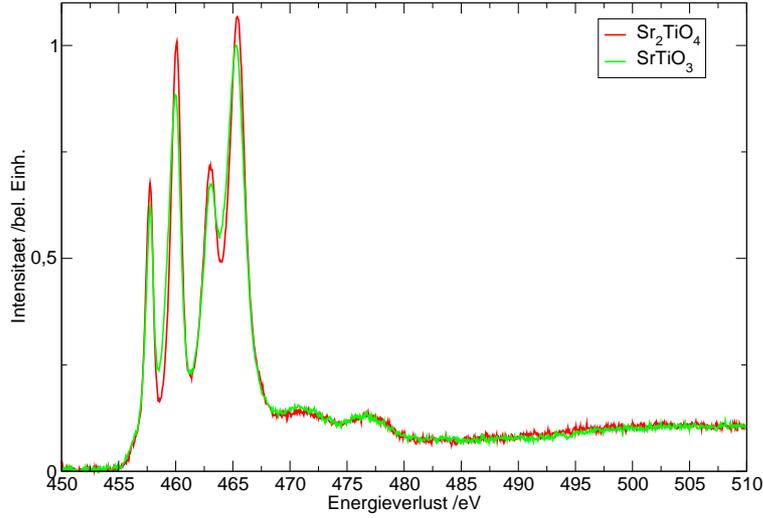


Abbildung 3.3: ELNES an Ti-L_{2,3}-Kanten von SrTiO₃, Sr₂TiO₄, Intensitäten skaliert auf gleiche Flächen. Intensive „white lines“ zwischen 455 und 468 eV.

ßer der Kristallfeldaufspaltung keine weiteren Festkörpereffekte, etwa von der Dispersion, sichtbar sind. Bis auf die Kristallfeldaufspaltung sehen sie atomaren Spektren sehr ähnlich. Bei genauerer Betrachtung bemerkt man, daß die „white-line“ Maxima von Sr₂TiO₄ eine geringere Breite als bei SrTiO₃ aufweisen.

3.2.1 Vergleich mit projizierten Zustandsdichten aus DFT

Die inelastische Streuung von Elektronen an Atomen der Probe im TEM ist ein zur Anregung mit Röntgenstrahlung (XAS) sehr ähnlicher Vorgang. Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeit in einen angeregten Zustand ist auch hier mit Fermis Goldener Regel zu berechnen. Im Unterschied zur XAS ist die vermittelnde Wechselwirkung dabei die elektrostatische Abstoßung zwischen den Elektronen, die andere Matrixelemente hat. Der doppelt-differentielle Wirkungsquerschnitt ist in Dipolnäherung [72]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{4\gamma^2 k_f}{a_0^2 q^4 k_i} \sum_f |\langle f | \vec{q} \cdot \vec{r} | i \rangle|^2 \delta(\omega - E_i + E_f) \quad (3.1)$$

mit dem Energieverlust ω , Anfangszustand i , Endzustand f und:

$$\begin{aligned} \gamma &= 1/\sqrt{1 - (v/c)^2} \\ a_0 &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \\ \vec{q} &= \vec{k}_f - \vec{k}_i \end{aligned}$$

Theoretisch konnte gezeigt werden [73], daß die Dipolnäherung zutrifft, wenn $q \ll Z$ (in atomaren Einheiten) gilt. In unserem Fall ist $Z = 8$ und $q = 0,15$ a.u., so daß Dipolnäherung und die zugehörige Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ gültig sind. Als Endzustände der Übergänge werden bei K-Anregung daher p -Zustände des angeregten Atoms bevorzugt, deren Zustandsdichte mit DFT berechnet werden kann. Ein Vergleich der ELNES-Feinstruktur mit der so berechneten platz- und drehimpuls-projizierten Zustandsdichte (PDOS) ist jedoch nur bei niedrigen Anregungsenergien sinnvoll. Für Streuung bei höheren Energien über der Kantenenergie ist die DFT unter anderem deshalb ungünstig, weil die Ausdehnung der DFT-Basis

zu hohen Energien die Rechenzeit stark erhöhen würde. Daher werden in diesem Energiebereich Methoden angewendet, die sich direkt auf die Potentialstreuungstheorie beziehen. Ein Beispiel dafür ist die EXAFS-Auswertung.

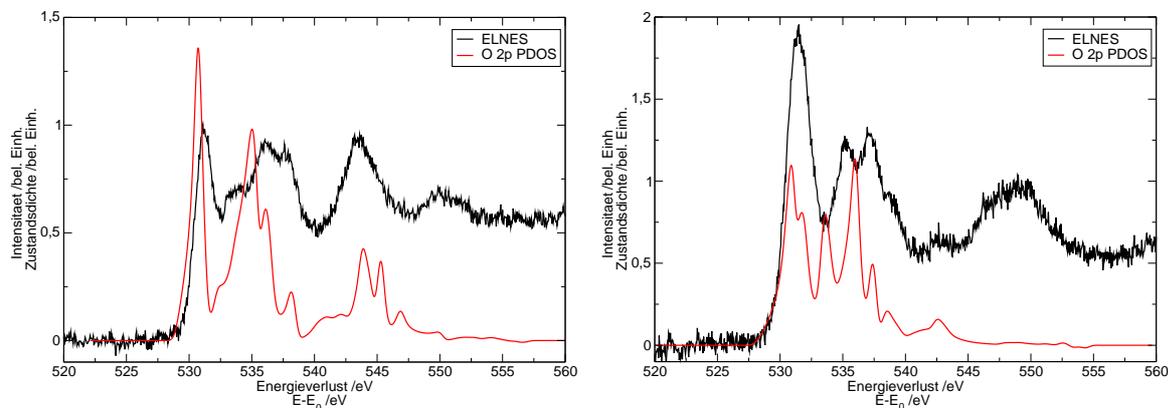


Abbildung 3.4: ELNES und berechnete O 2p PDOS für SrTiO_3 (links) und SrO (rechts). Intensitätskalibrierung der ELNES wie in Abb. 3.2. Die PDOS sind mit einer Gaussfunktion der FWHM von 0,5 eV gefaltet und so skaliert, dass sie alle die gleiche Fläche (Integral) haben. Ihre Energieskala wurde so verschoben, daß der Wendepunkt des ersten großen Maximums von PDOS und zugehöriger ELNES übereinstimmen.

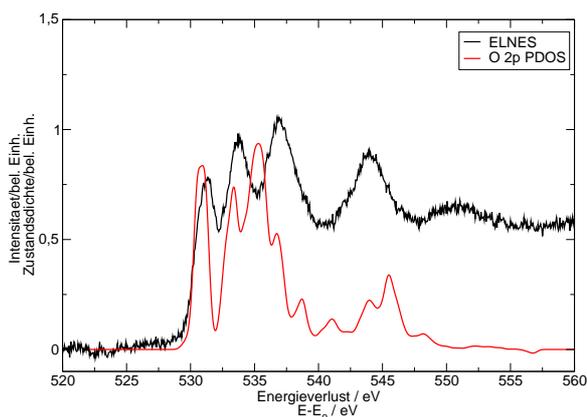


Abbildung 3.5: ELNES und O 2p PDOS für Sr_2TiO_4 , Darstellung wie oben.

Beim Vergleich von ELNES und PDOS wird angenommen, daß die Energieabhängigkeit der Zustandsdichte der Endzustände bestimmend für die Feinstruktur ist; Mehrteilchenanregungen, zum Beispiel von Plasmonen, werden vernachlässigt. Die Relaxation der Festkörperelektronen in Gegenwart eines angeregten Atoms („core hole“, Rumpfloch) wird ebenfalls vernachlässigt. Letzteres kann verbessert werden, indem man ein einzelnes Atom in einer Superzelle des Materials betrachtet, das hinreichend weit von seinen symmetrieäquivalenten Positionen entfernt ist, und dort die Kernladung um eine Ladungseinheit erhöht („Z+1-Methode“) [74].

Die DFT-Berechnungen für SrO , SrTiO_3 und Sr_2TiO_4 wurden mit dem Programm FPLO-7 in skalar-relativistischer Näherung mit dem Austausch- und Korrelationspotential von Perdew und Wang (1992) [48] durchgeführt. Die Zahl der k -Punkte wurde jeweils so gewählt, daß die Auflösung im reziproken Raum höher als $0,005 \text{ \AA}^{-1}$ ist. Die Basisfunktionen sind bei dieser Methode ausschließlich atomzentrierte, lokale Orbitale.

Wie man an den Abb. 3.4 und 3.5 sieht, geben die so berechneten PDOS etwa den Verlauf der Feinstrukturmaxima bis ca. 10 eV oberhalb der Absorptionskante wieder. Mit den weniger lokalisierten ebenen Wellen als Basisfunktionen kann auch ein weiterer Bereich bis ca. 30 eV oberhalb der Absorptionskante abgedeckt werden [75]. In diesem Energiebereich kann man die PDOS des Endzustands zur Interpretation der ELNES heranziehen. Wegen der damit verbundenen Näherungen kann jedoch keine genaue Übereinstimmung der Abstände der Maxima oder der Intensitätsverteilung mit dem Experiment erwartet werden. Im Vergleich zu den Positionen der experimentellen Maxima scheinen die theoretisch berechneten Maxima auf einer gestauchten Energieachse zu liegen. Eine ähnliche Beobachtung bezüglich XAFS-Daten wird in [42] diskutiert. Die Skalierung der Energieachse kann dort durch Verwendung einer von der Anregungsenergie abhängigen Selbstenergie im Austauschpotential nachvollzogen werden. Es handelt sich daher bereits um einen durch die Anregung des Elektronensystems verursachten Effekt, der mit DFT grundsätzlich nicht nachvollzogen werden kann. Der stufenartige Intensitätsanstieg der Absorptionskante kann ebenso nicht in der PDOS erscheinen. Die bereits erwähnten Maxima im unmittelbaren Nachkantenbereich der ELNES jedoch sind ebenfalls charakteristisch für die PDOS. Insbesondere zeigen die O $2p$ -PDOS von STO und RP ($n = 1$) die gleichen charakteristischen Unterschiede wie die entsprechenden ELNES-Kurven.

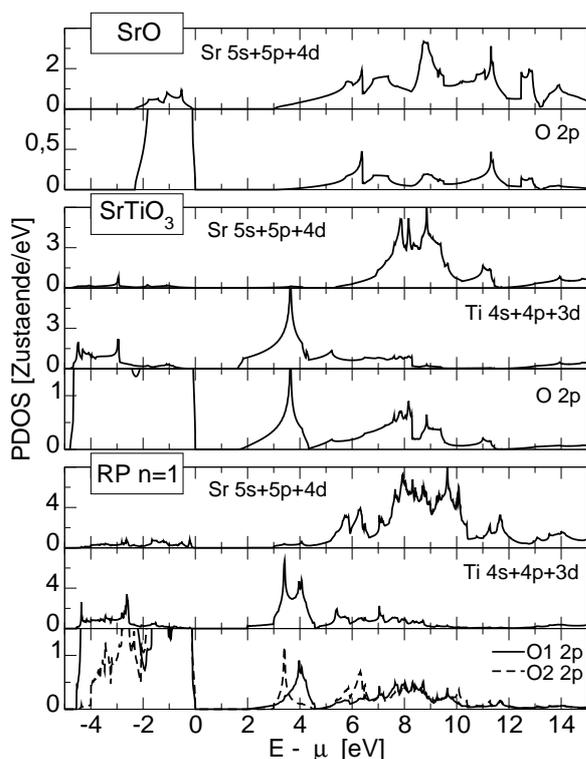


Abbildung 3.6: Projizierte Zustandsdichten für unterschiedliche Atomlagen in SrTiO₃, SrO und Sr₂TiO₄ (RP $n = 1$).

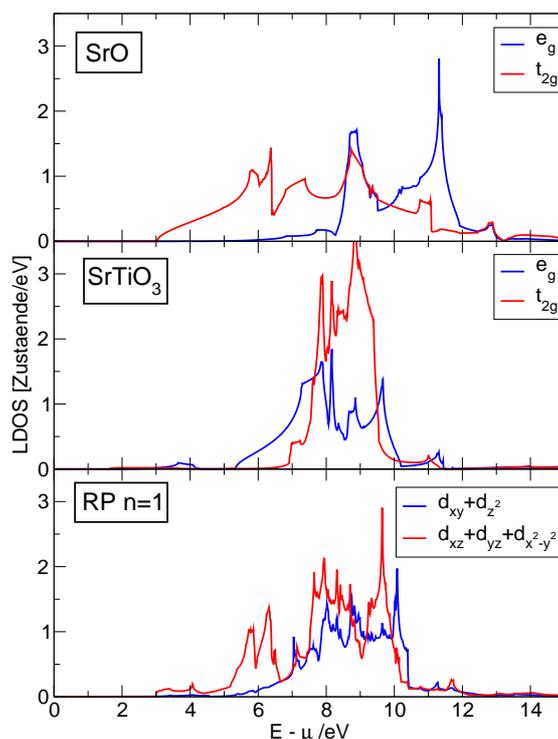


Abbildung 3.7: Lokal drehimpulsprojizierte DOS (LDOS) der Sr 4d-Zustände.

Stellt man die PDOS der verschiedenen Atomlagen in STO in dem interessierenden Energiebereich dar (Abb. 3.6), dann erkennt man, daß sie überwiegend durch d -Zustände der Metalle bestimmt ist, was aus der Vorstellung eines Ionenkristalls auch ohne weiteres verständlich ist. Es gibt allerdings auch eine niedrige d -Zustandsdichte bei Energien unterhalb der Fermikante, also im besetzten Bereich. Man kann diese als bindungsbedingte

Hybridisierung zwischen O $2p$ und Metall d -Zuständen verstehen. Aus dem selben Grund gibt es auch unbesetzte Sauerstoff $2p$ -Zustände, deren Zustandsdichte einen zu den Metall d -PDOS sehr ähnlichen Verlauf hat. In Abb. 3.6 erkennt man, daß das erste Maximum der O $2p$ -PDOS in STO und RP $n = 1$ aus der Überlagerung mit Ti resultiert. Deutlich getrennt davon sind die stärker von Sr beeinflussten PDOS-Maxima. Das betrifft direkt auch die entsprechenden Maxima der ELNES. Die Sauerstoff p -Funktionen mit größerer Hauptquantenzahl können hier vernachlässigt werden, weil deren PDOS erst bei höheren Energien, deutlich getrennt von $2p$, große Werte annimmt.

Zwischen den unbesetzten Metall-PDOS der drei Verbindungen bestehen weitgehende Gemeinsamkeiten. Wenn Ti vorhanden ist, dann bildet dessen $3d$ -Maximum die Unterkante des Leitungsbandes. Bei höherer Energie bilden Sr $4d$ -Zustände ein breiteres Maximum als Ti $3d$. In SrO und Sr₂TiO₄ gibt es ein weiteres, kleines Maximum der Sr $4d$ -PDOS bei ca. 6 eV, das bei STO fehlt, und das für das Erscheinen des zweiten Maximums der ELNES-Feinstruktur von Sr₂TiO₄ verantwortlich ist. In der Zustandsdichte der räumlich lokal projizierten Sr $4d$ -Orbitale (LDOS, Abb. 3.7) von SrO gehört dieses zweite Maximum zu den Orbitalen, die im kubischen Kristallfeld den 3-fach entarteten t_{2g} -Satz bilden. Diese Orbitale zeigen in Richtung der übernächsten Nachbarn (Sr) bzw. zu den Kanten des umgebenden Sauerstoffoktaeders. Wie auch für Ti in STO findet man hier für Sr in SrO eine leichte Kristallfeldaufspaltung. In STO ist die Lagesymmetrie der Sr-Position kubisch ($m\bar{3}m$), und somit auch das Kristallfeld. Die zugehörige Aufspaltung der $4d$ -Orbitale ist jedoch sehr gering, und in diesem Fall haben die Orbitale des t_{2g} -Satzes die höhere potentielle Energie. Die 12 nächsten Nachbarn (Sauerstoff) des Sr-Atoms in STO bilden die Ecken eines 14-flächigen Kuboktaeders, der sich aus Quadraten und gleichseitigen Dreiecken zusammensetzt. Anschaulich entsteht diese Form, wenn man die Spitzen eines Oktaeders regelmäßig abschneidet. In SrO ist die Sr-Umgebung hingegen ein regelmäßiges Sauerstoffoktaeder, dessen Kristallfeldaufspaltung in der Abbildung zu erkennen ist. In Sr₂TiO₄ befinden sich die Sr-Atome in einer gemischten Umgebung, die sowohl STO-als auch SrO-Charakter hat. Weiterhin gibt es in dieser Struktur zwei unterschiedliche Sauerstofflagen. Eine davon befindet sich in einer vollständig STO-ähnlichen Umgebung, und die Umgebung der anderen Position hat charakteristische Eigenschaften von STO und SrO. Daher wirkt sich die veränderte Sr-Kristallfeldaufspaltung am stärksten auf die zweite Sauerstoffposition aus (Abb. 3.6), und nur diese trägt zu dem zweiten ELNES-Maximum bei.

Es wurden Versuche gemacht, die Auswirkungen des Rumpflochzustandes mit der $Z+1$ -Näherung in Superzellen zu simulieren, die jedoch nicht zu einer signifikant besseren Beschreibung der Spektren führten. Abb. 3.9 zeigt das am Beispiel des SrTiO₃-Spektrums. Die Verbesserung durch diese Methode hängt maßgeblich von der Größe der verwendeten Superzellen ab, die aufgrund des Zeitaufwandes für die Berechnung nicht beliebig groß gemacht werden können. Qualitativ weichen die damit erzielten Ergebnisse nicht stark von den unbeeinflussten PDOS der Sauerstoff K-Kante des STO ab [76].

Die Ti L-Spektren werden gemäß [75] stark vom Rumpf-Lochzustand beeinflusst. Ähnlich wie bei der O K-Kante kann man die Gültigkeit der Auswahlregel voraussetzen, da nur im Bereich sehr kleiner Streuwinkel gemessen wurde, wo die Dipolstreuung dominiert. Bei einem L-Übergang wird ein Ti $2p$ -Zustand angeregt und nach der Auswahlregel sind als Endzustände vor allem Ti $3d$ und $4s$ zu erwarten. Für Ti $4s$ ist die Zustandsdichte im fraglichen Energiebereich ohnehin klein, so daß diese Übergänge nicht stark ins Gewicht fallen. Die starken „white lines“ werden meist von Übergängen in die hoch entarteten d -Orbitale gebildet. Die Ti $3d$ -PDOS zeigt zwar eine Kristallfeldaufspaltung von etwa der im Experiment auch beobachteten Größe, die berechnete PDOS (Abb. 3.8) besitzt jedoch eine viel deutlichere Dispersion als die gemessene. Besonders die e_g -Orbitale bilden im Gegensatz zur Beobachtung kein Maximum. Wie [75] zeigen, gelingt die Berechnung erst unter Annah-

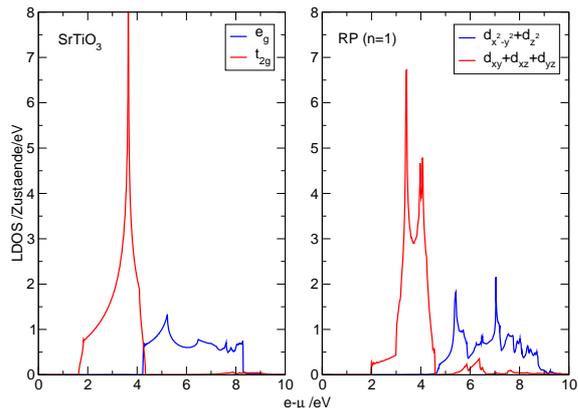


Abbildung 3.8: Lokal drehimpulsprojizierte DOS (LDOS) der Ti $3d$ -Zustände von SrTiO_3 und Sr_2TiO_4 . Bei letzterem wurden die LDOS der nahezu entarteten Orbitale addiert.

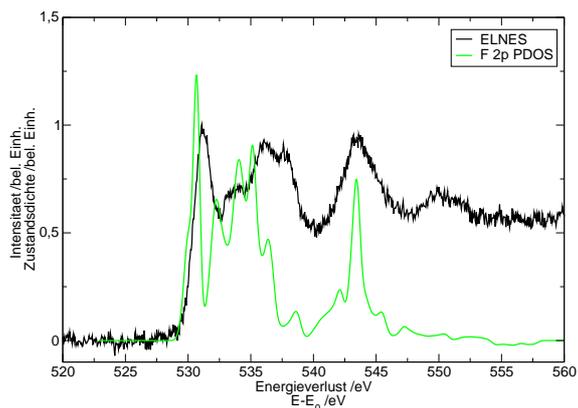


Abbildung 3.9: O K-ELNES für SrTiO_3 verglichen mit PDOS für die $Z+1$ -Näherung bei einem Abstand der F-Atome von 7.8 \AA (ca. $2a_{\text{STO}}$).

me des Rumpflochs, das hier offensichtlich eine starke Auswirkung auf die Zustandsdichte der Endzustände hat. Durch die lokale Anregung kann diese Zustandsdichte so deformiert werden, daß das angeregte Atom den Charakter einer Störstelle bekommt. Das gemessene Spektrum zeigt dann schärfere Linien, die eigentlich typisch für ein atomares Gas bzw. isolierte Atome wären.

3.3 Elektrisches Durchbruchverhalten von SrTiO_3 im Zusammenhang mit der Kristallstruktur

3.3.1 Vorhergehende Arbeiten

Im Rahmen der Arbeitsgruppe Nanostrukturphysik wurden Experimente an elektrisch kontaktierten STO-Einkristallen durchgeführt. Dabei wurde Wert darauf gelegt, die Elektroden so zu konstruieren, daß kein Materialtransport in den Kristall erfolgen kann. Die Kristall-Wafer hatten große Oberflächen (ca. 1 cm^2) und eine Dicke von ca. $0,5 \text{ mm}$. An die kontaktierten Oberflächen wurde eine hohe Gleichspannung von 500 V angelegt. Dabei wurde in jedem Fall ein mit der Zeit ansteigender Strom durch den Kristall gefunden, also die bereits erwähnte Degradation des elektrischen Widerstands. Sie wird auch in diesem Fall von Sauerstoffleerstellen hervorgerufen, weil auch STO-Einkristalle nie ganz frei von Verunreinigungen und Gitterfehlstellen sind. Bei Untersuchungen im Lichtmikroskop wurden bei angelegter Spannung kleine Bereiche in den Wafern gefunden, in denen die Polarisation des Lichtes verändert wird [77]. Das deutet auf mechanische Verzerrungen in diesen Bereichen hin. Die Vermutung liegt nahe, daß sich die Leitungsvorgänge in diesen kleinen Bereichen abspielen, etwa indem sich dort Strompfade ausbilden. Nach längerer Zeit bei eingeschalteter Hochspannung kam es oft zum Zerbrechen der Kristalle, was nur durch hohe interne mechanische Spannungen erklärt werden kann. Es konnte auch ein Effekt ähnlich des „resistive switching“ gefunden werden, der aber nicht so deutlich ausgeprägt war wie bei den in [66] gezeigten Untersuchungen an STO-Schichten.

Dieses komplexe System aufzuklären ist nicht das Ziel dieser Arbeit. Als Beitrag dazu werden Experimente an mikroskopisch kleinen Einkristallen diskutiert. Diese stehen in engem Zusammenhang mit Röntgen-Untersuchungen an den Oberflächen der Einkristall-Wafer. In den Experimenten an einkristallinen Wafern zeigte sich, daß sich auch die Rönt-

genreflexe des STO bei anliegender Spannung mit der Zeit verändern können, vor allem, wenn die betrachtete Oberfläche nicht poliert, sondern im abgesägten Zustand verwendet wird [65]. Man beobachtet dann eine geringe Verschiebung der Reflexpositionen um ca. $1/10^\circ$ und die Ausbildung einer Schulter an den beobachteten Röntgen-Reflex, beides in Richtung kleinerer Winkel. Diese Beobachtungen deuten auf Veränderungen im gesamten Kristallgitter hin, und wurden als Hinweis auf den orientierten Einbau von sehr kleinen Domänen der Ruddlesden-Popper-Phasen (RP) von SrTiO_3 interpretiert [78]. Dafür müßten auch kleinere Mengen von Sr- und Ti-Ionen im elektrischen Feld bewegt werden. Wenn dadurch lokal SrO angereichert wird, kann es bei Zuführung von genügend Aktivierungsenergie zum Aufbau von RP-Bereichen kommen. Das wäre analog zur Bildung von RP-Phasen bei SrO-Überschuß zum Zeitpunkt der Kristallisation [79] und an der Oberfläche von STO-Einkristallen infolge von Wärmebehandlung [80]. Es gibt allerdings Zweifel, ob die Beweglichkeit der Metallionen bei Raumtemperatur genügt, um eine lokale Anreicherung von SrO in einem für eine Kristallisation ausreichenden Gebiet zu ermöglichen [77]. Auch über den Reaktionsablauf und die Zuführung der Energie besteht Unklarheit. Die Verbreiterung der Röntgenreflexe entsteht durch dynamische Überlagerung mit den STO-Reflexen, da die RP-Bereiche zu klein sein sollten, um meßbare Intensität zu produzieren. Da die Gitter von STO und RP-Phasen in einer Richtung schlecht zusammen passen, können außerdem mechanische Spannungen aufgrund der Verzerrungen auftreten. An kleinen Kristallen in einem Einkristalldiffraktometer könnte dieses Verhalten richtungsabhängig an einer größeren Anzahl Reflexe untersucht werden.

3.3.2 Beobachtungen an mikroskopischem Einkristall

Die nachfolgende Darstellung faßt eine Vielzahl von Versuchen zusammen, die zum Teil zunächst der Entwicklung der experimentellen Methode dienen sollten. Allen Experimenten gemeinsam ist, daß sie zum Ziel hatten, durch statische elektrische Felder beeinflusste Strukturveränderungen in STO mittels Röntgenbeugung zu vermessen. Dabei sollten Einkristalldiffraktometer zum Einsatz kommen und somit mußten die Messungen an den dafür geeigneten Proben (ca. $100\text{--}300\ \mu\text{m}$ Durchmesser) durchgeführt werden. Diese Proben wurden durch Absplittern von größeren einkristallinen Wafern erzeugt. In den Abb. 3.12 sind die Profile der Reflexe vom Typ $4\ 0\ 0$ einer solchen Probe abgebildet. Die verschiedenartige Form und Verbreiterung ist eine direkte Folge der Morphologie. Für eine Intensitätsdatensammlung zur Strukturverfeinerung wäre eine solche Probe nicht gut geeignet.

Zunächst sollte überprüft werden, ob bereits die Anwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes Strukturveränderungen in STO verursacht. Dafür wurde ein Plattenkondensator konstruiert, in dessen ca. 5 mm breiten Luftspalt die Probe mitsamt Glasfaden eingebracht werden konnte. Das konnte im Einkristalldiffraktometer IPDS am einfachsten realisiert werden, weil bei diesem Aufbau nur eine Drehung des Kristalls um eine einzige Achse notwendig ist. Bei den Messungen stellte sich allerdings heraus, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit dieses Geräts nichts detektiert wird. Das ist aus zwei Gründen naheliegend: einerseits ist STO ein wirksames Dielektrikum (ϵ_r , statisch ≈ 300), das folglich elektrische Felder im Inneren gut abschirmt. Die durch atomare Verschiebungen bei der elektrischen Polarisierung eines Dielektrikums hervorgerufenen Intensitätsänderungen liegen maximal bei einigen Prozent [81]. Untersuchungen dieser Vorgänge erfordern daher spezifisch auf diese Aufgabe zugeschnittene Proben und Meßapparaturen. Mit dem hier diskutierten Aufbau können so geringe Intensitätsänderungen nicht zuverlässig nachgewiesen werden.

In der nächsten Versuchsreihe wurden die Kontakte direkt an der Probe angeklebt. Es ist möglich, etwas größere Kristalle (ca. $300\ \mu\text{m}$) auf einen Glasfaden zu kleben und anschließend mit Silberleitlack Kontakte an dünne Bonddrähte herzustellen. Die Bonddrähte wurden an einem Befestigungsring am Goniometerkopf auf die größeren Kabel umkontak-

tiert. Die Messung fand diesmal an einem Vierkreisdiffraktometer statt, weil dessen Punktdetektor die Aufnahme detaillierter Reflexprofile erlaubt. Für reproduzierbare Messungen ist eine gute Befestigung des Kristalls unabdingbar. Die Federkraft und Trägheit der kontaktierenden Drähte muß dabei beachtet werden. Deshalb ist es bei der Messung vorteilhaft, den Kristall möglichst wenig zu bewegen. Dann kann man allerdings nur noch die Profile einzelner Reflexe vermessen.

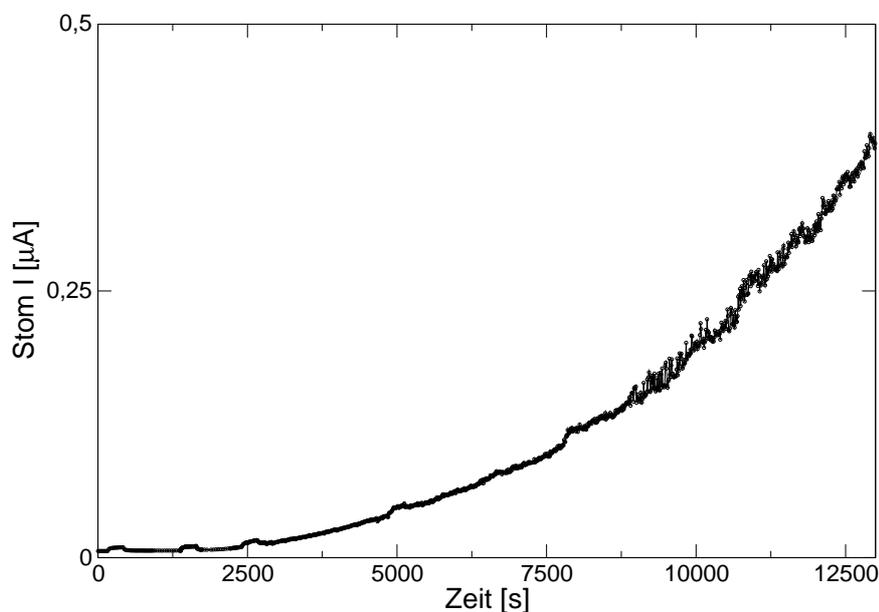


Abbildung 3.10: Strom-Zeit-Kurve einer einkristallinen STO-Probe bei einer konstanten Gleichspannung von 400 V. Die kleinen, zeitlich begrenzten Maxima sind auf Röntgeneinstrahlung zurückzuführen. Zu diesen Zeiten wurden Reflexprofile aufgenommen.

Gleichzeitig wurde der Strom durch die Probe gemessen. Die Abb. 3.10 und 3.11 zeigen den Strom durch zwei verschiedene Proben aufgetragen über der Zeit. Bei allen untersuchten Proben kam es durchweg zu einem Anstieg der Stromstärke mit der Zeit. Der Verlauf der $I(t)$ -Kurve kann jedoch für unterschiedliche Proben sehr verschieden sein, es ist sogar ein zeitweiser Rückgang bei konstanter Spannung beobachtet worden. Die in Abb. 3.10 dargestellte Kurve zeigt einen relativ langsamen Anstieg der Stromstärke über einen Zeitraum von ca. 4 Stunden unter einer konstanten Spannung von 400 V. Dieses Verhalten ist typisch für den Anfangsbereich der Degradation. In der zweiten Abb. 3.11 ist der andere Extremfall zu erkennen. In diesem Fall lief der Degradationsprozeß an der Probe schneller ab. Die Stromstärke (untere Kurve) zeigt dann kurzzeitige, hohe Maxima (vgl. die Skalierung der beiden Abb.). Am Ende der Messung 3.11 steigt der Strom schnell auf ca. 1 mA an, verbunden mit dem Zusammenbruch der Hochspannung, weil die Leistungsbegrenzung des Netzgeräts überschritten wird. Der Widerstand geht dabei von ca. 10 M Ω auf 5 k Ω zurück. Nach einem solchen Durchbruch kann es zu einer Erholung kommen. Im Experiment war dies vom verwendeten Hochspannungs-Netzgerät abhängig, und damit vermutlich von der maximalen Stromstärke im Moment des Durchbruchs. Im reversiblen Fall erhöht sich der Widerstand, wenn die Richtung der äußeren Spannung umgekehrt wird, ebenso tritt eine Erholung nach längerer Standzeit ohne äußere Spannung ein. Im nicht reversiblen leitenden Zustand ändert sich der Widerstand der Probe nicht mehr. Eine Probe konnte nach dem Versuch abpräpariert, gereinigt und erneut präpariert werden. Sie zeigte anschließend im-

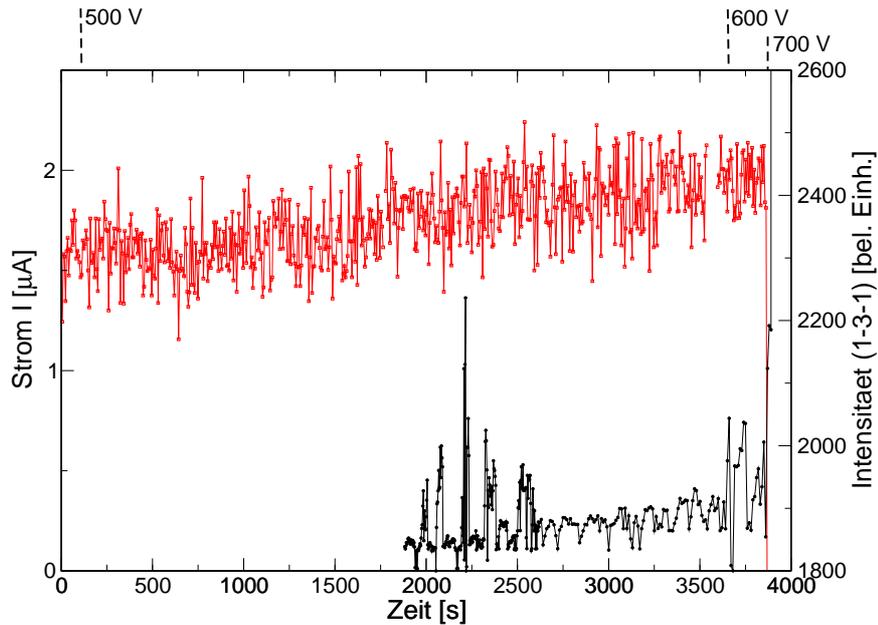


Abbildung 3.11: Strom-Zeit-Kurve eines anderen STO-Einkristalls. Die angelegte Gleichspannung ist oben eingezeichnet. Parallel dazu wurde die Intensität eines 1 3 1-Reflexes in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen (obere Kurve). Die Meßwerte konnten nur mit zwei verschiedenen Geräten aufgenommen werden, deren Uhren nicht synchronisiert waren, so daß zwischen den beiden Kurven ein unbekannter Zeitunterschied von einigen Sekunden besteht. Man beachte hier die größere Skala für den Strom und die kürzere Zeitspanne im Vergleich zu Abb. 3.10. Die zeitlich begrenzten Strommaxima sind typisch für fortgeschrittene Degradation. In diesem Fall sind sie nicht auf die Röntgenstrahlung zurückzuführen. Am Ende des Zeitbereichs kommt es einerseits zu einem rapiden Anstieg des Stroms und gleichzeitig zum Abfallen der Intensität, bis über die Grenzen der jeweiligen Skala.

mer noch einen wesentlich niedrigeren Widerstand als ein unbehandelter STO-Einkristall. Somit kann ein Kurzschluß z.B. durch den Klebstoff als Ursache für die Veränderung des Widerstands ausgeschlossen werden.

Profil und Intensität der Röntgenreflexe sind in den meisten Fällen nicht von der angelegten Spannung abhängig. Es gibt jedoch eine Ausnahme: wenn kurzzeitig starke Ströme durch die Probe fließen, kann eine Verschiebung der Reflexe beobachtet werden. In Abb. 3.11 ist zusätzlich die Zählrate am Maximum eines Reflexes in Abhängigkeit von der Zeit während der Messung gezeigt. Im selben Moment, in dem der Strom stark ansteigt, verschwindet die Intensität des Reflexes. Beide Ereignisse laufen innerhalb einiger Sekunden ab. Bestimmt man anschließend das Kristallgitter mittels Zentrierung von Reflexpositionen, dann erhält man wieder das bekannte STO-Gitter, dessen Orientierung relativ zu den Diffraktometerachsen um $1-2^\circ$ zur Anfangslage verdreht ist. Das kann nur durch eine Drehung des gesamten Kristalls verursacht werden. Der leichte Anstieg der Intensität bis zu diesem Ereignis könnte die gleiche Ursache haben.

Unter dem Mikroskop erkennt man anschließend, daß der Kristall stellenweise eingetrübt ist (anfangs ist er glasklar), und daß der Klebstoff ebenfalls braun angelaufen ist. Letzteres deutet darauf hin, daß der Kleber erhitzt wurde. Dadurch könnte sich die Klebefläche verschoben haben, was dann die beobachtete Umorientierung des Kristalls erklären würde. Abgesehen von der Drehung der Kristalls zeigen die Röntgenreflexe keine signifikanten Veränderungen, wie ein Vergleich der Profile vor und nach der Drehung in Abb. 3.12 zeigt. Zwar kann man kleinere Änderungen in der Intensitätsverteilung erkennen, diese sind aber wahrscheinlich auf die Drehung des Kristalls und die damit verbundene Änderung des

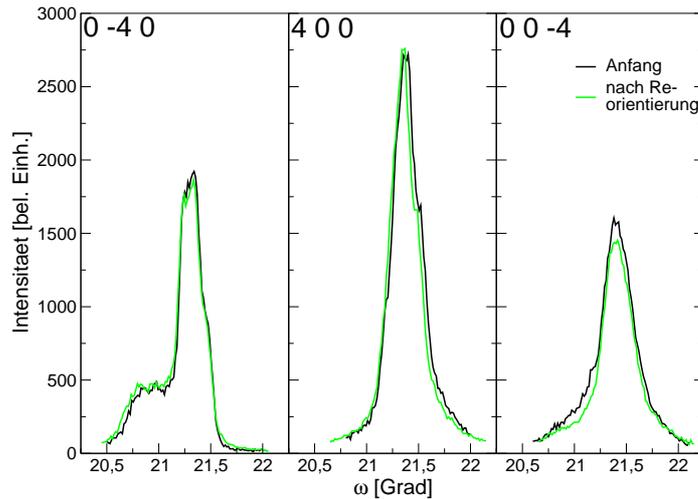


Abbildung 3.12: Reflexprofile (ω -Scans) der 4 0 0-Reflexe des STO-Einkristalls aus der in Abb. 3.11 gezeigten Messung. Die dunklen Linien geben die Reflexprofile des Kristalls im ursprünglichen Zustand wieder. Nach der Degradation der Widerstands und der damit verbundenen Umorientierung wurde der Kristall im Diffraktometer wieder zentriert, und im Anschluß daran wurden die hellen Profile gemessen. Dabei können sich die Profile abhängig von der Gesamtverdrehung des Kristalls geringfügig ändern, da sich auch der Strahlengang ändert. Größere Unterschiede treten hier nicht auf.

Strahlengangs zurückzuführen.

Das Fehlen von deutlichen Veränderungen der Reflexprofile zeigt, daß die zum Beispiel von der Entstehung leitfähiger Pfade beeinflussten Bereiche noch deutlich kleiner sind als die benutzte Probe. Auch die Bildung von RP-Phasen kann nur auf sehr kleine Teilbereiche beschränkt sein. Die in [65] gezeigten Effekte konnten nicht beobachtet werden, allerdings wäre dazu die Auflösung der Versuchsapparatur auch zu niedrig gewesen. Die Vermutung, daß bei Verkleinerung der Probe die Veränderungen in Morphologie und Kristallstruktur deutlicher hervortreten, hat sich nicht bestätigt.

4. Restelektronendichte–Maxima in Röntgenbeugungs–Untersuchungen an CeCu_2Si_2 –Einkristallen

4.1 Einleitung und Vorarbeiten

Gegenstand meiner Diplomarbeit war unter anderem die kristallographische Untersuchung einer Reihe von Proben der intermetallischen Verbindung CeCu_2Si_2 , deren Ce:Si–Verhältnis bei der Kristallzucht gezielt verändert wurde. Das Interesse an diesen Proben leitet sich von ihren unterschiedlichen Tieftemperatur–Eigenschaften her. Einkristalle, die in einer Si–ärmeren Schmelze gezogen werden, zeigen unterhalb 1 K eine ungewöhnliche supraleitende Phase [82, 83]. Bei Proben, deren Einwaage ein Ce:Si–Verhältnis von 1:2 oder größer aufweist, kommt es hingegen zuerst zu einem Übergang in eine antiferromagnetische Phase und danach noch zu einem Übergang in die supraleitende Phase [84, 85]. Gemäß [86] können diese beiden Phasen im selben Kristall koexistieren oder sich gegenseitig ausschließen. Ähnliche Übergänge zwischen Supraleitung und Antiferromagnetismus wurden auch bei Substitution von Ge durch Si oder unter hydrostatischem Druck beobachtet. Der zugrunde liegende Mechanismus könnte also in allen Fällen der gleiche sein. Bei der Substitution von Atomen können wie unter äußerem Druck innere Spannungen entstehen, die dann als „chemischer Druck“ bezeichnet werden.

Die Kristallzucht erfolgte nach der Bridgman–Methode im Cu–Fluß, so daß die Schmelze wesentlich mehr Kupfer enthält als die Verbindung selbst. Das Phasendiagramm der Verbindung hat nur einen kleinen Homogenitätsbereich, in dem sich das Cu:Si–Verhältnis um maximal ca. 2% nach beiden Seiten verschieben kann [87]; für Ce kann nur eine ganz geringe Unterbesetzung auftreten. Es wird angenommen, daß eine Cu/Si–Substitution mit den beobachteten Phänomenen zusammenhängt, jedoch war es schwierig, diese Ersetzung bzw. Fehlstellenbildung an Einkristallen auch nachzuweisen. In [82] werden Unterschiede zwischen „A–Typ“ (antiferromagnetisch) und „S–Typ“ (supraleitend) Einkristallen diskutiert. Die supraleitenden Proben zeigen danach ein etwas geringeres Kristallvolumen als die antiferromagnetischen Proben. Des weiteren wird angeführt, daß supraleitende Kristalle weniger Gitterfehler enthalten, da sie bei tiefen Temperaturen einen weit niedrigeren Restwiderstand aufweisen. Im allgemeinen sind alle Proben dieser intermetallischen Verbindung gute elektrische Leiter und zeigen metallischen Glanz.

In der Diplomarbeit wurden drei einkristalline Proben ($d \approx 100 \mu\text{m}$) mittels Röntgen–Einkristall–Diffraktometrie untersucht und deren Strukturparameter bestimmt. Dabei konnten bis auf die bereits erwähnte Veränderung der Gitterkonstanten keine systematischen Unterschiede gefunden werden. Stattdessen zeigten sich allerdings starke Nebenmaxima in der Fouriertransformation der Differenz aus berechneten und gemessenen Strukturparametern (Differenz–Fourieranalyse) bei allen untersuchten Proben. Diese Nebenmaxima treten an Stellen in der Elementarzelle auf, die nicht mit den bekannten Atompositionen übereinstimmen. Daher wurde vermutet, daß es neben der Kristallstruktur noch weitere schwach be-

setzte Atomlagen gibt. Maxima auf den Atompositionen sind hingegen nicht ungewöhnlich, wenn die experimentellen Daten nicht exakt mit den berechneten Strukturfaktoren übereinstimmen. Die Strukturverfeinerungen ergaben außerdem vergleichsweise große Werte für die Residuen (R -Werte), was darauf hindeutet, daß das Strukturmodell die gemessenen Daten nicht vollständig erklären kann. Es konnte allerdings auch kein besserer Strukturvorschlag gefunden werden.

4.2 Zusammenfassung weiterer Untersuchungen

Einige der Einkristalle wurden zu Pulverproben zermahlen, an denen von T. Leisegang EXAFS-Untersuchungen mittels Synchrotronstrahlung am HASYLAB durchgeführt wurden. In diesen Experimenten zeigten sich kleine Unterschiede bei der Cu-EXAFS-Kurve zwischen den verschiedenen Proben. Eine direkte Interpretation ohne weitere Annahmen ist jedoch nicht möglich, deshalb wird im Folgenden nicht weiter auf diese Ergebnisse eingegangen.

Tabelle 4.1: Für die Berechnung der Elementanteile verwendete charakteristische Röntgenlinien. Die $K\alpha_{1,2}$ -Linien können vom Detektor nicht getrennt aufgelöst werden, daher ist eine mittlere Energie angegeben. Diese Linien weisen im aufgenommenen Spektrum die höchsten Intensitäten auf. Die Energie der Ce $K\alpha$ -Linie übersteigt den Meßbereich des Detektors.

| Element | Linie | $\hbar\omega/\text{keV}$ |
|---------|-----------------|--------------------------|
| Ce | $L\alpha_1$ | 4,84 |
| Cu | $K\alpha_{1,2}$ | 8,03 |
| Si | $K\alpha_{1,2}$ | 1,74 |

Im Rahmen der Diplomarbeit waren bereits einige der größeren Einkristallproben mit Rasterelektronenmikroskopie am Institut für Festkörperphysik der TU Dresden, in Zusammenarbeit mit Dr. Langer, untersucht worden. Dabei hatte sich gezeigt, daß zumindest in einigen Fällen an der Oberfläche dieser Proben Fremdphasen vorhanden waren. Die chemische Zusammensetzung der Proben und der Fremdphasen wurde an unterschiedlichen Stellen mittels EDX (energiedispersive Röntgenspektroskopie) im REM untersucht. Dabei wurden in einem Fall kleine Kristalle von CeAlO_3 (vermutlich von Al_2O_3 aus dem Korundtiegel) und an einer anderen Stelle vermutlich Cu_3Si gefunden. Dies waren jedoch nur kleine Probengebiete. An einigen anderen Stellen wurde eine deutlich abweichende Zusammensetzung, nämlich CeCu_2Si festgestellt. Eine solche Verbindung ist jedoch nicht bekannt. Deshalb ist dieses Ergebnis wahrscheinlich ein Meßfehler, verursacht durch die unregelmäßige und nicht ebene Oberfläche der Kristalle.

Um aus den bei EDX gemessenen Intensitätsverhältnissen der angeregten Röntgenlinien (vgl. Tab. 4.1) auf das Verhältnis der chemischen Elemente in der Probe zu schließen, muß die Ausbreitung der Elektronen und der freigesetzten Strahlung in der Probe modelliert werden. Weicht die Probenbeschaffenheit und das Anregungsvolumen deutlich von den Modellbedingungen ab, können auch die berechneten Elementanteile fehlerhaft sein.

Daher wurden einige der Kristalle für eine erneute EDX-Untersuchung angeschliffen und glatt poliert. Die so entstandenen Oberflächen zeigten keine auf Fremdphasen zurückzuführenden Kontraste im REM-Bild, die Kristalle sind im Inneren homogen. Die mittels EDX bestimmte Zusammensetzung zeigte nun nur noch kleinere Abweichungen vom idealen CeCu_2Si_2 (s. Tab. 4.2). Auffällig ist, daß Ce im Vergleich zu beiden anderen Elementen immer um ca. 0,5–1,5 At% zu häufig ist. Das könnte ein Hinweis auf Leerstellen auf Cu/Si-Plätzen sein, jedoch ist nach dem Phasendiagramm kein Ce-Überschuß möglich. Weil alle

Tabelle 4.2: Ergebnisse der EDX-Messungen an angeschliffenen, ebenen CeCu_2Si_2 -Einkristallen. Aus den gemessenen Röntgenintensitäten wurden die Anteile der Elemente im angeregten Volumen bestimmt (prozentual angegeben). Der Fehler beträgt dabei ca. 2% vom Wert. Aus diesen Werten wurden die Verhältnisse der Elemente berechnet. Die Messungen wurden an Einkristall-Proben unterschiedlicher Zusammensetzung durchgeführt, die sich anhand des Tieftemperaturverhaltens unterscheiden: Typ A zeigt nur die antiferromagnetische Phase, Typ S nur die supraleitende, und Typ A/S geht zuerst in die antiferromagnetische und bei noch tieferer Temperatur in die supraleitende Phase über. In der letzten Zeile jeder Probe ist jeweils die aufgrund der Schmelzzusammensetzung und vorhergehenden Untersuchungen erwartete Zusammensetzung eingetragen.

| Typ | Messung / Annahme | Anteil(Fehler)/At% | | | Si:Ce | Cu:Ce | Si:Cu |
|-----|----------------------|--------------------|---------|---------|-------|-------|-------|
| | | Ce | Cu | Si | | | |
| A/S | Punkt | 21,0(4) | 39,3(8) | 39,5(8) | 1,86 | 1,85 | 1,01 |
| | Fläche | 20,9(4) | 38,5(8) | 40,6(4) | 1,94 | 1,84 | 1,05 |
| | exakte Zusammens. | 20 | 40 | 40 | 2 | 2 | 1 |
| A | Punkt | 21,5(4) | 39,3(8) | 39,2(8) | 1,82 | 1,83 | 1,00 |
| | Punkt, Rand | 21,9(4) | 40,6(8) | 37,5(8) | 1,71 | 1,85 | 0,92 |
| | Fläche | 21,5(4) | 38,9(8) | 39,6(8) | 1,84 | 1,81 | 1,02 |
| | 2% Si-Überschuß | 20 | 39,2 | 40,8 | 2,04 | 1,96 | 1,04 |
| S | Punkt(1) | 20,7(4) | 38,7(8) | 40,6(8) | 1,96 | 1,87 | 1,05 |
| | Fläche(1) | 20,6(4) | 38,6(8) | 40,8(8) | 1,98 | 1,87 | 1,06 |
| | Punkt(2) | 21,4(4) | 37,8(8) | 40,8(8) | 1,91 | 1,77 | 1,08 |
| | Fläche(2) | 21,3(4) | 38,4(8) | 40,3(8) | 1,89 | 1,80 | 1,05 |
| | 2% Si-Mangel | 20 | 40,8 | 39,2 | 1,96 | 2,04 | 0,96 |

Proben in ähnlicher Weise betroffen sind, ist die wahrscheinlichste Ursache für diese Abweichung ein systematischer Fehler durch die Detektorfunktion oder bei der Auswertung der Meßdaten.

Die Anteile der Elemente bei angenommenen 2% Cu/Si-Ersetzung (A-Phase: Si-Überschuß) wurden berechnet und sind in der Tabelle eingetragen. An ihnen erkennt man, daß bereits die Meßfehler zu groß sind, um so geringe Unterschiede in der Zusammensetzung sicher zu messen. Beim Vergleich zur A-Phase findet man in den Meßwerten entgegen der Erwartung sogar eine relative Anreicherung von Si bei der S-Phase. Diese Methode ist offenbar wenig geeignet, um eine geringe Cu/Si-Substitution nachzuweisen.

4.3 Kristallstruktur

CeCu_2Si_2 kristallisiert in der tetragonalen ThCr_2Si_2 -Struktur, dargestellt in Abb. 4.1. Ce und Cu besetzen hochsymmetrische Wyckoffpositionen, nur die Si-Position hat einen freien Parameter entlang der z -Achse (Tab. 4.3). Zusammen mit den Gitterkonstanten a und c genügen nur drei Parameter, um diese hochsymmetrische Struktur zu beschreiben. Die Struktur kann in ein Cu-Si-Netzwerk und die dazwischen eingelagerten Seltenerd-Atome zerlegt werden. Die Abstände zwischen Cu und Si-Atomen entsprechen der Summe der Atomradien für Cu (Metall) und Si (kovalent, Diamantstruktur). Legt man den Radius für metallisches Ce zugrunde, so sind die Ce-Cu und Ce-Si-Abstände etwas größer als die Summe der Radien. Dabei ist allerdings die hohe Koordination von Ce nicht beachtet. Der Si-Si-Abstand entlang der z -Achse ist vergleichbar mit dem Abstand in kristallinem Silizium. Dies ist charakteristisch für den Zusammenhang zwischen Struktur und Chemie der Verbindung. Im Vergleich dazu ist z.B. in CeMn_2Si_2 dieser Abstand wesentlich größer, was mit einer Dehnung der c -Achse und Schrumpfung der a -Achse einhergeht. Eine andere

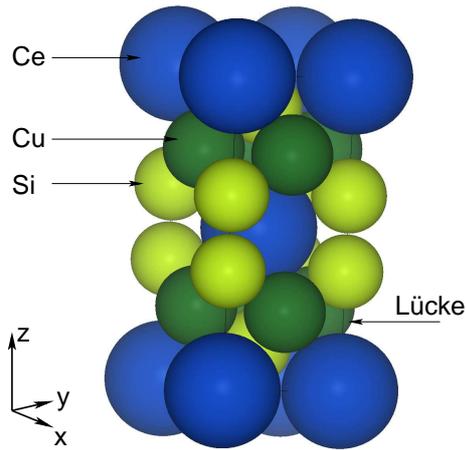


Abbildung 4.1: Graphische Darstellung einer Elementarzelle von CeCu_2Si_2 . Diese raumzentrierte Zelle enthält mehr Atome als die primitive Basis. Die Radien der Kugeln sind proportional zu den metallischen (Ce,Cu) und kovalenten (Si) Atomradien.

Tabelle 4.3: Kristallstruktur von CeCu_2Si_2 . Raumgruppe (139) $I4/mmm$, $a=b=4,102 \text{ \AA}$, $c=9,925 \text{ \AA}$, $z_{\text{Si}} = 0,379$
Atomradien [Koordination] aus [5]: Ce Metall [12], Cu Metall [12], Si kovalent [4]

| Position | $x/\text{\AA}$ | $y/\text{\AA}$ | $z/\text{\AA}$ | Lagesymmetrie |
|----------|----------------|----------------|-----------------|---------------|
| Ce | 0 | 0 | 0 | $4/mmm$ |
| Cu | 0 | $1/2$ | $1/4$ | $\bar{4}m2$ |
| Si | 0 | 0 | z_{Si} | $4mm$ |

| kürzeste Atomabstände | | |
|-----------------------|----------------|--|
| Atome | $d/\text{\AA}$ | $\Sigma(\text{Atomradien})/\text{\AA}$ |
| Ce–Ce | 4,10 | 3,64 |
| Cu–Cu | 2,90 | 2,56 |
| Si–Si | 2,40 | 2,34 |
| Ce–Cu | 3,22 | 3,10 |
| Ce–Si | 3,14 | 2,99 |
| Cu–Si | 2,42 | 2,45 |

Möglichkeit ist in CeOs_2Si_2 verwirklicht, wo die a -Achse im Vergleich zu CeCu_2Si_2 gedehnt ist, und die c -Achse etwas schrumpft. Auch in diesem Fall ist der Si–Si–Abstand größer. Dieser Abstand nimmt in CeCu_2Si_2 damit seinen kleinsten Wert an. Betrachtet man noch andere TM-Elemente, zum Beispiel Fe, Co, Ni, so findet man, daß die Entwicklung von a - und c -Achse allerdings keineswegs linear mit dem Metallradius zusammenhängt. Das Zusammenspiel aller Bindungen ist daher noch wesentlich komplexer. Eine Veränderung des TM:Si-Verhältnisses bei der Synthese der Verbindungen hat nachweislich ebenfalls deutliche Änderungen der Gitterparameter zur Folge [88]. Aufgrund des schmalen Homogenitätsgebietes sind diese aber schwer zu interpretieren.

In der $(0\ 0\ 1)$ -Ebene liegen weder die Ce–noch die Cu–Atome dicht nebeneinander. Dadurch existiert mindestens eine recht große, unausgefüllte Lücke in der Struktur entlang der z -Achse zwischen den Ce–und Si–Atomen (s. Abb. 4.1). Auch unter Annahme großer Atomradien (metallisch für Ce, Cu, kovalent für Si) wird der Raum dort nicht ganz ausgefüllt.

4.4 Wiederholte Einkristall–Röntgenbeugungsmessungen

Bei den vorhergegangenen Messungen war es nicht möglich gewesen, die Ursache für die zusätzlichen Maxima in der Intensitätsverteilung eindeutig zu identifizieren, und einer Gruppe stark von den erwarteten Werten abweichenden Reflexen zuzuweisen. Eine Möglichkeit, genauere Messungen durchzuführen, besteht in der Variation der Parameter des Meßvorgangs. Bei Messung mit einem Punktdetektor wird nach dem Einstellen der Reflexbedingung das Profil (vgl. Abb. 4.3) durch eine koordinierte Drehung der Probe um den sog. ω -Winkel und des Detektors um den Winkel 2θ aufgenommen. Dabei können zahlreiche Parameter verändert werden: die Kopplung der Winkelschritte, die Schrittweiten und gesamten Winkelbereiche sowie die Meßzeit. Am Instrument kann außerdem noch die Blendenkombination geändert werden. Da diese Einstellungen für jeden einzelnen Reflex recht kompliziert werden können, werden sie bei modernen Diffraktometern zum größten Teil von der Software kontrolliert. Diese automatisierten Profile sind eine Möglichkeit, die Meßzeit zu verkürzen,

indem man vor der eigentlichen Messung ein mittleres Reflexprofil des Kristalls erstellen läßt. Während der eigentlichen Messung werden dann die Daten an den erwarteten Profilverlauf angepaßt und daraus die Intensität und auch die Untergrundintensität berechnet. Beim Experimentieren mit diesen Einstellungen zeigte sich, daß der Verzicht auf eine Möglichkeit der Automatisierung, nämlich die Verwendung automatisierter Reflexprofile, zu einer deutlichen Reduzierung der Differenz–Fourieranalyse–Maxima nach der Verfeinerung führt.

Die systematische Veränderung der erwähnten Meßparameter wurde aufgrund des großen Zeitaufwands nur begrenzt durchgeführt. Aus den vorhandenen Daten kann man erkennen, daß ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Variation von Meßparametern und der Stärke der zusätzlichen Differenz–Fourieranalyse–Maxima besteht. Die wahrscheinlichste Ursache für jene sind daher systematische Fehler bei der Messung. Um den direkten Beweis dafür zu erbringen, wurden die Messungen an einem bereits in der Diplomarbeit verwendeten Präparat vom S–Typ–Kristall wiederholt. Bei einer dieser Messungen (bezeichnet mit 0) wurden die automatisierten Reflexprofile deaktiviert und statt dessen für jeden Reflex ein möglichst großer Winkelbereich mit langer Messzeit erfaßt. Für die Vergleichsmessung (1) dazu wurden die gleichen Einstellungen wie in der Diplomarbeit verwendet. Beide Messungen wurden innerhalb von 2 Monaten durchgeführt.

Tabelle 4.4: Güteparameter R_1 und *Goodness Of Fit* der Messungen (0) und (1) an der selben Probe (CeCu_2Si_2 „S–Typ“).

| Messung | 0 | 1 |
|---------------|------|------|
| Reflexe | | |
| gesamt | 4206 | 3006 |
| unabhängig | 325 | 325 |
| <i>G.O.F.</i> | 1,7 | 3,3 |
| R_1 | 2,1 | 4,7 |

Die Verfeinerung dieser Daten zeigt, daß Messung (0) sehr gut zur bekannten CeCu_2Si_2 –Struktur paßt, während Messung (1) ähnlich zu den älteren Daten nur schlechte Gütewerte erreicht (Tab. 4.4). Bei Messung (1) wurden einige der äquivalenten Reflexe nicht mitgemessen, daher ist ihre Gesamtzahl niedriger. Dies hat jedoch nur geringe Auswirkungen auf die Statistik. Insbesondere der *G.O.F.* (goodness of fit)–Wert dieser Messung ist viel zu groß, was auf schwerwiegende Abweichungen zwischen Strukturmodell und Meßwerten hindeutet. Bei einer sehr guten Messung sollte die *G.O.F.* zwischen 1 und 1,2 liegen. Weiterhin nehmen Extinktions– sowie Verschiebungsparameter bei (0) wesentlich kleinere Werte an. Die Differenz–Fourierkarten in der (1 0 0)–Ebene sind in Abb. 4.2 verglichen. Man erkennt, daß die zusätzlichen Maxima in Messung (1) stark ausgeprägt, in der Messung (0) hingegen nicht vorhanden sind.

Aufgrund der deutlich besseren R–Werte wurde auch die Messung einer vorhandenen Probe des „A–Typ“–Kristalls wiederholt. Die aus der Verfeinerung erhaltenen Strukturdaten weichen nur gering von denen der „S–Typ“–Probe ab. Als einzige Ausnahme ist der Extinktionsparameter bei der „A–Typ“–Probe wesentlich kleiner. Beim hier verwendeten Extinktionsmodell entspricht der Extinktionsparameter der inversen Breite der Kippwinkelverteilung der kristallinen Mosaikblöcke (s. Abschnitt „Technische Details“ unten). Die Breite dieser Verteilung beeinflußt auch die Breite der Reflexe wesentlich, und wie man in Tab. 4.5 und Abb. 4.3 erkennt, sind die Reflexe der „A–Typ“–Probe (niedriger Extinktionsparameter) breiter als bei der „S–Typ“–Probe. Dieser Unterschied ist zwar für die Proben charakteristisch, aber auch Proben, die aus ein und demselben Kristall gewonnen wurden, können in dieser Hinsicht größere Unterschiede aufweisen. Für weitere Untersuchungen kämen daher Experimente in Frage, die besonders auf Störungen im Kristallgitter

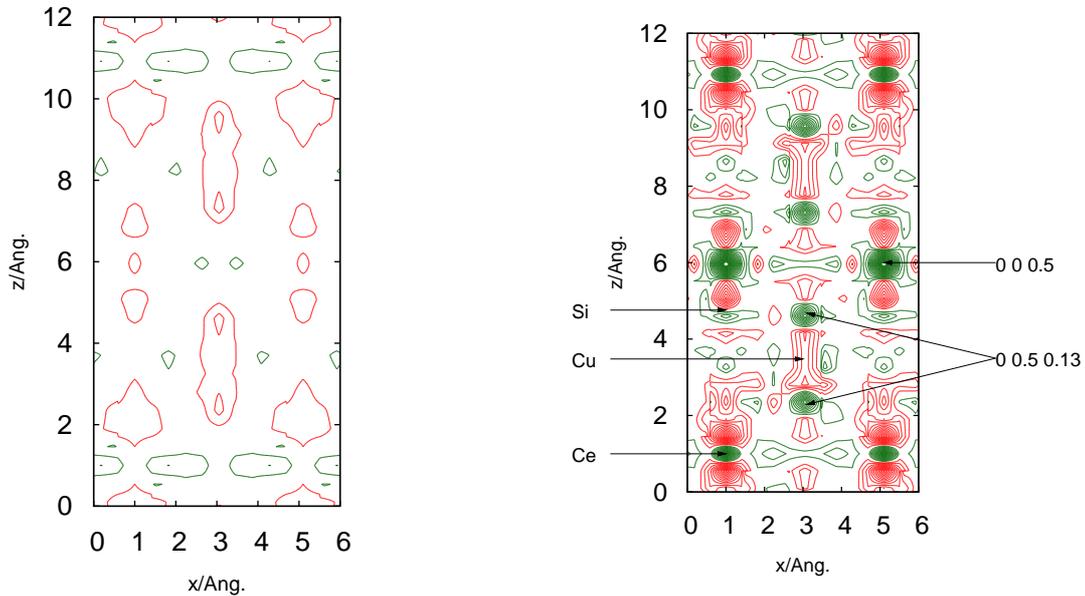


Abbildung 4.2: Differenz-Fourierkarten in der (1 0 0)-Ebene für die Messungen (0) und (1). Konturlinien haben einen Abstand von $0,5 \text{ El./\AA}^3$, negative Werte sind rot, positive grün. Eine Elementarzelle beginnt am Ce-Atom bei 1,1. Einige Atompositionen sind mit Pfeilen markiert. Zusätzliche, nicht zu Atomen gehörende Maxima sind an den Positionen $0 0 \frac{1}{2}$ und $0 \frac{1}{2} 0,134$ in Messung 1 zu erkennen. Es ist zu beachten, daß die für die Fouriertransformation benötigte Phaseninformation erst mit Hilfe der Kristallstrukturdaten (etwa in Tab. 4.3) berechnet werden kann.

sensibel sind. Aus den Ergebnissen der Einkristall-Strukturanalyse kann man nur lernen, daß die mittlere Kristallstruktur aller dieser Proben sehr gut mit dem bekannten Strukturmodell für CeCu_2Si_2 auf Grundlage der ThCr_2Si_2 -Struktur übereinstimmt. Verfeinert man Platzbesetzungsfaktoren für Si und Cu, tritt in beiden Fällen eine leichte Unterbesetzung auf, ähnlich wie bei den EDX-Daten. Im Gegensatz dazu würde man für den „S-Typ“ mit einem leichten Cu-Anteil auf der Si-Lage dort eine leichte Überbesetzung erwarten. Deshalb ist zu vermuten, daß auch mit den neuen Daten keine sichere Aussage über eine mögliche Cu/Si-Substitution im Umfang von ca. 2% gemacht werden kann.

Die anisotropen Verschiebungsfaktoren (Tab. 4.5) der Atome sind gerade für die Cu-Atome verhältnismäßig groß und zeigen eine bevorzugte Auslenkung in der (0 0 1)-Ebene, d.h. in der durch die Cu-Lage gebildeten Ebene. Das leichtere Si-Atom hat, was ungewöhnlich ist (vgl. [89]), kleinere Verschiebungsfaktoren und zeigt keine Anisotropie. Ce wiederum ist senkrecht zur (0 0 1)-Ebene stärker ausgelenkt als in der Ebene. Diese Auslenkungen zeigen auf die in Abschnitt 4.3 beschriebene Lücke in der Struktur zu. Die Größe der atomaren Auslenkung ist umgekehrt proportional zur rücktreibenden Kraft und der Atommasse. Die Rückstellkraft wird zumindest näherungsweise von den Bindungskräften bestimmt. Im Fall von Si deuten die vergleichsweise kleinen Auslenkungen darauf hin, daß diese Atome stark miteinander verbunden sind. Bei Ce und besonders Cu sind hingegen in Richtung der Lücke nur schwache Bindungen vorhanden.

Tabelle 4.5: Verfeinerungsparameter der Einkristall-Proben der „A“ und „S“-Phasen. Für die anisotropen Verschiebungsfaktoren gilt in allen Fällen aufgrund der Lagesymmetrie $U_{11}=U_{22}$ und $U_{12}=U_{13}=U_{23}=0$. Unten sind die mittleren Reflexbreiten (FWHM) zweier ausgewählter Reflexe aufgeführt. Sie wurden mittels Anpassung eines Gaussprofils an die Meßdaten (vgl. Abb. 4.3 berechnet. Dabei wurde für alle gemessenen in Punktgruppe $4/mmm$ zu der angegebenen Indizierung symmetrieäquivalenten Reflexe gemittelt. Da es sich um symmetrische $\omega/2\theta$ -Scans handelt, sind die Profile sehr schmal.

| Probe | A | S |
|---------------------------------|-----------|-----------|
| <i>G.O.F</i> | 1,3 | 1,7 |
| R | 1,8 | 2,1 |
| wR2 | 3,8 | 4,8 |
| z_{Si} | 0,3794(1) | 0,3792(1) |
| Ce U11 | 0,463(5) | 0,488(7) |
| Ce U33 | 0,668(7) | 0,66(1) |
| Cu U11 | 0,90(1) | 0,93(1) |
| Cu U33 | 0,73(1) | 0,73(1) |
| Si U11 | 0,65(2) | 0,69(2) |
| Si U33 | 0,67(2) | 0,66(3) |
| g_{iso} | 0,18(1) | 0,52(2) |
| mittlere FWHM der Reflexprofile | | |
| Reflexe | 0 2 4 | 0,186 |
| | 2 2 0 | 0,164 |
| | | 0,167 |

4.5 Simulation unter vereinfachenden Annahmen

Es bleibt noch herauszufinden, ob in der Intensitätsverteilung eine Ursache für die zusätzlichen Fouriermaxima gefunden werden kann. Dafür werden die Messungen 0 und 1 an der selben Probe hinsichtlich ihrer Intensitäten verglichen. Mit dem Index 0 sind die ungestörten Daten bezeichnet, mit 1 die unter Anwendung der automatisierten Reflexprofile gemessenen Daten. In Abb. 4.4(a) ist das Verhältnis der absorptionskorrigierten Intensitäten $(I_0 - I_1)/\sigma_0$ in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2θ dargestellt. Statt für jeden Reflex die Indizierung vollständig anzugeben, ist nur der Beugungswinkel nach der Bragg'schen Gleichung aufgetragen, obwohl die Differenzen jeweils bestimmten Reflexen zugeordnet sind. Die Standardabweichung σ_0 gehört zum Datensatz 0. Wären beide Datensätze gleich, dann würden die Intensitätsdifferenzen bis auf einige Ausreißer statistisch gleichverteilt im Intervall $-5\sigma.. +5\sigma$ liegen.

Für zwei unterschiedliche Proben des selben Materials wäre die abgebildete Intensitätsdifferenz unbrauchbar, weil dann zuerst eine Normierung der Datensätze durchgeführt werden müßte. Da es sich hier um dieselbe Probe handelt, können die sichtbaren Unterschiede nur auf das Meßverfahren und zum Teil auf die Deplazierung des Kristalls bei Einbau/Ausbau des Goniometerkopfes ins Gerät zurückzuführen sein. Erkennbar sind der Reihe nach einige im Verhältnis zum Meßfehler sehr große Abweichungen bei kleinen Winkeln, dann ein Bereich relativ guter Übereinstimmung und bei $2\theta > 1,1$ Abweichungen, die im Mittel um -5σ herum liegen. Die Differenzen sind überwiegend negativ, das bedeutet, die Messung (1) liefert oft niedrigere Intensitätswerte als Messung (0). Dabei ist zu bedenken, daß die Intensitäten der einzelnen Datensätze intern normiert wurden, so daß sich die längeren Meßzeiten bei Messung (0) nur in der besseren Präzision der Intensitäten (Verhältnis I/σ) widerspiegeln. Bei etwa der Hälfte der Intensitäten sind die Differenzen jedoch nur klein, sie liegen im statistisch möglichen Bereich. Die großen Ausreißer bei niedrigen 2θ können aufgrund ihrer kleinen Anzahl nicht stark ins Gewicht fallen. Die relativ kleinen Differenzen bei hohen Beugungswinkeln können sich dagegen aufgrund ihrer großen Anzahl

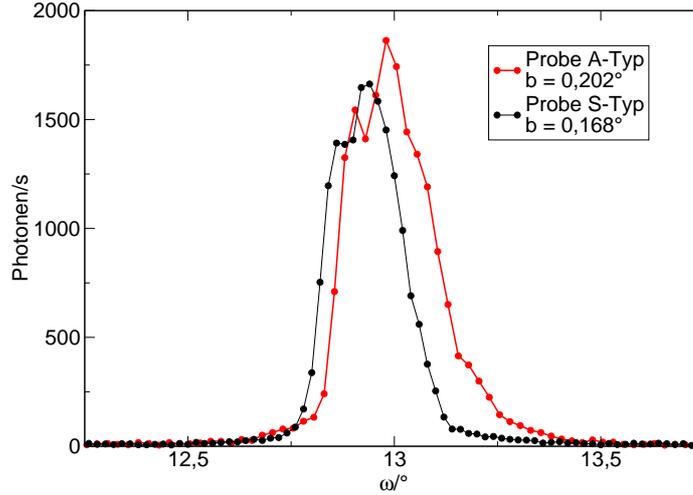


Abbildung 4.3: Profile zweier 0 2 4-Reflexe ($\omega/2\theta$ -Kopplung) von S-Typ und A-Typ-Proben. Die Breite b ist die doppelte Standardabweichung einer an den jeweiligen Reflex angepaßten Gaußkurve.

stark auswirken und sind demzufolge die wahrscheinlichste Ursache für die unterschiedlichen Verfeinerungsergebnisse von Messung (0) und (1).

Um diese Beobachtung zu überprüfen, wurden die Reflexintensitäten aller gemessenen Reflexe berechnet und dann in das Verfeinerungsprogramm eingegeben. Für die Berechnung wurden die Strukturparameter der Messung 0 zugrunde gelegt. Intensitäten wurden in kinematischer Näherung nach der Formel

$$I(h, k, l) = y(F^2(h, k, l), 2\theta) \cdot S0^2 \cdot F^2(h, k, l) \quad (4.1)$$

$$F^2(h, k, l) = |\sum_{Atome} ((f_0(2\theta) + f' + if'')_{at} e^{2\pi i(h \cdot x + k \cdot y + l \cdot z)} e^{-2\pi^2(2 \cdot U11(\frac{h}{a})^2 + U33(\frac{l}{c})^2)} |^2 \quad (4.2)$$

berechnet. Für die komplexwertigen atomaren Streufaktoren $f_{0,at}$ wurde die in [90] angegebene analytische Form, als Funktion von 2θ , verwendet. Dort sind ebenfalls die von der Anregungsenergie abhängigen Dispersionskorrekturen f' und f'' angegeben. Für die anisotropen Verschiebungsparameter U11 und U33 (harmonische Näherung) wurden die gemessenen Werte eingesetzt.

Der Extinktionsfaktor $y(F^2(h, k, l), 2\theta)$ erlaubt eine näherungsweise Behandlung der dynamischen Effekte, die durch die Umverteilung der eingestrahnten Intensität bei der Beugung entstehen. Dieses Verhalten wird von der Beschaffenheit der Probe stark beeinflusst. Man denkt sich den Einkristall als aus einer großen Anzahl nur leicht gegeneinander verkippter Mosaikblöcke bestehend. Aufgrund ihrer Verkipfung ist die Reflexbedingung nicht gleichzeitig für alle Blöcke erfüllt. Auf diese Weise wird einerseits das Reflexprofil breiter, und andererseits wird die Probe auch im Fall starker Reflexion (also großen F^2) homogen ausgeleuchtet. Der letztere Effekt beeinflusst das Verhältnis zwischen den gemessenen Intensitäten von starken und schwachen Reflexen. Je mehr der Kristall einem idealen Einkristall ohne Mosaikblöcke ähnelt, um so stärker weicht der Extinktionsfaktor y von 1 ab. In der Verfeinerung wird nicht y angepaßt, sondern ein Parameter dieser Funktion. Dieser Parameter g_{iso} ist in Tab. 4.5 angegeben. Näheres dazu folgt im nächsten Abschnitt.

Die Absorption wurde nicht mit einbezogen, und alle hier gezeigten Vergleiche (auch in Abb 4.4) beziehen sich auf Intensitäten, die um einen aus der Kristallform berechneten Absorptionsfaktor und den Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigiert wurden. Dabei wird ausgenutzt, daß in JANA2000 diese Korrekturen in einem separaten Schritt vor der Strukturverfeinerung erfolgen und anschließend die korrigierten und gemittelten Intensitäten ge-

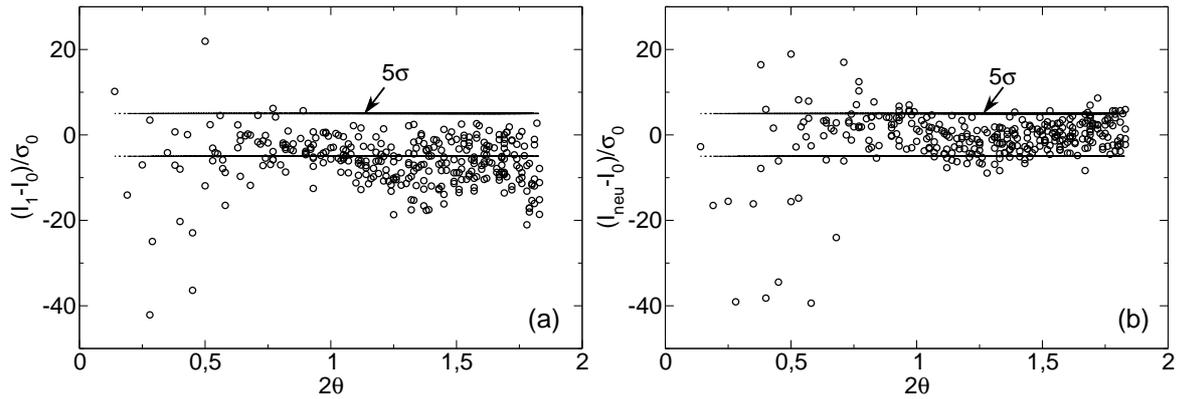


Abbildung 4.4: Differenzen der nach Absorption sowie Lorentzfaktor und Polarisation korrigierten Reflexintensitäten zwischen den Messungen (0) und (1) (a) sowie zwischen Messung (0) und berechneten Intensitäten ((b), normalverteilter Fehler mit Varianz $s = 2,5 \sigma(I)$), beide dividiert durch die reflexbezogene Standardabweichung σ_0 der Messung (0). Zum Vergleich sind Linien bei $(I_1 - I_0) = 5 \cdot \sigma_0$ eingezeichnet.

speichert werden. Nur diese Größen wurden auch berechnet. Für die Abschätzung der Fehler wurden die aus dem Experiment bekannten Werte von I/σ_{exp} benutzt, da die Berechnung auf Basis der Poisson-Statistik im Allgemeinen zu kleine Werte liefert, besonders bei sehr schwach streuenden Reflexen. Bei der Summation über die Atome müssen die jeweiligen Koordinaten (x, y, z) in der Elementarzelle eingesetzt werden; dabei muß darauf geachtet werden, daß die verschiedenen Wyckofflagen entsprechend ihrer Zähligkeit eingerechnet werden. Um die gleiche Größenordnung bei den Intensitätswerten zu erhalten, wurde der aus der Verfeinerung bekannte Skalierungsfaktor S_0 eingerechnet.

Technische Details

Für die Modellierung des Extinktionsfaktors y wurde der Formalismus von Becker und Coppens [91, 92], ausgehend von einem sphärischen Kristall, in isotroper Näherung benutzt. In diese Form gehen zwei freie Parameter ein, die mittlere Größe und die Verkipplungsverteilung der Mosaikblöcke. Dafür gibt es die zwei Grenzfälle, in denen der Einfluß eines der beiden Parameter vernachlässigbar ist. Bei den hier verwendeten Kristallen liefert der Grenzfall, bei dem nur die Verkipplungsverteilung veränderlich ist, stets die besten Ergebnisse. Diese Verteilung wird durch eine Lorentzkurve mit dem Maximum bei Null modelliert, deren Breite bis auf einen konstanten Faktor durch den Verfeinerungsparameter g_{iso} gegeben ist. In JANA2000 [93] ist diese Methode implementiert, wobei die Form des Kristalls durch die sog. Extinktionslänge einbezogen wird. Diese Längen fließen auch in die Intensitätsberechnungen ein. Bei der direkten Berechnung konnte allerdings nicht der verfeinerte Extinktionsparameter g_{iso} verwendet werden, da in JANA2000 eine zusätzliche interne Skalierung dieses Parameters erfolgt. Der eingesetzte Wert von g_{iso} wurde deshalb aus vergleichenden Strukturverfeinerungen an den berechneten Intensitätsdaten bestimmt.

Eine weitere Schwierigkeit besteht in der Bestimmung der Standardabweichung $\sigma(I)$ der Intensität. Diese ist nur im Experiment direkt zugänglich. Tatsächlich hat diese Größe einen entscheidenden Einfluß auf die Statistik der Daten, und damit auf die Güterwerte („R“-Werte) und die Fehler der verfeinerten Parameter. Für den Meßvorgang, die Absorption von Photonen im Detektormaterial, gilt die Poissonstatistik. Der statistische Fehler der Photonenzahl (Ereigniszahl) ist daher die Wurzel aus dieser Zahl. Der Fehler für einen ganzen Reflex wird gemäß der Poisson’schen Fehlerfortpflanzung aus allen Einzelmeßfehlern

des Reflexprofils ermittelt. Werden mehrere symmetrieäquivalente Reflexe gemessen, können in einem weiteren Schritt deren mittlere Intensität und ein dazugehöriger Fehler bestimmt werden, was in vielen Fällen zu einem erheblich niedrigeren statistischen Fehler als bei Einzelmessung führt. Daher wurden die Werte für $\sigma(I)$ nicht direkt berechnet, sondern unter Benutzung des experimentellen Verhältnisses $(I/\sigma)_{exp}$ mit den berechneten Intensitäten I_c nach $\sigma(I) = I_c \cdot (I/\sigma)_{exp}$ berechnet. Bei sehr niedrigen Werten von $(I/\sigma)_{exp} < 2$ wurde dieser Wert nachträglich auf 2 erhöht. Dadurch werden vor allem numerische Probleme bei der Berechnung umgangen.

Um die Auswirkung der Meßfehler auf die Intensitäten zu simulieren, mußten die berechneten Intensitäten mit einem zufälligen Fehler verfälscht werden. Dazu wurde ein Programmmodul benutzt, mit dem nach einer vorgegebenen Gaußverteilung Zufallszahlen erzeugt werden können. Als Mittelwert wird die berechnete Intensität vorgegeben und als Varianz s benutzt man Vielfache von $\sigma(I)$. Ohne diese Verfälschung der Intensitäten wurden nach der Verfeinerung der nachberechneten Daten mit JANA2000 sehr niedrige Gütewerte ($G.O.F. < 0,2$ und $R < 0,2\%$), und nur geringe Abweichungen der verfeinerten Strukturparameter von den vorgegebenen Werten erhalten. Man kann also davon ausgehen, daß die beschriebene Berechnung der Intensitäten nicht grundsätzlich falsch ist. Mit Meßdaten können jedoch solche Werte nicht erreicht werden. Durch den zusätzlich eingebrachten Fehler erhöhen sich $G.O.F.$ und R -Wert nach der Verfeinerung. Dies kann durch die Breite der Gaußverteilung für den Fehler gesteuert werden. Auf diese Weise können Intensitätsdatensätze erzeugt werden, deren Verfeinerungsergebnisse zu denen einer qualitativ guten Messung, z.B. der Messung (0) der S-Typ-Probe, sehr ähnlich sind. Dabei hat es sich gezeigt, daß die Breite der Gaußverteilung zu $2-3 \sigma(I)$ gewählt werden muß um R -Werte im Bereich von $1,5-1,8\%$, ähnlich denen der Meßdaten, zu erhalten. Es ist jedoch nicht möglich, exakt die gleichen Ergebnisse zu bekommen, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß der Fehler bei der Messung selbst noch andere, systematische Komponenten enthält. Außerdem sind kleine Fehler bei der Absorptionskorrektur der experimentellen Daten unumgänglich, weil die Kristallform nicht genau vermessen werden kann.

Ergebnisse

In Abb. 4.4(b) sind die berechneten Intensitäten mit dem Experiment 0 verglichen. Im Unterschied zu Abb. 4.4(a) sind nun die Intensitätsdifferenzen der Mehrzahl der Reflexe gleichmäßig verteilt. Bei kleinen Beugungswinkeln treten noch erhebliche Abweichungen auf, die mit der dort stark wirksamen Extinktion zusammenhängen. Da die Anzahl der betroffenen Reflexe gering ist, gehen diese Abweichungen in der Statistik unter.

Somit ist es gelungen, das Diffraktogramm der Messung (0) bis auf einzelne Abweichungen nachzuberechnen. Um daraus das „gestörte“ Diffraktogramm zu erzeugen, wurden die berechneten Intensitätsmittelwerte I_c abhängig von 2θ und $\sigma(I)$ verändert, so daß die Intensitätsdifferenzen ähnlich Abb. 4.4(a) verteilt sind. Dazu wurden die Intensitäten I_c gemäß

$$I'_c = I_c \left(1 - \sqrt{\frac{2\theta}{(I/\sigma)_{exp}}}\right) \quad \text{für } 2\theta > 1,1 \quad (4.3)$$

modifiziert. Diese Formel kann nicht abgeleitet werden, sondern ist Ergebnis einer Anpassung an den gemessenen Intensitätsverlauf und die Verfeinerungsergebnisse von Messung 1. Durch Einbeziehung von I_c werden hohe Intensitäten stärker gedämpft. Die Proportionalität zur inversen Wurzel aus dem experimentell bestimmten Wert $(I/\sigma)_{exp}$ begrenzt wiederum die Abweichungen bei gut bestimmten Intensitäten.

Eine Strukturverfeinerung an einem so modifizierten Datensatz erbringt auch die für Messung 1 typischen Ergebnisse: erhöhte Extinktions- und Verschiebungsfaktoren und die

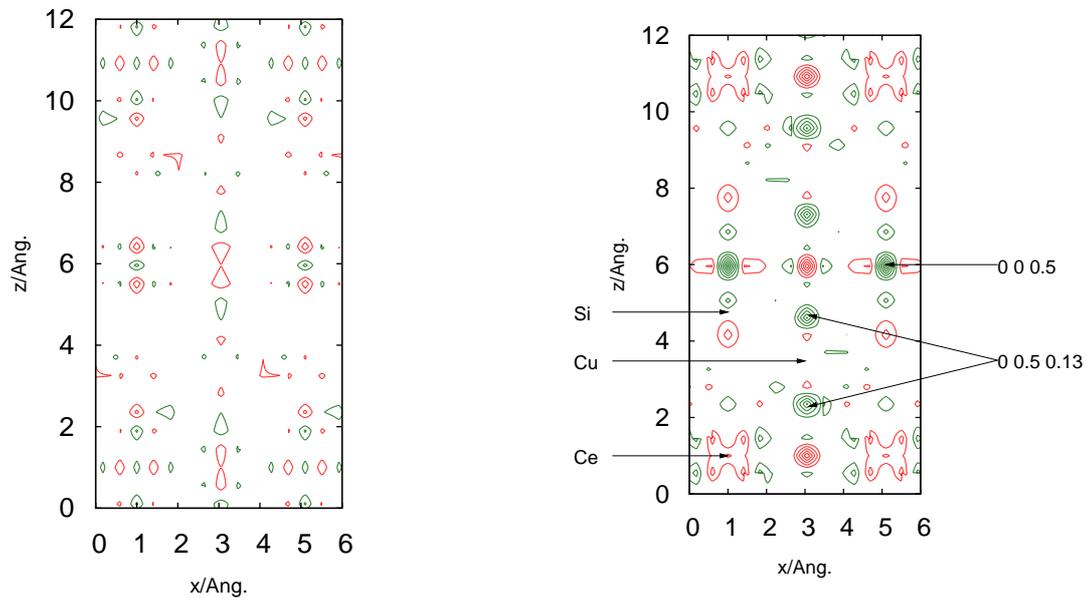


Abbildung 4.5: Differenz–Fourierkarten in der (1 0 0)–Ebene für die Strukturverfeinerungen an den berechneten Datensätzen. Die Konturlinien sind wie in Abb. 4.2 gewählt. Auf der linken Seite sind die berechneten Intensitäten nur mit zufälligen, normalverteilten Fehlern verfälscht. Die Varianz s der Gaussverteilung wurde dabei zu $s = 2,5\sigma(I)$ gesetzt. Diese berechneten Intensitäten gehen auch in Abb. 4.4 ein. In der Abb. rechts sind die berechneten Intensitäten zusätzlich dazu noch nach der Formel 4.3 verfälscht. Dadurch entstehen in der Fourierdifferenzkarte ähnliche Maxima wie in der Abb. 4.2 rechts.

zusätzlichen Maxima in der Differenz–Fourieranalyse (Abb. 4.5). Etwas schwächer sind diese Maxima bereits in der Fourierkarte der unverfälschten Daten erkennbar. Bei diesen Daten wurde nur der zufällige, gaußverteilte Fehler zu den berechneten Intensitäten hinzugefügt. Das deutet darauf hin, daß die besagten Maxima typischerweise als Artefakte in der Fourierdifferenz dieser Struktur auftauchen.

5. Kurzfassung (Thesen)

Für die Verbindungen YFeMnO_5 und YMn_2O_5 werden Röntgenbeugungs- und Absorptionsfeinstruktur-Experimente gezeigt. Die Auswertung zeigt, wie sich diese beiden isostrukturellen Verbindungen in Details der Kristallstruktur unterscheiden. Mit Hilfe der Strukturdaten wurden kollineare DFT-Rechnungen im LSDA+U-Formalismus durchgeführt. Für YFeMnO_5 konnte der experimentell bekannte Grundzustand reproduziert werden, obgleich eine Bandlücke nur in Abhängigkeit von der U-Korrektur auftritt. Der berechnete Grundzustand von YMn_2O_5 gibt die komplizierte magnetische Struktur dieser Verbindung nicht wieder, weil die gewählte Elementarzelle des Gitters dafür zu klein ist.

Das magnetische Moment der Verbindungen wird von lokalisierten $3d$ -Elektronen an den Mn- und Fe-Atomen getragen. Die Abspaltung der $3d$ -Orbitale zeigt sich in der Projektion der DFT-Zustandsdichte auf die lokalen atomaren Orbitale. Die lokale Umgebung der Ionen, charakterisiert durch die von den nächsten Sauerstoffnachbarn gebildeten Polyederfiguren, bestimmt dieses Aufspaltungsmuster entsprechend der Kristallfeldtheorie. Bereits DFT-Modelle, die nur diese Polyeder unter Berücksichtigung der Ionenladung enthalten, konnten den Magnetismus und die Verschiebung des Zentralions reproduzieren.

Durch Berechnung mehrerer Spinstrukturen in einer kristallographischen Elementarzelle mit erniedrigter Symmetrie konnten die Austauschparameter J eines Heisenberg-Modells zwischen den lokalisierten Spins der Metallatome berechnet werden. Die Größenverhältnisse dieser Parameter können mit den aus der Literatur bekannten Spinstrukturen in Einklang gebracht werden. Die Wechselwirkungen sind überwiegend antiferromagnetisch, in Übereinstimmung mit den GKA-Regeln für den Superaustausch.

Bei YMn_2O_5 wird insbesondere eine der schwächeren Kopplungen in der magnetischen Struktur periodisch frustriert. Man geht davon aus, daß dies eine mögliche Ursache für das Auftreten von Ferroelektrizität in der magnetischen Phase ist. Bei YFeMnO_5 ist der berechnete Wert dieser Kopplung wesentlich größer und die magnetische Struktur beinhaltet keine Frustration. Dies ist eine mögliche Erklärung für die Abwesenheit der magnetisch induzierten Ferroelektrizität in YFeMnO_5 .

Mikroskopische ($d \approx 0,2$ mm) SrTiO_3 -Einkristalle wurden unter Einfluß elektrischer Gleichströme und -felder untersucht. Bei geringen Stromstärken zeigte sich das bereits bekannte Degradationsverhalten. Bei hohen Stromstärken kommt es zum elektrischen Durchbruch und dauerhafter Erniedrigung des Widerstands. Gleichzeitige Messung an Röntgen-Reflexen der Kristalle zeigten jedoch keine deutlichen Auswirkungen auf die Kristallstruktur oder in Form von Zwillings- oder Bruchstückbildung. Es muß daher davon ausgegangen werden, daß auch eine drastische Veränderung des elektrischen Widerstands in sehr kleinen Wirkungsbereichen erfolgt.

An CeCu_2Si_2 -Einkristallen wurden Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt. Bei der Auswertung älterer Messungen fielen nach der Strukturbestimmung charakteristische Maxima der Restelektronendichte auf, deren Ursprung nicht erklärt werden konnte und die bei mehreren Kristallen beobachtet wurden. Mit erneuten Messungen und Simulationen konnte nun gezeigt werden, daß diese Maxima von einer fehlerhaften Auswertungsmethode verursacht wurden.

6. Anhang

6.1 Daten zur Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Tabelle 6.1: Strukturverfeinerung der Pulverdaten nach der Rietveld-Methode (Programm TOPAS). Es wurde gemäß des nominellen Fe-Gehalts auf Mn_P Fe eingesetzt, aber nicht verfeinert. Hier sind nicht alle verfeinerten Parameter gezeigt. Bei den $x = 0,5$ und $x = 1$ -Proben werden die zusätzlichen Parameter für die Verfeinerung der Fremdphasen benötigt.

| x (YFe _x Mn _{2-x} O ₅) | 0 | 0,25 | 0,5 | 1 |
|--|-----------|-----------|-------------------------------------|---|
| Anz. Parameter | 51 | 51 | 69 | 81 |
| R _{wp} /% | 7,01 | 6,99 | 6,88 | 7,28 |
| G.O.F. | 1,13 | 1,44 | 1,29 | 1,41 |
| Kristallgröße/nm | 210(5) | 180(4) | 277(8) | 273(8) |
| Fremdphasen | - | - | 0,3% Fe ₂ O ₃ | 2,8 % Fe ₂ O ₃ , 5,3 % Y ₂ O ₃ |
| $a/\text{Å}$ | 7,2674(2) | 7,2763(3) | 7,2784(1) | 7,2876(2) |
| $b/\text{Å}$ | 8,4760(2) | 8,4821(3) | 8,4963(2) | 8,4994(2) |
| $c/\text{Å}$ | 5,6692(2) | 5,6748(2) | 5,6806(1) | 5,6910(1) |
| x_Y | 0,1385(2) | 0,1375(3) | 0,1356(2) | 0,1343(2) |
| y_Y | 0,1708(2) | 0,1694(3) | 0,1694(2) | 0,1681(2) |
| z_{MnO} | 0,2568(6) | 0,2572(7) | 0,2535(6) | 0,2533(7) |
| x_{Mn_P} | 0,4123(3) | 0,4073(4) | 0,4008(3) | 0,3919(3) |
| y_{Mn_P} | 0,3494(3) | 0,3506(4) | 0,3517(3) | 0,3538(3) |
| z_{O1} | 0,273(2) | 0,270(2) | 0,269(2) | 0,268(2) |
| x_{O2} | 0,159(1) | 0,161(2) | 0,160(1) | 0,161(1) |
| y_{O2} | 0,445(1) | 0,446(1) | 0,4434(8) | 0,443(1) |
| x_{O3} | 0,146(1) | 0,147(2) | 0,146(1) | 0,144(1) |
| y_{O3} | 0,433(1) | 0,430(1) | 0,4322(8) | 0,429(1) |
| x_{O4} | 0,3973(8) | 0,3983(9) | 0,3958(6) | 0,3941(7) |
| y_{O4} | 0,2086(8) | 0,2062(9) | 0,2038(6) | 0,2013(8) |
| z_{O4} | 0,2452(8) | 0,2439(9) | 0,2451(7) | 0,2447(8) |

Tabelle 6.2: Veränderung der Atomabstände in Abb. 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8 mit dem Eisengehalt x in $\text{YFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_5$. Linearer Ausgleich ($d = m \cdot x + n$) für die Daten in den Abbildungen ohne Berücksichtigung der statistischen Fehler der Datenauswertung, deren Mittelwert Δd in der letzten Spalte angegeben ist.

| Abstand d | $m/\text{Å}$ | $\Delta m/\text{Å}$ | $n/\text{Å}$ | $\Delta n/\text{Å}$ | $\Delta d/\text{Å}$ |
|------------------------------------|--------------|---------------------|--------------|---------------------|---------------------|
| a | 0,019 | 0,003 | 7,269 | 0,002 | 0,0002 |
| b | 0,024 | 0,007 | 8,478 | 0,004 | 0,0002 |
| c | 0,0218 | 0,0004 | 5,6694 | 0,0002 | 0,0002 |
| Pyramide | | | | | |
| $\text{Mn}_P\text{-O3}$ | -0,144 | 0,014 | 2,053 | 0,008 | 0,015 |
| $\text{Mn}_P\text{-O4}$ | 0,068 | 0,006 | 1,881 | 0,004 | 0,010 |
| $\text{Mn}_P\text{-O1}$ | 0,056 | 0,006 | 1,925 | 0,003 | 0,010 |
| O1-O4 | 0,073 | 0,009 | 2,588 | 0,005 | 0,009 |
| O1-O1 | 0,065 | 0,018 | 2,583 | 0,010 | 0,020 |
| O4-O4 | 0,013 | 0,011 | 2,894 | 0,006 | 0,009 |
| O3-O4 | 0,021 | 0,008 | 3,009 | 0,005 | 0,021 |
| O1-O3 | 0,041 | 0,006 | 2,931 | 0,003 | 0,015 |
| Oktaeder | | | | | |
| $\text{Mn}_O\text{-O2}$ | 0,003 | 0,008 | 1,918 | 0,005 | 0,011 |
| $\text{Mn}_O\text{-O3}$ | 0,025 | 0,008 | 1,833 | 0,004 | 0,011 |
| $\text{Mn}_O\text{-O4}$ | -0,040 | 0,008 | 1,915 | 0,004 | 0,009 |
| O2-O3 | 0,013 | 0,001 | 2,838 | 0,001 | 0,002 |
| O2-O2 | 0,049 | 0,002 | 2,496 | 0,001 | 0,023 |
| O3-O3 | 0,011 | 0,026 | 2,419 | 0,015 | 0,026 |
| O2-O4-1 | -0,023 | 0,012 | 2,655 | 0,007 | 0,018 |
| O3-O4-1 | -0,026 | 0,008 | 2,605 | 0,005 | 0,020 |
| Y-O-Abstände | | | | | |
| Y-O1 | -0,037 | 0,001 | 2,341 | 0,005 | 0,009 |
| Y-O2-1 | 0,025 | 0,019 | 2,405 | 0,011 | 0,011 |
| Y-O2-2 | 0,003 | 0,017 | 2,339 | 0,010 | 0,015 |
| Y-O4-1 | 0,004 | 0,006 | 2,365 | 0,004 | 0,010 |
| Y-O4-2 | 0,040 | 0,007 | 2,457 | 0,004 | 0,011 |
| Metall-Metall-Abstände | | | | | |
| $\text{Mn}_O\text{-Mn}_O\text{-1}$ | 0,057 | 0,021 | 2,755 | 0,012 | 0,007 |
| $\text{Mn}_O\text{-Mn}_O\text{-2}$ | -0,035 | 0,021 | 2,914 | 0,012 | 0,007 |
| $\text{Mn}_P\text{-Mn}_P$ | 0,092 | 0,008 | 2,853 | 0,004 | 0,007 |
| $\text{Mn}_O\text{-Mn}_P\text{-1}$ | -0,120 | 0,004 | 3,536 | 0,002 | 0,005 |
| $\text{Mn}_O\text{-Mn}_P\text{-2}$ | 0,084 | 0,008 | 3,329 | 0,005 | 0,005 |
| Y- $\text{Mn}_O\text{-1}$ | 0,009 | 0,008 | 3,307 | 0,005 | 0,004 |
| Y- $\text{Mn}_O\text{-2}$ | 0,015 | 0,002 | 3,335 | 0,001 | 0,004 |
| Y- Mn_P | 0,073 | 0,002 | 3,281 | 0,001 | 0,002 |

6.2 Daten für Einkristall-Diffraktometrie

Tabelle 6.3: Messung mit STADI4, Kristallform mit IPDS, optisch(Kamera), Bestimmung der Netzebenenindizes. Für die Probe YMFO-4 wurden nicht alle möglichen Reflexe gemessen, jedoch alle Symmetrieunabhängigen. Daher die große Differenz bei der Anzahl der gemessenen Reflexe.

| | YMFO-4 ($x = 7\%$) | YMFO-6 ($x = 25\%$) |
|-------------------------|----------------------|-----------------------|
| Kristallgröße d | | |
| Anz. Flächen | 8 | 9 |
| Anz. Reflexe | 5152 | 12717 |
| 2θ | $3^\circ - 80^\circ$ | $3^\circ - 90^\circ$ |
| Kopplung | | $2\theta : 1\omega$ |
| Profil (Breite/Schritt) | 1,3/0,018 | 1,0/0,05 |
| a | 7,2762(4) | 7,2778(5) |
| b | 8,4806(5) | 8,5018(5) |
| c | 5,6734(4) | 5,6826(3) |
| Anz. Ref. für Gitter | 178 | 264 |

Tabelle 6.4: Strukturverfeinerung mit JANA2000 [93] in Punktgruppe mmm , Raumgruppe $Pbam$, Strukturmodell $Y\text{Mn}_2\text{O}_5$. Für die Probe YMFO-6 wurden 2 Verfeinerungen erstellt, einmal ohne Berücksichtigung von Fe, einmal mit möglicher Fe-Ersetzung auf der Mn_P -Position.

| | YMFO-4 ($x = 7\%$) | YMFO-6 ($x = 25\%$) | |
|--|---------------------------------|-----------------------|------------|
| Anz. Reflexbedingung verletzt ($I/\sigma > 3$) | 3 | 4 | |
| R_{int} (alle) | 6,6 | 10,9 | |
| R_{esd} (alle, nach Mittelw.) | 3,47 | 4,95 | |
| Anz. unabhängige (Daten) | 1164 | 1545 | |
| Anz. beob. $I/\sigma > 3$ | 867 | 1032 | |
| Anz. nicht beob. $I/\sigma < 3$ | 297 | 513 | |
| Redundanz | 4 | 7,5 | |
| Parameter | 45 | 45 | 46 |
| R1 (alle) | 5,70 | 7,97 | 7,94 |
| wR2(alle) | 7,20 | 7,74 | 7,69 |
| G.O.F. (alle) | 1,48 | 1,37 | 1,36 |
| Gewichtung | Sigma, Instabilitätsfaktor 0,01 | | |
| Fe auf Mn_P (verfeinert) | - | - | 0,24(3) |
| Extinktion (g_{iso}) | 0,34(3) | 0,56(3) | 0,57(3) |
| x_Y | 0,13861(6) | 0,13668(5) | 0,13668(5) |
| y_Y | 0,17076(5) | 0,17027(4) | 0,17027(4) |
| z_{MnO} | 0,2547(1) | 0,2529(1) | 0,2529(1) |
| x_{Mn_P} | 0,41017(9) | 0,40291(9) | 0,40290(9) |
| y_{Mn_P} | 0,35014(7) | 0,35119(7) | 0,35119(7) |
| z_{O1} | 0,2705(5) | 0,2693(5) | 0,2693(5) |
| x_{O2} | 0,1627(4) | 0,1626(4) | 0,1625(4) |
| y_{O2} | 0,4433(3) | 0,4432(3) | 0,4432(3) |
| x_{O3} | 0,1508(5) | 0,1503(4) | 0,1503(4) |
| y_{O3} | 0,4311(4) | 0,4303(4) | 0,4303(4) |
| x_{O4} | 0,3943(3) | 0,3947(3) | 0,3947(3) |
| y_{O4} | 0,2061(2) | 0,2050(2) | 0,2049(2) |
| z_{O4} | 0,2431(4) | 0,2427(3) | 0,2427(3) |

Bei der Verfeinerung mit freier Mn/Fe-Besetzung auf der Mn_P -Lage wurden gleiche Koordinaten und Verschiebungsfaktoren für beide Atome auf dieser Position gefordert. Ein Versuch, einen komplett unabhängigen Fe-Platz neben Mn zu etablieren, schlug fehl.

Tabelle 6.5: Veränderliche Verschiebungsfaktoren. Alle anderen sind symmetriebedingt gleich Null.
Einheit: $\text{\AA}^2/100$.

| | | YMFO-4 ($x = 7\%$) | YMFO-6 ($x = 25\%$) | |
|--------|-----------|----------------------|-----------------------|----------|
| Y | U_{11} | 0,52(2) | 0,52(1) | 0,52(1) |
| | U_{22} | 0,39(1) | 0,43(1) | 0,43(1) |
| | U_{33} | 0,42(1) | 0,56(1) | 0,55(1) |
| | U_{12} | -0,02(1) | -0,00(1) | -0,00(1) |
| | U_{iso} | 0,441(8) | 0,503(7) | 0,498(7) |
| Mn_O | U_{11} | 0,49(2) | 0,44(2) | 0,44(2) |
| | U_{22} | 0,40(2) | 0,30(2) | 0,30(2) |
| | U_{33} | 0,33(2) | 0,33(2) | 0,33(2) |
| | U_{12} | -0,04(2) | -0,03(1) | -0,03(1) |
| | U_{iso} | 0,41(1) | 0,36(1) | 0,35(1) |
| Mn_P | U_{11} | 0,70(2) | 1,04(2) | 1,08(2) |
| | U_{22} | 0,43(2) | 0,42(2) | 0,45(2) |
| | U_{33} | 0,39(2) | 0,35(2) | 0,38(2) |
| | U_{12} | -0,05(2) | -0,12(2) | -0,13(2) |
| | U_{iso} | 0,51(1) | 0,60(1) | 0,64(1) |
| O1 | U_{11} | 1,0(1) | 0,78(9) | 0,77(9) |
| | U_{22} | 0,6(1) | 0,59(9) | 0,58(9) |
| | U_{33} | 0,4(1) | 0,5(1) | 0,5(1) |
| | U_{12} | 0,3(1) | 0,07(8) | 0,07(8) |
| | U_{iso} | 0,65(6) | 0,61(6) | 0,61(6) |
| O2 | U_{11} | 0,4(1) | 0,5(1) | 0,5(1) |
| | U_{22} | 0,6(1) | 0,5(1) | 0,55(9) |
| | U_{33} | 0,5(1) | 0,5(1) | 0,5(1) |
| | U_{12} | -0,09(9) | -0,10(8) | -0,09(8) |
| | U_{iso} | 0,51(6) | 0,52(6) | 0,51(6) |
| O3 | U_{11} | 0,7(1) | 0,7(1) | 0,7(1) |
| | U_{22} | 1,1(1) | 1,1(1) | 1,1(1) |
| | U_{33} | 0,4(1) | 0,5(1) | 0,6(1) |
| | U_{12} | 0,3(1) | 0,57(9) | 0,56(9) |
| | U_{iso} | 0,73(7) | 0,78(6) | 0,77(6) |
| O3 | U_{11} | 0,89(8) | 0,85(7) | 0,85(7) |
| | U_{22} | 0,49(7) | 0,51(6) | 0,51(6) |
| | U_{33} | 0,66(8) | 0,59(7) | 0,58(7) |
| | U_{12} | 0,16(6) | 0,12(5) | 0,12(5) |
| | U_{13} | -0,15(7) | -0,03(6) | -0,03(6) |
| | U_{23} | -0,07(7) | -0,03(6) | -0,03(6) |
| | U_{iso} | 0,68(4) | 0,65(4) | 0,65(4) |

6.3 DFT-relaxierte Kristallstrukturen

Tabelle 6.6: Strukturrelaxationen von A. Lubk für YFeMnO_5 und YMn_2O_5 mittels VASP unter unterschiedlichen Bedingungen. Alle Versuche ergaben bei der angewendeten Elementarzellengeometrie den Strukturtyp von YMn_2O_5 in Raumgruppe $Pbam$. Die freien Parameter sind hier gezeigt.

| System | YFeMnO_5 | | | | | | |
|------------------------|-------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Fe Pos. | Mn_P | Mn_P | Mn_P | Mn_P | Mn_P | Mn_P | Mn_O |
| Mn Pos. | Mn_O | Mn_O | Mn_O | Mn_O | Mn_O | Mn_O | Mn_P |
| xc-Funkt. | LDA | LDA | LDA | LDA | GGA | GGA | LDA |
| (U-J) Mn/Fe | -/- | 1/1 | 3/3 | 3/3 | -/- | 3/3 | -/- |
| k -Netz | 3x3x3 | 3x3x3 | 5x5x5 | 7x7x7 | 5x5x5 | 5x5x5 | 5x5x5 |
| Ergebnisse | | | | | | | |
| $a/\text{\AA}$ | 7,1120 | 7,0327 | 7,1639 | 7,0742 | 7,2908 | 7,2541 | 6,9696 |
| $b/\text{\AA}$ | 8,3545 | 8,3201 | 8,4595 | 8,3988 | 8,4700 | 8,5413 | 8,5368 |
| $c/\text{\AA}$ | 5,5251 | 5,5046 | 5,6253 | 5,5819 | 5,6242 | 5,7046 | 5,5152 |
| x_Y | 0,1384 | 0,1367 | 0,1335 | 0,1328 | 0,1370 | 0,1331 | 0,1294 |
| y_Y | 0,1721 | 0,1720 | 0,1697 | 0,1698 | 0,1702 | 0,1694 | 0,1743 |
| z_{Mn_O} | 0,2565 | 0,2546 | 0,2506 | 0,2505 | 0,2540 | 0,2505 | 0,2570 |
| x_{Mn_P} | 0,3987 | 0,4009 | 0,3919 | 0,3939 | 0,3915 | 0,3928 | 0,4089 |
| y_{Mn_P} | 0,3523 | 0,3546 | 0,3544 | 0,3538 | 0,3505 | 0,3538 | 0,3528 |
| z_{O1} | 0,2764 | 0,2740 | 0,2647 | 0,2642 | 0,2750 | 0,2638 | 0,2692 |
| x_{O2} | 0,1666 | 0,1679 | 0,1633 | 0,1660 | 0,1637 | 0,1632 | 0,1655 |
| y_{O2} | 0,4456 | 0,4453 | 0,4440 | 0,4431 | 0,4452 | 0,4427 | 0,4473 |
| x_{O3} | 0,1574 | 0,1570 | 0,1528 | 0,1538 | 0,1538 | 0,1523 | 0,1549 |
| y_{O3} | 0,4319 | 0,4322 | 0,4348 | 0,4342 | 0,4335 | 0,4329 | 0,4303 |
| x_{O4} | 0,3999 | 0,4000 | 0,3989 | 0,3977 | 0,4006 | 0,3959 | 0,3886 |
| y_{O4} | 0,2093 | 0,2088 | 0,2038 | 0,2036 | 0,2091 | 0,2034 | 0,2145 |
| z_{O4} | 0,2469 | 0,2462 | 0,2418 | 0,2414 | 0,2432 | 0,2412 | 0,2459 |
| M_{ges}/μ_B | -1,54 | 0 | +8,00 | +8,00 | +4,00 | +8,00 | 0 |
| M_{Fe}/μ_B | -2,49 | +2,33 | +4,02 | +4,00 | +3,10 | +4,08 | +3,15 |
| M_{Mn}/μ_B | +2,30 | -2,44 | -2,60 | -2,69 | -2,49 | -2,82 | -3,37 |

6.4 Formeln für Geometrie in der Ebene

Mit Hilfe eines Aufpunktes \vec{P}_0 und zweier Vektoren \vec{a} und \vec{b} kann eine einfache Flächengleichung der Form

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \vec{P}_0 + m_1 \cdot \vec{a} + m_2 \cdot \vec{b} \quad (6.1)$$

mit den Parametern m_1 und m_2 bestimmt werden. Die kartesischen Komponenten der beiden Verbindungsvektoren werden mit a_i und b_j benannt. Damit kann Gl. 6.1 als Gleichungssystem aufgeschrieben werden. Die Lösung des Systems nach m_1 , m_2 kann mit Hilfe der Determinanten $A(i, j) = a_i b_j - a_j b_i$ und des Anfangspunktes (x_0, y_0, z_0) vereinfacht werden:

$$x + y \frac{A(3,1)}{A(2,3)} + z \frac{A(1,2)}{A(2,3)} = x_0 + y_0 \frac{A(3,1)}{A(2,3)} + z_0 \frac{A(1,2)}{A(2,3)} \quad (6.2)$$

Die Determinanten $A(i, j)$ sind gleich den Komponenten des Kreuzproduktes der Vektoren \vec{a} und \vec{b} , welche die Ebene aufspannen. Multipliziert man die Gleichung 6.2 mit $A(2, 3)$, bekommt man darum die Normalengleichung der Ebene, mit den $A(i, j)$ als Komponenten des Normalenvektors \vec{n} . Nach Zusammenfassung und Normierung von \vec{n} wird daraus:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \cdot \vec{n} - C = 0 \text{ mit } C = \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix} \cdot \vec{n} \quad (6.3)$$

Um den Abstand eines Punktes von der Ebene zu ermitteln, fällt man das Lot, d.h. es wird eine Gerade in Richtung der Ebenennormale durch den Punkt gebildet. Mit einem Punkt \vec{R} und dem Normalenvektor \vec{n} ist ihre Punktgleichung $\vec{g} = \vec{R} + a \cdot \vec{n}$. Der Schnittpunkt von Gerade und Ebene kann durch Einsetzen ermittelt werden, wobei man als Ergebnis den Parameter a erhält. Formal in die Gleichung 6.3 eingesetzt, erhält man:

$$\begin{aligned} (\vec{R} + m_3 \cdot \vec{n}) \cdot \vec{n} - C &= 0 \\ m_3 &= \frac{C - \vec{R} \cdot \vec{n}}{\vec{n} \cdot \vec{n}} \end{aligned} \quad (6.4)$$

Wenn der Betrag des Normalenvektors auf 1 normiert ist, dann ist der gesuchte Abstand wegen der Form der Geradengleichung einfach der Betrag des Parameters m_3 .

Nun wird der Schnittpunkt der Querverbindungsgeraden in der Grundfläche gesucht. Setzt man zwei Geradengleichungen $\vec{g}_1 = \vec{R}_1 + e \cdot \vec{e}_1$ und $\vec{g}_2 = \vec{R}_2 + f \cdot \vec{e}_2$ gleich, kann man zum Beispiel den Parameter e des Schnittpunkts ermitteln:

$$e = A(1, 2)^{-1} (e_{1x}(R_{1y} - R_{2y}) - e_{1y}(R_{1x} - R_{2x})) \quad (6.5)$$

und daraus mit der Geradengleichung die Schnittpunktkoordinaten.

6.5 Daten für die Polyeder

Pyramide

Tabelle 6.7: Verschiedene Winkel an der Pyramide. Die beiden Innenwinkel zwischen O1'-O4-O3 und O4'-O1-O3 sind auch die Schnittwinkel der Geraden O4-O3 bzw. O1-O3 mit der Grundfläche.

| Innenwinkel der Sauerstoffatome | | | | | |
|---|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| | \angle O1-O4-O4 | \angle O4-O1-O1 | \angle O1'-O4-O3 | \angle O4'-O1-O3 | \angle O1-O3-O4 |
| YFeMnO ₅ | 92,3° | 87,7° | 48,6° | 49,7° | 81,7° |
| YMn ₂ O ₅ | 93,1° | 86,9° | 49,6° | 51,3° | 79,1° |
| Winkel über TM | | | | | |
| | \angle O1-TM-O1 | \angle O1-TM-O4 | \angle O4-TM-O4 | \angle O1-TM-O3 | \angle O4-TM-O3 |
| YFeMnO ₅ | 85,3° | 83,7° | 97,9° | 99,1° | 103,9° |
| YMn ₂ O ₅ | 85,4° | 85,3° | 100,1° | 95,0° | 99,6° |
| Winkel zwischen der Grundflächennormale und TM-O3 | | | | | |
| YFeMnO ₅ | 3,3° | | | | |
| YMn ₂ O ₅ | 3,2° | | | | |

Oktaeder

Tabelle 6.8: Winkel im Oktaeder

| Winkel zwischen Kanten in der Grundfläche | | | | |
|---|------------------------|------------------------|--------------------|--------------------|
| | \angle O3-O3'/O2-O2' | \angle O2-O3/O2'-O3' | | |
| YFeMnO ₅ | 5,5° | 4,9° | | |
| YMn ₂ O ₅ | 6,1° | 5,5° | | |
| Winkel mit Mn (Grundfläche) | | | | |
| | \angle O2-Mn-O2' | \angle O3-Mn-O3' | \angle O2-Mn-O3 | \angle O2-Mn-O3' |
| YFeMnO ₅ | 83,2° | 83,4° | 96,8° | 176,4° |
| YMn ₂ O ₅ | 81,2° | 83,2° | 98,0° | 175,9° |
| Winkel mit Mn | | | | |
| | \angle O2-Mn-O4 | \angle O3-Mn-O4 | \angle O4-Mn-O4' | |
| YFeMnO ₅ | 87,9° | 94,0° | 176,7° | |
| YMn ₂ O ₅ | 87,6° | 95,1° | 175,5° | |

6.6 Erwartungswert von $2S_1 \cdot S_2$

Einer dieser Terme mit den Quantenzahlen (S_1, m_1, S_2, m_2) : $|\psi\rangle = |S_1 m_1\rangle |S_2 m_2\rangle$ lautet:

$$\langle \psi | \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 | \psi \rangle. \quad (6.6)$$

Da bei Drehimpulsen die Eigenwerte nur für S^2 und S_z bekannt sind, ist die folgende Umformung sinnvoll [94]:

$$2 \cdot \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = (S_1 + S_2)^2 - S_1^2 - S_2^2 = J^2 - S_1^2 - S_2^2. \quad (6.7)$$

Darin kommt der neue Gesamtspin $J = S_1 + S_2$ vor, für dessen Eigenwerte nach den Additionsregeln für Drehimpulse gilt:

$$\begin{aligned} m_j &= m_1 + m_2, \\ |S_1 - S_2| &\leq J \leq S_1 + S_2. \end{aligned} \quad (6.8)$$

Um den Erwartungswert $\langle \psi | J^2 | \psi \rangle$ berechnen zu können, wird der Zustand in Eigenfunktionen von $|J m_j\rangle$ von J^2 dargestellt. Die Entwicklungskoeffizienten nach diesen Eigenfunktionen sind die bekannten Clebsch-Gordan-Koeffizienten $C_{J m_j m_1 m_2}$. Sie sind für verschiedene Werte von S_1 und S_2 tabelliert (z.B. [95]). Die Entwicklung

$$|S_1 m_1\rangle |S_2 m_2\rangle = \sum_{J, m_j} C_{J m_j m_1 m_2} |J m_j\rangle \quad (6.9)$$

kann man direkt in die Gleichung 6.6 einsetzen. Für die Operatoren S_1^2 und S_2^2 wird weiterhin der Eigenzustand von S_1^2 bzw S_2^2 verwendet. So kann 6.6 ausgewertet werden:

$$\begin{aligned} \langle \psi | 2S_1 \cdot S_2 | \psi \rangle &= \hbar^2 \left[\sum_{J_k, m_{j_k}} \sum_{J_i, m_{j_i}} C_{J_k m_{j_k} m_1 m_2} C_{J_i m_{j_i} m_1 m_2} J_i(J_i + 1) \langle J_k m_{j_k} | J_i m_{j_i} \rangle \right. \\ &\quad \left. - (S_1(S_1 + 1) \langle S_1 m_1 | S_1 m_1 \rangle - S_2(S_2 + 1) \langle S_2 m_2 | S_2 m_2 \rangle) \right] \end{aligned} \quad (6.10)$$

Mit der Orthonormalität der Eigenzustände $|S m_s\rangle$ und $|J m_j\rangle$ wird daraus

$$\langle \psi | 2S_1 \cdot S_2 | \psi \rangle = \hbar^2 \left[\sum_{J, m_j} C_{J m_j m_1 m_2}^2 J(J + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1) \right]. \quad (6.11)$$

Erst jetzt muß die Annahme gemacht werden, daß die z -Komponenten S_z aller atomaren Spins in unseren Rechnungen insgesamt parallel oder antiparallel ausgerichtet sind und ihr Maximum ($m = \pm S$) annehmen. Die Berechnung des Erwartungswerts von $2S_1 \cdot S_2$ soll nun für $S_1 = 3/2$ und $S_2 = 5/2$ (Oktaeder-Pyramiden-Kopplungen in YFeMnO_5) gezeigt werden. Im parallelen Fall ergibt sich ein Gesamtspin von $J = 4$ und demzufolge $m_j = \pm 4$. Diese beiden Fälle sind gleich, daher ist die Beschränkung z. B. auf $m_j = 4$ möglich. Es gibt nun lediglich einen Clebsch-Gordan-Koeffizienten, der gleich eins ist:

$$|3/2 3/2\rangle |5/2 5/2\rangle = |4 4\rangle$$

Dies eingesetzt in 6.11:

$$\langle \psi | 2S_1 \cdot S_2 | \psi \rangle = \hbar^2 [4 \cdot 5 - 3/2 \cdot 5/2 - 5/2 \cdot 7/2] = 7,5 \hbar^2.$$

Im antiparallelen Fall gibt es die Möglichkeiten:

$$\begin{aligned} m_{j1} &= m_1 - m_2 = 3/2 - 5/2 = -1 \\ m_{j2} &= m_2 - m_1 = 5/2 - 3/2 = 1. \end{aligned}$$

Für jeden möglichen Zustand von $J = (4, 3, 2, 1)$ kann m_j die Werte ± 1 annehmen. Deren Clebsch-Gordan-Koeffizienten unterscheiden sich jedoch höchstens im Vorzeichen, so daß nach Betragsbildung kein Unterschied zwischen den beiden Varianten besteht. Daher wird hier nur das Beispiel $m_1 = -3/2, m_2 = 5/2$ gezeigt.

$$|-3/2 5/2\rangle = 1/2\sqrt{1/14} |4 1\rangle + 1/2\sqrt{1/2} |3 1\rangle + \sqrt{5/14} |2 1\rangle + \sqrt{1/2} |1 1\rangle$$

Eingesetzt in 6.11:

$$\langle -3/2 5/2 | 2S_1 \cdot S_2 | -3/2 5/2 \rangle = \hbar^2 [5 - 15/4 - 35/4] = -7,5 \hbar^2$$

Literaturverzeichnis

- [1] Goodenough, J. B.: Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites. In: *Reports on Progress in Physics* 67 (2004), S. 1915–1993
- [2] Kittel, Charles: *Einführung in die Festkörperphysik*. 4th edition, dt. Übersetzung. New York : John Wiley & Sons, 1973
- [3] Dzyaloshinsky, I.: A thermodynamic theory of *weak* ferromagnetism of antiferromagnetics. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 4 (1958), Nr. 4, S. 241–255
- [4] Cheong, Sang-Wook; Mostovoy, Maxim: Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. In: *Nature Materials* 6 (2007), Januar, Nr. 1, S. 13–20
- [5] Kleber, Will; Bautsch, Hans-Joachim; Bohm, Joachim: *Einführung in die Kristallographie*. 18. Auflage. Berlin : Verlag Technik Berlin, 1998
- [6] Khomskii, D. I.: Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 306 (2006), Nr. 1, S. 1–8
- [7] Sergienko, I. A.; Dagotto, E.: Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites. In: *Phys. Rev. B* 73 (2006), März, Nr. 9, S. 094434
- [8] Moskvina, A. S.; Drechsler, S.-L.: Microscopic mechanisms of spin-dependent electric polarization in 3d oxides. In: *Phys. Rev. B* 78 (2008), Juli, Nr. 2, S. 024102
- [9] Dörr, Kathrin: Ferromagnetic manganites: spin-polarized conduction versus competing interactions. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 39 (2006), Nr. 7, S. R125
- [10] Jarchow, O.; Klaska, K.-H.; Werk, M.: Erste Seltene Erden-Aluminium-Germanate vom Typ $REAlGeO_5$. In: *Naturwissenschaften* 68 (1981), S. 92
- [11] Quezel-Ambrunaz, Simone; Bertaut, Félix; Buisson, Georges: Structure des composés d'oxydes de terres rares et de manganèse de formule TMn_2O_5 . In: *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris* 258 (1964), März, S. 3025–3027
- [12] Souptel, Dmitri: *Crystal growth and properties of novel multiferroic oxide compounds*. 2007. – Final technical report for project SO840/1-1 (Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden)
- [13] Buisson, Georges: Structures magnétiques sinusoïdales et hélicoïdales de la terre rare dans TMn_2O_5 . In: *physica status solidi* 17 (1973), S. 191–198
- [14] Kimura, H.; Noda, Y.; Kohn, K.: Spin-driven ferroelectricity in the multiferroic compounds of RMn_2O_5 . In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009), S. 854–857
- [15] Kohn, Kay: Polar-nonpolar phase transition in rare-earth manganese oxides $REMn_2O_5$. In: *Ferroelectrics* 162 (1994), S. 1–9
- [16] Kagomiya, I.; Matsumoto, S.; Kohn, K.; Fukuda, Y.; Shoubu, T.; Kimura, H.; Noda, Y.; Ikeda, N.: Lattice Distortion at Ferroelectric Transition of YMn_2O_5 . In: *Ferroelectrics* 286 (2003), S. 167–174
- [17] Noda, Y.; Fukuda, Y.; Kimura, H.; Kagomiya, I.; Matsumoto, S.; Kohn, K.; Shoubu, T.; Ikeda, N.: Review and Prospect of Ferroelectricity and Magnetism in YMn_2O_5 . In: *Journal of the Korean Physical Society* 42 (2003), April, S. S1192–S1195

- [18] Muñoz, A.; Alonso, J. A.; Casais, M. T.; Martínez-Lope, M. J.; Martínez, J. L.; Fernández-Díaz, M. T.: Magnetic structure and properties of BiMn_2O_5 oxide: A neutron diffraction study. In: *Phys. Rev. B* 65 (2002), März, Nr. 14, S. 144423
- [19] Kim, J.-H.; Lee, S.-H.; Park, S. I.; Kenzelmann, M.; Harris, A. B.; Schefer, J.; Chung, J.-H.; Majkrzak, C. F.; Takeda, M.; Wakimoto, S.; Park, S. Y.; Cheong, S.-W.; Matsuda, M.; Kimura, H.; Noda, Y.; Kakurai, K.: Spiral spin structures and origin of the magnetoelectric coupling in YMn_2O_5 . In: *Phys. Rev. B* 78 (2008), Dezember, Nr. 24, S. 245115
- [20] Chapon, L. C.; Radaelli, P. G.; Blake, G. R.; Park, S.; Cheong, S.-W.: Ferroelectricity Induced by Acentric Spin-Density Waves in YMn_2O_5 . In: *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006), März, Nr. 9, S. 097601
- [21] Noda, Yukio; Kimura, Hiroyuki; Kamada, Youichi; Osawa, Toshihiro; Fukuda, Yosikazu; Ishikawa, Yoshihisa; Kobayashi, Satoru; Wakabayashi, Yusuke; Sawa, Hiroshi; Ikeda, Naoshi; Kohn, Kay: Relation between ferroelectric and antiferromagnetic order in RMn_2O_5 . In: *Physica B* 385–386 (2006), S. 119–122
- [22] Vecchini, C.; Chapon, L. C.; Brown, P. J.; Chatterji, T.; Park, S.; Cheong, S.-W.; Radaelli, P. G.: Commensurate magnetic structures of RMn_2O_5 ($R=\text{Y, Ho, Bi}$) determined by single-crystal neutron diffraction. In: *Phys. Rev. B* 77 (2008), April, Nr. 13, S. 134434
- [23] Noda, Y.; Kimura, H.; Kamada, Y.; Ishikawa, Y.; Kobayashi, S.; Wakabayashi, Y.; Sawa, H.; Ikeda, N.; Kohn, K.: Lattice Modulation in YMn_2O_5 and TbMn_2O_5 Studied by Using Synchrotron Radiation X-rays. In: *Journal of the Korean Physical Society* 51 (2007), August, Nr. 2, S. 828–831
- [24] Polyakov, V.; Plakhty, V.; Bonnet, M.; Burlet, P.; Regnault, L. P.; Gavrilov, S.; Zobkalo, I.; Smirnov, O.: Coupled magnetic and structural transitions in EuMn_2O_5 as studied by neutron diffraction and three-dimensional polarization analysis. In: *Physica B: Condensed Matter* 297 (2001), Nr. 1–4, S. 208–212
- [25] Popov, Yu. F.; Kadamtseva, A. M.; Krotov, S. S.; Vorob'ev, G. P.; Kamilov, K. I.; Lukina, M. M.; Tegranchi, M. M.: Magnetic and Structural Phase Transitions in YMn_2O_5 Ferromagnetoelectric Crystals Induced by a Strong Magnetic Field. In: *Journal of Experimental and Theoretical Physics (transl.)* 96 (2003), Nr. 5, S. 961–965
- [26] Chapon, L. C.; Blake, G. R.; Gutmann, M. J.; Park, S.; Hur, N.; Radaelli, P. G.; Cheong, S.-W.: Structural Anomalies and Multiferroic Behavior in Magnetically Frustrated TbMn_2O_5 . In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), Oktober, Nr. 17, S. 177402
- [27] Bertaut, E. F.: Representation Analysis of Magnetic Structures. In: *Acta Crystallographica A* 24 (1968), S. 217–231
- [28] Ikeda, Akinobu; Kohn, Kay: Magnetoelectric effect and low-temperature phase transitions in YMn_2O_5 . In: *Ferroelectrics* 169 (1995), S. 75–83
- [29] Higashiyama, D.; Miyasaka, S.; Tokura, Y.: Magnetic-field-induced polarization and depolarization in HoMn_2O_5 and ErMn_2O_5 . In: *Phys. Rev. B* 72 (2005), August, Nr. 6, S. 064421
- [30] Bodenthin, Y.; Staub, U.; García-Fernández, M.; Janoschek, M.; Schlappa, J.; Golovenchits, E. I.; Sanina, V. A.; Lushnikov, S. G.: Manipulating the Magnetic Structure with Electric Fields in Multiferroic ErMn_2O_5 . In: *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008), Januar, Nr. 2, S. 027201
- [31] Wang, Chenjie; Guo, Guang-Can; He, Lixin: First-principles study of the lattice and electronic structure of TbMn_2O_5 . In: *Phys. Rev. B* 77 (2008), April, Nr. 13, S. 134113
- [32] Wang, Chenjie; Guo, Guang-Can; He, Lixin: Ferroelectricity Driven by the Noncentrosymmetric Magnetic Ordering in Multiferroic TbMn_2O_5 : A First-Principles Study. In: *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007), Oktober, Nr. 17, S. 177202
- [33] Giovannetti, Gianluca; van den Brink, Jeroen: Electronic Correlations Decimate the Ferroelectric Polarization of Multiferroic HoMn_2O_5 . In: *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008), Juni, Nr. 22, S. 227603

- [34] Muñoz, A.; Alonso, J. A.; Martínez-Lope, M. J.; Martínez, J. L.: Synthesis, Structural, and Magnetic Characterization of a New Ferrimagnetic Oxide: YFeMnO_5 . In: *Chemistry of Materials* 16 (2004), S. 4087–4094
- [35] Kim, Sung B.; Yeom, Jai H.; Shim, In-Bo; Kim, Chul S.: Crystallographic and Mössbauer studies of $\text{YMn}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_5$. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 304 (2006), S. e457–e459
- [36] d'Ans, J.; Lax, E.; Lechner, M. D. (ed.): *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. Bd. 1: *Physikalisch-Chemische Daten*. 4. Auflage. Springer-Verlag Berlin, 1992
- [37] Alonso, José A.; Martínez-Lope, María J.; Casais, María T.; Martínez, José L.; Pomjakushin, Vladimir: Synthesis, Structural, and Magnetic Characterization of YCrMnO_5 . In: *European Journal of Inorganic Chemistry* (2005), S. 2600–2606
- [38] de la Calle, C.; Alonso, J. A.; Martínez-Lope, M. J.; García-Hernández, M.; André, G.: Synthesis under high-oxygen pressure, magnetic and structural characterization from neutron powder diffraction data of $\text{YGa}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_5$ ($x=0.23$): A comparison with YMn_2O_5 . In: *Materials Research Bulletin* 43 (2008), S. 197–206
- [39] Kagomiya, Isao; Kohn, Kay; Uchiyama, Tomohiro: Structure and Ferroelectricity of RMn_2O_5 . In: *Ferroelectrics* 280 (2002), S. 131–143
- [40] Alonso, J. A.; Casais, M. T.; Martínez-Lope, M. J.; Martínez, J. L.; Fernández-Díaz, M. T.: A structural study from neutron diffraction data and magnetic properties of RMn_2O_5 (R=La, rare earth). In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 9 (1997), S. 8515–8526
- [41] Lee, P. A.; Pendry, J. B.: Theory of the extended x-ray absorption fine structure. In: *Phys. Rev. B* 11 (1975), April, Nr. 8, S. 2795–2811
- [42] Mustre de Leon, J.; Rehr, J. J.; Zabinsky, S. I.; Albers, R. C.: Ab initio curved-wave x-ray-absorption fine structure. In: *Phys. Rev. B* 44 (1991), Sep, Nr. 9, S. 4146–4156
- [43] Rehr, J. J.; Albers, R. C.: Scattering-matrix formulation of curved-wave multiple-scattering theory: Application to x-ray-absorption fine structure. In: *Phys. Rev. B* 41 (1990), Apr, Nr. 12, S. 8139–8149
- [44] Ankudinov, A. L.; Ravel, B.; Rehr, J. J.; Conradson, S. D.: Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. In: *Phys. Rev. B* 58 (1998), Sep, Nr. 12, S. 7565–7576
- [45] Wunderlich, F.; Leisegang, T.; Weißbach, T.; Zschornak, M.; Stöcker, H.; Dshemuchadse, J.; Lubk, A.; Führlich, T.; Welter, E.; Souptel, D.; Gemming, S.; Seifert, G.; Meyer, D. C.: *EXAFS, XANES, and DFT study of the mixed-valence compound YMn_2O_5 : Site-Selective substitution of Fe for Mn*. 2010. – Manuskript angenommen bei *Phys. Rev. B*
- [46] Farges, François: Ab initio and experimental pre-edge investigations of the Mn *K*-edge XANES in oxide-type materials. In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), April, Nr. 15, S. 155109
- [47] Koepnik, Klaus; Eschrig, Helmut: Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), Januar, Nr. 3, S. 1743–1757
- [48] Perdew, John P.; Wang, Yue: Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. In: *Phys. Rev. B* 45 (1992), Juni, Nr. 23, S. 13244–13249
- [49] Eschrig, H.; Koepnik, K.; Chaplygin, I.: Density functional application to strongly correlated electron systems. In: *Journal of Solid State Chemistry* 176 (2003), S. 482–495
- [50] Fraga, S.; Saxena, K. M.; Karwowski, J.: *Physical sciences data*. Bd. 4: *Atomic energy levels*. Amsterdam : Elsevier-Scientific Publishing, 1979
- [51] Leisegang, T.; Führlich, T.; Weißbach, T.; Boucher, R.; Souptel, D.; Meyer, D. C.: *Structural response upon alloying of Fe in $\text{YMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_5$: A comprehensive powder x-ray diffraction analysis*. 2010. – Manuskript eingereicht bei *J. All. Compound*.
- [52] Czyżyk, M. T.; Sawatzky, G. A.: Local-density functional and on-site correlations: The electronic structure of La_2CuO_4 and LaCuO_3 . In: *Phys. Rev. B* 49 (1994), Mai, Nr. 20, S. 14211–14228

- [53] Taguchi, Y.; Kitamoto, K.; Mimura, K.; Kawamata, S.; Ishida, T.; Aita, O.; Ichikawa, K.: Mn 3d state of $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ studied by Mn 2p-3d resonant photoemission spectroscopy. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 156-158 (2007), S. 430–432
- [54] Muñoz, Angel; Alonso, Jose A.; Casais, María T.; Martínez-Lope, María J.; Martínez, Jose L.; Fernández-Díaz, María T.: A Study of the Magnetic Structure of LaMn_2O_5 from Neutron Powder Diffraction Data. In: *European Journal of Inorganic Chemistry* 2005 (2005), Nr. 4, S. 685–691
- [55] Zener, Clarence: Interaction Between the *d* Shells in the Transition Metals. In: *Phys. Rev.* 81 (1951), Februar, Nr. 3, S. 440–444
- [56] Zener, Clarence: Interaction between the *d*-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. In: *Phys. Rev.* 82 (1951), Mai, Nr. 3, S. 403–405
- [57] Kramers, H. A.: L'interaction entre les atomes magnétogènes dans un cristal paramagnétique. In: *Physica* 1 (1934), S. 182–192
- [58] Anderson, Philip W.: Theory of Magnetic Exchange Interactions: Exchange in Insulators and Semiconductors. In: Seitz, Frederick (ed.); Turnbull, David (ed.): *Advances in Research and Applications* Bd. 14. Academic Press, 1963. – ISSN 0081–1947, S. 99 – 214
- [59] Anderson, P. W.: New Approach to the Theory of Superexchange Interactions. In: *Phys. Rev.* 115 (1959), Juli, Nr. 1, S. 2
- [60] Kanamori, Junjiro: Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 10 (1959), S. 87–98
- [61] Rosner, H.; Hayn, R.; Schulenburg, J.: Tight-binding parameters and exchange integrals of $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$. In: *Phys. Rev. B* 57 (1998), Juni, Nr. 21, S. 13660–13666
- [62] Fleury, P. A.; Scott, J. F.; Worlock, J. M.: Soft Phonon Modes and the 110° K Phase Transition in SrTiO_3 . In: *Phys. Rev. Lett.* 21 (1968), Juli, Nr. 1, S. 16–19
- [63] Müller, Jorge E.; Wilkins, John W.: Band-structure approach to the x-ray spectra of metals. In: *Phys. Rev. B* 29 (1984), April, Nr. 8, S. 4331–4348
- [64] Waser, Rainer; Baiatu, Tudor; Härdtl, Karl-Heinz: dc Electrical Degradation of Perovskite-Type Titanates: II, Single Crystals. In: *Journal of the American Ceramic Society* 73 (1990), Nr. 6, S. 1654–1662
- [65] Meyer, D. C.; Levin, A. A.; Leisegang, T.; Gutmann, E.; Paufler, P.; Reibold, M.; Pompe, W.: Reversible tuning of a series of intergrowth phases of the Ruddlesden-Popper type $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ in an (001) SrTiO_3 single-crystalline plate by an external electric field and its potential use for adaptive X-ray optics. In: *Applied Physics A* 84 (2006), S. 31–35
- [66] Menke, T.; Meuffels, P.; Dittmann, R.; Szot, K.; Waser, R.: Separation of bulk and interface contributions to electroforming and resistive switching behavior of epitaxial Fe-doped SrTiO_3 . In: *Journal of Applied Physics* 105 (2009), Nr. 6, S. 066104
- [67] Zschornak, M.; Gemming, S.; Gutmann, E.; Weißbach, T.; Stöcker, H.; Leisegang, T.; Riedl, T.; Tränkner, M.; Gemming, T.; Meyer, D. C.: Surface modeling and chemical solution deposition of $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ Ruddlesden-Popper phases. In: *Acta Materialia* 58 (2010), Mai, S. 4650–4659
- [68] Noguera, Claudine: Theoretical investigation of the Ruddlesden-Popper compounds $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n=1-3$). In: *Philosophical Magazine Letters* 80 (2000), Nr. 3
- [69] Gutmann, E.; Levin, A. A.; Reibold, M.; Müller, J.; Paufler, P.; Meyer, D. C.: Oriented growth of $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ Ruddlesden-Popper phases in chemical solution deposited thin films. In: *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006), Juni, Nr. 6, S. 1864–1869
- [70] Riedl, T.; Gemming, T.; Weissbach, T.; Seifert, G.; Gutmann, E.; Zschornack, M.; Meyer, D. C.; Gemming, S.: ELNES study of chemical solution deposited $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ Ruddlesden-Popper films: Experiment and simulation. In: *Ultramicroscopy* 110 (2009), Dezember, Nr. 1, S. 26–32

- [71] Jouffrey, B.; Schattschneider, P.; Hébert, C.: The magic angle: a solved mystery. In: *Ultramicroscopy* 102 (2004), S. 61–66
- [72] Moreno, M. S.; Jorissen, K.; Rehr, J. J.: Practical aspects of electron energy-loss spectroscopy (EELS) calculations using FEFF8. In: *Micron* 38 (2007), S. 1–11
- [73] Saldin, D. K.; Yao, J. M.: Dipole approximation in electron-energy-loss spectroscopy: K-shell excitations. In: *Phys. Rev. B* 41 (1990), Januar, Nr. 1, S. 52–61
- [74] Lee, P. A.; Beni, G.: New method for the calculation of atomic phase shifts: Application to extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) in molecules and crystals. In: *Phys. Rev. B* 15 (1977), März, Nr. 6, S. 2862–2883
- [75] van Benthem, K.; Elsässer, C.; Rühle, M.: Core-hole effects on the ELNES of absorption edges in SrTiO₃. In: *Ultramicroscopy* 96 (2003), S. 509–522
- [76] Köstlmeier, S.: Success and limits of common final-state approximations. In: *Ultramicroscopy* 86 (2001), S. 319–324
- [77] Elschner, Chris: *Modellierung reversibler defektinduzierter Änderungen von Gitterdehnungen an Perowskitoberflächen im elektrischen Feld*, Technische Universität Dresden, Diplom, Studiengang Physik, 2007
- [78] Bobeth, Manfred; Farag, Nayel; Levin, Alexander A.; Meyer, Dirk C.; Pompe, Wolfgang; Romanov, Alexei E.: Reversible electric field-induced structure changes in the near-surface region of strontium titanate. In: *Journal of the Ceramic Society of Japan* 114 (2006), November, Nr. 1335, S. 1029–1037
- [79] Balachandran, U.; Eror, N. G.: On the defect structure of strontium titanate with excess SrO. In: *Journal of Materials Science* 17 (1982), Juli, Nr. 7, S. 2133–2140
- [80] Szot, K.; Speier, W.: Surfaces of reduced and oxidized SrTiO₃ from atomic force microscopy. In: *Phys. Rev. B* 60 (1999), August, Nr. 8, S. 5909–5926
- [81] Gorfman, Semen V.; Tsirelson, Vladimir G.; Pietsch, Ullrich: X-ray diffraction by a crystal in a permanent external electric field: general considerations. In: *Acta Crystallographica Section A* 61 (2005), Juli, Nr. 4, S. 387–396
- [82] Assmus, W.; Herrmann, M.; Rauchschalbe, U.; Riegel, S.; Lieke, W.; Spille, H.; Horn, S.; Weber, G.; Steglich, F.; Cordier, G.: Superconductivity in CeCu₂Si₂ Single Crystals. In: *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984), Februar, Nr. 6, S. 469–472
- [83] Steglich, F.; Aarts, J.; Bredl, C. D.; Lieke, W.; Meschede, D.; Franz, W.; Schäfer, H.: Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism: CeCu₂Si₂. In: *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979), Dezember, Nr. 25, S. 1892–1896
- [84] Stewart, G. R.; Fisk, Z.; Willis, J. O.: Characterization of single crystals of CeCu₂Si₂. A source of new perspectives. In: *Phys. Rev. B* 28 (1983), Juli, Nr. 1, S. 172–177
- [85] Stockert, O.; Faulhaber, E.; Zwicky, G.; Stüßer, N.; Jeevan, H. S.; Deppe, M.; Borth, R.; Küchler, R.; Loewenhaupt, M.; Geibel, C.; Steglich, F.: Nature of the A Phase in CeCu₂Si₂. In: *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004), April, Nr. 13, S. 136401
- [86] Arndt, J.; Stockert, O.; Borth, R.; Faulhaber, E.; Schmalzl, K.; Schneidewind, A.; Jeevan, H. S.; Geibel, C.; Loewenhaupt, M.; Steglich, F.: Do antiferromagnetism and superconductivity coexist in 2% and 10% Ge doped CeCu₂Si₂? In: *Journal of Physics: Conference Series* 150 (2009), S. 042008
- [87] Geibel, C. *persönliche Mitteilung betreffs CeCu₂Si₂-Proben*
- [88] Levin, E. M.; Bodak, O. I.; Gladyshevskii, E. I.; Sinyushko, V. G.: Composition Effects on Crystal and Electronic Structure of CeM_{2-x}Si_{2+x} (M = Fe, Co, Ni, Cu) Alloys. In: *physica status solidi* 134 (1992), S. 107–117
- [89] Schowalter, M.; Rosenauer, A.; Titantah, J. T.; Lamoen, D.: Computation and parametrization of the temperature dependence of Debye–Waller factors for group IV, III–V and II–VI semiconductors. In: *Acta Crystallographica Section A* 65 (2009), Januar, Nr. 1, S. 5–17

- [90] Wilson, A. J. C. (ed.): *International Tables for Crystallography*. Bd. Volume C. Kluwer Academic Publishers, 1992
- [91] Becker, Pierre J.; Coppens, Philip: Extinction within the Limit of Validity of the Darwin Transfer Equations. I. General Formalisms for Primary and Secondary Extinction and Their Application to Spherical Crystals. In: *Acta Crystallographica A* 30 (1974), S. 129–147
- [92] Becker, Pierre J.; Coppens, Philip: Extinction within the Limit of Validity of the Darwin Transfer Equations. II. Refinement of Extinction in Spherical Crystals of SrF_2 and LiF. In: *Acta Crystallographica A* 30 (1974), S. 148–153
- [93] Petříček, Václav; Dušek, Michal: *Crystallographic computing system Jana2000*. 1998-2010. – Institute of Physics, Academy of Science of the Czech Republic
- [94] Nolting, Wolfgang: *Grundkurs Theoretische Physik Band 5: Quantenmechanik, Teil 2*. 3. Auflage. Friedr. Vieweg & Sohn, 2000
- [95] The Institute of Atomic Energy, Academia Sinica (ed.): *Tables of the Clebsch-Gordan Coefficients*. 1. ed. Peking : Science Press, 1965

Die Abbildungen von Kristall- und Spinstrukturen wurden überwiegend mittels des Programms VESTA (Koichi Momma & Fujii Izumi: *J. Appl. Cryst.* 41. S. 653–658, 2008) angefertigt. Diagramme wurden mit Xmgrace (Paul J. Turner, bzw. <http://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace>) erstellt. Für Skizzen wurde xfig (Supoj Suthanthavibul, Brian V. Smith & Paul King) verwendet. Die beiden letzteren Programme sind Open Source, und VESTA ist kostenfrei erhältlich.

Liste publizierter Artikel

T. Weißbach, T. Leisegang, A. Kreyssig, M. Frontzek, D. Souptel, A. Köhler, G. Behr, P. Paufler, D. C. Meyer: Intergrowth of several solid phases from the Y-Ni-B-C system in a large $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ crystal. In: *Journal of Applied Crystallography* 41 (4) (2008), S. 738–746

T. Riedl, T. Gemming, T. Weissbach, G. Seifert, E. Gutmann, M. Zschornack, D. C. Meyer, S. Gemming: ELNES study of chemical solution deposited $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ Ruddlesden-Popper films: Experiment and simulation. In: *Ultramicroscopy* 110 (1) (2009), S. 26–32

T. Leisegang, H. Stöcker, A. A. Levin, T. Weißbach, M. Zschornak, E. Gutmann, K. Rickers, S. Gemming, D. C. Meyer: Switching Ti Valence in SrTiO_3 by a dc Electric Field. In: *Physical Review Letters* 102 (2009), S. 087601

A. A. Levin, A. I. Pommrich, T. Weißbach, D. C. Meyer, O. Bilani-Zeneli: Reversible tuning of lattice strain in epitaxial $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films by converse piezoelectric effect of $0.72\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.28PbTiO_3 substrate. In: *Journal of Applied Physics* 103 (2008), S. 054102

A. Gorbunov, A. A. Levin, D. C. Meyer, L. Bischoff, D. Eckert, B. Köhler, M. Mertig, T. Weißbach, E. Wieser, W. Pompe: Correlation of structural and physical properties of metastable Fe-Cr phase. In: *Crystal Research and Technology* (1/2) Vol. 40 (2005), S. 106–113

Liste eingereichter Artikel

F. Wunderlich, T. Leisegang, T. Weißbach, M. Zschornak, H. Stöcker, J. Dshemuchadse, A. Lubk, T. Führlich, E. Welter, D. Souptel, S. Gemming, G. Seifert, D. C. Meyer: EXAFS, XANES, and DFT study of the mixed-valence compound YMn_2O_5 : Site-Selective substitution of Fe for Mn. Manuskript angenommen bei *Phys. Rev. B*

Danksagung

Ich möchte mich bei allen bedanken, die mir das Promotionsstudium ermöglicht und dabei zur Seite gestanden haben. Herrn Prof. Dirk Meyer verdanke ich die Anregung zur Promotion und zur Beschäftigung mit Oxiden. Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. Sibylle Gemming für ausführliche Diskussionen über DFT und Festkörperphysik, und die Bereitschaft, meine Arbeit zu betreuen. Ermöglicht wurde mir die Beschäftigung mit DFT durch Herrn Prof. Gotthard Seifert in seiner Arbeitsgruppe an der TU Dresden, in der ich fast drei Jahre lang mitarbeiten durfte. Auf diesem Gebiet habe ich mich auch über die Zusammenarbeit mit Dr. Igor Chaplygin, Axel Lubk und Matthias Zschornak gefreut.

Neben dieser Hauptbeschäftigung konnte ich mich auch an den Erfolgen gleich mehrerer experimenteller Gruppen beteiligen. Besonders in der Arbeitsgruppe Nanostrukturphysik an der TU Dresden fühlte ich mich dabei zuhause. Stellvertretend sei dafür Tillmann Leisegang, Emanuel Gutmann und meinen Raumteilern Erik Mehner und Maximilian Rühl gedankt. Und natürlich auch allen anderen, die ich in der Würze der Kürze hier nicht alle namentlich erwähne. Der Zusammenarbeit mit Dr. Thomas Gemming und Dr. Thomas Riedl verdanke ich interessante Einblicke in TEM und ELNES. Für die Kristallzüchtung waren meine Ansprechpartner Dr. Dmitri Souptel, Dr. Anke Köhler und Dr. Günter Behr. Herr Behr ist leider nach einer schweren Krankheit verstorben.

In meiner neuen Arbeitsgruppe an der TU Freiberg kann ich mich ebenfalls an einer herzlichen Arbeitsatmosphäre erfreuen, und möchte mich bei allen für die freundliche Aufnahme in diesen Kreis bedanken. Ohne die Unterstützung von Prof. Jens Kortus hätte ich diese Arbeit nicht zuende führen können.

Meinen Eltern danke ich ebenfalls für ihre Unterstützung und Verständnis in vielerlei Hinsicht. Für diverse Schweden-Besuche danke ich meiner Schwester Astrid, und wünsche ihr gutes Gelingen sowie fleißige Algen für ihre Promotion.