

Isoelektronische Substitution des Arsens in Eisenpniktiden

**Von der Universität Bayreuth
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung**

von

Daniel Schmidt

geboren am 22. Oktober 1984

in Coburg

1. Gutachter: Prof. Dr. Hans F. Braun
2. Gutachter: Prof. Dr. Lothar Kador

Tag der Einreichung: 06.07.2015
Tag des Kolloquiums: 19.11.2015

Erfolg ist ein Gesetz der Serie und Mißerfolge sind Zwischenergebnisse. Wer weitermacht, kann gar nicht verhindern, daß er irgendwann auch Erfolg hat.

Thomas Alva Edison

Inhaltsverzeichnis

Kurzdarstellung	V
Abstract	IX
Abbildungsverzeichnis	XIII
Tabellenverzeichnis	XV
1 Einleitung	1
2 Theoretische Überlegungen zu den Eisenpniktiden	5
2.1 Spin-Dichte-Welle	5
2.2 Elektronische, strukturelle und magnetische Eigenschaften der Eisenpniktide	7
2.3 Zielsetzung dieser Arbeit	8
3 Messverfahren	11
3.1 Kristallstrukturanalyse	11
3.1.1 Aufbau	12
3.1.2 Auswertung der Pulverdaten	13
3.2 Rasterelektronenmikroskop und Mikrosonde	15
3.3 Messung des elektrischen Widerstandes	15
3.4 Messung der magnetischen Wechselfeldsuszeptibilität	17
3.5 Vibrating-Sample- und SQUID-Magnetometrie	19
4 122-Verbindungen	21
4.1 Bekannte Verbindungen und ihre Eigenschaften	21
4.2 Präparation	24
4.2.1 Die Precursor	24
4.2.2 Das Fe-Sb-System	26
4.2.3 Synthese der 122-Phasen	32
4.3 Kristallografische Untersuchungen	32
4.4 Messung des elektrischen Widerstandes	36
4.5 Magnetische Messungen	40
4.6 Diskussion	43
	III

5	1111-Verbindungen	47
5.1	Bekannte Eigenschaften	47
5.2	Präparation	50
5.2.1	Der Weg über das Seltenerd-Oxid	51
5.2.2	Der Eisenoxid-Weg	53
5.3	$\text{LaFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{1-y}\text{F}_y$	56
5.3.1	Kristallografische Untersuchungen für die Verbindungen mit $y = 0$	56
5.3.2	Messung des elektrischen Widerstandes der Probenserie für $y = 0$	62
5.3.3	Kristallografische Untersuchungen für die Verbindungen mit $y = 0.15$	65
5.3.4	Messung des elektrischen Widerstandes der Probenserie für $y = 0.15$	68
5.3.5	Messung der magnetischen Wechselfeldsuszeptibilität der Probenserie für $y = 0.15$	69
5.3.6	Diskussion	70
5.4	$\text{SmFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{1-y}\text{F}_y$	74
5.4.1	Kristallografische Untersuchungen für $y = 0$	75
5.4.2	Messung des elektrischen Widerstandes für $y = 0$	78
5.4.3	Kristallografische Untersuchungen für $y = 0.3$	80
5.4.4	Messung des elektrischen Widerstandes für $y = 0.3$	83
5.4.5	Diskussion	84
6	Zusammenfassung	85
	Literaturverzeichnis	89

Kurzdarstellung

In der vorliegenden Arbeit werden sogenannte 122- und 1111-Verbindungen aus der Klasse der Eisenpniktide hergestellt und untersucht. Diese kristallisieren bei Raumtemperatur in tetragonalen Kristallstrukturen vom Strukturtyp ThCr_2Si_2 bzw. ZrCuSiAs . Ziel soll es sein, die Möglichkeit einer Substitution des Arsens durch das Pnikogen mit dem nächstgrößeren Volumen, Antimon, zu untersuchen. Bei erfolgreichem Einbau des Antimons kommt es zu einer Änderung des Fermi-Flächen-Nestings, sowie des Phononenspektrums, was sich in einer Änderung der physikalischen Eigenschaften zeigt. Aufgrund der Vergrößerung der Elementarzelle durch den Einbau, wird von negativem chemischen Druck gesprochen.

Die Untersuchung der Proben erfolgt einerseits durch metallografische Messverfahren wie die Röntgenpulverdiffraktometrie und die energiedispersive Röntgenspektroskopie, andererseits durch die Messung physikalischer Eigenschaften wie der Messung des elektrischen Widerstandes und Messung der magnetischen Wechselfeldsuszeptibilität. Für die beiden letztgenannten Verfahren werden im Rahmen dieser Arbeit Messaufbauten mit der entsprechenden Mess- und Steuerungssoftware entwickelt. Zur Auswertung der Pulverdiffraktogramme wird das Programm *Jana2006* verwendet. Damit können LeBail-Fits sowie die Rietveld-Verfeinerungen durchgeführt werden. Die energiedispersive Röntgenspektroskopie, sowie Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop werden am *Bayreuther Institut für Makromolekülforschung* angefertigt.

Aus der Gruppe der 122-Verbindungen werden Serien von $\text{BaFe}_{2-y}\text{Co}_y\text{As}_{2-x}\text{Sb}_x$ hergestellt. Aufgrund der exothermen Reaktion von Barium und Arsen ist es nötig, einen Precursor mit der Zusammensetzung BaAs herzustellen. Das BaAs wird in einem speziellen Reaktionsgefäß synthetisiert. Dabei sind das Barium und das feste Arsen räumlich voneinander getrennt. Nach dem Aufheizen des Arsens über dessen Sublimationspunkt, reagiert der Arsendampf mit dem festen Barium. Die Elektronendotierung erfolgt über den Precursor Co_2As . Dieser wird in einer Festkörperreaktion aus den stöchiometrisch eingewogenen Elementen erzeugt. Die Substitution von Arsen durch Antimon geschieht über die stöchiometrische Zugabe von Antimon entsprechend der gewünschten Zusammensetzung.

Durch die Wärmebehandlung entstehen neben der gewünschten 122-Phase Fremdphasen aus dem Fe-Sb-System. Um diese in den Proben zu identifizieren, wird ein Teil des binären Fe-Sb-Phasendiagramms im Homogenitätsbereich von FeSb (Antimongehalt 43,5 at-% - 45,5 at-%) und zum antimonreichen Teil hin neu vermessen. Die Gitterparameter und Néel-Temperaturen der Fe_xSb Serie werden für $1.00 \leq x \leq 1.38$ bestimmt. Dabei nehmen die Gitterparameter innerhalb des Homogenitätsbereiches mit steigendem x linear zu und die Néel-Temperaturen linear ab.

Zur Bildung der 122-Phasen werden die Ausgangsstoffe in stöchiometrischer Zusammensetzung gemischt und in einer evakuierten Quarzglasampulle wärmebehandelt. Es zeigt sich, dass mit dem gewählten Syntheseverfahren nahezu einphasige Proben der antimonfreien 122-Ausgangsverbindungen hergestellt werden konnten. Die Reflexe der Röntgen-Pulverdiffraktogramms können mit dem erwarteten ThCr_2Si_2 -Strukturtyp der Raumgruppe $I4/mmm$ indiziert werden. Die Gitterkonstanten stimmen sehr gut mit den aus der Literatur erwarteten Werten überein. Sie betragen $a = 3,9623 \text{ \AA}$ und $c = 13,024 \text{ \AA}$ für die cobaltfreien Proben und $a = 3,9618 \text{ \AA}$ und $c = 12,997 \text{ \AA}$ für die cobaltsubstituierten Proben ($y = 0.17$). Es zeigt sich bei der cobaltfreien Probe ein SDW-Übergang (Spin-Dichte-Welle) bei 136 K, die cobaltdotierte Probe zeigt einen supraleitenden Übergang bei 24 K. Bei Zugabe von Antimon ändern sich diese Werte nicht, stattdessen steigt der Fremdphasenanteil. Daraus kann gefolgert werden, dass die Substitution in den 122-Verbindungen nicht erfolgreich ist.

Von den Verbindungen des 1111-Strukturtyps werden Serien von $\text{LaFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{1-y}\text{F}_y$ ($y = 0, 0.15$), sowie $\text{SmFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{1-y}\text{F}_y$ ($y = 0, 0.3$) hergestellt. Dies geschieht über zwei unterschiedliche Präparationsverfahren. Im einen Verfahren wird unter den Precursoren das jeweilige Seltenerdoxid R_2O_3 , im anderen Verfahren das Eisenoxid Fe_2O_3 verwendet. Über diesen Eisenoxid-Weg erhält man Proben mit einem geringeren Fremdphasenanteil. Hierfür ist die Zugabe eines Seltenerdarsenid oder -antimonid RAs, bzw. RSb nötig. Für diese wird eine zur Literatur alternative Wärmebehandlung im Syntheseweg gefunden. Die Reaktion der beiden Elemente beginnt nachweislich bei ca. 670 K. Diese Temperatur für die Wärmebehandlung reicht aus, um einphasige Precursoren zu erhalten.

Für die Synthese der 1111-Proben werden alle Ausgangsstoffe in stöchiometrischem Verhältnis gemischt und in einer evakuierten Quarzglasampulle wärmebehandelt. Daraus folgen nahezu einphasige Proben der La-1111-Verbindungen, deren Röntgenaufnahmen erfolgreich mit einer ZrCuSiAs -Struktur der Raumgruppe $P4/nmm$ indiziert werden können. Die Gitterkonstanten der antimonfreien Verbindung betragen $a = 4,0348 \text{ \AA}$ und $c = 8,7362 \text{ \AA}$. Bis zu einem Substitutionsgrad von $x = 0.5$ kann Antimon in die Verbindung eingebaut werden.

Dies zeigt sich anhand der mit x linear steigenden Gitterparameter. Die nicht fluorierten Proben zeigen dabei ein Absinken der SDW-Übergangstemperatur von 150 K auf 100 K. Die fluorierten ($y = 0.15$), supraleitenden Proben durchlaufen für $0 \leq x \leq 0.25$ ein Maximum in der Sprungtemperatur bei $x = 0.15$ und $T_c = 27$ K. Für beide Serien werden im Rahmen dieser Arbeit die Phasendiagramme konstruiert.

Die Sm-1111-Verbindungen, als Beispiel für eine der 1111-Verbindungen mit kleinerer Elementarzellen, werden sowohl über den R_2O_3 - und den Fe_2O_3 -Weg hergestellt. Über beide Verfahren ist es nicht möglich, einphasige Proben herzustellen. Die Röntgenreflexe der Hauptphase lassen sich dem bekannten $ZrCuSiAs$ -Strukturtyp zuordnen, dabei entsprechen die Gitterkonstanten der antimonfreien Verbindung denen aus der Literatur und betragen $a = 3,939$ Å und $c = 8,49$ Å. Bei den nicht-fluorierten Proben zeigt sich der erwartete SDW-Übergang bei 150 K. Bei Antimonzugabe ändern sich die Gitterparameter sowie die Übergangstemperatur nicht. Durch EDX-Untersuchungen wird gezeigt, dass das Antimon in der Probe nicht homogen verteilt ist und sich antimonreiche und antimonarme Bereiche in der Probe bilden, was den Schluss zulässt dass auch hier kein Antimon in die Verbindung eingebaut werden kann und stattdessen Fremdphasen gebildet werden. Durch Fluorzugabe sollten die Samarium-Verbindungen Supraleitung zeigen. Die hier vorgestellten Präparationsverfahren scheinen allerdings nicht geeignet zu sein, die fluorierten Proben herzustellen, da es hier nicht zur Ausbildung von Supraleitung kommt. Vielmehr wird noch einmal die nicht erfolgreiche Antimonsubstitution bestätigt.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Substitution des Arsens durch Antimon in den Eisenpniktiden nur in engen Grenzen gelingt. Bei zu geringen Zellvolumina, oder bei zu hohem Substitutionsgrad steigt der Fremdphasenanteil. Daraus folgt, dass die 122- und 1111-Verbindungen mit Arsen an ihrer Stabilitätsgrenze gegenüber einer Vergrößerung des Zellvolumens liegen.

Abstract

In the present work, the so called 122- and 1111-compounds, which crystallize at room temperature in the ThCr_2Si_2 and ZrCuSiAs structure types respectively, will be synthesised and analysed. The aim is to attempt the substitution of arsenic with the pnictogen with next larger volume, antimony. A successful substitution changes the fermi surface nesting and the phonon spectra, thus the physical properties. Due to the increasing cell volume one speaks of negative chemical pressure.

The samples are characterized on the one hand by metallographic measurement techniques like xray powder diffraction and energy dispersive xray spectroscopy, on the other hand by measuring the physical properties like the electrical resistivity and the magnetic ac-susceptibility. For the latter a measurement setup with measurement and control software has been developed during this work. The evaluation of the xray powder data is carried out with the software *Jana2006*. Thus, it is possible to perform the LeBail-fits and the Rietveld refinements. Energy dispersive spectroscopy measurements and SEM recordings are conducted at the *Bayreuther Institut für Makromolekülforschung*.

From the 122-compounds, series of $\text{BaFe}_{2-y}\text{Co}_y\text{As}_{2-x}\text{Sb}_x$ have been synthesised. Due to the exothermic reaction of Ba and As, it is necessary to make a precursor with the BaAs composition. BaAs is synthesised in a special ampoule, where Ba and solid As are separated. After heating above the sublimation point of arsenic, the arsenic vapour reacts with the solid barium. Electron doping occurs by using Co_2As as a precursor, which is formed by solid state reaction from stoichiometrically mixed elements. The substitution of arsenic with antimony will be done by stoichiometric addition of antimony corresponding to the desired composition.

By the heat treatment, impurity phases from the Fe–Sb-system are formed in addition to the main 122-phase. In order to identify these phases, the homogeneity range of FeSb (antimony content of 43,5 at.% - 45,5 at.%) and the antimony rich part of the Fe–Sb-phase diagram is re-examined. The lattice parameters and the Néel temperatures of a Fe_xSb series with $1.00 \leq x \leq 1.38$ will be determined. Within the homogeneity range the lattice parameters increase with increasing x and the Néel temperatures decrease simultaneously.

For synthesising the 122-phases, the starting materials are mixed in stoichiometric composition and heat-treated in an evacuated silica tube. It turns out that with this procedure, nearly single phase 122-samples are obtained. The powder diffraction peaks could be well indexed with the ThCr_2Si_2 -type structure of space group $I4/mmm$. The lattice parameters match well with the parameters known from literature and amount to $a = 3,9623 \text{ \AA}$ and $c = 13,024 \text{ \AA}$ for the cobalt free samples and $a = 3,9618 \text{ \AA}$ and $c = 12,997 \text{ \AA}$ for the cobalt doped samples ($y = 0.17$). In the cobalt free samples there is a SDW (spin-density wave) transition at 136 K, the cobalt doped samples show a superconducting transition at 24 K. With the addition of antimony, the lattice parameters and the transition temperatures remain unchanged, instead, the impurity level increases. Hence there is no successful substitution of antimony for arsenic in the 122-compounds.

Of the 1111-compounds, the $\text{LaFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{1-y}\text{F}_y$ ($y = 0, 0.15$), and $\text{SmFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{1-y}\text{F}_y$ ($y = 0, 0.3$) have been synthesised. There are two different synthesis methods. In the first method the rare earth oxide R_2O_3 , in the second method the iron oxide Fe_2O_3 is used as precursor. With this iron oxide method it is possible to obtain samples with lower impurity level. Therefore it is necessary to prepare the rare earth arsenide RAs and the rare earth antimonide RSb respectively, as precursors. For this synthesis an alternative heat treatment has been found during this work, which lead to better reproducible results than that found in literature. The reaction between the elements verifiably starts at 670 K. This temperature suffices to obtain single phase precursors.

For the synthesis of 1111-compounds, the starting materials are mixed in stoichiometric ratio and are heat treated in an evacuated silica tube. This results in nearly single phase La-1111 compounds, the powder patterns of which could be well indexed by the ZrCuSiAs -type structure with space group $P4/nmm$. The lattice parameters for the antimony-free compound are $a = 4,0348 \text{ \AA}$ and $c = 8,7362 \text{ \AA}$. It is possible to substitute the arsenic by antimony up to a substitution level of $x = 0.5$, as indicated by a linear increase of the lattice parameters. In this range, the SDW transition temperature of the fluorine-free samples decreases from 150 K to 100 K. The superconducting transition temperatures of samples with $0 \leq x \leq 0.25$ pass through a maximum transition temperature of 27 K for $x = 0.15$. The phase diagrams of both series are constructed during this work.

The Sm-1111-compounds, as an example for lower cell volume, are synthesised by the R_2O_3 and Fe_2O_3 methods. No single phase samples are possible with either method. The xray reflection peaks of the main phase could be well indexed with the well known ZrCuSiAs -type structure and the lattice parameters agree with the parameters of the antimony free compounds from

literature. One gets 3,939 Å for a and 8,49 Å for c . In the fluorine-free samples the expected SDW transition is found at 150 K. With the addition of antimony there is no change neither in lattice parameters nor in transition temperatures. EDX measurements of the samples show an inhomogeneous distribution of antimony with antimony rich and antimony poor regions which suggests that antimony does not substitute for arsenic but rather forms impurity phases. With fluorine doping the samples should become superconducting, however, no superconducting transition is observed. Possibly, the methods applied in the present work are not appropriate to synthesise the fluorine-doped samples. Rather it is confirmed that there is no antimony substitution.

In summary, it should be noted that the antimony substitution is only possible within narrow limits. At too low cell volumes, or at too high substitution levels, impurity phases are formed. It follows that the 122- and 1111-type compounds with arsenic are at the stability limit of these classes with respect to a further increase of the cell volume.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Erläuterung zum Nestingvektor	6
2.2	Verlauf des elektrischen Widerstandes an Verbindungen mit SDW-Übergang	7
3.1	Schematischer Aufbau des Röntgendiffraktometers	13
3.2	Aufbau zur Messung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes	16
3.3	Widerstandsverlauf einer supraleitenden Ba122-Probe mit und ohne Mittelung	17
3.4	Aufbau zur Messung der magnetischen Wechselfeldsuszeptibilität	18
3.5	Zur Funktion des SQUID-Magnetometers	20
4.1	Kristallstruktur und die Bedeutung von chemischem Druck in den 122-Verbindungen	22
4.2	Quarzampulle zur BaAs-Synthese	25
4.3	Pulverdiffraktogramm von Co_2As	27
4.4	Gitterkonstanten von Fe_xSb	28
4.5	Pulverdiffraktogramm von FeSb und $\text{Fe}_{1.22}\text{Sb}$	29
4.6	Pulverdiffraktogramm und Widerstandsverhalten von FeSb_2	31
4.7	Pulverdiffraktogramme der $\text{BaFe}_2\text{As}_{2-x}\text{Sb}_x$ Verbindungen	34
4.8	Pulverdiffraktogramme der $\text{BaFe/CoAs}_{2-x}\text{Sb}_x$ Verbindungen	36
4.9	Widerstandsverlauf von $\text{BaFe}_2\text{As}_{2-x}\text{Sb}_x$	39
4.10	Widerstandsverhalten der cobaltlegierten Probenserie	41
4.11	SQUID Messung an BaFe_2As_2	42
4.12	Messung der magnetischen ac-Suszeptibilität an $\text{BaFe/CoAs}_{2-x}\text{Sb}_x$	44
5.1	Kristallstruktur von LaFeAsO	48
5.2	Temperaturverlauf der RFeAsO im Seltenerdoxid-Weg	52
5.3	Pulverdiffraktogramm einer LaFeAsO -Probe welche über den Seltenerdoxid-Weg synthetisiert	52
5.4	Temperaturverlauf der ReAs Synthese	54
5.5	Pulverdiffraktogramm einer LaAs -Probe	55
5.6	Pulverdiffraktogramm der SmAs -Probe	55
5.7	Pulverdiffraktogramm der Probe LaFeSbO	57
5.8	LaFeAsO über den Eisenoxid-Weg hergestellt	59
5.9	Gitterkonstanten von $\text{LaFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}$	61

5.10	Röntgenspektren $\text{LaFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}$	62
5.11	Zur Definition der Übergangstemperaturen von LaFeAsO	63
5.12	Verlauf des elektrischen Widerstandes der Serie $\text{LaFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}$	64
5.13	Verlauf der Übergangstemperaturen des strukturellen und des magnetischen Überganges der Serie $\text{LaFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}$	64
5.14	LaFeAsO über den Eisenoxid-Weg hergestellt	66
5.15	Gitterkonstanten von $\text{LaFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{0.85}\text{F}_{0.15}$	68
5.16	Elektrischen Widerstand einer Probe $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$	69
5.17	Elektrischer Widerstand der Serie $\text{LaFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{0.85}\text{F}_{0.15}$	70
5.18	Messung der magnetischen Wechselfeldsuszeptibilität	71
5.19	Phasendiagramm von LaFeAsO mit positivem und negativem chemischen Druck	72
5.20	Phasendiagramm von $\text{LaFeAsO}_{1-y}\text{F}_y$	74
5.21	Pulverdiffraktogramm von SmFeAsO	76
5.22	Verlauf der Gitterparameter für die Probenserie $\text{SmFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}$	77
5.23	REM-Aufnahmen zweier Sm1111-Proben	78
5.24	Mapping an $\text{SmFeAs}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{O}$	79
5.25	Transportmessungen an $\text{SmFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}$	80
5.26	Übergangstemperaturen der $\text{SmFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}$ -Serie	81
5.27	Pulverdiffraktogramm von $\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3}$	82
5.28	Widerstandsmessung an $\text{SmFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{0.7}\text{F}_{0.3}$	84

Tabellenverzeichnis

4.1	Wyckoff-Positionen der Atome in den 122-Verbindungen	21
4.2	Physikalische Eigenschaften der eingesetzten Elemente in den 122-Verbindungen	25
4.3	Kristallografische Untersuchung an der Fe_xSb	30
4.4	Rietveld-Verfeinerung an BaFe_2As_2 und $\text{BaFe}_2\text{As}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}$	35
4.5	Gitterparameter von $\text{BaFe}_2\text{As}_{2-x}\text{Sb}_x$	35
4.6	Rietveld-Verfeinerung an $\text{BaFe}/\text{CoAs}_2$ und $\text{BaFe}/\text{CoAs}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}$.	37
4.7	Gitterparameter von $\text{BaFe}_{1.83}\text{Co}_{0.17}\text{As}_{2-x}\text{Sb}_x$	37
5.1	Wyckoff-Positionen der Atome in den 1111-Verbindungen	47
5.2	Bekannte Verbindungen der 1111-Verbindungen	49
5.3	Physikalische Eigenschaften der eingesetzten Elemente in den 1111-Verbindungen	51
5.4	Kristallografische Daten der RAs Precursor	54
5.5	Kristallografische Daten der identifizierten Phasen im La-Fe-Sb- O-System	57
5.6	Rietveld-Verfeinerung an LaFeAsO und $\text{LaFeAs}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{O}$	60
5.7	Errechnete Zusammensetzungen der La1111-Proben	62
5.8	Vergleich der Gitterkonstanten von $\text{LaFeAsO}_{1-y}\text{F}_y$	65
5.9	Rietveld-Verfeinerung an $\text{LaFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ für $x = 0$ und 0.25	67
5.10	Gefundene Phasen und Parameter aus der Probe SmFeAsO	76
5.11	Vergleich der Gitterkonstanten von $\text{SmFeAsO}_{1-y}\text{F}_y$	81
5.12	Übergangstemperaturen von $\text{SmFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{1-y}\text{F}_y$	83

Kapitel

1

Einleitung

Bei Untersuchungen zum Widerstandsverhalten von Metallen entdeckte der Niederländer Heike Kamerlingh Onnes 1911 das abrupte Verschwinden des elektrischen Widerstandes bei Quecksilber unterhalb einer Temperatur von 4,2 K [1]. Im Laufe der Zeit fanden sich immer mehr Elemente, die diese Eigenschaft aufwiesen. Neben dem widerstandslosen Stromtransport zeigten die Proben auch ein spezielles magnetisches Verhalten. Unterhalb einer für das jeweilige Element oder die jeweilige Verbindung charakteristischen Sprungtemperatur und charakteristischen magnetischen Feldstärke, verdrängen sie ein von außen angelegtes Magnetfeld vollständig. Dieser Effekt ist nach seinen Entdeckern Walther Meissner und Robert Ochsenfeld benannt, die dieses Phänomen 1933 entdeckten [2].

Lange Zeit war die Suche nach neuen Supraleitern nur auf metallische Verbindungen beschränkt. Die höchste Sprungtemperatur einer intermetallischen Verbindung wurde im Jahr 2001 an Magnesiumdiborid (MgB_2) bei 39 K gefunden [3]. Höhere Sprungtemperaturen waren ab der Entdeckung der keramischen Supraleiter möglich. Die Entdeckung der keramischen Hochtemperatursupraleiter im Ba-La-Cu-O System durch Müller und Bednorz ($T_c = 30$ K) [4] weckte das Interesse nach immer höheren Sprungtemperaturen. Durch Anlegen eines hydrostatischen Druckes von 1,2 GPa kann die Sprungtemperatur auf 53 K erhöht werden [5]. Durch den Einbau von kleineren Atomen ist es möglich einen chemischen Druck auf die Verbindung auszuüben. Durch den Einbau von Y statt La gelang damit eine Erhöhung der Sprungtemperatur bei Normaldruck auf ca. 93 K [6]. Die höchste bis heute gefundene Sprungtemperatur wurde in einem mit Thallium substituierten Quecksilberkuprat bei 138 K gefunden [7].

Die Kuprate zeichnen sich alle durch eine geschichtete Kristallstruktur aus. Im Beispiel der Quecksilberverbindung bauen Ebenen aus Quecksilber, Bariumoxid und Kupferoxid den Kristall auf. Die Stapelung der unterschiedlichen Ebenen erfolgt in c -Richtung. Die Kupferoxid-Ebenen sind wie bei allen Kupratsupraleitern die für die physikalischen Effekte relevante Ebenen. In der ab -Ebene bilden die CuO-Schichten ein zweidimensionales, leitfähiges Netzwerk. Senkrecht dazu in der c -Richtung findet aufgrund der großen Abstände von ca. 8 Å und aufgrund teilweise isolierender Schichten in dieser Richtung kein klassischer Stromtransport statt, vielmehr kommt es durch den Tunneleffekt zum Stromfluss, es handelt sich um 2-dimensionales Verhalten [8, 9].

Die Zerstörung von Supraleitung durch ein von außen angelegtes überkritisches Magnetfeld zeigt, dass Supraleitung und Magnetismus zwei gegensätzliche Phänomene zu sein scheinen. Am ferromagnetischen Übergangsmetall Eisen zeigt sich, dass erst durch Unterdrücken der magnetischen Ordnung durch Anlegen eines hydrostatischen Drucks von ca. 15 GPa Supraleitung beobachtet werden kann [10]. Die ternären Eisensilizide sind eine Verbindungsklasse, die 1980 gefunden wurde. Damals erreichten sie die bis dahin höchsten Sprungtemperaturen für Eisenverbindungen ($T_c = 6,0$ K bei $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$) [11]. Das Eisenatom besitzt in diesen Verbindungen kein magnetisches Moment [12].

Das gleichzeitige Auftreten von Supraleitung und Magnetismus wurde von Bernd Matthias an sogenannten ferromagnetischen Supraleitern (z.B. $(\text{Ce},\text{Gd})\text{Ru}_2$) untersucht. Dabei handelt es sich um Mischkristalle die bei geeigneter Konzentration des Ferromagneten scheinbar gleichzeitig Supraleitung und Ferromagnetismus zeigen können. Im genannten Beispiel bei einer GdRu_2 -Konzentration von ca. 6 % wird ein supraleitender und ein ferromagnetischer Übergang bei ca. 3,5 K gemessen, allerdings ist hier nicht klar, ob diese beiden Phänomene aus dem selben Volumenelement stammen, oder ob sich vielmehr magnetische und supraleitende Cluster aufgrund der statistischen Verteilung der Elemente bilden [13, 14]. In einer späteren Arbeit wurde dann klar gezeigt, dass langreichweitiger Magnetismus und Supraleitung nicht koexistieren. An ErRh_4B_4 , in dem die Erbium-Atome periodisch angeordnet sind, konnte gezeigt werden, dass bei einer Temperatur von $T_{c1} = 8,7$ K zunächst die Supraleitung die stabile Phase ist, ab einer Temperatur $T_{c2} = 0,9$ K eine langreichweitige magnetische Phase stabiler ist und somit die Supraleitung zerstört wird [15].

Die 2008 gefundenen Eisenpniktid Verbindungen zeigen beide Phänomene, wobei die Pniktide Verbindungen der fünften Hauptgruppe des Periodensystems sind. So scheint es einerseits nötig zu sein, den magnetischen Ordnungszustand zu unterdrücken um Supraleitung zu erzeugen, andererseits sind auch Verbindungen bekannt, bei denen Supraleitung und Magnetismus koexistieren [16, 17]. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Eisenpniktid-Verbindungen, speziell mit den sogenannten 1111- (z.B. LaFeAsO) und den 122-Verbindungen (z.B. BaFe₂As₂). Wie bei den Kupraten gibt es eine funktionelle Schicht, die aus tetraedrisch koordinierten Eisen-Pnikogen-Ebenen bestehen. Die Eigenschaften der Verbindungen werden bestimmt durch die Abstände der Ebenen und durch die Anzahl an Ladungsträgern in dieser Ebene. Beides hat Einfluss auf die Fermifläche und auf die Bandfüllung.

Zunächst sollen die grundlegenden theoretischen Modelle dieser Verbindungsklasse vorgestellt und einige allgemeine Fragestellungen erläutert werden. Damit wird dann die Zielsetzung dieser Arbeit motiviert. Es wird gezeigt, dass genau wie bei den Kuprat-Hochtemperatursupraleitern die Struktureigenschaften der Verbindungen eine große Rolle spielen.

Theoretische Überlegungen zu den Eisenpniktiden

2

Seit der Entdeckung der Supraleitung in den Eisenpniktiden wurden eine Vielzahl von Verbindungen synthetisiert und ihre Eigenschaften untersucht. Der Einfachheit halber wurde eine allgemein anerkannte Nomenklatur eingeführt, die in dieser Arbeit übernommen wurde. Bei den 1111-Verbindungen handelt es sich um Verbindungen mit der Verhältnis-Formel $RTPnO$ (R: seltene Erde, T: Übergangsmetall, Pn: Pnikogen), bei den 122-Verbindungen um Verbindungen mit der Formel AT_2Pn_2 (A: Erdalkalimetall). All diese Verbindungen zeichnen sich durch ein Wechselspiel zwischen Magnetismus und Supraleitung aus. Eine Einführung in diese Thematik soll dieses Kapitel geben. Zunächst wird das Ordnungsphänomen der Spin-Dichte-Welle in Bezug auf die Eisenpniktide und die Möglichkeit diese nachzuweisen beschrieben. Darauf aufbauend wird gezeigt, wie sich dieses Ordnungsphänomen in Abhängigkeit von der stofflichen Zusammensetzung verhält. Danach wird die Zielsetzung dieser Arbeit erläutert.

2.1 Spin-Dichte-Welle

Eine Spin-Dichte-Welle (SDW) ist ein Ordnungsphänomen des Grundzustandes, wobei die Spin-Ausrichtung der Elektronen periodisch moduliert ist. Ein Beispiel solch einer periodischen Spin-Modulation ist der Antiferromagnetismus. Voraussetzung für diesen Zustand ist eine hohe Zustandsdichte und das sogenannte Nesting der Fermi-Fläche. Dieses tritt bei anisotropen, also nied-

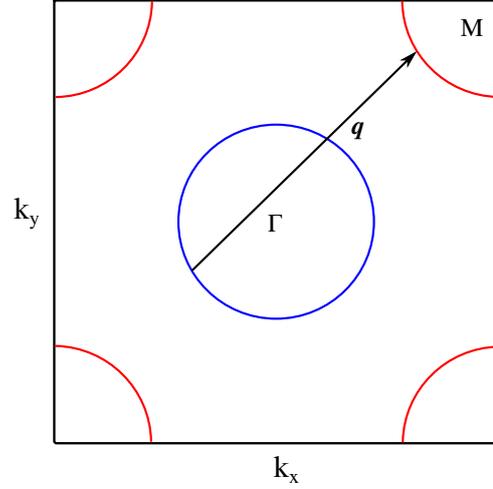


Abbildung 2.1: Es ist schematisch ein Schnitt der Fermifläche in der k_x - k_y -Ebene einer Eisen-Pniktid-Verbindung zu sehen. Um den Γ -Punkt herum befindet sich eine lochartige Energiefläche, im M -Punkt ein elektronenartiger Bereich. Mit einem Nesting-Vektor \mathbf{q} können die beiden Bereiche zur Deckung gebracht werden. In der dritten Dimension liegt kein Nesting mehr vor (nach [18]).

rigdimensionalen Materialien auf. Abbildung 2.1 soll das Nesting verdeutlichen. Im Bild ist schematisch ein Schnitt der Fermi-Fläche in der k_x - k_y -Ebene gezeigt. Die Fermi-Fläche besitzt im Beispiel elektronen- und lochartige Bereiche, welche sich zylinderförmig in die z -Richtung erstrecken. Aufgrund dieser anisotropen Fermi-Fläche spricht man auch hier, wie bei den Kupraten, von zweidimensionalem Verhalten. Sind möglichst viele der elektronen- und lochartigen Bereiche durch einen Vektor \mathbf{q} zur Deckung zu bringen, spricht man von Nesting, was die Voraussetzung einer SDW ist. Die Wellenlänge der SDW kann inkommensurabel zum Kristallgitter sein, sie beträgt $\frac{2\pi}{q}$. Durch Bildung einer SDW wird eine Energielücke geöffnet und somit die Grundzustandsenergie des Systems abgesenkt. Um die Nesting-Eigenschaften von Systemen zu bestimmen, betrachtet man die Lindhard-Suszeptibilität in Abhängigkeit des Vektors \mathbf{q} (Gl. 2.1 nach [19]).

$$\chi(\mathbf{q}) = e^2 \int \frac{d^3k}{4\pi^3} \frac{f_{\mathbf{k}+\frac{\mathbf{q}}{2}} - f_{\mathbf{k}-\frac{\mathbf{q}}{2}}}{\mathbf{k}\mathbf{q}} \quad (2.1)$$

Im 1D-Fall divergiert die Funktion bei $q = 2k_F$, da es zum vollständigen Nesting kommt (Peierls-Übergang). Je höher die Dimensionalität, desto geringer ist die Ausprägung der Antwortfunktion bei \mathbf{q} und desto geringer das Nesting. Bekannte Beispiele für Materialien mit einem SDW-Übergang sind Cr, organische Verbindungen mit starkem anisotropen Verhalten, oder eben auch die Ei-

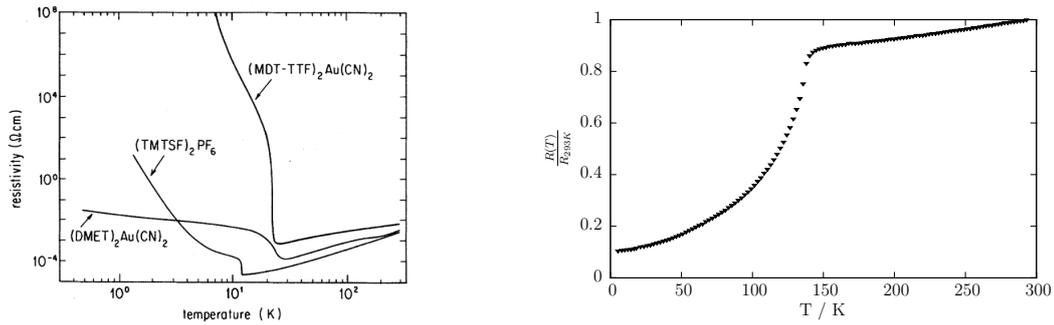


Abbildung 2.2: Links: Elektrischer Widerstand an verschiedenen organischen Salzen (aus [23] mit freundlicher Genehmigung). Rechts: Verlauf des elektrischen Widerstandes an BaFe_2As_2 .

senpniktide, wie sie hier vorgestellt werden [20, 21]. In dieser Arbeit wird unter anderem der Verlauf der Übergangstemperatur der SDW in Abhängigkeit des Substitutionsgrades verfolgt. Es ist deshalb nötig, den Übergang messtechnisch zu erfassen. Wie oben gesagt, öffnet sich beim Übergang eine Energielücke. Man erwartet zunächst halbleitendes oder gar isolierendes Verhalten. Bei den genannten Beispielen von Cr oder dem Bechgard-Salz $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ ist auch tatsächlich dieser Verlauf zu erkennen (vgl. Abbildung 2.2 links) [22, 23]. Andererseits geht mit dem Öffnen der Energielücke die sogenannte Spin-Umklapp-Streuung verloren, die dann nicht mehr zum elektrischen Widerstand beiträgt. Aus diesem Grund erkennt man in den elektronischen Transportmessungen in den hier gezeigten Verbindungen einen Abfall des elektrischen Widerstandes (vgl. Abbildung 2.2 rechts).

2.2 Elektronische, strukturelle und magnetische Eigenschaften der Eisenpniktide

Im vorangegangenen Abschnitt wurde das Konzept der SDW erläutert. Es soll hier nun auf ein paar allgemeine Aspekte der elektronischen Struktur der Eisenpniktide und ihr Verhalten bei Dotierung eingegangen werden. Stoffspezifische Experimente werden dann in den jeweiligen Kapiteln vorgestellt.

Die Eisenpniktide zeichnen sich alle durch eine in Abbildung 2.1 gezeigte elektronische Struktur aus. Im Zentrum der Brillouin-Zone (Γ -Punkt) existieren lochartige Bereiche. Um den M -Punkt $(\pi, \pi, 0)$ herum befinden sich elektronenartige Zustände. In der k_z -Richtung erstreckt sich die Fermi-Fläche zylinder-

förmig, wobei es in der dritten Dimension aufgrund der komplexen Struktur kein Nesting gibt. Man spricht deshalb von einer 2D-Verbindung. Bei Raumtemperatur kristallisieren alle Eisenpniktide in einer tetragonalen Struktur. Beim Abkühlen kommt es, bei einer für die jeweilige Verbindung charakteristischen Temperatur, zu einem kristallographischen Phasenübergang, wobei sich eine orthorhombische Struktur ausbildet [21, 24, 25]. Die Elementarzelle ist gegenüber der tetragonalen Zelle um 45° gedreht, was eine Vergrößerung der a - und b -Gitterkonstanten um den Faktor $\sqrt{2}$ zur Folge hat. In den orthorhombischen Tieftemperaturstrukturen kommt es zur magnetischen Ordnung durch die SDW bei der jeweiligen Néel-Temperatur, welche nicht unbedingt der Temperatur des strukturellen Übergangs entsprechen muss. Entlang der orthorhombischen a -Achse sind die Spins der Eisenatome antiparallel (antiferromagnetisch), entlang der orthorhombischen b -Achse sind sie parallel (ferromagnetisch) ausgerichtet. Entlang der c -Achse können die Spins entweder ferro- oder antiferromagnetisch ausgerichtet sein [26, 27]. Es ist einsichtig, dass durch Variation der Eisenabstände die Stärke der magnetischen Wechselwirkung beeinflusst werden kann. Dies kann zum einen durch die Substitution der aufbauenden Seltenerd- oder Erdalkalimetalle, oder aber durch Substitution in den Fe-As-Lagen geschehen. Durch Substitution mit Elementen anderer Valenz, kann in den Verbindungen gezielt die Zahl der Ladungsträger verändert werden. Dadurch wird die Größe der elektronen-, bzw. lochartigen Bereiche der Fermi-Fläche verändert. Somit wird das Nesting und damit die SDW unterdrückt [28]. Durch isoelektronische Substitutionen wird das Elementarzellvolumen geändert. Dadurch wird ein chemischer Druck an die Verbindung angelegt, der ebenfalls die elektronischen Eigenschaften ändert. Durch die Beeinflussung der magnetischen bzw. elektronischen Eigenschaften, ist es möglich in den Verbindungen Supraleitung zu induzieren. Seit Beginn der Erforschung der Eisenpniktide wird eine Koexistenz der magnetischen und supraleitenden Phase diskutiert. Es sei hier auf die Literatur verwiesen (z.B. in [29]).

2.3 Zielsetzung dieser Arbeit

In den letzten Jahren entstanden unzählige Arbeiten, die sich mit den Eisenpniktid-Supraleitern beschäftigten. Ein Aspekt dieser Untersuchungen ist

die Erzeugung eines positiven chemischen Druckes durch die isoelektronische Substitution am Arsenplatz durch das kleinere Element Phosphor. Es sind kaum experimentelle Arbeiten über die Erzeugung eines negativen chemischen Druckes durch Antimon publiziert, wobei theoretische Arbeiten, wie die von Moon, sich durchaus mit dieser Substitution beschäftigen [30]. Darin wird beschrieben, wie das Nesting durch den Antimoneinbau beeinflusst wird. Im Falle der 122-Verbindungen kommt es in den Antimoniden nur zu geringem Nesting, während in den 1111-Verbindungen das Antimonid am Nestingvektor $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$ ein deutliches Maximum in der Suszeptibilität (Gl. 2.1) zeigt.

Die erfolgreiche Substitution könnte das Verständnis zum Einfluss von chemischem Druck auf die physikalischen Eigenschaften der Eisenpniktid-Supraleitung erweitern und somit die Wechselwirkungen zwischen Supraleitung, Magnetismus und den strukturellen Parametern aufklären. Der Vorteil der isoelektronischen Substitution ist das Darstellen des Druckeffekts ohne Änderung der Anzahl von Ladungsträgern, welche gegenüber den rein strukturellen Änderungen großen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften haben.

In dieser Arbeit wird die Synthese von polykristallinen Eisenpniktiden am Beispiel der Barium-122-Verbindungen mit der Einwaage-Zusammensetzung $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ ($x = 0, 0.17$) (Kapitel 4), sowie für die Seltenerd-1111-Verbindungen $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($x = 0, 0.15$) und $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($x = 0, 0.3$) (Kapitel 5) dargestellt. Dazu werden verschiedene Syntheseverfahren beschrieben, mit denen es möglich ist nahezu einphasige Proben zu erhalten. Die Ausgangsverbindungen werden zunächst kristallographisch untersucht und mit bekannten Strukturmodellen verfeinert. Die daraus ermittelten kristallographischen Parameter werden mit Literaturdaten verglichen, um so die Methodik der Präparation und Charakterisierung zu verifizieren.

Anschließend wird systematisch die Antimonkonzentration in den Syntheseschritten erhöht und die ermittelte Struktur der Proben mit denen der Startverbindungen verglichen. Neben den kristallografischen Untersuchungen werden Messungen zum elektrischen Widerstand, sowie Messungen zur magnetischen Wechselfeldsuszeptibilität durchgeführt, um den Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften zu untersuchen. Dazu wird ein eigens aufgebauter Messplatz verwendet (Kapitel 3.3 und 3.4), dessen Mess- und Auswertesoftware im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde.

Um mögliche antimonhaltige Fremdphasen zu identifizieren, wird eine Probenreihe aus dem Fe–Sb-Phasendiagramm hergestellt und deren physikalische Eigenschaften untersucht. Mit Hilfe eines kommerziellen Vibrating-Sample-Magnetometers wird die Néel-Temperatur von Fe_{1+x}Sb in Abhängigkeit von x bestimmt (Kapitel 4.2.2). Mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie werden die Gitterparameter mit steigendem x verfolgt. Damit ist es möglich, aus den gefundenen Eigenschaften auf Fremdphasen in den Proben zu schließen.

Aus diesem systematischen Vorgehen soll sich zeigen, ob es möglich ist das Arsen zumindest teilweise durch das Element Antimon zu ersetzen und auf diese Weise einen negativen chemischen Druck im Gitter zu induzieren und welche Auswirkungen dieser auf die Eigenschaften hat, oder ob es aufgrund struktureller Grenzen gar nicht mehr zum Einbau des Antimons kommen kann. Hier wäre die Frage nach einer möglichen Einbaugrenze zu stellen.

Kapitel

Messverfahren **3**

Um den Erfolg der Präparation sowie die Substitution des Arsens durch Antimon in den Probenserien zu untersuchen, werden verschiedene Messmethoden verwendet. Diese sind die Kristallstrukturanalyse durch Röntgenbeugung, sowie die Phasenanalyse durch energiedispersive Röntgenspektroskopie. Die physikalischen Eigenschaften werden mit der Messung des temperaturabhängigen elektrischen Widerstandes sowie der temperaturabhängigen magnetischen Wechselfeldsuszeptibilität bestimmt. Die beiden letzten Verfahren werden durch eigene Versuchsaufbauten angewendet.

3.1 Kristallstrukturanalyse

Bei Beleuchtung eines Gitters mit Licht der Wellenlänge in der Größenordnung der Gitterkonstanten kommt es zur Beugung. Kristalle stellen solch ein optisches Gitter mit Gitterkonstanten in der Größenordnung einiger Å dar. Mit Hilfe der Bragg-Bedingung

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

kann die Lage der Beugungsmaxima beschrieben werden. Dabei sind hkl die Millerschen Indizes, d ist der Netzebenenabstand, λ ist die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und Θ der Beugungswinkel. Die Intensität eines Beugungsreflexes berechnet sich, neben einigen Geräteparametern, aus dem Strukturfaktor F_{hkl}

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad (3.2)$$

Dabei ist F_{hkl} ein Integral über die Elektronendichte $n(\vec{r})$ im Kristall über das Volumen der Elementarzelle.

$$F_{hkl} = \int_V n(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{G}\vec{r}} dV \quad (3.3)$$

\vec{G} ist dabei ein reziproker Gittervektor, der die Bragg-Gleichung 3.1 erfüllt [31]. Durch Auswerten des Beugungsbildes ist es möglich, die Gitterkonstanten, sowie die Atomverteilung im Kristall zu bestimmen.

3.1.1 Aufbau

Zur Kristallstrukturanalyse wird ein Röntgendiffraktometer XRD3000P der Firma Seifert mit einer fokussierenden Bragg-Brentano-Geometrie verwendet [32, 33]. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Die Röntgenstrahlung wird mittels einer Kupfer-Anode erzeugt. Es entstehen zwei charakteristische Wellenlängen $K_{\alpha 1}$ ($\lambda_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$) und $K_{\alpha 2}$ ($\lambda_{\alpha 2} = 1,5444 \text{ \AA}$). Das Intensitätsverhältnis $I_{\alpha 2}/I_{\alpha 1}$ beträgt 0.5. Aus der feststehenden Röntgenröhre gelangt die Strahlung durch eine sogenannte Festblendenoptik auf die Probe im Zentrum der Anordnung. Diese Festblendenoptik besteht auf der Primärseite aus den Divergenzblenden (1) (2 mm) und (2) (1 mm), sowie einer Soller-Blende, auf der Sekundärseite aus der Divergenzblende (3) (0,1 mm) und einer Soller-Blende. Die Probe wird um den Winkel θ , der Detektor um den Winkel 2θ gedreht. Nach der Beugung an der Probe gelangt die Strahlung auf den Sekundärmonochromator. Dieser besteht aus einem Graphit-Einkristall und ist in seiner 0002 Ebene zur Strahlung orientiert, was einem Glanzwinkel von $13,28^\circ$ entspricht. Um die Intensität der gebeugten Strahlung am Detektor zu optimieren, ist der Sekundärmonochromator gekrümmt (Krümmungsradius 225 mm, Fläche $15 \times 15 \text{ mm}$). Als Detektor dient ein Szintillationszähler.

Für eine Messung werden ca. 10 mg der Probe benötigt. Das entsprechende Probenstück wird in einem Achatmörser gemörsert und dann auf ein Objektträgerglas mit Ethanol aufgeschlämmt. Wenn nicht anders beschrieben, werden alle hier aufgeführten Messungen mit einer Röhrenspannung von 40 kV und einem Röhrenstrom von 30 mA durchgeführt, zudem werden die Diffraktogramme in Winkelschritten von $0,02^\circ$ und einer Integrationszeit von 10 s aufgenommen.

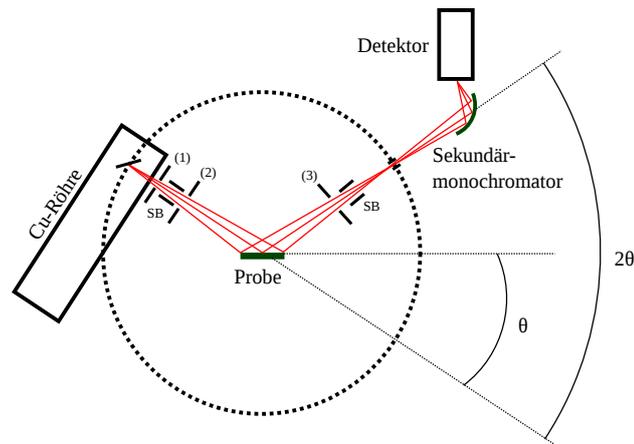


Abbildung 3.1: Aufbau des Röntgendiffraktometers in Bragg-Brentano-Geometrie. Die Kupfer-Strahlung trifft auf die Probe und wird von dieser gebeugt. Über einen Graphit-Sekundärmonochromator gelangt die Strahlung dann zu einem Szintillationsdetektor. 1, 2 und 3 sind dabei Divergenzblenden und SB bezeichnen Soller-Blenden.

3.1.2 Auswertung der Pulverdaten

Nach der Messung wird zunächst für alle Proben eine qualitative Phasenanalyse durchgeführt. Dies geschieht über die Software *Analyze*, welche auf eine Datenbank für Pulverdiffraktogramme, die sogenannten *Powder Diffraction Files (PDF)*¹, zugreift. Hier können Fremdphasen identifiziert werden.

Nach der qualitativen Phasenanalyse wird die eigentliche Verfeinerung durchgeführt, wodurch es möglich ist die aufgenommenen Daten mathematisch zu beschreiben. Ziel der Verfeinerung ist es, das gesamte Intensitätsprofil des Diffraktogramms zu beschreiben. Voraussetzung für die Verfeinerung ist ein bekanntes Strukturmodell der Proben. Die eigentliche Verfeinerung wird in zwei Schritten durchgeführt. Zunächst werden Experimentparameter wie die Nullpunktverschiebung und der Untergrund verfeinert. Danach erfolgt die Anpassung der Gitterkonstanten und die Verfeinerung des Reflexprofils mit Hilfe einer Profildfunktion (Gauß, Pseudo-Voigt). Bis zu diesem Schritt spricht man von der LeBail-Methode. Die so erhaltenen Daten werden als Startwerte für die folgende Rietveld-Verfeinerung verwendet. Dabei werden, wenn möglich, die einzelnen Phasen und deren Zusammensetzungen berücksichtigt und mit Hilfe der Verfeinerung die Besetzungszahlen berechnet. Sämtliche Verfeinerungen werden mit der Software *Jana2006* durchgeführt. Die numerische Berechnung

¹Software PCPDFWin Version 2.02, Acta Cryst. (1993). A49 Supplement, c409–c410

des Profils erfolgt mit der Methode der kleinsten Quadrate wobei die Summe

$$S_y = \sum_i w_i (y_{i,o} - y_{i,c})^2 \quad (3.4)$$

minimiert wird. Mit $w_i = \frac{1}{\sigma^2[y_i(ops)]}$ werden die Summanden mit der jeweiligen Standardabweichung des i-ten beobachteten Punkt des Profils $y_{i,o}$ normiert. $y_{i,c}$ ist die berechnete Intensität am i-ten Profilpunkt. Um die Qualität der Verfeinerung zu überprüfen, gibt es verschiedene numerische Kriterien. Zwei von ihnen werden im Folgenden verwendet und sollen kurz aufgeführt werden [34].

$$R_p = \frac{\sum |y_{i,o} - y_{i,c}|}{\sum y_{i,o}} \quad (3.5)$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_{i,o} - y_{i,c})^2}{\sum w_i (y_{i,o})^2} \right\}^{1/2} \quad (3.6)$$

Über die R-Werte kann die Qualität des Fits ermittelt werden und bei Vergleich von R-Werten verschiedener Proben wird sofort ersichtlich, ob Fremdphasen entstehen. Ein weiteres Kriterium wäre die Goodness of Fit, welche mit χ^2 bezeichnet wird und nach der Gleichung

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \frac{\sum_i (y_{i,o} - y_{i,c})^2}{\sigma^2 [y_{i,o}]} \quad (3.7)$$

berechnet werden kann. N bezeichnet dabei die Anzahl an Freiheitsgraden, also die Differenz aus der Anzahl an Datenpunkten und den freien Parametern. In den hier vorgestellten Pulverdiffraktogrammen wird dieser Wert außer Acht gelassen. Als probates Mittel zur Bewertung von Verfeinerungen hat sich die Betrachtung der Differenz aus gemessenen und berechneten Profilwerten herausgestellt. Dies wird auch in der Literatur von Toby beschrieben [35]. Darum ist bei jedem Diffraktogramm diese Differenz mit angegeben.

Die Auswertung der integrierten Intensitäten erlaubt eine Abschätzung der Fremdphasenanteile. Die Kristallstrukturanalyse ist eine Methode, welche eine mittlere Zusammensetzung der Probe angibt. Eine Methode zur Messung der lokalen Zusammensetzung stellt das Rasterelektronenmikroskop mit Mikrosonde dar.

3.2 Rasterelektronenmikroskop und Mikrosonde

Um die lokale Phasenzusammensetzung zu bestimmen, wird die Mikrosondenanalyse verwendet. Diese wird mit einem Rasterelektronenmikroskop (Zeiss 1530 mit Feldemissionskathode und EDX INCA 400 von Oxford) am Bayreuther Institut für Makromolekülforschung (BIMF) durchgeführt. Elektronen, beschleunigt mit 20 kV, regen an der Oberfläche der Probe charakteristische Röntgenstrahlung an. Durch die Auswertung der Wellenlänge dieser Strahlung, ist es möglich auf das emittierende Element zu schließen. Damit ist es möglich auf die lokale Zusammensetzung zu schließen. Aus einer Tablette wird ein Stück heraus gesägt und in einen Probenhalter gespannt, um die Schnittfläche zu untersuchen. Um lokale Aufladungen der Proben zu vermeiden, werden diese bei der Aufnahme von REM-Bildern mit einer 1,3 nm dicken Platin-Schicht mit einem Cressington HR208 Sputter Coater, oder bei EDX-Messungen mit einer ca. 20 nm dicken Kohlenstoffschicht beschichtet. Es ist zu bemerken, dass diese Untersuchung auch nur qualitativer Natur sein kann, da es folgende Fehlerquellen gibt.

Die charakteristische Röntgenstrahlung hängt von der Ordnungszahl des Elements ab. Leichte Elemente wie zum Beispiel Fluor können deshalb nur schlecht detektiert werden. Die hier vorliegenden Proben erlauben aufgrund ihrer Porosität keine präzisen Schliffe. Das hat zur Folge, dass teilweise charakteristische Strahlung aus tieferen, bzw. nebenliegenden Schichten den Detektor erreichen, was das Ergebnis der Analyse verfälscht. Durch diese beiden Fehlerquellen ist es einsichtig, dass die Mikrosondenanalyse in dieser Arbeit nur eine geringe quantitative Interpretation zulässt. Sie kann nur einen Hinweis auf eine erfolgreiche Phasensynthese geben. Wichtiger bleiben die Röntgenstrukturanalyse, sowie die Änderung der physikalischen Eigenschaften.

3.3 Messung des elektrischen Widerstandes

Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes wird über den Aufbau aus Abbildung 3.2 aufgenommen. Um aufgrund des kleinen Probenwiderstandes Fehler zu reduzieren, werden die Proben mit der Vierpunktmethode vermessen, das heißt es werden vier Kontakte aufgebracht, wobei zwei

die Stromzuführungen an der Probe darstellen und über zwei andere Kontakte der Spannungsabfall stromlos gemessen werden kann. Der Messstrom wird über einen Frequenzgenerator (Hewlett-Packard 3325B) bei einer Frequenz von 22 Hz erzeugt. Der Probenstrom wird über den Spannungsabfall über einen 100 Ω Präzisionswiderstand mit einem Keithley 2000 Multimeter, der dadurch an der Probe erzeugte Spannungsabfall wird mit einem Lock-in-Verstärker (SRS Model SR830 DSP) gemessen. Temperaturmessung und -regelung erfolgt über einen Temperaturregler der Firma LakeShore (335 Temperature Controller). Dabei wird über ein CernoxTM-Thermometer die Temperatur gemessen und über einen integrierten PID-Regler ein Heizstrom eingestellt, der es ermöglicht Temperaturrampen mit unterschiedlichen Steigungen zwischen 4,2 K und 300 K abzufahren. Mit Hilfe einer für diesen Aufbau erstellten Software ist es möglich die Messung mit einem PC zu steuern. Es können Einstellungen für den Lock-in-Verstärker, das Messintervall und die Temperaturrampe vorgenommen werden. Die Konfiguration bzw. das Auslesen der Messgeräte geschieht dabei über serielle Schnittstellen.

Die Probe ist ein aus einer Tablette (\varnothing 5,0 mm, Höhe ca. 2,0 mm) herausgesägtes Stück und wird mit VGE-7031 elektrisch isoliert auf ein Kupferplättchen aufgeklebt und mit vier Kupferdrähten (\varnothing 0,1 mm) mittels Silberleitlack kontaktiert. Beim GE-Varnish 7031 handelt es sich um einen speziellen Kleber für Tieftemperaturanwendungen, der sich durch seine Temperaturbeständigkeit und sein elektrisches Isolationsvermögen auszeichnet [36]. Aufgrund teilweise sehr kleiner Änderungen der Werte mit der Temperatur entstehen, durch die Messgeräteaflösung bzw. die Digitalisierungsgrenze, diskrete Stufen im Gra-

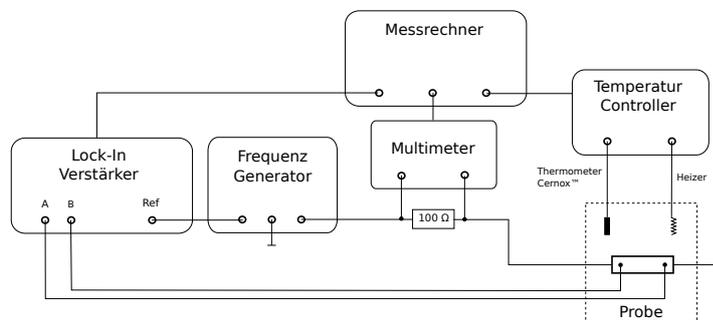


Abbildung 3.2: Aufbau zur Messung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes. Der Probenstrom wird über einen Frequenzgenerator erzeugt. Der Spannungsabfall über der Probe wird mittels Lock-in-Verstärker gemessen. Die Temperaturmessung erfolgt mit Hilfe eines CernoxTM-Thermometers.

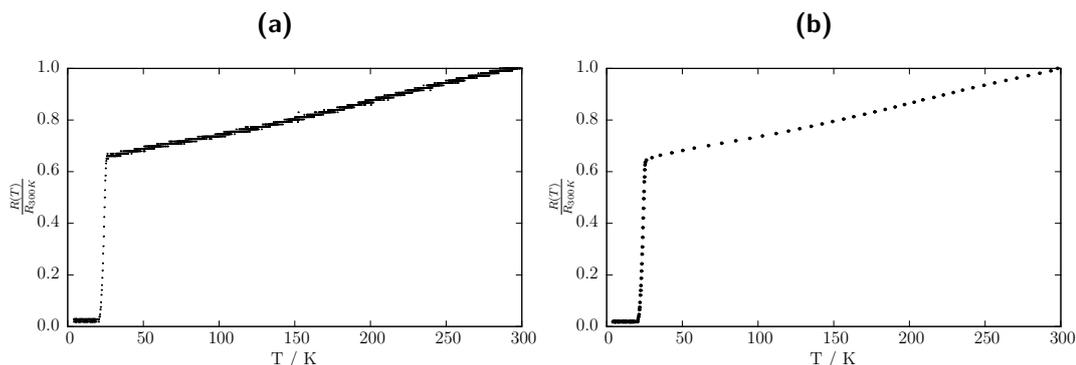


Abbildung 3.3: Widerstandsverlauf einer supraleitenden $\text{BaFe}_{1.85}\text{Co}_{0.15}\text{As}_2$ Probe, normiert auf den Widerstandswert bei 300 K a) ohne Mittelung b) mit Mittelung

phen (Abbildung 3.3 a), deshalb ist es nötig die Datensätze nachzubearbeiten. Dafür wurde ein Programm zum Mitteln der Werte entworfen. Dieses mittelt innerhalb eines definierten Intervalls aus Temperatur und Wertebereich alle Messwerte innerhalb des Fensters (Abbildung 3.3). Das gleiche Verfahren wird auch für die Messungen der magnetischen Wechselfeldsuszeptibilität angewendet.

3.4 Messung der magnetischen Wechselfeldsuszeptibilität

Für die Messung der magnetischen Wechselfeldsuszeptibilität wird der Aufbau aus Abbildung 3.4 verwendet. Herzstück des Aufbaus ist das Spulensystem, bestehend aus einer Primär- und zwei Sekundärspulen. Die Sekundärspulen sind gegenläufig mit gleicher Windungszahl gewickelt. Im Differenzsignal wird dadurch der Einfluss des Primärfeldes aus dem Signal herausgemittelt. Die Primärspule induziert in der Probe, welche sich in einer der beiden Sekundärspulen befindet, durch ein magnetisches Wechselfeld

$$H_{ac}(t) = H_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (3.8)$$

Ströme, welche wiederum eine Spannung in der Sekundärspule erzeugen. Das Differenzsignal U_{ind} beider Spulen berechnet sich aus

$$U_{ind} = -in\nu\alpha_G V H_{ac}\chi_{ac} \quad (3.9)$$

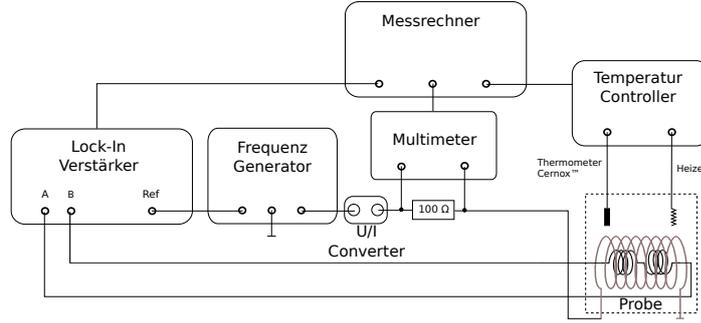


Abbildung 3.4: Aufbau zur Messung der magnetischen Wechselfeldsuszeptibilität. Die beiden Sekundärspulen sind gegenläufig mit gleicher Windungszahl gewickelt. Die Primärspule erzeugt in der Probe einen Strom, der ein Spannungssignal in der Sekundärspule induziert, welches proportional zur Suszeptibilität ist.

Die Gleichung zeigt durch den Geometriefaktor α_G und das Probenvolumen V die Geometrieabhängigkeit der Suszeptibilität [37]. Mit den hier synthetisierten Proben ist es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich den Geometriefaktor der Proben anzugeben, weshalb die Messungen der Wechselfeldsuszeptibilität nur qualitativer Natur sein können. Die Proben werden so präpariert, dass die Volumina für die jeweiligen Probenserien näherungsweise konstant sind, was eine bedingte Aussage über Zu- bzw. Abnahme von Fremdphasen ermöglicht.

Der Primärstrom und damit das Primärfeld H_{ac} wird mit einem Frequenzgenerator mit einer Frequenz von $\nu = \frac{\omega}{2\pi} = 2,2 \text{ kHz}$ erzeugt. Um das Primärfeld trotz der Änderung des elektrischen Widerstandes der Primärspule durch Abkühlen konstant zu halten, wird ein Spannungs-Strom-Converter vorgeschaltet, der den Primärstrom immer konstant hält. Die Strommessung geschieht über einen 100Ω Widerstand. Die Temperaturmessung und -regelung ist die Gleiche wie bei der Widerstandsmessung.

Die Wechselfeldsuszeptibilität setzt sich aus einem Real- und Imaginärteil zusammen.

$$\chi_{ac} = \chi'_{ac} + i\chi''_{ac} \quad (3.10)$$

Der Realteil beschreibt die induktive Antwort aufgrund von Abschirmströmen die durch ein externes Feld erzeugt werden. Der Imaginärteil beschreibt den resistiven Anteil des Signals. Dieser kommt durch vorhandene Fluss-schlauch-bewegungen zustande. In der vorliegenden Arbeit wird immer der Betrag χ_{ac} ausgewertet.

3.5 Vibrating-Sample- und SQUID-Magnetometrie

In einer Fe-Sb Serie wird der Verlauf der Néel-Temperatur in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung untersucht. Dafür wird ein kommerzielles Vibrating-Sample-Magnetometer (VSM 7400 series) der Firma LakeShore Cryotronics verwendet. Dieses ist mit einem LN₂ Kryostaten ausgestattet, wodurch Proben Temperaturen zwischen 100 K und 300 K erreicht werden können. Der prinzipielle Aufbau eines solchen Magnetometers ist in [38] beschrieben. An einem Stab aus glasfaserverstärktem Kunststoff wird ein aus Makrolon gefertigter Kapselhalter montiert, der die Probenkapseln aus Gelatine aufnehmen kann. Dieser Stab wird auf der probenfernen Seite mit dem sogenannten Head-drive verbunden, der die Probe mit einer Frequenz von ca. 80 Hz schwingen lässt. Das Ende mit der Probe liegt im Zentrum eines Helmholtz-Spulenpaares und damit in einem konstanten Magnetfeld. Durch die Schwingung wird in den Proben ein Strom induziert. Dieser erzeugt ein magnetisches Wechselfeld, welches über die Pickupspulen detektiert wird. Durch Lock-in-Technik wird das Signal bei der Frequenz der Schwingung gemessen. Die Temperaturregelung erfolgt über eine PID-Regelkette, die es ermöglicht Temperaturen auf 0,1 K genau anzufahren. Zu beachten ist, dass die angezeigte Temperatur je nach Heizrampe stark von der Proben temperatur abweichen kann, da sich direkt an der Probe kein Thermometer befindet und somit ein Temperaturgradient zwischen Thermometer und Probe entstehen kann[39].

Bei den Fe-Sb-Proben handelt es sich um Pulver. Dieses muss in einem Probenhalter fixiert werden. Dazu wird eine Pulvermenge von ca. 50 mg in eine Gelatine kapsel gegeben und diese mit VGE-7031, einem Lack mit sehr gutem Tieftemperaturverhalten, fixiert. Die Kapsel wird verschlossen und in den Kapselhalter gegeben. Durch den Kryostaten ist die Position der Probe in der xy-Ebene festgelegt. Um eine möglichst große Signalstärke zu erhalten, wird die Probe in der z-Richtung bei eingeschaltetem Hauptfeld bis zu maximalem Signalaus schlag bewegt. Für die Messung wird in Temperaturintervallen von 2 K das magnetische Moment gemessen. Dieses wird über jeweils 60 s gemittelt.

Beim SQUID-Magnetometer, hier als dc-SQUID verwendet, handelt es sich um

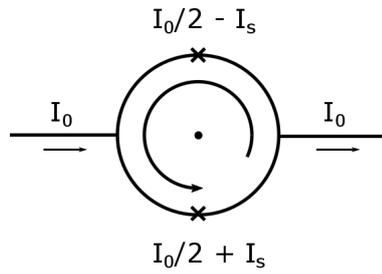


Abbildung 3.5: Zur Funktion des SQUID-Magnetometers

ein präzises Messgerät auf Basis von Josephson-Kontakten. In einem SQUID-Aufbau sind zwei solcher Josephson-Kontakte in einem supraleitenden Ring parallel geschaltet (Abb. 3.5). Ein von außen angelegter Strom I_0 verteilt sich gleichmäßig auf beide Kontakte. Wird nun ein Magnetfeld angelegt, so kommt es zu einem kreisenden Abschirmstrom, der das angelegte Magnetfeld kompensiert. Dieser Abschirmstrom reduziert den Strom durch den einen und erhöht den Strom durch den anderen Josephson-Kontakt. Wird der kritische Strom I_c des Josephson-Kontakts erreicht, so fällt an diesem eine Spannung ab. Diese Spannung oszilliert als Funktion des angelegten Magnetfeldes mit einer dem Flussquantum Φ_0 proportionalen Periode. Auf diese Weise ist es möglich die durch eine Probe hervorgerufene Flussänderung $\Delta\Phi$ im Ring sehr präzise zu vermessen. Durch den Fluss kann \vec{B} und damit auch \vec{M} berechnet werden. Für die Messungen steht ein kommerzielles SQUID-Magnetometer (Quantum Design) zur Verfügung. Mit ihm ist es möglich Messungen zwischen 1,5 K und 300 K durchzuführen. Dazu wird, wie beim VSM, im Abstand von 2 K jeweils ein Messpunkt aufgenommen der über 60 s gemittelt wird.

122-Verbindungen

4

4.1 Bekannte Verbindungen und ihre Eigenschaften

122-Verbindungen kristallisieren bei Raumtemperatur im tetragonalen ThCr_2Si_2 -Strukturtyp der Raumgruppe $I4/mmm$. Lagen aus TPn werden durch A-Schichten getrennt. Die Eisenatome werden von vier Pnikogenatomen tetraedrisch umgeben (vgl. Abbildung 4.1 links). Die Wyckoff Positionen sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Durch Substitutionen ist es möglich einerseits die Atomabstände im Kristall, als auch die Anzahl der Ladungen zu verändern. Substitutionsmöglichkeiten finden sich an allen drei Atomlagen, dem Erdalkali- und dem Übergangsmetall, sowie am Pnikogen. Außer durch Variation der chemischen Eigenschaften können physikalische Eigenschaften auch durch hydrostatischen Druck verändert werden [40]. Durch den aufgebrachten Druck wird die elektronische Struktur, dadurch die Kristallstruktur und letztlich auch die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen verändert [41].

Die Strukturabhängigkeit der magnetischen Übergänge sowie die der supraleitenden Sprungtemperatur ist schon bei den Ausgangssubstanzen der 122-

Tabelle 4.1: Wyckoff-Positionen der Atome in den 122-Verbindungen. W-N bezeichnet die Wyckoff-Notation und P die Punktsymmetrie.

Atom	W-N	P	Koordinaten
A	2 (a)	$4/mmm$	0,0,0
T	4 (d)	$-4m2$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$
Pn	4 (e)	$4mm$	0,0,z

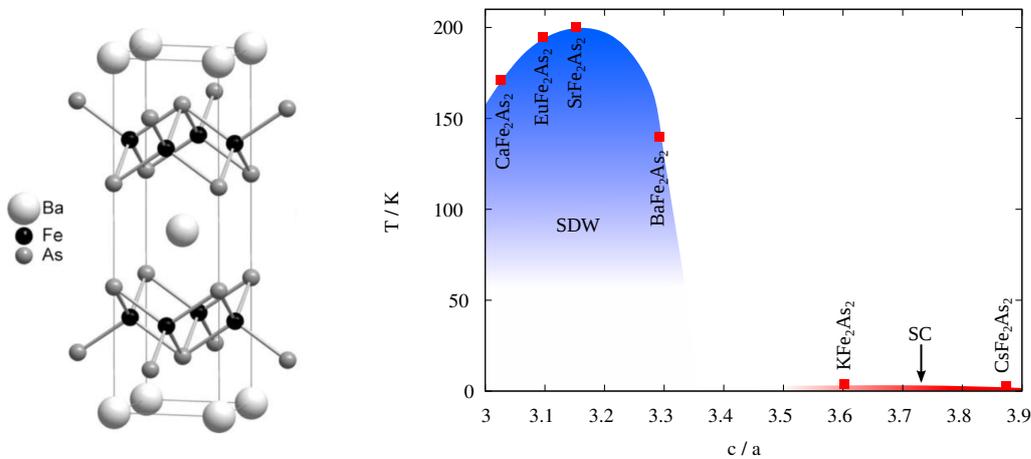


Abbildung 4.1: Links: Kristallstruktur von BaFe_2As_2 (aus [21] mit freundlicher Genehmigung). Rechts: Verlauf der Übergangstemperaturen von Spin-Dichte-Welle und Supraleitung. Das Maximum der Übergangstemperatur der Spin-Dichte-Welle kann bei SrFe_2As_2 gefunden werden. Die beiden Verbindungen mit K und Cs sind supraleitend.

Verbindungen zu beobachten. Der rechte Teil von Abbildung 4.1 zeigt die Übergangstemperatur der Spin-Dichte-Welle in Abhängigkeit vom $\frac{c}{a}$ -Verhältnis. Man erkennt ein Maximum bei der Verbindung SrFe_2As_2 mit $T_{SDW} = 200$ K und dann einen Abfall der magnetischen Übergangstemperatur. Bei den Verbindungen KFe_2As_2 und CsFe_2As_2 kommt es bei einer Sprungtemperatur von $T_c = 3,8$ K und $T_c = 2,6$ K schon ohne weiteres Zutun zur Supraleitung [42–44].

Durch Substitution an den Atomplätzen können die physikalischen Eigenschaften verändert werden. Im Folgenden sollen die verschiedenen Möglichkeiten aufgezeigt werden. Durch teilweise Ersetzung des zweiwertigen Erdalkalimetalls durch ein einwertiges Element steht dem System eine geringere Zahl an Elektronen zur Verfügung. Durch dieses Einbringen von Löchern, gelang es den SDW-Übergang zu unterdrücken und Supraleitung zu erzeugen. Das prominenteste Beispiel bei den 122-Verbindungen ist die Verbindung $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. Hier gelang es, durch systematisches Ersetzen des Bariums durch Kalium den Spin-Dichte-Welle-Übergang von zunächst 140 K zu tiefen Temperaturen zu verschieben und schließlich zu unterdrücken. Bei einem Kaliumgehalt von $x = 0.4$ kommt es zum supraleitenden Übergang bei 38 K [21, 43]. Durch Messung des Hall-Effekts an diesen Verbindungen war es möglich, die Löcher als Ladungsträger im supraleitenden Bereich zu bestimmen [45]. Das gleiche Ex-

periment wurde mit der Strontium-Verbindung durchgeführt. Hier kommt es ebenfalls bei $x = 0.4$ zur Supraleitung mit $T_c = 38$ K und ebenfalls sind Löcher die dominierenden Ladungsträger im Tieftemperaturbereich [42, 46]. Weitere Loch-Substitutionen in der Erdalkalischicht wurden an den Verbindungen $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($T_c = 23$ K), $\text{Sr}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($T_c = 37$ K), sowie an $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($T_c = 20$ K) durchgeführt [42, 47, 48]. Eine Sonderstellung der 122-Verbindungen nimmt die Europiumverbindung ein. In der Verbindung EuFe_2As_2 liegt Europium zweiwertig vor. Europium selbst wird antiferromagnetisch bei $T_N = 20$ K. Diese antiferromagnetische Phase koexistiert mit der supraleitenden Phase von substituierten Verbindungen [49–51].

Bei der Substitution am Eisenplatz ist es möglich, Atome mit mehr negativen Ladungsträgern einzubringen. Dadurch kommt es ebenfalls zum Ausbilden der Supraleitung. Bekannte Verbindungen mit Substitutionen der 3d-Elemente des Periodensystems sind $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ mit $T_c = 24$ K [52, 53] und $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{As}_2$ mit $T_c = 20$ K [54, 55]. Der Einbau von Löchern am Eisenplatz über Mn oder Chrom, sowie das Elektronendotieren mit Cu unterdrückt zwar den magnetischen Übergang, führt jedoch nicht mehr zur Supraleitung [56–58]. Weitere Substitutionen mit elektronenreicheren Elementen führten ebenfalls zur Supraleitung. Zu nennen sind hierbei die 4d-Elemente Ru, Rh und Pd, wobei die maximale Sprungtemperatur im System $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{As}_2$ bei $T_c = 24$ K auftritt [59]. In den Strontium-Verbindungen wurden ebenfalls Substitutionen durch 3d-, 4d- und auch 5d Elemente durchgeführt [60, 61].

Eine weitere Möglichkeit der Substitution ist die isoelektronische Ersetzung am Arsenplatz. Durch Einbau eines anderen Pnikogens kommt es dabei nicht zur Änderung der Ladungsträgerzahl. Es wird hierbei das Elementarzellvolumen des Kristalls geändert, was mit einer Änderung der Fe–As-Bindungslängen und Winkel einhergeht. Dabei zeigt sich, dass der so aufgebrauchte chemische Druck exakt dem Anlegen von hydrostatischem Druck entspricht [62]. Der Einfluss durch isoelektronische Substitution wurde an der Reihe $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ untersucht. Dabei trat bei einem Substitutionsgrad von $x = 0.3$ Supraleitung auf, wobei ein Maximum der Sprungtemperatur bei $x = 0.33$ bei $T_c = 30$ K erreicht wurde. Der Gitterparameter a nahm um 0,9%, der Gitterparameter c um 1,5% ab. Daraus errechnet sich ein $\frac{c}{a}$ -Verhältnis von 3,26 [63]. Bei Betrachtung von Abbildung 4.1 zeigt sich, dass dieses $\frac{c}{a}$ -Verhältnis im Bereich der SDW der reinen Verbindung liegt, die Verbindung aber dennoch supraleitend

ist. Daraus kann geschlossen werden, dass der Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften nicht nur vom Volumen, sondern auch von der Bindungslänge Fe–As und dem Bindungswinkel Fe-As-Fe abhängt. Diese Parameter ändern sich bei isoelektronischer Substitution der Erdalkalimetalle nur wenig, während bei der isoelektronischen Substitution in der Eisenarsenid-Schicht eine große Änderung erzeugt wird [64]. Auch bei der Strontium- und Calcium-Verbindung kommt es infolge des Phosphoreinbaus zur Supraleitung. Dabei erreicht die Strontiumverbindung bei $x = 0.35$ eine maximale Sprungtemperatur von $T_c = 27$ K und die Calcium-Verbindung bei $x = 0.0375$ mit $T_c = 13$ K [65].

Im Folgenden soll untersucht werden, ob ein Antimoneinbau in die 122-Verbindungen stattfinden kann. Als Beispiel wird die Verbindung BaFe_2As_2 untersucht, da hier die Gitterkonstanten am größten sind und damit die Wahrscheinlichkeit eines möglichen Einbaus gegeben ist.

4.2 Präparation

4.2.1 Die Precursor

Grundsätzlich werden alle Präparationsschritte unter Argonatmosphäre in einer Inertgasbox durchgeführt. Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der eingesetzten Elemente ist es nötig die Synthese über mehrere Precursor-Phasen laufen zu lassen. Tabelle 4.2 zeigt charakteristische Eigenschaften der Elemente. Zu erkennen ist die niedrige Sublimationstemperatur des Arsens. Würde lediglich eine Mischung der Elemente bis zu einer ausreichenden Diffusionsrate hochgeheizt werden, würde Arsen sublimieren und nicht mehr für eine Reaktion zur Verfügung stehen. Die ersten Präparationsversuche zeigten, dass Arsen immer wieder in die Gasphase übergegangen ist und sich danach auf der Probenoberfläche in Form kleiner Kristalle abgesetzt hat. Die Versuche zeigten, dass die Reaktion des Bariums mit dem Arsen eine stark exotherme Reaktion ist. Aus diesem Grund wurde versucht, diesen Reaktionsschritt auszulagern.



Abbildung 4.2: In einer speziellen Quarzglasampulle wird in ein Korund-Tiegelchen ein gereinigtes Ba-Stück gegeben. Zwischen Tiegel und Glas kommen dann kleine As-Tabletten.

BaAs

Das elementare Barium liegt in Form von Stücken in Mineralöl gelagert vor. Die Stücke werden zunächst grob gereinigt und im Lichtbogenofen umgeschmolzen. Durch das Umschmelzen lösen sich oberflächliche Oxide sowie Ölreste komplett ab und man erhält ein metallisch glänzendes Barium-Stück. In einer speziell angefertigten Quarzglasampulle ist ein Korund-Tiegel eingebracht (Abb. 4.2). In diesen wird das Barium gelegt. Zwischen Tiegel und dem Quarzglas werden kleine Arsen-Tabletten gegeben. Die Ampulle wird evakuiert und mit reinem Argongas auf einen Druck von 0,1 bar gefüllt. Danach wird sie durch Abschmelzen des Glases verschlossen. Die Wärmebehandlung findet im Muffelofen statt. Es wird mit einer Rampe von 100 K h^{-1} bis zu einer Temperatur von 923 K geheizt. Diese Temperatur wird für 5 Tage gehalten und dann durch Abschalten des Ofens auf Raumtemperatur abgekühlt. Im Tiegel ist ein schwarzer Feststoff entstanden, der sich in der Inertgasbox zu feinem Pulver mahlen lässt. Dies ist die einzige Möglichkeit der Qualitätskontrolle des Precursors vor der eigentlichen Probenherstellung der 122-Verbindungen. Vor der Wärmebehandlung

Tabelle 4.2: Physikalische Eigenschaften der eingesetzten Elemente. Der Atomradius (r_a) ist in Å, die Schmelztemperatur (T_m) und die Siedetemperatur (T_b) jeweils unter Normaldruck, sind in K angegeben. (s) bezeichnet eine Sublimation.

Element	r_a	T_m	T_b
Ba	2,17	998	1910
Fe	1,40	1811	3273
Co	1,35	1768	3173
As	1,15	-	886 (s)
Sb	1,45	904	1908

lagen kompakte Stücke in der Verbindung vor, nach der Wärmebehandlung liegt ein augenscheinlich homogener Feststoff vor, der sich zu feinem Pulver mörsern lässt. Bei kürzeren Behandlungszeiten waren Arsenablagerungen am oberen Teil der Ampulle zu erkennen, die auf eine bis dahin unvollständige Diffusion des Arsens in das Barium hindeuteten.

Co₂As

Cobalt- und Arsenpulver werden im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 zusammengemischt und zu einer Tablette gepresst. Die Tablette wird in ein Quarzröhrchen eingeschmolzen. Mit einer Rate von 50 K h^{-1} wird auf 873 K geheizt, diese Temperatur wird für 24 h gehalten, danach wird mit der gleichen Rate auf 973 K geheizt und diese Temperatur für drei Tage gehalten. Die Qualität der Probe wurde mit Pulverdiffraktometrie untersucht. Da lediglich die qualitative Phasenanalyse durchgeführt wird, reicht die LeBail-Methode. Mit Hilfe der *PDF*-Datenbank konnten zwei Phasen in der Probe nachgewiesen werden. Es zeigte sich die gewünschte hexagonale Phase der Raumgruppe $P\bar{6}2m$ [66]. Die Gitterkonstanten betragen $a = 11,98 \text{ \AA}$ und $c = 3,582 \text{ \AA}$. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $445,40 \text{ \AA}^3$. Darüberhinaus zeigte sich eine zweite Phase mit der kubischen Raumgruppe $Fm\bar{3}m$. Mit Hilfe der Datenbank konnte gezeigt werden, dass es sich hier ebenfalls um eine CoAs-Verbindung mit der Zusammensetzung Co_xAs_y handelt, wobei $0.68 \leq x \leq 0.85$ und $0.32 \leq y \leq 0.15$ sein kann. Dabei handelt es sich um eine kubische Phase der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ und einer Gitterkonstante von $a = 4,25 \text{ \AA}$. Eine Abschätzung der Zusammensetzung ist nicht möglich, da das binäre Co-As-System unbekannt ist. Es geht im Folgenden auch nur um die Notwendigkeit des globalen Mischungsverhältnisses im Precursor. Diese Bedingung sollte gegeben sein, bzw. sollte bei der Untersuchung der cobalt-legierten Verbindungen auffallen.

4.2.2 Das Fe-Sb-System

Ein weiterer Precursor ist eine Mischung mit der Einwaage Fe_2Sb . Ein Blick in das Phasendiagramm des Fe-Sb-Systems zeigt, dass bei dieser Mischung keine Verbindung mit einphasiger Zusammensetzung existiert [67]. Es existiert

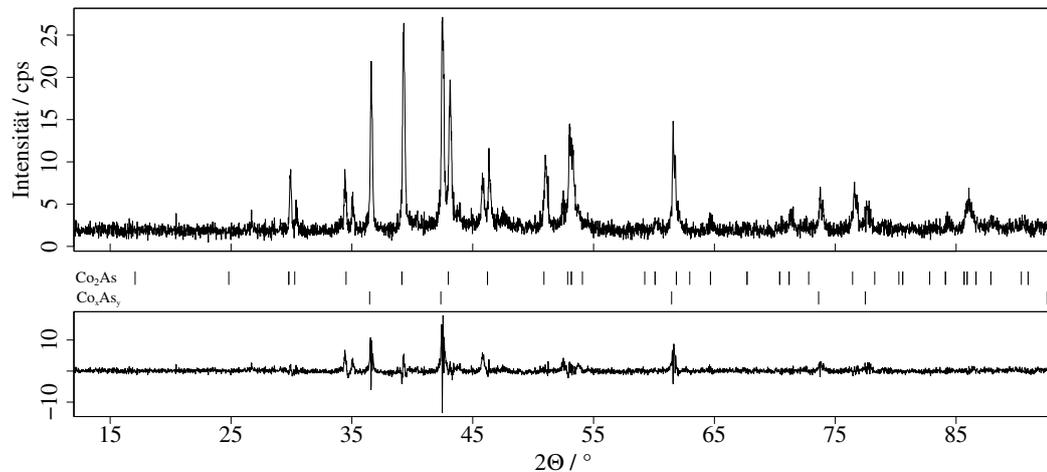


Abbildung 4.3: Pulverdiffraktogramm des hergestellten Co_2As -Precursors. Zu sehen ist von oben nach unten das gemessene Difraktogramm, die theoretisch erwarteten Peak-Positionen der hexagonalen Phase Co_2As , die theoretisch erwarteten Peaks der kubischen Phase Co_xAs_y , sowie die Differenz zwischen errechnetem Profil (LeBail) und der Messung.

ein Homogenitätsbereich von FeSb bei einer Zusammensetzung Fe_xSb zwischen $x = 1.2$ und 1.3 . Bei höheren Temperaturen verbreitert sich dieser Bereich und liegt bei einer Temperatur von 1173 K zwischen 1.08 und 1.27 (vgl. Abbildung 4.4). Zur eisenreicheren Seite hin existiert ein Zweiphasengebiet aus α -Eisen und FeSb . Zur eisenärmeren Seite hin liegt ein Zweiphasengebiet aus FeSb und FeSb_2 . Das FeSb_2 liegt als ein sogenannter Line-Compound vor. Zur antimonreicheren Seite steht diese Phase im Gleichgewicht mit elementarem Sb [68]. Um später aus diesem System entstehende Fremdphasen zu charakterisieren, wurde eine Probenserie Fe_xSb hergestellt und die Gitterkonstanten in Abhängigkeit der Zusammensetzung bestimmt. Des Weiteren wurden für die Proben temperaturabhängige Messungen des magnetischen Verhaltens am Vibrating-Sample-Magnetometer durchgeführt und mit der Arbeit von Yashiro und Kumar verglichen. Beide Arbeiten beschäftigten sich mit dem magnetischen Verhalten der FeSb -Verbindung, welches einen antiferromagnetischen Übergang in Abhängigkeit von der Zusammensetzung zeigt [69, 70]. Zusätzlich wurde eine Widerstandsmessung an FeSb_2 durchgeführt, um das Kondo-Verhalten dieser Verbindung nachzuweisen, welches von Petrovic in diesen Verbindungen beschrieben wurde [71, 72].

Zur Präparation der Probenserie wurden die beiden Elemente Fe und Sb der gewünschten Stöchiometrie entsprechend gemischt und zu einer Tablette ge-

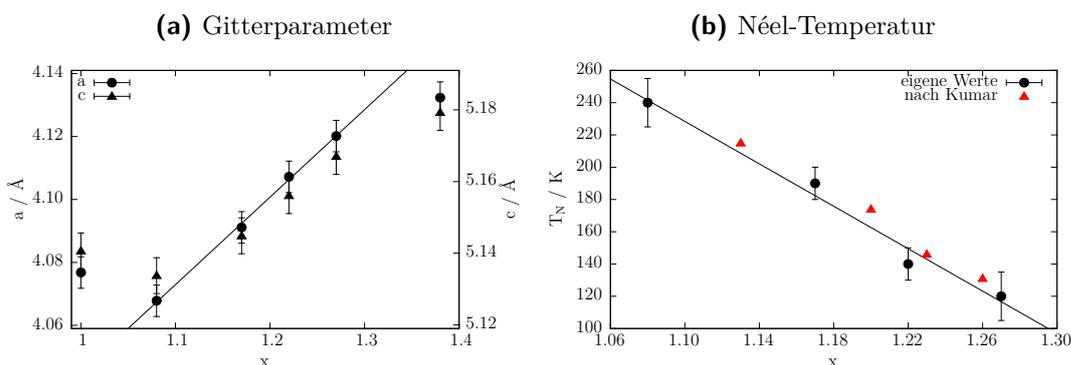


Abbildung 4.4: 4.4a zeigt den Verlauf der Gitterparameter von Fe_xSb gegen x . Für die Werte von 1.08 bis 1.27 ist ein linearer Anstieg zu erkennen. Für a ist eine lineare Regression im Homogenitätsbereich durchgeführt worden, um den Sachverhalt deutlich zu machen. 4.4b zeigt den Verlauf der Néel-Temperatur im Homogenitätsbereich der FeSb -Phase. Mit steigendem Eisengehalt nimmt die Übergangstemperatur ab. Mit eingezeichnet wurden Werte aus einer Untersuchung von Kumar et al. [70]

presst. Anschließend wurde die Tablette in ein Quarzglasröhrchen mit einer 0,1 bar Argonatmosphäre eingeschmolzen. Mit einer Rampe von 100 K h^{-1} wird die Probe auf 1173 K erhitzt. Nach 6 Tagen wird die Probe im Wasserbad abgeschreckt.

Mittels Röntgendiffraktometrie wurde die Probenserie im Winkelbereich zwischen 15° und 90° untersucht. Dabei wurde eine Schrittweite von $0,04^\circ$ und eine Messzeit pro Punkt von 10 s gewählt. Anschließend wurde über die *PDF* Datenbank eine qualitative Phasenanalyse durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Die Gitterkonstanten sämtlicher identifizierter Phasen wurden mittels LeBail-Methode bestimmt. Abbildung 4.5 zeigt beispielhaft zwei Ergebnisse. Abgebildet sind die Diffraktogramme der Proben mit $x = 1.00$ und $x = 1.22$. In Abbildung 4.5a erkennt man deutlich drei verschiedene Phasen, die FeSb , FeSb_2 und Sb zuzuordnen sind. Diese Beobachtung ist wie folgt zu erklären. Bei der Behandlungstemperatur von 1173 K steht laut Phasendiagramm das FeSb mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht [68]. Wird nun abgekühlt, so läuft man ab einer Temperatur von 1019 K in einen Bereich, in dem zusätzlich FeSb_2 ausfällt, welches wiederum mit einer flüssigen Phase im Gleichgewicht steht. Ab einer Temperatur von 894 K fällt als letztes elementares Antimon aus. Abbildung 4.5b zeigt ein Diffraktogramm im Homogenitätsbereich FeSb . Werden die Gitterkonstanten gegen x aufgetragen so ist im Homogenitätsbereich ein linearer Anstieg zu erkennen (Abb. 4.4a).

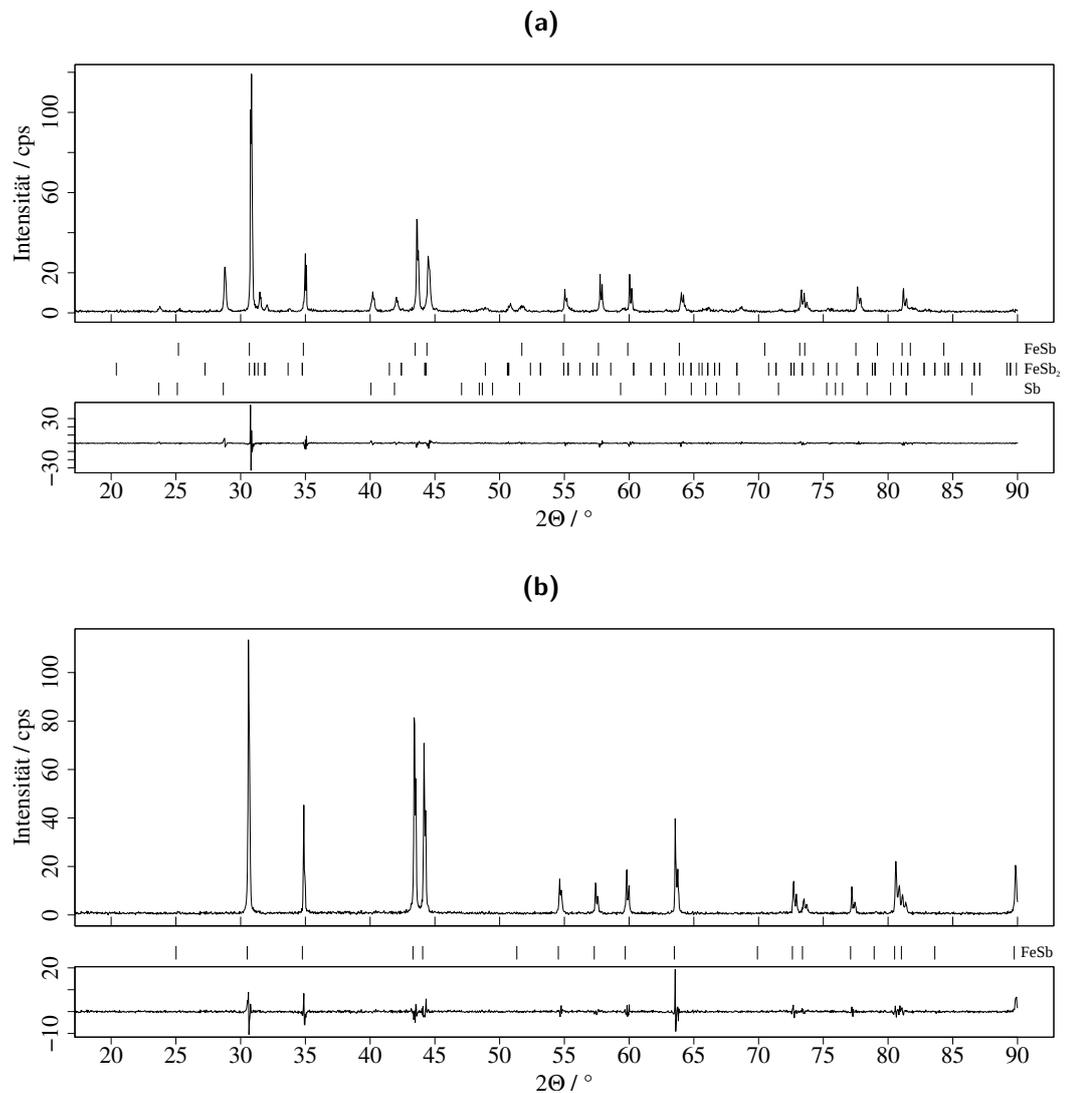


Abbildung 4.5: Pulverdiffraktogramme aus dem Fe–Sb-System. 4.5a zeigt das Diffraktogramm mit den durch das Abkühlen entstandenen Fremdphasen, 4.5b zeigt eine einphasige Probe mit FeSb. Es wurde jeweils ein LeBail-Fit zur Bestimmung der Gitterkonstanten durchgeführt.

Tabelle 4.3: Qualitative Phasenanalyse der Fe_xSb Serie, sowie Raumgruppe und gemessene Gitterkonstanten der gefundenen Verbindungen.

x	Verbindung	RG	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$
1.00	FeSb	P6 ₃ /mmc	4,079(1)	4,079(1)	5,145(1)
	FeSb ₂	Pnmm	5,823(1)	6,540(1)	3,202(1)
	Sb	R $\bar{3}$ m	4,310(1)	4,310(1)	11,268(2)
1.08	FeSb	P6 ₃ /mmc	4,068(1)	4,068(1)	5,134(1)
	FeSb ₂	Pnmm	5,823(1)	6,506(1)	3,193(1)
	Sb	R $\bar{3}$ m	4,299(1)	4,299(1)	11,257(1)
1.17	FeSb	P6 ₃ /mmc	4,068(1)	4,068(1)	5,134(1)
1.22	FeSb	P6 ₃ /mmc	4,107(1)	4,107(1)	5,156(1)
1.27	FeSb	P6 ₃ /mmc	4,120(1)	4,120(1)	5,167(1)
1.38	FeSb	P6 ₃ /mmc	4,132(1)	4,132(1)	5,179(1)

Nun wird der Verlauf der Néel-Temperatur in Abhängigkeit von x im Homogenitätsbereich untersucht. Dazu werden die Proben, wie in 3.5 beschrieben, in einem Vibrating Sample Magnetometer untersucht. In Abbildung 4.4b ist der Verlauf der antiferromagnetischen Übergangstemperatur zu sehen. Diese wurde durch Differenzieren der Messkurven des magnetischen Moments nach der Temperatur bestimmt. Die Breite der Ableitung wurde als Fehler angenommen. Zwischen 1.08 und 1.27 nimmt die Néel-Temperatur linear ab. Sie verläuft von 240 K bis 120 K. Zum Vergleich sind die Werte von Kumar et al. als rote Dreiecke mit eingezeichnet [70]. Die Werte stimmen innerhalb ihrer Fehler überein, womit die erfolgreiche Synthese und Charakterisierung der Eigenschaften gezeigt wurde.

Ein interessanter Effekt im Fe–Sb-System ist der Kondo-Effekt von FeSb₂. Dazu wurde eine einphasige Probe FeSb₂ hergestellt und untersucht. Der Effekt ist deshalb wichtig, da alle Proben durch die Messung des elektrischen Widerstandes charakterisiert werden. Der Kondo-Effekt führt zu einem Anstieg im Widerstandsverlauf mit abnehmender Temperatur. Fremdphasenanteile dieser Zusammensetzung können also zu einem steigenden Widerstandssignal führen.

Abbildung 4.6a zeigt den LeBail-Fit von FeSb₂. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 5,833(1) \text{\AA}$, $b = 6,539(1) \text{\AA}$ und $c = 3,198(1) \text{\AA}$ bestimmt. Abbildung

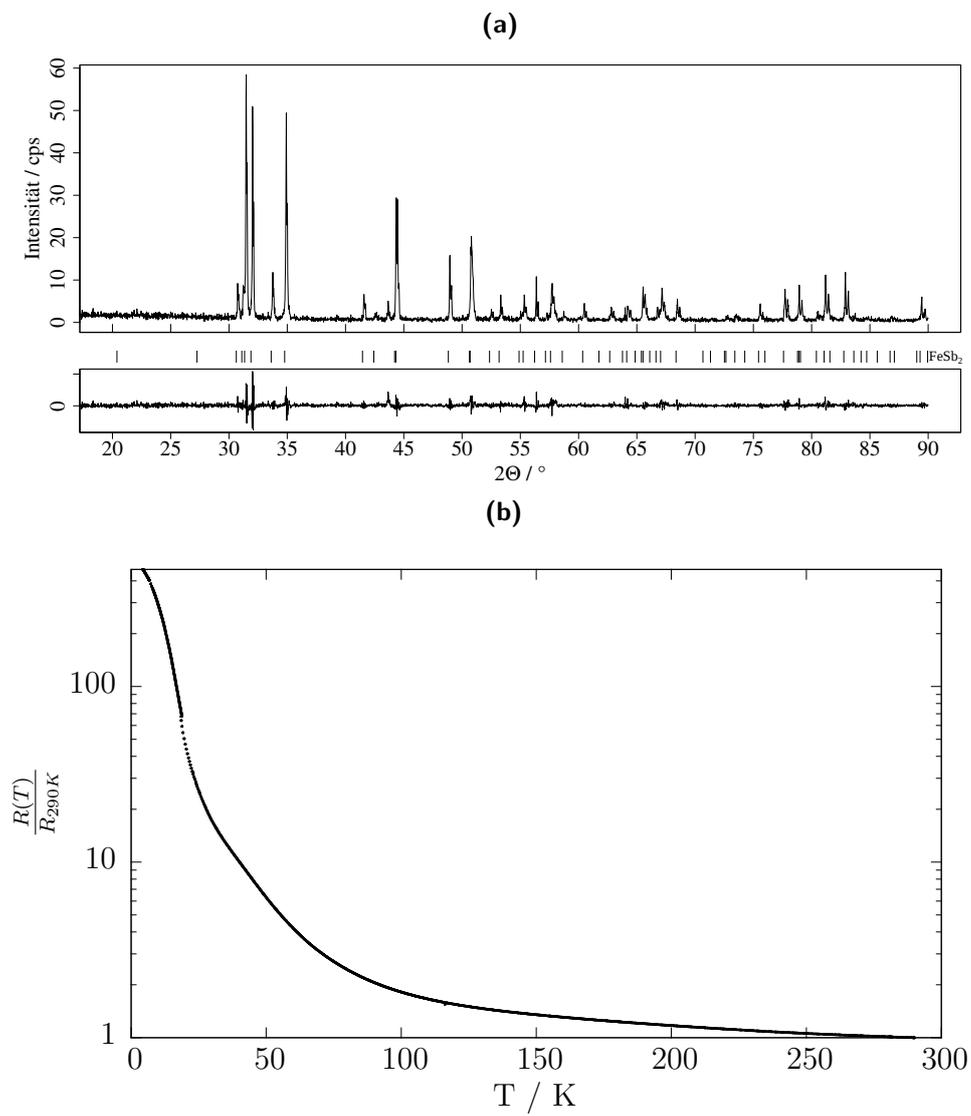


Abbildung 4.6: a) Pulverdiffraktogramm des Line-Compound FeSb_2 . b) Verlauf des elektrischen Widerstandes von FeSb_2 . Ab 60 K steigt der Widerstand durch den Kondo-Effekt stark an.

4.6b zeigt den Verlauf des elektrischen Widerstandes der Probe zwischen 4,2 K und 100 K. Unterhalb von 60 K steigt der Widerstand stark an. Bei 4,20 K erreicht er den 500-fachen Wert des Raumtemperatur-Widerstandes.

4.2.3 Synthese der 122-Phasen

Zur Synthese der 122-Phasen werden alle Precursor der gewünschten Stöchiometrie entsprechend abgewogen. Im Achatmörser werden alle Substanzen sorgfältig gemischt und anschließend zu einer Tablette gepresst. Die Wärmebehandlung erfolgt im Muffelofen mit einer Heizrampe von 50 K h^{-1} auf 1173 K. Diese Temperatur wird für 48 h gehalten. Nach der Wärmebehandlung sind schwarze, feste Tabletten entstanden. Diese wurden mit Hilfe einer Diamantdrahtsäge in drei Stücke geteilt, womit dann die weiteren Untersuchungen durchgeführt wurden.

4.3 Kristallografische Untersuchungen

BaFe₂As_{2-x}Sb_x

Es ist gelungen BaFe₂As₂ einphasig herzustellen. Ausgehend davon ist es möglich die Antimoneinwaage zu erhöhen und eine mögliche Substitution zu untersuchen. In Abb. 4.7a ist das Pulverdiffraktogramm der nicht-substituierten Probe zu sehen. Die Fremdphasenanteile können nach qualitativer Phasenanalyse dem FeAs zugeordnet werden. Zur Abschätzung des Anteils wird das Verhältnis der integrierten Intensitäten der Fremdphasen zur integrierten Gesamtintensität I_{imp}/I_0 herangezogen. Für die nicht-substituierte Probe ergibt sich ein Fremdphasenanteil von ca. 3 %.

Das Diffraktogramm wird mit Hilfe der Rietveld-Verfeinerung gefittet. Nach einer Korrektur des Hintergrundes und der Nullpunktverschiebung wird mit einer Pseudo-Voigt-Funktion das Profil angenähert. Die Pseudo-Voigt-Funktion ist dabei eine Linearkombination aus Gauß- und Lorentzfunktion, welche die Voigt-Funktion (Faltung von Gauß- und Lorentzfunktion) annähert. Nach Hinzufügen der Atome werden die Intensitäten berechnet. Die Werte der Rietveld-

Verfeinerung für die Proben $x = 0$ und $x = 0.4$ sind der Tabelle 4.4 zu entnehmen. Am Eisenplatz wird durch die Verfeinerung ein negativer isotroper Temperaturkoeffizient von $U_{iso} = -0,13 \text{ \AA}^2$ berechnet. Dies deutet auf eine zu hohe Elektronendichte an dieser Stelle hin. Durch die Freigabe der Besetzungszahlen von Eisen und Arsen kann dies korrigiert werden. Daraus resultiert eine nominelle Überbesetzung der Eisen- und Arsenplätze was auf Barium-Fehlstellen hindeuten kann. Bei Freigabe der Barium-Besetzung wird eine Unterbesetzung von 5% berechnet. Die Werte von BaFe_2As_2 stimmen gut mit der Literatur überein, was die Verwendung als Vergleichswert für weitere kristallografische Untersuchungen rechtfertigt [21]. Der Verwendung der Temperaturkoeffizienten wird im Folgenden jedoch keine zu große Bedeutung zukommen, weil für die Verfeinerung dieser Parameter normalerweise hochauflösendere Diffraktogramme nötig sind, die im Rahmen dieser Betrachtungen nicht aufgenommen wurden.

Bei teilweiser Substitution von Arsen durch Antimon wird eine Zunahme des Fremdphasengehaltes beobachtet. Die Gitterparameter, sowie der freie z-Parameter des Arsens der hergestellten Substitutionsreihe sind in Tabelle 4.5 zu sehen. Die Daten der Rietveld-Verfeinerung für die $x = 0.4$ Probe sind ebenfalls in Tabelle 4.4 zu finden. Die Gitterkonstanten zeigen keinen systematischen Trend in eine Richtung, was gegen eine erfolgreiche Antimonsubstitution spricht. Die in der Rietveld-Verfeinerung erhaltenen erhöhten R-Werte sprechen für eine Erhöhung des Fremdphasenanteils. Die Auswertung der Intensitäten ergab für den Gesamtfremdphasenanteil Werte bis ca. 26% für $x = 0.8$. Zusätzlich zu den Fremdphasenreflexen, steigt der Untergrundanteil was auf die Bildung amorpher Anteile hinweist. Durch eine qualitative Phasenanalyse konnten als Fremdphasen aus dem Eisen-Antimon-System, nämlich das FeSb und FeSb_2 , sowie das Eisenarsenid FeAs gefunden werden.

Zwei weitere gefundene Phasen sind die Verbindungen Bariumsilikat BaSiO_3 und Bariumantimonid Ba_2Sb . Diese bilden sich durch überstöchiometrisch vorhandenes Barium. Je mehr Eisen, Arsen und Antimon in Fremdphasenverbindungen vorliegen, desto größer ist der Anteil an Barium, welches nicht in der 122-Verbindung gebunden ist und desto größer ist der Anteil der bariumhaltigen Fremdphasen. Das Bariumsilikat resultiert aus einer Reaktion des Quarzglas mit dem Barium. Abbildung 4.7b zeigt die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme, sowie die identifizierten Fremdphasen. Bei Freigabe der

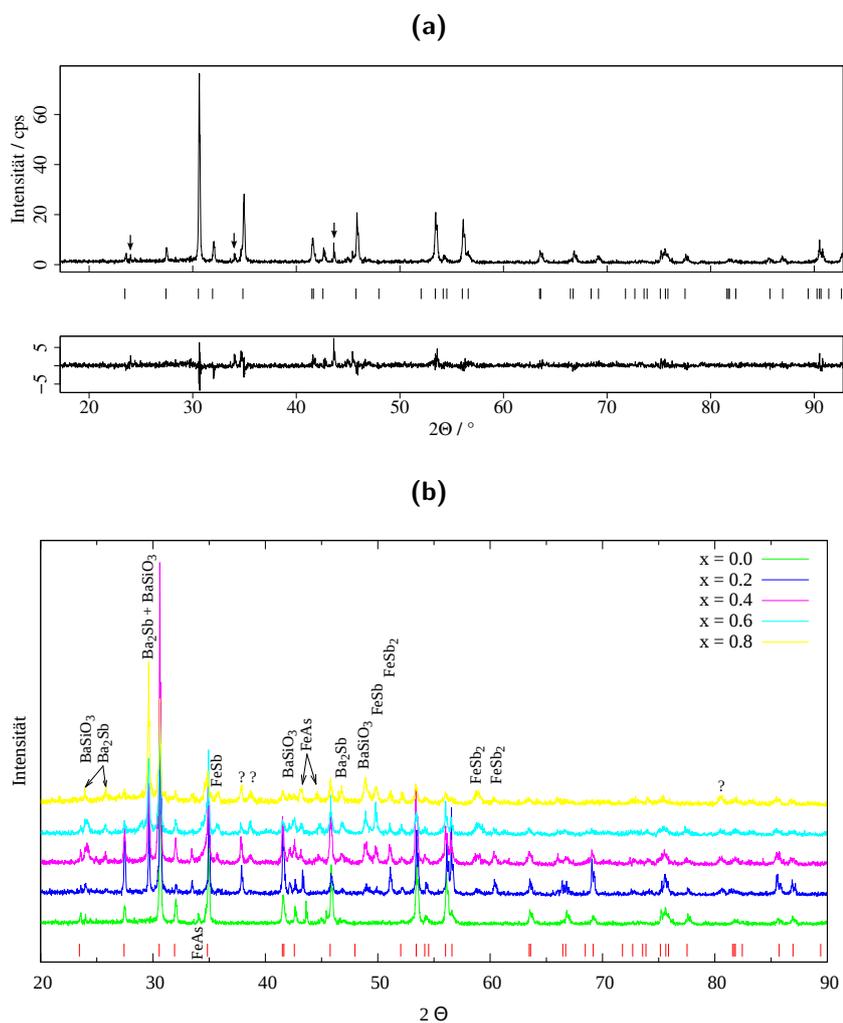


Abbildung 4.7: a) Pulverdiffraktogramm von BaFe_2As_2 . Es liegt die bekannte tetragonale Struktur mit der Raumgruppe $I4/mmm$ vor. Die markierten Fremdphasenpeaks sind dem FeAs zuzuordnen. b) Pulverdiffraktogramme der Probenreihe $\text{BaFe}_2\text{As}_{2-x}\text{Sb}_x$ mit den identifizierten Fremdphasen.

Besetzungszahlen für Arsen und Antimon kann kein Einbau nachgewiesen werden.

$\text{BaFe}_{1.83}\text{Co}_{0.17}\text{As}_{2-x}\text{Sb}_x$

Neben der reinen Fe-Verbindung sind auch Proben mit Teilsubstitutionen des Eisen durch Cobalt untersucht worden. Durch diese Substitution wird die Elektronenkonzentration in der Fe-As-Schicht erhöht, was zur Supraleitung führt.

Cobalt hat, verglichen mit Eisen, einen etwas reduzierten Atomradius, was

Tabelle 4.4: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung für die beiden nicht-supraleitenden Verbindungen mit der nominellen Zusammensetzung BaFe_2As_2 und $\text{BaFe}_2\text{As}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}$

$\text{BaFe}_2\text{As}_{2-x}\text{Sb}_x$		$x = 0$	$x = 0.4$
a	(Å)	3,9623(2)	3,9687(4)
b	(Å)	3,9623(2)	3,9687(4)
c	(Å)	13,024(1)	13,040(2)
V	(Å ³)	204,47(2)	205,39(4)
Z		2	2
R_p, R_{wp}	(%)	4,49, 5,04	10,47, 11,89
Ba		2a (0,0,0)	2a (0,0,0)
Fe		4d ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$)	4d ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$)
As		4e (0,0, z) $z = 0,3535$	4e (0,0, z) $z = 0,3541$
Bindungswinkel			
As - Fe - As	(°)	111,75(13) x 2 108,35(6) x 4	111,5(3) x 2 108,49(13) x 4
Bindungslänge			
Fe - As	(Å)	2,393(3)	2,401(5)

Tabelle 4.5: Gitterparameter sowie freier z -Parameter des Arsens der Probenserie $\text{BaFe}_2\text{As}_{2-x}\text{Sb}_x$

x	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	z
0.0	3,9623(2)	13,023(1)	0,3535
0.2	3,9631(4)	13,036(2)	0,3566
0.4	3,9687(4)	13,040(2)	0,3541
0.6	3,971(1)	13,045(3)	0,3578
0.8	3,968(1)	13,034(7)	0,3544

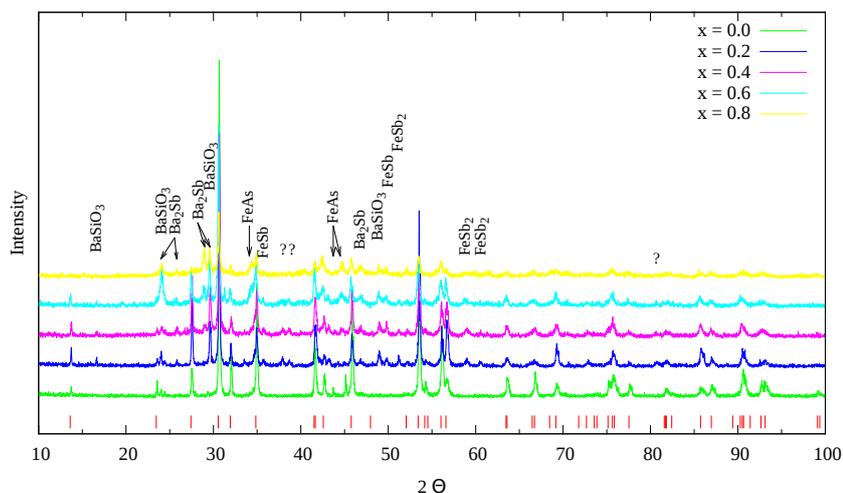


Abbildung 4.8: Pulverdiffraktogramme der Serie $\text{BaFe}_{1.83}\text{Co}_{0.17}\text{As}_{2-x}\text{Sb}_x$

eine Reduktion der Gitterparameter, zumindest der antimonfreien Ausgangsverbindung zur Folge haben sollte. Tabelle 4.7 zeigt die durch einen LeBail-Fit erhaltenen Gitterparameter. Zunächst bestätigt sich die Vermutung der verkleinerten Parameter. Die Bestimmung des Fremdphasenanteils für die nicht Sb-substituierte Probe ergibt einen Anteil von 2%. Durch Zugabe von Antimon steigt dieser bis auf einen Wert von 20%, wobei ebenfalls der Untergrundanteil zunimmt und die Reflexintensitäten abnehmen. Die Gitterkonstanten der Serie, sowie der z -Parameter weisen keinen klaren Trend auf, der für einen Einbau des Antimons sprechen könnte. Für die Rietveld-Verfeinerung (Tab. 4.6) wurde das Cobalt- wie das Eisen-Atom behandelt. Die Freigabe des Pnikogenplatzes ergibt wie bei den cobaltfreien Proben keinen Hinweis auf einen erfolgreichen Einbau von Antimon. Die qualitative Phasenanalyse ergibt die gleichen Fremdphasen analog zu den cobaltfreien Proben (Abb. 4.8).

4.4 Messung des elektrischen Widerstandes

Ein Indikator für eine mögliche Substitution ist das Beobachten des Verlaufs von Änderungen der charakteristischen Übergangstemperaturen mit verändertem Einwaageangebot des Substituenten. Durch Messungen des elektrischen Widerstandes der Proben können die erwarteten Übergänge der Spin-Dichtewelle und der Supraleitung gut erfasst werden. Dazu werden die Proben wie in Kapitel 3.3 beschrieben kontaktiert.

Tabelle 4.6: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung für die beiden supraleitenden Verbindungen mit der nominellen Zusammensetzung $\text{BaFe}_{1.83}\text{Co}_{0.17}\text{As}_{2-x}\text{Sb}_x$ und $\text{BaFe}_{1.83}\text{Co}_{0.17}\text{As}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}$

$\text{BaFe}_{1.83}\text{Co}_{0.17}\text{As}_{2-x}\text{Sb}_x$		$x = 0$	$x = 0.4$
a	(Å)	3,9618(2)	3,9687(5)
b	(Å)	3,9618(2)	3,9687(5)
c	(Å)	12,997(1)	13,016(2)
V	(Å ³)	204,00(3)	205,01(6)
Z		2	2
R_p, R_{wp}	(%)	6,77, 7,74	13,09, 13,92
Ba		2a (0,0,0)	2a (0,0,0)
Fe/Co		4d ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$)	4d ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$)
As		4e (0,0,z)	4e (0,0,z)
		$z = 0,3533$	$z = 0,3518$
Bindungswinkel			
As - Fe - As	(°)	111,70(10) x 2	111,5(3) x 2
		108,37(5) x 4	108,49(13) x 4
Bindungslänge			
Fe - As	(Å)	2,394(2)	2,401(5)

Tabelle 4.7: Gitterparameter sowie freier z -Parameter des Arsens der Probenserie $\text{BaFe}_{1.83}\text{Co}_{0.17}\text{As}_{2-x}\text{Sb}_x$

x	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	z
0.0	3,9618(2)	12,997(1)	0,3533
0.2	3,9647(5)	12,993(3)	0,3487
0.4	3,9687(5)	13,016(2)	0,3518
0.6	3,970(6)	13,013(3)	0,3560
0.8	3,970(1)	13,007(5)	0,3527

BaFe₂As_{2-x}Sb_x

Für die $x = 0$ Probe ist die Widerstandsmessung in Abbildung 4.9a dargestellt. Es ist der erwartete Verlauf des SDW-Übergangs zu sehen. In der Kurve sind zwei unterschiedliche Verläufe zu erkennen. Diese werden durch eine Übergangstemperatur getrennt, die über das Maximum der Ableitung des elektrischen Widerstandes nach der Temperatur definiert wird und bei $T_N = 136(5)$ K liegt. Als Fehler wurde die Halbwertsbreite der Ableitungsfunktion angenommen. Unterhalb des Überganges liegt der SDW Zustand vor.

Durch eine Ausgleichsrechnung kann ein Potenzgesetz der Form

$$\rho(T) = \rho_0 + c \cdot T^n \quad (4.1)$$

angepasst werden. Dabei ist ρ_0 der Restwiderstand aufgrund von Streuzentren, die durch Verunreinigungen oder Gitterdefekte im Material entstanden sind. Im Tieftemperaturbereich unterhalb T_N können die Messwerte mit $n \approx 2$ angenähert werden, was dem Verlauf des elektrischen Widerstandes bei Elektron-Elektron-Streuung im Modell der Fermi-Flüssigkeit entspricht [63]. Der Restwiderstand ρ_0 beträgt nur noch 10 % des Raumtemperaturwiderstandes. Oberhalb der SDW-Übergangstemperatur wird angenommen, dass die Elektron-Phonon-Streuung überwiegt und demnach $n = 1$ gilt. Wird dieses lineare Verhalten auf 0 K extrapoliert, so ist zu sehen, dass der errechnete Restwiderstand vor dem Übergang bei den antimon-legierten Proben höher ist als bei der unlegierten Probe. Er beträgt bei der unlegierten Probe $\rho_{0_{in}} = 78$ % und im Beispiel der legierten Probe mit $x = 0.6$ $\rho_{0_{in}} = 91$ % (Abbildung 4.9a und 4.9b). Dieser erhöhte Restwiderstand ist ein Hinweis auf die Bildung von Fremdphasen und damit Erzeugung von zusätzlichen Streuzentren in der Probe. Abbildung 4.9c zeigt alle $\frac{dR}{dT}$ -Kurven der Serie. Es zeigt sich bei $x = 0.2$ eine Reduktion der Übergangstemperatur auf $T_N = 125(5)$ K. In Abbildung 4.9d wurde eine Regressionsgerade durch die ermittelten Néel-Temperaturen gelegt. Es ist nach der Berechnung eine Steigung der Übergangstemperaturen von 6,5 K/x zu erkennen. Allerdings liegt der Fehler der Steigung der Regressionsgeraden bei 142 %, weshalb auch ein anderer Verlauf denkbar wäre. Aus diesem Grund wird davon ausgegangen, dass sich die Übergangstemperaturen hier nicht ändern und die Regressionsgerade dient nur als Orientierungshilfe. Bei den Pro-

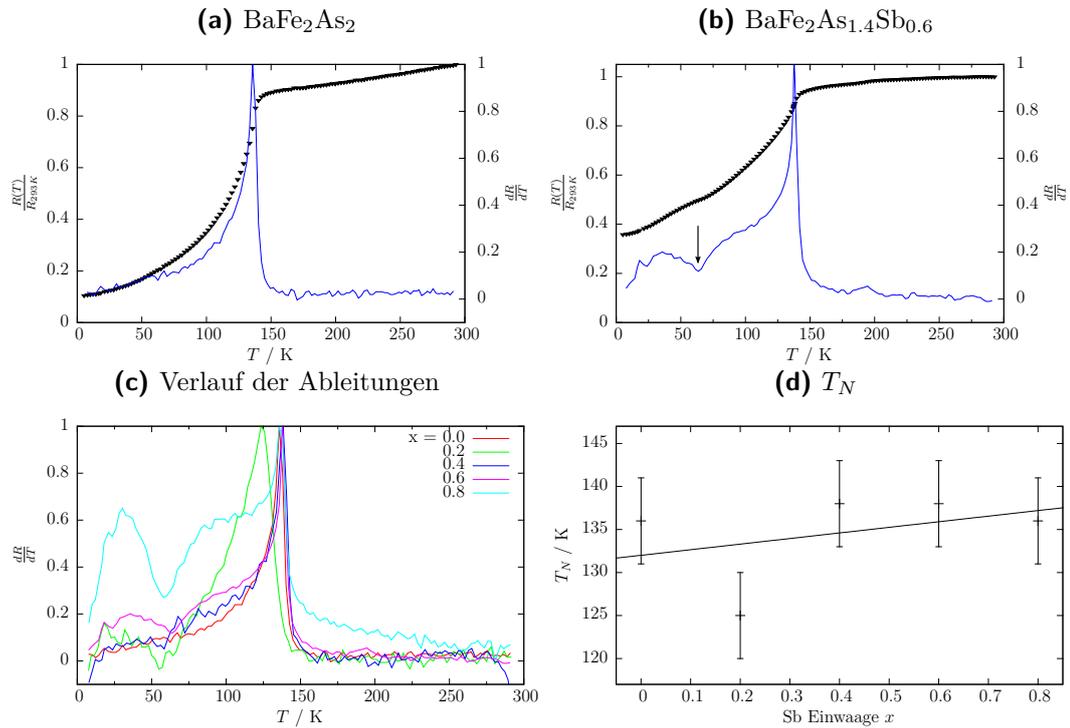


Abbildung 4.9: a, b) Widerstandsverlauf zweier Proben der $\text{BaFe}_2\text{As}_{2-x}\text{Sb}_x$ Serie (schwarze Kurve). Aus den Extrema der Ableitungen (blaue Kurve) folgen die Übergangstemperaturen, wobei in den Bildern die Ableitungen jeweils auf das Maximum normiert wurden. Der Pfeil markiert einen zweiten Übergang, der bei den Sb-legierten Proben auftritt. c) Ableitungen der Probenserie. d) Maxima der Kurven aus c) als T_N angenommen. Eingezeichnet ist eine Regressionsgerade mit einer Steigung von $6,5 \text{ K}/x$, aber einem Fehler der Steigung von 142 % weshalb auch ein anderer Verlauf denkbar wäre.

ben $x = 0.6$ und $x = 0.8$ ist deutlich ein zweites Extremum zu finden, was auf einen zusätzlichen Übergang in der Probe hindeutet.

Bei den nicht-supraleitenden Verbindungen ist demnach kein Hinweis auf eine erfolgreiche Substitution zu finden. Die Übergangstemperatur liegen, wie in der Literatur beschrieben, bei ca. 140 K [21].

$\text{BaFe}_{1.83}\text{Co}_{0.17}\text{As}_{2-x}\text{Sb}_x$

An den elektron-dotierten Proben wurden ebenfalls Messungen des elektrischen Widerstandes durchgeführt. In Abbildung 4.10a ist der Verlauf für die antimonfreie Probe zu sehen. Deutlich ist bei einer Temperatur von $T_c = 24 \text{ K}$ der Übergang in den supraleitenden Zustand zu erkennen. Dieser wurde wieder über das Maximum der Ableitung definiert (vgl. Abb. 4.10b). Beim Vergleich

aller Übergänge der Probenserie fällt auf, dass die antimon-haltigen Proben alle tendenziell etwas unterhalb der Sprungtemperatur der Ausgangsverbindung liegen (Abb. 4.10c, 4.10d). Als Fehler wurde die Halbwertsbreite der Ableitungskurve mit $s_{T_c} = 2$ K angenommen. Innerhalb der Fehlergrenzen sind alle Sprungtemperaturen konstant. Oberhalb von 150 K wird an die Widerstandskurven ein linearer Verlauf gemäß Gleichung 4.1 angelegt und der Restwiderstand auf $T = 0$ K extrapoliert. Hieraus ist kein Trend zu erkennen. Die Werte für das Restwiderstandsverhältnis schwanken zwischen 52 % und 62 %.

Auch aus den Widerstandsverläufen der supraleitenden Proben ist kein eindeutiger Hinweis auf eine Substitution zu finden. Die berechnete Ausgleichsgerade verläuft mit einer Steigung von -2 K/x allerdings mit einem Fehler von 100 %, weshalb auch hier, wie bei den nicht-supraleitenden Verbindungen, von keiner Änderung der Sprungtemperatur in Abhängigkeit von x ausgegangen wird. Die ermittelten Sprungtemperaturen stimmen mit den aus der Literatur bekannten Sprungtemperaturen für die Cobaltverbindungen $\text{BaFe}_{1.83}\text{Co}_{0.17}\text{As}_2$ überein [52].

4.5 Magnetische Messungen

BaFe₂As_{2-x}Sb_x

Durch die Messung des magnetischen Verhaltens der Proben, können, im Gegensatz zur Messung des elektrischen Widerstandes, Volumeninformationen gewonnen werden. Hier tragen alle Probenbereiche, somit auch Fremdphasen, zum Gesamtsignal bei, während bei der Widerstandsmessung immer nur die Bereiche mit dem geringsten Widerstand eingehen und eventuell auftretende Fremdphaseneffekt kurzgeschlossen werden. Zwei der nicht-supraleitenden Proben wurden dazu am SQUID-Magnetometer bei einem externen Feld von 500 Oe vermessen.

In Abbildung 4.11 sind die Ergebnisse zu sehen. In 4.11a erkennt man einen nahezu paramagnetischen Verlauf. In der Ableitungskurve sind zwei Übergänge zu sehen. Der Übergang bei ca. 140 K stimmt mit der erwarteten Néel-Temperatur überein und entspricht den Beobachtungen der Widerstandsmessung. Der zweite Übergang liegt bei ca. 70 K. Dieser liegt ungefähr im Bereich

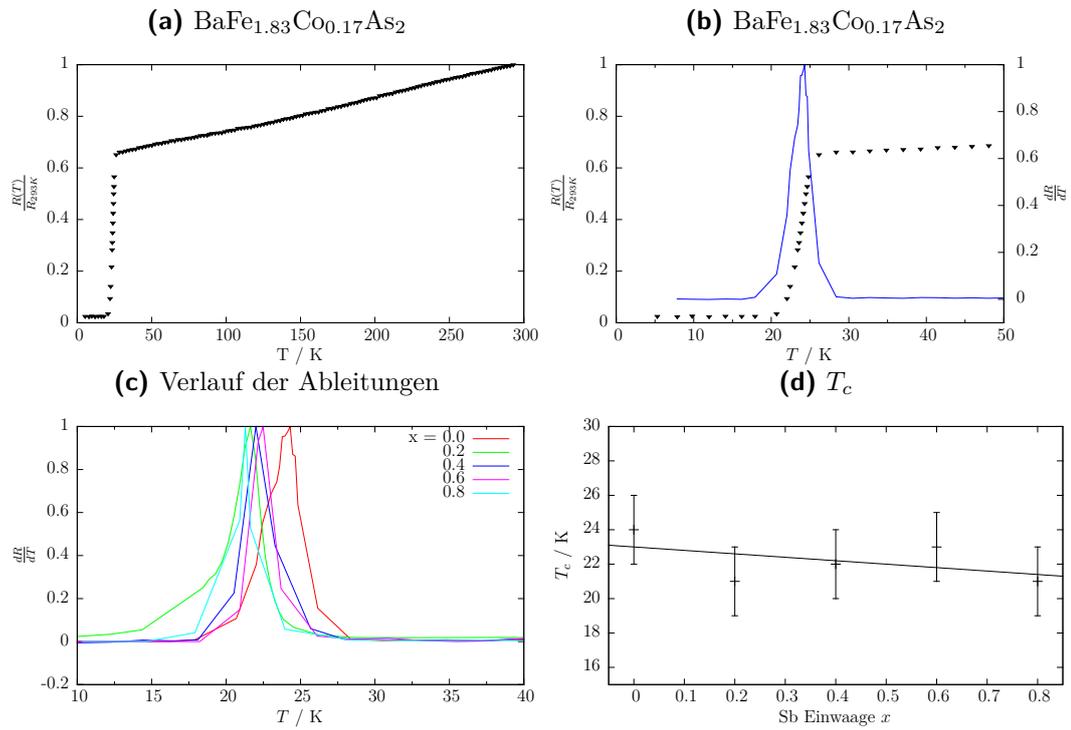


Abbildung 4.10: Widerstandsverhalten der cobaltlegierten Probenreihe. a) Verlauf im gesamten Temperaturbereich. b) Verlauf zwischen 0 K - 50 K mit berechneter Ableitung (blaue Kurve), normiert auf das Maximum, zur Bestimmung der Sprungtemperatur. c) Normierte Ableitungen des Widerstandsverlaufes. d) Sprungtemperaturen der Probenreihe mit einer Ausgleichsgerade. Die Steigung beträgt $-2 \text{ K}/x$ allerdings mit einem Fehler von 100%.

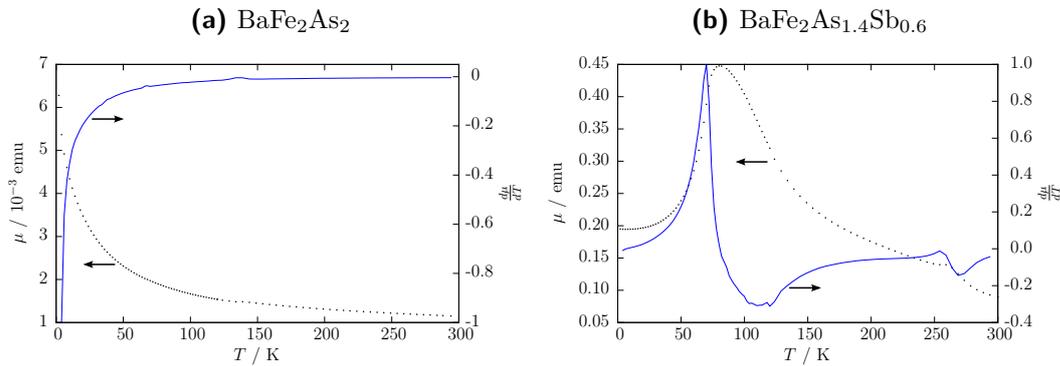


Abbildung 4.11: a) SQUID Messung an BaFe_2As_2 im Temperaturbereich zwischen 1,8 K und 300 K. Bei ca. 140 K und bei ca. 70 K ist je ein Übergang zu sehen. b) Gleiche Messung an der Probe mit der nominellen Einwaage $\text{BaFe}_2\text{As}_{1.4}\text{Sb}_{0.6}$. Hier liegen drei Übergänge bei 260 K, bei ca. 120 K und bei ca. 70 K vor.

der Néel-Temperatur von FeAs, welche in der Literatur mit 77 K angegeben wurde [73]. In 4.11b ist ein deutlich abweichender Verlauf der Kurve zu sehen. Dies ist auf eine Überlagerung verschiedener magnetischer Übergänge zurückzuführen, die von Fremdphasen herrühren. Bei ca. 260 K liegt ein möglicher antiferromagnetischer Übergang vor. Dieser ist auf eine Fremdphase aus dem Fe–Sb-System zurückzuführen. Ein Vergleich mit der Abbildung 4.4 legt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um die Néel-Temperatur einer Verbindung in der Nähe der Zusammensetzung von $\text{Fe}_{1.08}\text{Sb}$ handeln könnte. Ein deutlich ausgeprägtes Extremum liegt bei ca. 120 K. Dies kann einerseits auf den SDW-Übergang zurückgeführt werden, der allerdings gegenüber 4.11a zu tiefen Temperaturen hin verschoben wäre, oder aber genau wie das Extremum bei 260 K ein antiferromagnetischer Übergang aus dem Fe–Sb-System sein. Hier würde eine Phase der Zusammensetzung $\text{Fe}_{1.27}\text{Sb}$ gut übereinstimmen. Das Entstehen zweier Phasen aus dem Fe–Sb-System deutet auf ein nicht erreichtes thermodynamisches Gleichgewicht hin, welches durch die Bildung von Diffusionsbarrieren erklärt werden kann. Der dritte Übergang liegt bei 70 K und ist deutlich ausgeprägter als in der reinen Substanz, was eine Erhöhung des FeAs-Anteils bedeuten könnte. Aus den SQUID-Messungen an den nicht-supraleitenden Proben kann gefolgert werden, dass es bei Zugabe von Sb in die Verbindung verstärkt zur Bildung von Fremdphasen kommt, höchstwahrscheinlich aber das Antimon nicht in die Verbindung eingebaut wird.

BaFe_{1.83}Co_{0.17}As_{2-x}Sb_x

Um überhaupt von einem Supraleiter sprechen zu können, ist es nötig nicht nur den Verlauf des elektrischen Widerstandes der Probe aufzunehmen, sondern auch das magnetische Abschirmverhalten zu untersuchen. Deshalb wurde die Messung der magnetischen Wechselfeldsuszeptibilität an der Co-legierten Probenserie durchgeführt. Abbildung 4.12 zeigt das Ergebnis. In 4.12a ist bei ca. 26 K klar eine Änderung im Suszeptibilitätssignal zu erkennen. Dies kann auf den Eintritt der Supraleitung zurückgeführt werden und entspricht sehr gut dem Literaturwert [52]. Bei 7,2 K ist ein zweiter Übergang zu sehen. Dieser kommt von einer Bleiprobe im Kryostaten, die zur Kalibrierung der Temperatur genutzt wurde. Trägt man die ermittelten Sprungtemperaturen gegen den Substitutionsgrad auf 4.12b, so ist innerhalb der Fehler keine Variation zu erkennen. Als Fehler wurde die Breite des supraleitenden Überganges abgeschätzt und zu ± 4 K bestimmt. Bei den Proben mit $x = 0.6$ und $x = 0.8$ fällt ein Übergang bei 220 K und 225 K auf. Dieser kann wieder den gebildeten Fremdphasen aus dem Fe-Sb-System zugeschrieben werden. Nach Abbildung 4.4b zeigt sich im Bereich einer Zusammensetzung von Fe_{1,1}Sb ein antiferromagnetischer Übergang bei 220 K.

Die Änderung von χ beim supraleitenden Übergang kann mit dem abschirmenden Volumen der Probe in Verbindung gebracht werden. Da die Probenvolumina und Probenmassen für diese Messung näherungsweise gleich waren, ist es möglich, das $\Delta\chi$ des Überganges zu diskutieren. Tendenziell sieht es so aus, als würden alle antimonhaltigen Proben den Abschirmeffekt reduzieren. Auch dies ist ein Zeichen, dass sich durch die Zugabe von Antimon lediglich Fremdphasen bilden, die das supraleitende Probenvolumen reduzieren. Die Probe mit $x = 0.6$ zeigt einen Abschirmeffekt ähnlich der $x = 0$ Probe. Dies kann durch Wägefehler oder durch eine geänderte Probendichte erklärt werden.

4.6 Diskussion

Durch die systematische Untersuchung von nicht-supraleitenden und supraleitenden Verbindungen der Systeme BaFe₂As_{2-x}Sb_x und BaFe_{1.83}Co_{0.17}As_{2-x}Sb_x konnte gezeigt werden, dass Sb nicht in die Struktur dieser 122-Verbindungen

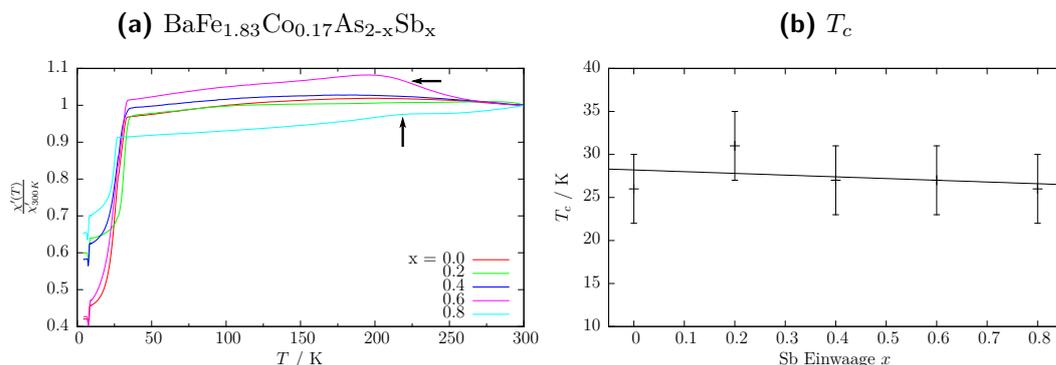


Abbildung 4.12: a) Messung der magnetischen ac-Suszeptibilität an $\text{BaFe}_{1.83}\text{Co}_{0.17}\text{As}_{2-x}\text{Sb}_x$. Bei ca. 26 K kommt es in der Probe zur Abschirmung des Magnetfeldes, als Indiz für Supraleitung. b) Ermittelte Sprungtemperaturen als Funktion des Substitutionsgrades x . Die Fehler wurden über die Übergangsbreite abgeschätzt zu ± 4 K.

eingebaut werden kann. Durch das Syntheseverfahren konnten nahezu einphasige Proben der Ausgangsverbindungen erhalten werden, deren Gitterkonstanten und physikalische Eigenschaften, mit den experimentellen Daten aus der Literatur übereinstimmten. Bei Zugabe von Sb zeigte sich in den Pulverdiffraktogrammen sofort die Bildung von Fremdphasen mit Anteilen bis zu 26 %. Hier sind hauptsächlich die Fe–Sb-Phasen FeSb und FeSb_2 , sowie FeAs zu nennen. Das dadurch überstöchiometrisch vorhandene Ba bildet mit dem umgebenden Quarzglas Silikatverbindungen, die dann mit in den Proben vorliegen. Die Gitterparameter, die Berechnung des Fe–Pn Abstandes, sowie des Fe–Pn–Fe-Winkels zeigen keine systematische Abhängigkeit zur Antimonkonzentration.

Zusätzlich wurden Messungen zum elektrischen Widerstand durchgeführt. Die Übergangtemperaturen des SDW- sowie des supraleitenden Zustandes zeigen keinerlei Korrelation mit der Antimonzugabe. Von der Freigabe des Temperatur-exponenten n in Gleichung 4.1 wird Abstand genommen und anstatt dessen der Parameter im Tieftemperaturbereich auf 2 und im Hochtemperaturbereich auf 1 festgesetzt. Im Tieftemperaturbereich wurde das Wechselwirkungsverhalten einer Fermiflüssigkeit angenommen, in der nur die Elektron-Elektron-Wechselwirkung eine Rolle spielt, im Hochtemperaturbereich überwiegt die Elektron-Phonon-Streuung und es ergibt sich ein lineares Verhalten. Durch die Extrapolation der Elektron-Phonon-Streuung auf 0 K kann so auf zusätzliche Streuzentren durch Fremdphasen geschlossen werden.

Der errechnete lineare Restwiderstand oberhalb der Néel-Temperatur für die

Proben mit $x=0$ und $x=0.6$ zeigt das erwartete Verhalten. Durch Zugabe von Antimon bilden sich Fremdphasen, welche die Kristallinität der Proben beeinflussen (erhöhter Untergrundanteil in den Pulverdiffraktogrammen). Dadurch bilden sich in der Probe zusätzliche Streuzentren, die den Widerstand erhöhen. Ein weiterer Mechanismus zur Streuzentrenbildung sind Korngrenzen. Diese bezeichnen Gitterdefekte, an denen Kristallite in unterschiedlicher Orientierung aneinander liegen. Das anisotrope Widerstandsverhalten [74] wird aufgrund der großen Zahl an Kristalliten herausgemittelt und ergibt somit für alle Proben annähernd den gleichen Einfluss. Die Kontaktwiderstände zwischen den Körnern treten jedoch als von Probe zu Probe unterschiedliche Streuzentren in Erscheinung und haben damit unterschiedlichen Einfluss auf das Restwiderstandsverhältnis.

Durch den starken Kondo-Effekt der Fremdphase FeSb_2 kann diese anhand der Widerstandsmessung nachgewiesen werden. Es zeigen sich deutliche Übergänge unterhalb von 70 K in den Proben mit dem größten Antimonanteil. Die Messungen am SQUID-Magnetometer an dieser Serie vervollständigen das Bild. Während bei der antimonfreien Probe lediglich schwache Übergänge zu sehen sind, kommt es bei Antimonzugabe zu zusätzlichen magnetischen Übergängen bei 260 K, 120 K und 70 K. Diese konnten Fremdphasen aus dem Fe–Sb-System, sowie dem FeAs zugeordnet werden, was exakt dem Erwarteten aus der Strukturbestimmung entspricht. Der bei der reinen Probe sehr schwach ausgeprägte SDW-Übergang konnte in der antimonhaltigen Probe nicht nachgewiesen werden, da hier die antiferromagnetischen Übergänge der Fremdphasen Fe-Sb und FeAs das schwache SDW-Signal überlagern.

Durch Messung des elektrischen Widerstandes sowie der magnetischen Wechselfeldsuszeptibilität konnte die Supraleitung an den cobaltlegierten Proben eindeutig nachgewiesen werden. Es gibt auch hier keinerlei Variation der Übergangstemperaturen, so dass auch hier gefolgert werden muss, dass Antimon nicht in die Verbindung eingebaut wird.

Weitere Experimente an den Ca- oder Sr-Verbindungen sind demnach nicht zielführend, weil die Kristallgitter der beiden Verbindungen ein noch geringeres Volumen aufweisen und somit ein Einbau in diese Struktur eines größeren Pnikogens noch unwahrscheinlicher wäre. Die Arbeit von Moon [30] in Bezug auf die 122-Verbindungen bleibt demnach ein rein theoretischer Ansatz, da die

Synthese der postulierten Verbindungen nicht gelingen kann.

1111-Verbindungen

5

5.1 Bekannte Eigenschaften

Die 1111-Verbindungen sind nach der chemischen Formel ROTPn aufgebaut, wobei R für ein Element der seltenen Erden, T für das Übergangsmetall und Pn für das Pnikogen steht. Die Verbindungen kristallisieren bei Raumtemperatur alle im tetragonalen ZrCuSiAs Strukturtyp mit der Raumgruppe P4/nmm. Wie bei den 122-Verbindungen existieren T–Pn-Schichten, die in diesem Fall von R–O-Schichten getrennt werden (vgl. Abbildung 5.1). Tabelle 5.1 zeigt die Atompositionen innerhalb des Kristalls. Beim Abkühlen durchlaufen die reinen Ausgangssubstanzen zwei Übergänge, einen strukturellen Übergang von der tetragonalen in die orthorhombische Phase (Raumgruppe Cmma) bei ca. 150 K, gefolgt von einem magnetischen Übergang bei ca. 140 K, welcher die Spins im Gitter antiferromagnetisch ordnet. Durch Variation der Zusammensetzung oder Anlegen von hydrostatischem Druck ist es auch hier möglich, die physikalischen Eigenschaften zu verändern. Bei der Variation der Zusammensetzung können Ersetzungen an den R–O- oder an den T–Pn-Schichten vorgenommen

Tabelle 5.1: Wyckoff-Positionen der Atome in den 1111-Verbindungen. W-N bezeichnet die Wyckoff Notation und P die Punktsymmetrie [75].

Atom	W-N	P	Koordinaten
R	2 (c)	4mm	$0, \frac{1}{2}, z$
T	2 (a)	-4m2	0,0,0
O	2 (b)	-4m2	$0, 0, \frac{1}{2}$
Pn	2 (c)	4mm	$\frac{1}{2}, 0, z$

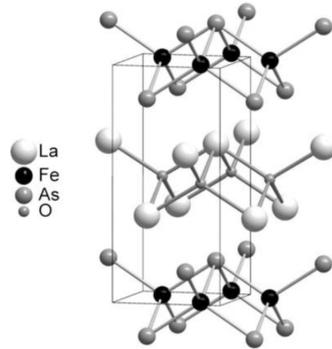


Abbildung 5.1: Kristallstruktur von LaFeAsO (aus [21] mit freundlicher Genehmigung).

werden. Anders als bei den 122-Verbindungen reicht bei diesen Verbindungen der chemische Druckeffekt durch Einbau von kleineren seltenen Erden zunächst nicht aus um Supraleitung zu erzeugen. Es ist stets nötig die Ladungsträgerzahl zu variieren. An den R–O-Schichten kann der Sauerstoff teilweise durch Fluor ersetzt werden, was neben der Zugabe negativer Ladungsträger, auch eine Verkleinerung der Gitterparameter aufgrund des kleineren Van-der-Waals-Radius von Fluor bedeutet. Ab einer Konzentration von 3 % kommt es zum Beispiel bei der Lanthan-Verbindung zur Supraleitung. Diese erreicht ihre maximale Sprungtemperatur bei einer Fluorkonzentration von 11 % bei $T_c = 26$ K.

In den Arbeiten von [76] und [77] konnte gezeigt werden, dass der Druckeffekt tatsächlich dem Ladungseffekt unterliegt. Hier wurde das physikalische Verhalten in Abhängigkeit von hydrostatischem Druck bei der undotierten und mit Fluor dotierten Probe untersucht. Bei der undotierten Probe kommt es bei einem Druck von 12 GPa zur einer maximalen Sprungtemperatur von 21 K was deutlich unter der Sprungtemperatur der mit Fluor dotierten Probe bei Normaldruck liegt. Durch Fluorzugabe kann die Sprungtemperatur unter Druck sogar bis zu maximal 43 K bei 4 GPa erhöht werden. Bei höheren Drücken sinkt die Sprungtemperatur wieder ab. Die Ergebnisse aus der Literatur mit Verbindungen der anderen seltenen Erden sind in Tabelle 5.2 zu finden. Mit dem Einbau kleinerer seltener Erden nehmen die maximal erreichbaren Sprungtemperaturen bis zum Samarium zu und danach wieder ab.

Der Elektronenüberschuss kann auch durch stöchiometrische Unterbesetzung am Sauerstoffplatz erzeugt werden, was in verschiedenen Experimenten durchgeführt wurde. Hier wurde bei $\text{SmFeAsO}_{1-\delta}$ die höchste Sprungtemperatur bei $T_c = 55$ K gefunden. Ergebnisse anderer Experimente finden sich ebenfalls in

Tabelle 5.2: Bekannte Verbindungen der 1111-Verbindungen. Es sind die Übergangstemperaturen für den Übergang tetragonal \rightarrow orthorhombisch T_S , den magnetischen Übergang T_N , sowie die supraleitenden Sprungtemperaturen für optimale Fluorkonzentration T_{cF} und für optimales Sauerstoffdefizit T_{cO} angegeben.

System	T_S (K)	T_N (K)	T_{cF} (K)	T_{cO} (K)	Lit.
LaFeAsO	155	137	26	26	[16, 24, 80]
CeFeAsO	155	140	41	-	[81, 82]
PrFeAsO	153	136	52	48	[16, 83, 84]
NdFeAsO	142	137	52	53	[16, 85, 86]
SmFeAsO	150	140	55	55	[16, 87, 88]
GdFeAsO	111	-	40	53	[89–91]
TbFeAsO	-	-	46	52	[92, 93]
DyFeAsO	-	-	45	52	[92, 93]
HoFeAsO	-	-	36	-	[94]
ErFeAsO	-	-	-	44	[95]

Tabelle 5.2. Durch Einbau von vierwertigen Elementen anstelle der seltenen Erden kann ebenfalls die Elektronenzahl erhöht werden, was zum Beispiel in der Gadolinium- ($T_c = 56$ K) oder Terbiumverbindung ($T_c = 50$ K) durch die Ersetzung mit Thorium durchgeführt wurde [78, 79].

Werden Elemente mit kleinerer Wertigkeit eingebaut, so kommt es zum Ausbilden von Löchern. Diese Experimente wurden durch die Substitution der seltenen Erde mit Strontium in den Verbindungen mit La, Pr und Nd durchgeführt, womit sich Sprungtemperaturen von 25 K, 15 K und 13 K ergaben [96–98].

Innerhalb der T–Pn-Schicht wurde Eisen durch Cobalt ersetzt, was in einem Bereich zwischen 10 % und 15 % bis 13 K im Lanthan- und zwischen 5 % und 20 % bis 17 K im Samarium-System zur Supraleitung führte. Zum Einen wurde dadurch die Anzahl an negativen Ladungsträgern erhöht, als auch die strukturellen Parameter in den Systemen verändert [99, 100]. Des Weiteren gab es in den Lanthan-Verbindungen die Ersetzung von Eisen durch das 5d-Element Iridium. Bei einer Iridiumkonzentration von ca. 7,5 % kommt es bei einer maximalen Sprungtemperatur von 12 K zur Supraleitung. Dabei wird das $\frac{c}{a}$ -Verhältnis zwischen der nicht-legierten und legierten Verbindung von 2,16 nicht verändert, wodurch der große Einfluss des Ladungsträgereffekts gezeigt ist [101].

Durch Einbau des isoelektronischen Substituenten Ruthenium am Eisenplatz konnte zwar die Néel-Temperatur reduziert werden, zur Supraleitung in dieser Verbindung kam es jedoch nicht [102]. Die Rutheniumsubstitution wurde gleichfalls an der supraleitenden Samariumverbindung SmFeAsOF durchgeführt. Hier zeigte sich, dass Ruthenium in der Legierung magnetische Verunreinigung erzeugt, was letztlich die Supraleitung unterdrückt [103, 104].

Durch eine isoelektronische Substitution am Platz des Arsens kommt es in der Verbindung zu chemischem Druck, ohne Änderung der Ladungsträgerzahl. Durch die vollständige Substitution von Arsen mit Phosphor kommt es zur Reduktion der Gitterparameter von $a = 4,0357 \text{ \AA}$, $c = 8,7378 \text{ \AA}$ bei LaFeAsO zu $a = 3,96307 \text{ \AA}$ und $c = 8,5087 \text{ \AA}$. Die reine Verbindung LaFePO zeigt, anders als LaFeAsO , keinen magnetischen Übergang bei 140 K. Es wurde gezeigt, dass dieser magnetische Übergang eng mit den strukturellen Eigenschaften der Fe-As-Schicht zusammenhängt. Beim reinen Arsenid beträgt der Fe-Pn-Fe-Bindungswinkel $113,0^\circ$ bei einer Fe-Pn-Bindungslänge von $2,42 \text{ \AA}$ [105]. Bei der Phosphor-Verbindung vergrößert er sich zu $120,6^\circ$ und einer Bindungslänge von $2,28 \text{ \AA}$ [105, 106]. Die entsprechende Samarium-Verbindung mit nochmals deutlich kleineren Gitterparametern von $a = 3,88069 \text{ \AA}$ und $c = 8,2054 \text{ \AA}$ zeigt bei einer Sprungtemperatur von 3 K Supraleitung [107]. Dies zeigt wieder den Zusammenhang zwischen den magnetischen bzw. supraleitenden Eigenschaften in Abhängigkeit von der Kristallstruktur.

5.2 Präparation

In dieser Arbeit sollen die beiden 1111-Verbindungsserien $\text{LaFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{1-y}\text{F}_y$ und $\text{SmFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{1-y}\text{F}_y$ untersucht werden. In der Literatur werden dazu verschiedene Synthese-Verfahren beschrieben. Die erste Methode arbeitet mit dem Seltenerdoxid R_2O_3 (beispielsweise nach [80] und [76]), der zweite Weg verwendet Fe_2O_3 als Precursormaterial (beispielsweise nach [108]). Tabelle 5.3 zeigt die Eigenschaften der verwendeten Elemente.

Tabelle 5.3: Physikalische Eigenschaften der eingesetzten Elemente. Der Atomradius (r_a) ist in Å, die Schmelztemperatur (T_m) und die Siedetemperatur (T_b) sind jeweils in K angegeben. (s) bezeichnet eine Sublimation.

Element	r_a	T_m	T_b
La	1,87	1194	3730
Sm	1,79	1350	2064
Fe	1,35	1768	3173
As	1,15	-	886 (s)
Sb	1,45	904	1908
O	0,74	54	90
F	0,71	54	85

5.2.1 Der Weg über das Seltenerd-Oxid

Zur Vorbereitung wird zunächst das für die Präparation verwendete R_2O_3 im Muffelofen bei 973 K für 15 h getrocknet. Für die Synthese der Verbindungen werden dann die Ausgangsmaterialien, die seltene Erde R, das Seltenerdoxid R_2O_3 , LaF_3 , Fe_2As , As und Sb stöchiometrisch gemischt. Dies geschieht unter Argonatmosphäre in der Inertgasbox. Anschließend wird das Gemisch mit einem Stempeldruck von ca. 10 kbar zu einer Tablette gepresst. Die Tablette wird in ein Quarzglasrohr gegeben und dieses bei einem Argondruck von 0,1 bar abgeschmolzen.

Die anschließende Wärmebehandlung geschieht im Muffelofen mit dem in Abbildung 5.2a gezeigten Temperaturverlauf. Die Rampen werden immer mit maximal 50 K h^{-1} gefahren. Die zwölfstündige Pause bei 873 K ist nötig um das elementare Arsen vor der Sublimation vorreagieren zu lassen. Andernfalls verdampft Arsen aus dem Probenvolumen, was die Zusammensetzung der Probe ändert. Nach Ende der Wärmebehandlung wird der Muffelofen abgeschaltet und das Erreichen der Raumtemperatur abgewartet. Es ist ein dunkelgrauer Feststoff entstanden. Dieser wird gemörsert und nochmals zu einer Tablette gepresst. Die anschließende Wärmebehandlung (Abbildung 5.2b) dient dem Sintern und somit dem Verfestigen des Materials.

Durch Pulverdiffraktometrie und qualitative Phasenanalyse wurde bei den Verbindungen das Seltenerdoxid, sowie Eisenarsenid nachgewiesen. Das Seltenerdoxid ist nur sehr schlecht aus der Verbindung zu eliminieren, da diese Phase thermodynamisch sehr stabil zu sein scheint (Abbildung 5.3).

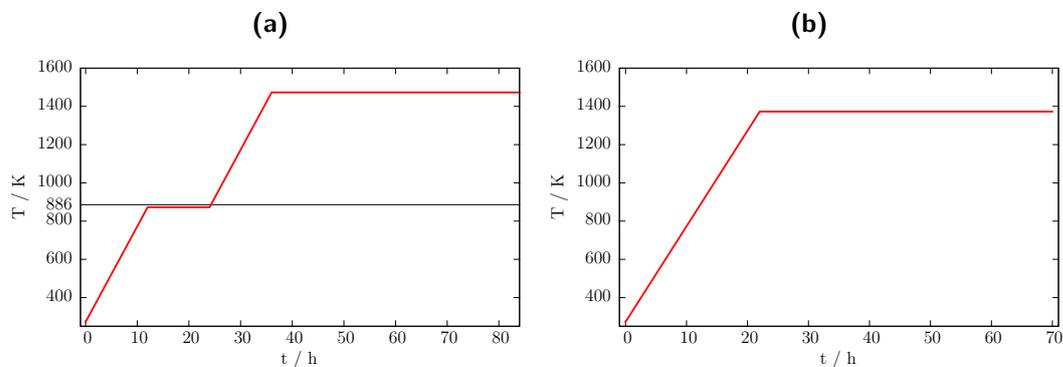


Abbildung 5.2: a) Am Ofen eingestellter Temperaturverlauf für die Synthese der RFeAsO-Verbindungen mit dem Seltenerdoxid Precursor. Zur Orientierung ist die Sublimationstemperatur von Arsen bei 886 K mit eingezeichnet. b) Sinterprozess der Verbindungen.

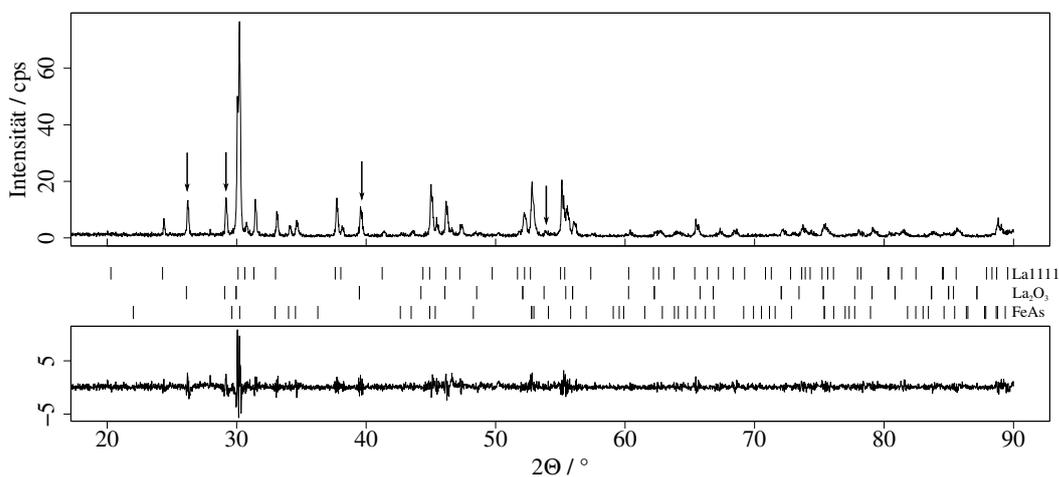


Abbildung 5.3: Pulverdiffraktogramm einer LaFeAsO-Probe welche über den Seltenerdoxid-Weg synthetisiert wurde. Die Pfeile markieren die höchsten Peaks der La₂O₃-Fremdphase. Neben dieser, wurde noch das Eisenarsenid FeAs identifiziert.

5.2.2 Der Eisenoxid-Weg

Bei diesem Synthese-Verfahren wird das sehr stabile Seltenerdoxid durch Eisen(III)-oxid ausgetauscht. Zusätzlich wird RAs als Precursor synthetisiert, da diese Reaktion stark exotherm zu sein scheint.

RAs-Precursor

Die Synthese von RAs wird aufgrund der exothermen Reaktion ausgelagert. Chen beschreibt die Reaktion in zwei Schritten. Zunächst wird die seltene Erde mit Arsen gemischt. Im evakuierten Quarzglas wird das Gemisch auf 773 K geheizt und diese Temperatur für 12 h gehalten. Danach folgt der zweite Temperaturschritt auf 1123 K und hält diese Temperatur für 2 h [108]. Diese Synthese war hier nicht durchführbar, da stets die Ampullen explodierten. Deshalb wurde zunächst versucht, die Temperatur für das Einsetzen der exothermen Reaktion zu finden. Dazu wurde eine Differenzthermoanalyse durchgeführt. Das Gemisch mit einer Masse von 0,5 g wird zu einer Tablette gepresst und in eine Ampulle eingeschmolzen. Unter die Ampulle wurden zwei Thermolemente Typ K gebracht. Eines wurde direkt unter der RAs Tablette, das andere ca. 5 cm entfernt platziert (Abb. 5.4a). Nun wurde der Ofen langsam aufgeheizt und beide Sensoren alle 5 min ausgelesen. Das in dieser Arbeit verwendete Temperaturprofil ist im Inset von Abbildung 5.4b zu sehen. Bei einer Temperatur von 670 K ist eine Abweichung zwischen den Temperaturen der leeren Ampulle und der Probe zu erkennen. Dies ist der Einsatzpunkt der exothermen Reaktion zwischen den beiden Elementen. Diese Temperatur liegt deutlich unter der Behandlungstemperatur von Chen [108].

Nach der Wärmebehandlung wurde die Probe einer qualitativen Phasenanalyse unterzogen. Abbildung 5.5 zeigt das Pulverdiffraktogramm. Es ist eine nahezu einphasige Probe der gewünschten Zusammensetzung entstanden. Es kann ein Fremdphasenanteil von ca. 2 % abgeschätzt werden, welcher die Phasen As_2O_3 und La_2O_3 enthält. Für die Berechnung der Gitterkonstante wird ein LeBail-Fit, sowie eine Rietveld-Verfeinerung durchgeführt. Daraus ergibt sich $a = 6,162(2) \text{ \AA}$, was in sehr guter Übereinstimmung mit der Literatur ist [109].

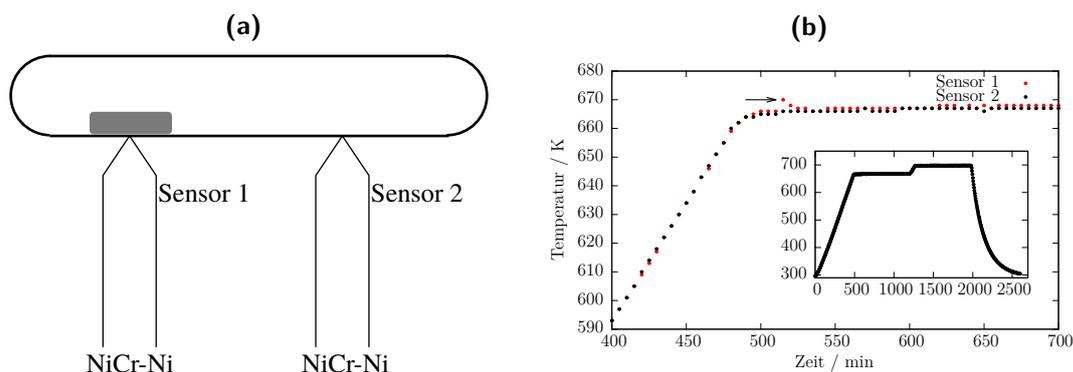


Abbildung 5.4: a) Aufbau zur Messung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Umgebung. Es werden NiCr-Ni (Typ K) Thermoelemente im Abstand von 5 cm verwendet. b) Der Inset zeigt den Temperaturverlauf des gesamten Experiments. Mit dem Pfeil ist ein Anstieg der Proben-Temperatur markiert der bei ca. 670 K liegt.

Auch der SmAs-Precursor wurde auf diese Weise hergestellt. Man erhält das Pulverdiffraktogramm aus Abbildung 5.6. Die Gitterkonstante wurde bei gleicher Raumgruppe wie LaAs zu $a = 5,9211(3) \text{ \AA}$ bestimmt, was ebenfalls in sehr guter Übereinstimmung mit der Literatur ist [110, 111]. Tabelle 5.4 fasst die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse der beiden Precursorphasen noch einmal zusammen. Es konnte so ein alternatives Temperaturprofil zu Chen [108] gefunden werden, welches eine gute Qualität an Precursoren liefert.

Tabelle 5.4: Kristallografische Daten der RAs Precursor.

	LaAs	SmAs
RG	Fm $\bar{3}$ m	Fm $\bar{3}$ m
a (Å)	6,162(2)	5,9211(3)
V (Å ³)	234,0(1)	207,6(1)
Z	4	4
R_p, R_{wp} (%)	7,50, 6,15	3,11, 2,80
Re	4a (0,0,0)	4a (0,0,0)
As	4b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)	4b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)
Bindungslänge		
Re - As (Å)	3,0812(17)	2,9606(3)

Im nächsten Präparationsschritt werden die jeweiligen Antimonide synthetisiert. Dies geschieht auf die gleiche Weise wie bei den Arseniden. Zur Qua-

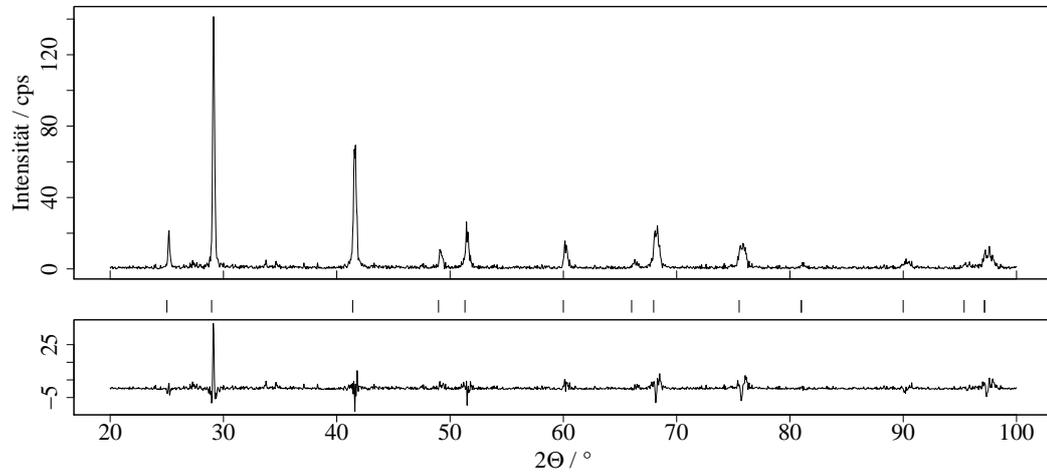


Abbildung 5.5: Pulverdiffraktogramm einer LaAs-Probe nach oben beschriebener Wärmebehandlung. Es zeigt sich die gewünschte Hauptphase mit den Fremdphasen As_2O_3 und La_2O_3 .

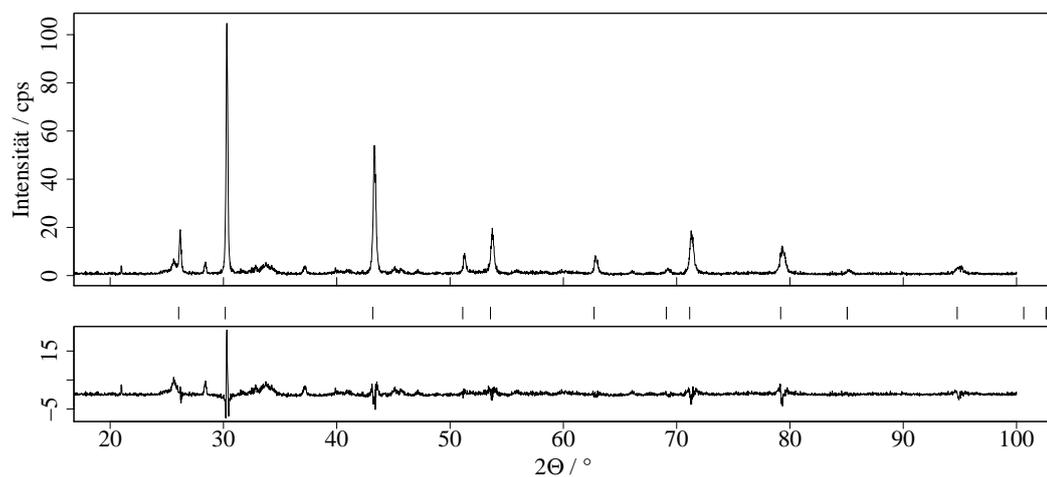


Abbildung 5.6: Pulverdiffraktogramm der SmAs-Probe. Es zeigt sich, wie beim LaAs, die gewünschte Hauptphase mit einem geringen Anteil nicht identifizierbarer Fremdphasen.

litätskontrolle wurde wiederum eine qualitative Phasenanalyse sowie die Berechnung der Gitterkonstanten durchgeführt. Für die Verbindung LaSb, die ebenfalls in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ kristallisiert, ergibt sich als Gitterparameter $a = 6,498(2) \text{ \AA}$ was eine Vergrößerung gegenüber LaAs von ca. 5 % bedeutet. Die SmSb Verbindung hat eine Gitterkonstante von $a = 6,270(1) \text{ \AA}$ und ist damit um ca. 6 % größer als SmAs. Als Fremdphasen konnte das jeweilige Seltenerd-Antimon-Oxid LaSbO₃ oder SmSbO₃ identifiziert werden. Die bestimmten Größen stimmen ebenfalls sehr gut mit der Literatur überein. Damit können diese Verbindungen als Precursor eingesetzt werden [112, 113].

Nach der erfolgreichen Synthese der Precursor werden alle Ausgangssubstanzen in der Inertgasbox gemischt, zu Tabletten gepresst und in ein Quarzglasröhrchen gegeben. Dieses wird mit reinem Argon gespült und bei einem Druck von ca. 0,1 bar abgeschmolzen. Die Ampulle wird dann im Muffelofen mit einer Heizrampe von 50 K h^{-1} bis auf 1323 K aufgeheizt. Diese Temperatur wird für 48 h gehalten, danach wird der Ofen abgeschaltet und das Erreichen der Raumtemperatur abgewartet. In der Ampulle ist ein dunkelgraues, homogenes Pulver entstanden. Dieses wird nochmals im Mörser homogenisiert und erneut zu einer Tablette gepresst. Das anschließende Sintern geschieht bei einer Temperatur von 1223 K für 48 h. Es ist eine dunkelgraue Tablette entstanden, die mit einer Drahtsäge zerteilt wird. Die verschiedenen Stücke werden anschließend untersucht.

5.3 LaFeAs_{1-x}Sb_xO_{1-y}F_y

5.3.1 Kristallografische Untersuchungen für die Verbindungen mit $y = 0$

Die Proben dieser Serie wurden über den Eisenoxid-Weg hergestellt. Bei der ersten Probe handelt es sich um ein Pulver der nominellen Zusammensetzung LaFeSbO (Abbildung 5.7). Das Diffraktogramm konnte nicht mit dem ZrCuSiAs-Strukturtyp der 1111-Verbindungen indiziert werden. Eine qualitative Phasenanalyse ergab drei Hauptkomponenten. Das La₂SbO₂, das La₂O₃ und eine FeSb Verbindung. Mit Hilfe eines LeBail-Fits konnten die Gitterkonstanten dieser Verbindungen berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle

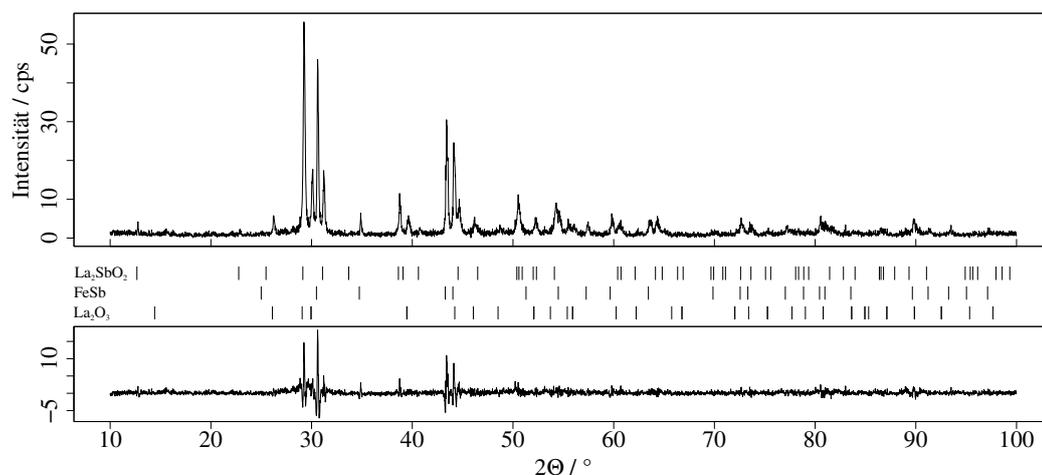


Abbildung 5.7: Pulverdiffraktogramm der Probe LaFeSbO . Es konnten mehrere Phasen identifiziert werden, die sich den Verbindungen La_2SbO_2 , La_2O_3 und FeSb zuordnen lassen.

5.5 zu finden. Die Gitterkonstanten vom FeSb zeigen, dass diese Verbindung

Tabelle 5.5: Kristallografische Daten der identifizierten Phasen im La-Fe-Sb-O -System.

		La_2SbO_2	La_2O_3	FeSb
RG		$I4/mmm$	$P\bar{3}m1$	$P6_3/mmc$
a	(Å)	4,0648(3)	3,9377(4)	4,1098(5)
b	(Å)	4,0648(3)	3,9377(4)	4,1098(5)
c	(Å)	13,975(2)	6,140(1)	5,160(2)

im FeSb Homogenitätsbereich des binären Systems liegt. Die genaue Zusammensetzung liegt zwischen $x = 1.22$ und 1.27 (vgl. Tab. 4.3). Die berechneten Gitterparameter der LaSbO -Verbindung sind gegenüber den Literaturwerten leicht vergrößert [114]. Dies kann an der gegenüber der Literatur schlechteren Qualität der Röntgenaufnahme liegen, da in der Publikation die Verbindung gezielt hergestellt wurde und damit eine einphasige Probe untersucht werden konnte, was die Verfeinerung verbessert.

Die gemachten Beobachtungen legen nahe, dass die stöchiometrische Verbindung LaFeSbO nicht existiert. Deshalb musste für die Untersuchung der Löslichkeit des Antimons eine Probenserie hergestellt werden. Es wurden Proben zwischen 0 % und 50 % hergestellt. Zur Auswertung der Diffraktogramme wird

ein LeBail-Fit, sowie die Rietveld-Verfeinerung durchgeführt. Als Startwert wird jeweils das aus der Literatur bekannte Strukturmodell verwendet.

Für die unsubstituierte Probe ergibt sich das Diffraktogramm aus Abbildung 5.8a. Als Fremdphase in dieser Verbindung wurde lediglich La_2O_3 ausgemacht, welches nach Abschätzung über die integrierte Peakintensität, einen Anteil von 1% ausmacht. Die Gitterkonstanten der La1111-Verbindung wurden zu $a = 4,0348(1) \text{ \AA}$ und $c = 8,7362(4) \text{ \AA}$ bestimmt. Damit ergibt sich ein Volumen von $V = 142,22(1) \text{ \AA}^3$.

Abbildung 5.8b zeigt das Diffraktogramm der Verbindung $\text{LaFeAs}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{O}$. Im Bild sind neben der Hauptphase La1111 zwei identifizierte Fremdphasen zu sehen. Es handelt sich hierbei um das schon oben gefundene La_2O_3 sowie um eine Eisenantimonidphase FeSb_2 . Die mit „?“ markierten Reflexe stammen von einer aufgrund der geringen Intensität nicht identifizierbaren Fremdphase. Es ist jedoch möglich, dass diese Reflexe bereits dem La_2SbO_2 zuzuordnen sind.

Mit Hilfe der Rietveld-Verfeinerung können die Intensitäten im Diffraktogramm ausgewertet werden, wobei aber lediglich die La1111-Hauptphase ausgewertet und die Antimonbesetzung nicht freigegeben wird, da ansonsten der durchgeführte Fit nicht mehr konvergiert. Stattdessen wird angenommen, dass der Arsenplatz nur mit Arsenatomen besetzt ist. Dies wurde für die komplette Serie durchgeführt und am Beispiel der $x = 0$ und $x = 0.4$ in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass bei Steigerung der Antimoneinwaage die Gitterkonstante wie erwartet zunimmt. Die z-Parameter von Lanthan und Arsen nehmen ebenfalls zu. Daraus sollte eine Vergrößerung der Bindungslänge Fe-As sowie eine Verkleinerung der Bindungswinkel As-Fe-As resultieren. Die Verkleinerung der Bindungswinkel ist allerdings nicht zu beurteilen, da die Winkel innerhalb der Fehler gleich groß für beide Zusammensetzungen sind. Die Werte der Verfeinerung legen nahe, dass es tatsächlich zum Einbau des Antimons gekommen ist.

Der Verlauf der Gitterkonstanten der kompletten Serie ist in Abbildung 5.9 zu sehen. Es ist ein monotoner Anstieg zu erkennen, welcher der Vegard'schen Regel für Substitutionsmischkristalle folgt [115]. Daraus lässt sich ableiten, dass es sich bei diesen Verbindungen tatsächlich um eine substituierte Serie handelt.

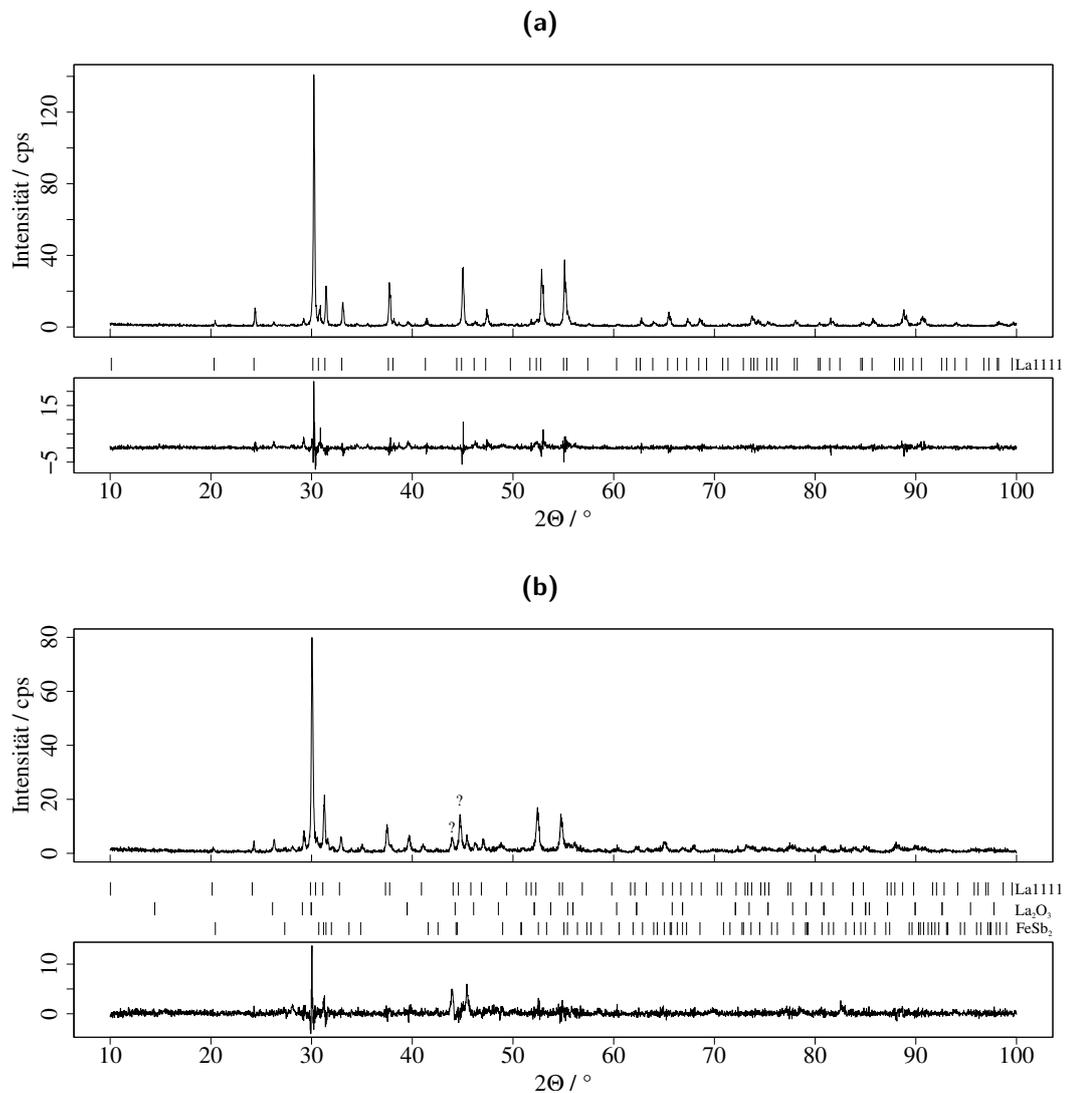


Abbildung 5.8: a) LaFeAsO über den Eisenoxid-Weg hergestellt. Die nicht indizierten Peaks stammen von der La_2O_3 Fremdphase, die nach Abschätzung der integrierten Intensität, einen Intensitätsanteil von 1% ausmacht. b) Pulverdiffraktogramm von $\text{LaFeAs}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{O}$. Als Fremdphasen wurden Lanthan(III)-oxid sowie FeSb_2 , sowie eine nicht identifizierbare Phase (?) gefunden.

Tabelle 5.6: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung für die beiden nicht-supraleitenden Verbindungen mit der nominellen Zusammensetzung LaFeAsO und LaFeAs_{0,6}Sb_{0,4}O

LaFeAs _{1-x} Sb _x O		$x = 0$	$x = 0.4$
a	(Å)	4,0348(1)	4,0619(4)
b	(Å)	4,0348(1)	4,0619(4)
c	(Å)	8,7362(4)	8,8190(10)
V	(Å ³)	142,22(1)	145,50(3)
Z		2	2
R_p, R_{wp}	(%)	4,66, 4,56	5,43, 5,17
La		2c (0, $\frac{1}{2}$, z) $z = 0,3586$	2c (0, $\frac{1}{2}$, z) $z = 0,3650$
Fe		2a (0,0,0)	2a (0,0,0)
As/Sb		2c ($\frac{1}{2}$, 0, z) $z = 0,1491$	2c ($\frac{1}{2}$, 0, z) $z = 0,1499$
O		2b (0,0, $\frac{1}{2}$)	2b (0,0, $\frac{1}{2}$)
Bindungswinkel			
As - Fe - As	(°)	114,27(17) x 2 107,13(8) x 4	114,0(3) x 2 107,28(11) x 4
Bindungslänge			
Fe - As	(Å)	2,402(3)	2,422(4)

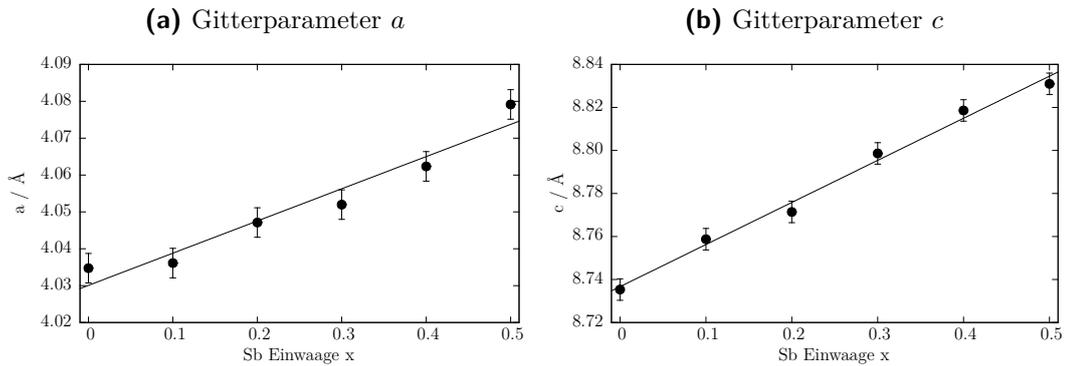


Abbildung 5.9: Gitterkonstanten der Probenserie $\text{LaFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}$. Es ist eine monotone Zunahme zu erkennen. Die Werte wurden durch lineare Regression gefittet, was der Vegard'schen Regel entspricht.

Die Gitterkonstanten folgen näherungsweise den folgenden Gleichungen:

$$a = [0,087(11) \cdot x + 4,030(3)] \text{ \AA}$$

$$c = [0,196(10) \cdot x + 8,737(3)] \text{ \AA}$$

In der Arbeit von Moon wurden die Parameter über eine Pseudopotentialmethode berechnet. Dadurch wird eine Steigung für a von $0,107 \text{ \AA}/x$ und für c von $0,605 \text{ \AA}/x$ berechnet [30]. Oberhalb von 50 % konnten die Diffraktogramme nicht mehr der gesuchten Phase zugeordnet werden, weshalb sie nicht mehr zu Auswertung herangezogen wurden.

Um den Einbau zu verifizieren, wurden Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Dazu wurden Stücke aus den Tabletten gesägt und in spezielle REM-Probenhalter mit der Schnittfläche nach oben gespannt. Für EDX-Messungen wurden die Proben mit einer ca. 20 nm dicken Kohlenstoffschicht bedampft. Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie konnte die Zusammensetzung der Probe ermittelt werden. Dabei wird über eine Fläche von ca. $10 \mu\text{m}$ mal $20 \mu\text{m}$ integriert. Abbildung 5.10 zeigt die aufgenommenen EDX Spektren sowie die Zusammensetzung am Beispiel der Proben mit $x=0$ und $x=0.4$. Aus den Spektren wird die Zusammensetzung der Probe berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst.

Der Sauerstoffanteil ist deutlich zu hoch. Dies ist ein Zeichen für sauerstoffreiche Fremdphasen in beiden Proben. Durch die Pulverdiffraktometrie wurde in beiden Proben das Seltenerdoxid La_2O_3 gefunden. Das As/Sb-Verhältnis ist mit $0.69/0.32$ etwas größer als die gewünschte Einwaagezusammensetzung.

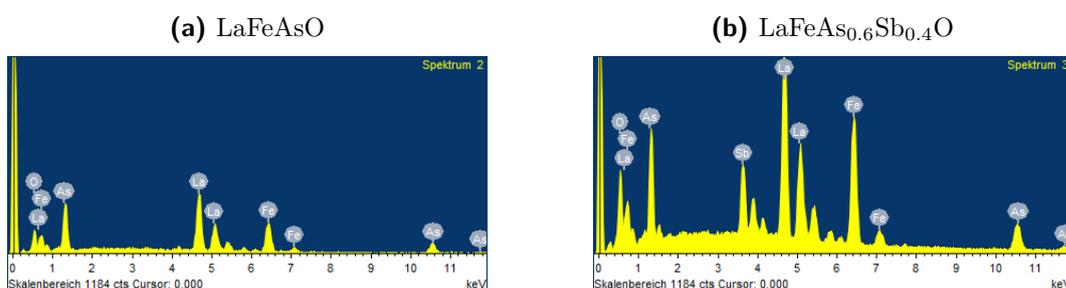


Abbildung 5.10: Aufgenommene Röntgenspektren der Proben mit der nominellen Einwaage $\text{LaFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}$ für $x = 0, 0.4$. Aus den Intensitäten wurde die Elementzusammensetzung berechnet.

Durch die poröse Beschaffenheit der Proben ist es nicht möglich Feinschliffe anzufertigen, um bessere quantitative Ergebnisse der EDX-Analyse zu erhalten. Durch die rauhen Oberflächen kommen die charakteristischen Strahlen auch aus tieferen Probenschichten und damit von anderen Kristalliten. Dadurch kann die Berechnung der elementaren Zusammensetzung abweichen. Als Ergebnis ist zu erkennen, dass sich Antimon in der Probe tatsächlich verteilt hat und ungefähr der Einwaage entspricht.

Tabelle 5.7: Errechnete Zusammensetzungen der La1111-Proben

Element	LaFeAsO	LaFeAs _{0.6} Sb _{0.4} O
La	1	1
Fe	0.85	1.15
As	0.97	0.69
Sb	0	0.32
O	1.98	1.82

5.3.2 Messung des elektrischen Widerstandes der Probenserie für $y = 0$

Der Einfluss des Antimons auf die Eigenschaften der Probe, kann durch die Messung der physikalischen Eigenschaften untersucht werden. Dazu wird das elektrische Transportverhalten der Probenserie betrachtet. Es wird der bekannte SDW-Übergang in Abhängigkeit des Substitutionsgrades x verfolgt. Abbildung 5.11 zeigt die Messung an der unsubstituierten Verbindung. Anders als bei den 122-Verbindungen (vgl. Kapitel 4.4) ist die Ableitung des elektrischen

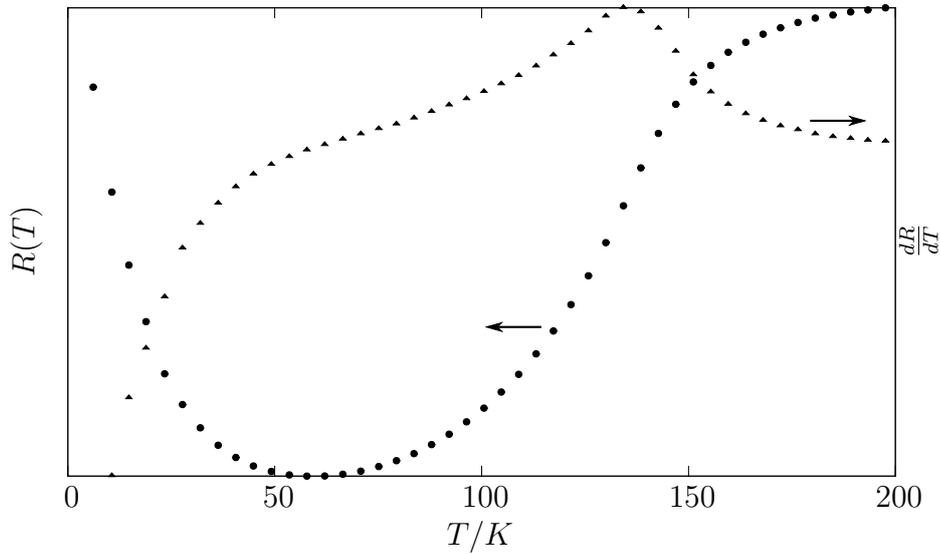


Abbildung 5.11: Verlauf des elektrischen Widerstandes von LaFeAsO . Die beiden vertikalen Linien kennzeichnen zwei charakteristische Temperaturen. Bei ca. 160 K findet ein Übergang tetragonal nach orthorhombisch statt. Das Maximum der Ableitung kennzeichnet die Néel-Temperatur bei ca. 135 K.

Widerstandes eine eher symmetrische Funktion. Daraus können zwei Übergänge definiert werden. Ab ca. 160 K nimmt der Widerstand deutlich ab, was auch in der Änderung $\frac{dR}{dT}$ zu sehen ist. Diese Änderungen sind Folge des strukturellen Übergangs von der tetragonalen zur orthorhombischen Struktur. Die Strukturänderung ist gefolgt von einem zweiten Übergang. Dieser findet bei ca. 135 K statt und zeigt den Übergang in die antiferromagnetische Phase.

Abbildung 5.12 zeigt den Verlauf des Widerstandes von $\text{LaFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}$ für $x = 0 - 0.5$. Die Übergangstemperaturen nehmen mit steigender Antimonkonzentration ab. Das Restwiderstandsverhältnis der Verbindungen nimmt zu. Dies ist ein Zeichen für den zunehmend halbleitenden Charakter der Proben unter dem Einfluss der Fremdphasen. Abbildung 5.13 zeigt zusammenfassend den Verlauf der Übergangstemperaturen des strukturellen und des magnetischen Überganges. Es ist eine monotone Abnahme von T_S und T_N zu sehen. Die Temperaturen sinken um ca. 50 K von der reinen zur substituierten Verbindung. Dabei bleiben die Abstände zwischen T_S und T_N innerhalb der Fehler konstant.

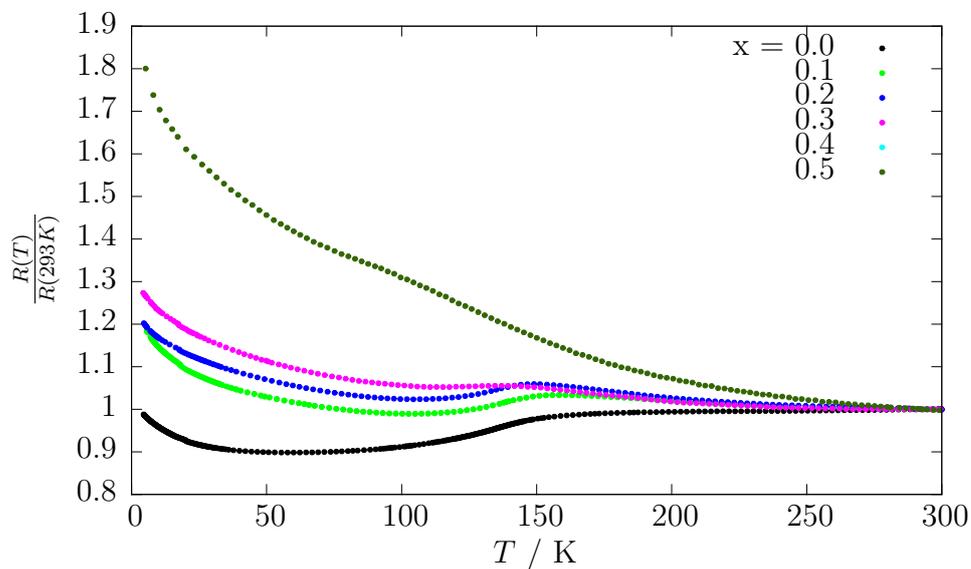


Abbildung 5.12: Verlauf des elektrischen Widerstandes der Serie $\text{LaFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}$. Mit steigender Antimonkonzentration nehmen die Übergangstemperaturen ab und der halbleitende Charakter nimmt zu. Bei Konzentrationen größer 0.5 ist kein SDW-Übergang mehr zu erkennen.

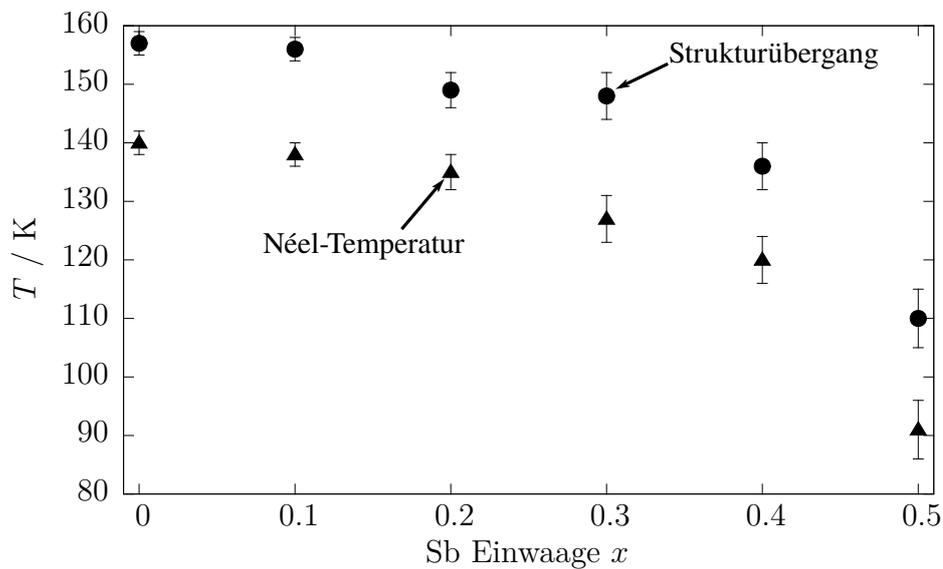


Abbildung 5.13: Verlauf der Übergangstemperaturen des strukturellen und des magnetischen Überganges der Serie $\text{LaFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}$. Mit zunehmender Antimon-Einwaage nehmen die Übergangstemperaturen ab.

Tabelle 5.8: Vergleich der Gitterkonstanten von $\text{LaFeAsO}_{1-y}\text{F}_y$ für die nominellen Einwaagen $y = 0$ und $y = 0.15$. Es ist eine Volumenreduktion von 0,8 % zu erkennen.

		$y = 0$	$y = 0.15$
a	(Å)	4,0348(1)	4,0225(1)
c	(Å)	8,7362(4)	8,7177(4)
V	(Å ³)	142,22(1)	141,06(1)

5.3.3 Kristallografische Untersuchungen für die Verbindungen mit $y = 0.15$

Die nun folgenden Untersuchungen beziehen sich auf Verbindungen mit einem Einwaage-Fluorgehalt von 15 %. Es ist zu beachten, dass der tatsächliche Fluorgehalt durchaus schwanken kann, da in dem La-Fe-As-O-F-System eine stabile LaOF-Phase vorliegt [116], welche die tatsächliche Fluorkonzentration in der 1111-Phase reduziert. Abbildung 5.14 macht deutlich, dass die Synthese der Verbindung auch von Zufall bestimmt wird. Zwei Proben wurden bei gleichem Verfahren und gleicher Wärmebehandlung hergestellt. Die Pulverdiffraktogramme unterscheiden sich aber durch die besagte Fremdphase. Somit sind die Ergebnisse im Folgenden immer zu hinterfragen, da es hier im Grunde zwei Unbekannte, nämlich die Fluor- und die Antimonkonzentration, gibt, welche beide Einfluss auf kristallografische und physikalische Parameter haben.

Mit steigendem Fluorgehalt sollten die Gitterkonstanten aufgrund des geringeren Atomradius sinken. Kamihara et al. beschrieb in seiner Arbeit eine Volumenreduktion von ca. 0,3 % bei einer Fluorkonzentration von 5 % [80]. Steigender Antimongehalt führt hingegen, bei erfolgreichem Einbau, zu einer Vergrößerung der Gitterparameter, was auch schon bei den nicht-fluorierten Verbindungen in Abschnitt 5.3.1 gezeigt wurde. Die gefundenen Fremdphasen wurden für die Berechnung der Gitterparameter nicht berücksichtigt. Wie erwartet liegt die Gitterkonstante der fluorierten Probe unter der nicht-fluorierten. Die Abnahme von a beträgt 0,3 %, die von c beträgt 0,2 %. Verglichen mit den Werten für $y = 0.05$ aus [80] ($\Delta a = 0,09$ %, $\Delta c = 0,15$ %) und der Annahme eines Vegard'schen Verhaltens, sind die Werte durchaus belastbar, wenngleich auch der Gitterparameter c in der hier verwendeten Probe deutlich weniger abnimmt als die Ergebnisse von [80] erwarten lassen.

In Tabelle 5.9 sind exemplarisch die Ergebnisse für die Rietveld-Verfeinerungen

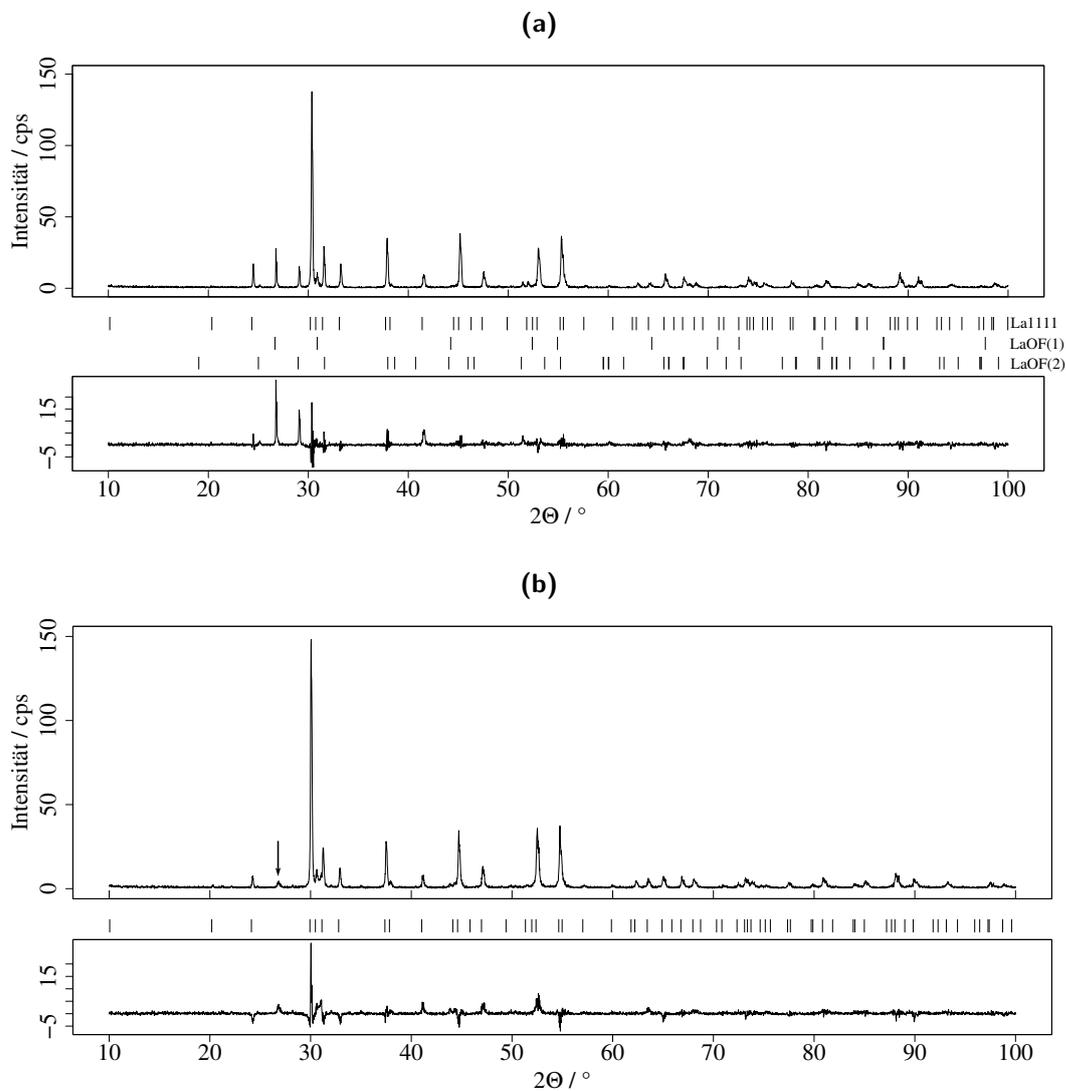


Abbildung 5.14: a) Pulverdiffraktogramm von einer Probe mit der Einwaage $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ über den Eisenoxid-Weg hergestellt. Es sind zwei Modifikationen der Fremdphase LaOF zu erkennen. LaOF(1) wurde mit der kubischen Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, LaOF(2) mit der trigonalen Raumgruppe $\text{R}\bar{3}\text{m}$ indiziert. b) Diffraktogramm einer Probe mit 25% Antimoneinwaage. Hier ist nur ein geringer LaOF-Anteil zu sehen (mit Pfeil markiert), welcher der kubischen Phase LaOF(1) zugeordnet werden kann.

Tabelle 5.9: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung für die beiden supraleitenden Verbindungen mit der nominellen Zusammensetzung $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ und $\text{LaFeAs}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_{0.85}\text{F}_{0.15}$

$\text{LaFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{0.85}\text{F}_{0.15}$	$x = 0$	$x = 0.25$
a (Å)	4,0225(1)	4,0598(2)
b (Å)	4,0225(1)	4,0598(2)
c (Å)	8,7177(4)	8,7904(4)
V (Å ³)	141,06(1)	144,88(1)
Z	2	2
R_p, R_{wp} (%)	6,39, 7,59	9,00, 8,93
La	2c $(0, \frac{1}{2}, z)$ $z = 0,3519$	2c $(0, \frac{1}{2}, z)$ $z = 0,3569$
Fe	2a $(0,0,0)$	2a $(0,0,0)$
As/Sb	2c $(\frac{1}{2}, 0, z)$ $z = 0,1520$	2c $(\frac{1}{2}, 0, z)$ $z = 0,1532$
O/F	2b $(0,0, \frac{1}{2})$	2b $(0,0, \frac{1}{2})$
Bindungswinkel		
As - Fe - As (°)	113,3(2) x 2 107,61(8) x 4	112,87(16) x 2 107,80(8) x 4
Bindungslänge		
Fe - As (Å)	2,409(3)	2,436(3)

der Proben mit $x = 0$ und $x = 0.25$ zusammengefasst. Abbildung 5.15 zeigt den Verlauf der Gitterkonstanten für die Proben $x = 0 - 0.25$. Wie bei den nicht-fluorierten Proben ist ein monotoner Verlauf zu sehen. Die Gitterkonstante a folgt klar einem linearen Verlauf, während die Gitterkonstante c für $x = 0.15$ deutlich nach oben abweicht. Es wird wie oben eine Gerade an die Werte angelegt, um die Gitterparameter beschreiben zu können:

$$a = [0, 146(7) \cdot x + 4, 023(1)] \text{ \AA}$$

$$c = [0, 32(7) \cdot x + 8, 72(1)] \text{ \AA}$$

Betrachtet man die Fe-As Abstände, so liegt dieser für die antimonfreie Verbindung bei 2,409(3) Å und steigt auf 2,439(3) Å für $x = 0.15$. Bei $x = 0.25$ bleibt dann der Abstand innerhalb der Fehler konstant. Bei höheren Antimonkonzentrationen

trationen erfolgt kein weiterer Einbau mehr und es bilden sich Fremdphasen aus. Im Folgenden werden die physikalischen Eigenschaften der Serie bestimmt.

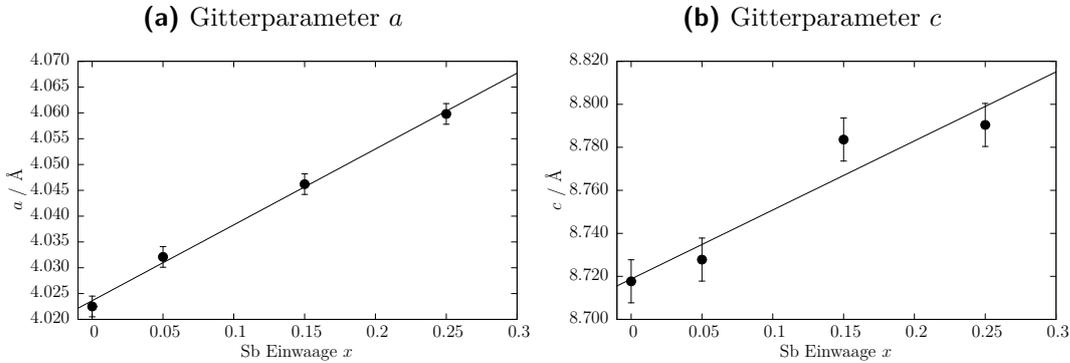


Abbildung 5.15: Gitterkonstanten der Probenreihe $\text{LaFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{0.85}\text{F}_{0.15}$. Es ist eine monotone Zunahme zu erkennen. Die Werte wurden durch lineare Regression gefittet, was der Vegard'schen Regel entspricht.

5.3.4 Messung des elektrischen Widerstandes der Probenreihe für $y = 0.15$

Die fluorierten Proben sind Supraleiter mit vom Fluorgehalt abhängigen Sprungtemperaturen. Abbildung 5.16 zeigt den temperaturabhängigen Widerstandsverlauf. Bei ca. 10 K ist deutlich ein Abfall im elektrischen Widerstand zu erkennen. Dies deutet auf Supraleitung hin. Durch Bilden der Ableitung (blaue Kurve im Inset) und Ablesen des Maximums wird die Sprungtemperatur definiert. Die Halbwertsbreite der Ableitung gibt den Fehler an. Für die vermessene Probe gilt $T_c = (9 \pm 2)$ K. Innerhalb der Fehler entspricht diese Sprungtemperatur der erwarteten Temperatur nach [117] und [118].

Die Widerstandswerte wurden mit einem Gesetz der Form gemäß Gleichung 4.1 genähert. Zwischen 0 K und 150 K beschreibt ein quadratischer Verlauf das Widerstandsverhalten (schwarze Kurve im Inset). Daraus lässt sich das Restwiderstandsverhältnis zu $\rho_0 = 0.14(1)$ berechnen. Alle weiteren Proben werden auf diese Weise ausgewertet. Das Restwiderstandsverhältnis für die antimon-substituierten Proben nimmt bis $x = 0.15$ sukzessive zu, wobei sich der mit der Temperatur monoton ansteigende Kurvenverlauf für die drei Proben nicht verändert.

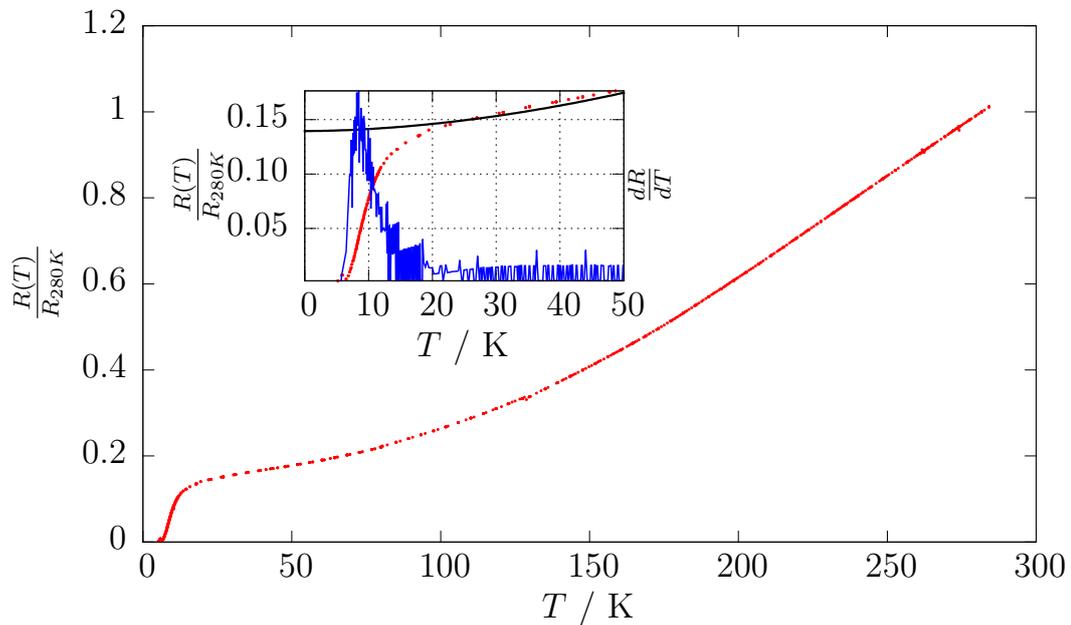


Abbildung 5.16: Verlauf des elektrischen Widerstandes der Probe mit der Einwaage $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Probe wird bei 9 K supraleitend. Im Inset sieht man den Widerstandsverlauf, sowie die Ableitung des elektrischen Widerstandes nach der Temperatur. Zusätzlich ist die Regressionsfunktion für die Bestimmung des Restwiderstandverhältnisses eingezeichnet.

Für die Probe mit $x = 0.25$ ist ein abweichender Verlauf zu erkennen (vgl. Abbildung 5.17a). Der Widerstand durchläuft bei einer Temperatur von ca. 80 K ein Minimum und beginnt dann wieder zu steigen. Ab einer Temperatur von 25 K sinkt der Widerstand wieder ab und die Probe geht in den supraleitenden Zustand bei $T_c = 13$ K über. Das Restwiderstandsverhältnis, definiert als das Minimum bei 80 K, beträgt hier 0,77. Die anderen Proben liegen bei einem Verhältnis von ca. 0,3. Der Anstieg zwischen 80 K und 25 K deutet auf einen zunehmend halbleitenden Charakter der Probe hin. Das große Restwiderstandsverhältnis steht für eine Zunahme von Korngrenzen im Material. Abbildung 5.17b fasst die Ergebnisse zusammen. Unterhalb der schwarzen Kurve konnte kein elektrischer Widerstand mehr gemessen werden.

5.3.5 Messung der magnetischen Wechselfeldsuszeptibilität der Probenserie für $y = 0.15$

Um Supraleitung nachzuweisen, wird wiederum das magnetische Antwortsignal der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Dazu wird ein

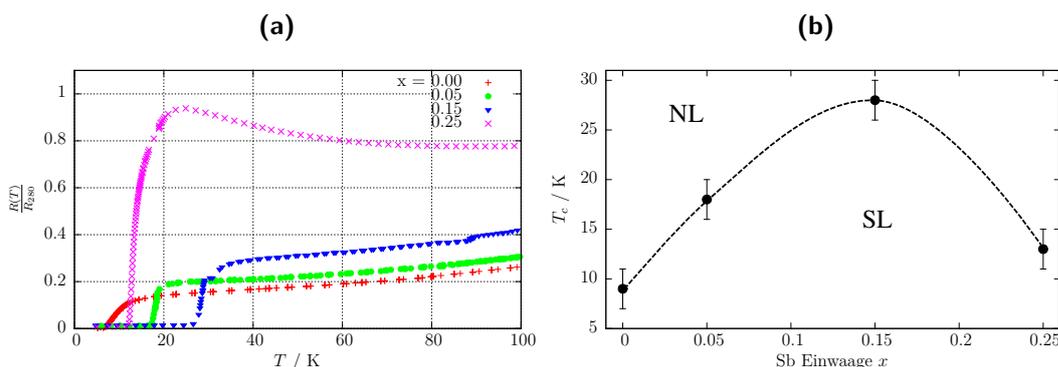


Abbildung 5.17: a) Verlauf des elektrischen Widerstandes der Serie $\text{LaFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{0.85}\text{F}_{0.15}$. Bei $x = 0.15$ durchläuft die Kurve ein Maximum von $T_c = 28$ K. Bei der Probe mit $x = 0.25$ sinkt die Sprungtemperatur deutlich ab und das Restwiderstandsverhältnis steigt. b) Phasendiagramm der supraleitenden Serie.

magnetisches Wechselfeld einer Stärke der Größenordnung 0,1 mT verwendet. Abbildung 5.18a zeigt eine Beispielmessung mit dem Suszeptometer für die Probe $x = 0.25$. Es sind zwei Übergänge zu sehen. Die blaue Kurve stellt die erste Ableitung der Wechselfeldsuszeptibilität der Probe dar. Der erste Übergang von links kommt durch den supraleitenden Übergang der Bleiprobe zustande. Dieser liegt normalerweise bei 7,2 K und dient hier zur Temperaturkalibrierung. Als Sprungtemperaturen ergeben sich die Maxima der ersten Ableitung, im Beispiel $T_c = (13 \pm 2)$ K. Zur Fehlerabschätzung wurde eine Abkühl- und eine Aufwärmkurve aufgenommen und deren Hysterese bestimmt. Diese ergab für die verwendete Heizrampe von 2 K min^{-1} eine Breite von ca. 2 K.

Abbildung 5.18b fasst die Ergebnisse der Suszeptibilitätsmessung zusammen. Der Verlauf gleicht der Widerstandsmessung, wobei nun das diamagnetische Verhalten nachgewiesen wurde. Die Messung der Wechselfeldsuszeptibilität ist sehr sensitiv gegenüber der Probengeometrie. Diese konnte zwischen den einzelnen Proben nicht konstant gehalten werden. Sowohl das geometrische, als auch das abschirmende Volumen ändert sich von Probe zu Probe, weshalb Rückschlüsse auf den Volumenanteil des Supraleiters nicht möglich sind.

5.3.6 Diskussion

Die Untersuchungen an den Lanthanverbindungen zeigen, dass hier tatsächlich ein Antimoneinbau erfolgreich durchgeführt wurde. Hierdurch konnten Ergeb-

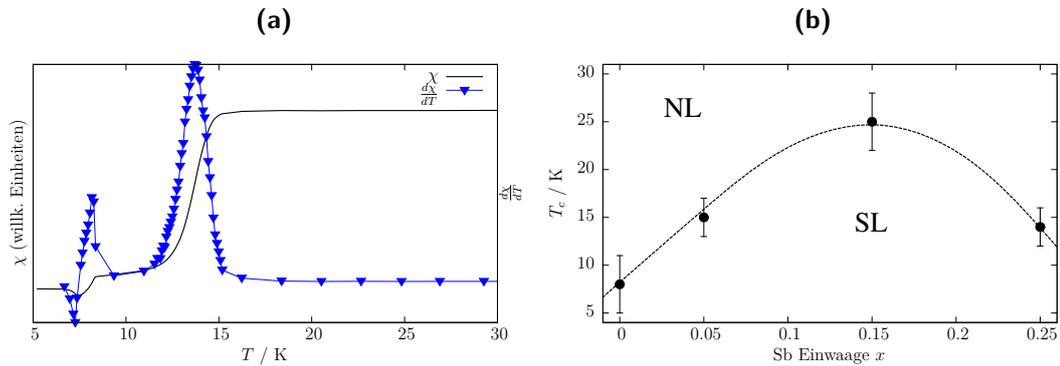


Abbildung 5.18: a) Messung der magnetischen Wechselfeldsuszeptibilität der Probe $\text{LaFeAs}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_{0.85}\text{F}_{0.15}$. Das Maximum der ersten Ableitung (blaue Kurve) gibt die Sprungtemperatur an. Der zweite Übergang zeigt die Bleiprobe zur Temperaturkalibrierung mit einer Sprungtemperatur von 7,2 K. b) Phasendiagramm über die Sprungtemperaturen aus der magnetischen Wechselfeldsuszeptibilität ermittelt.

nisse aus der Literatur bestätigt und teilweise erweitert werden. Die nicht-fluorierten Proben zeigen alle das erwartete Verhalten des SDW-Übergangs. Mit zunehmenden Gitterkonstanten, steigt der Fe–As Abstand, was die magnetische Wechselwirkung reduziert. Dieser Effekt kann als negativer chemischer Druck angesehen werden, da das Gitter auseinandergezogen wird. Abbildung 5.19 enthält den Vergleich von T_c für positiven (erzeugt durch Phosphorsubstitution) und negativen chemischen Druck (erzeugt durch Antimonsubstitution). Durch das Aufbringen von positivem chemischen Druck kommt es bei den Verbindungen zur Supraleitung. Dies ist der Fall bei Phosphorkonzentrationen von 0.2 bis 0.4. Es werden Sprungtemperaturen bis 11 K erreicht [106]. Durch das Aufbringen von negativem chemischen Druck (Antimonkonzentrationen von 0 bis 0.5) wird kein supraleitender Übergang erzeugt. Aufgrund des innerhalb der Fehler gleichbleibenden Abstandes zwischen strukturellem und magnetischem Übergang, kann eine mittlere Übergangstemperatur definiert werden, die zwischen den beiden Übergängen aus Abbildung 5.13 liegt. Diese mittlere Übergangstemperatur der Spin-Dichte-Welle nimmt bis zu einer Antimonkonzentration von 0.5 auf 100 K ab. Durch den streng monoton ansteigenden Verlauf der Gitterkonstanten kann gefolgert werden, dass tatsächlich das Antimon und damit die veränderten strukturellen Parameter für den Übergang verantwortlich sind. Der gemessene Fe–As-Abstand nimmt bei Einbau des Antimons wie erwartet zu. Dadurch wird die langreichweitige magnetische Wechselwirkung beeinflusst und die Übergangstemperatur in den antiferromagnetischen Zustand sinkt ab.

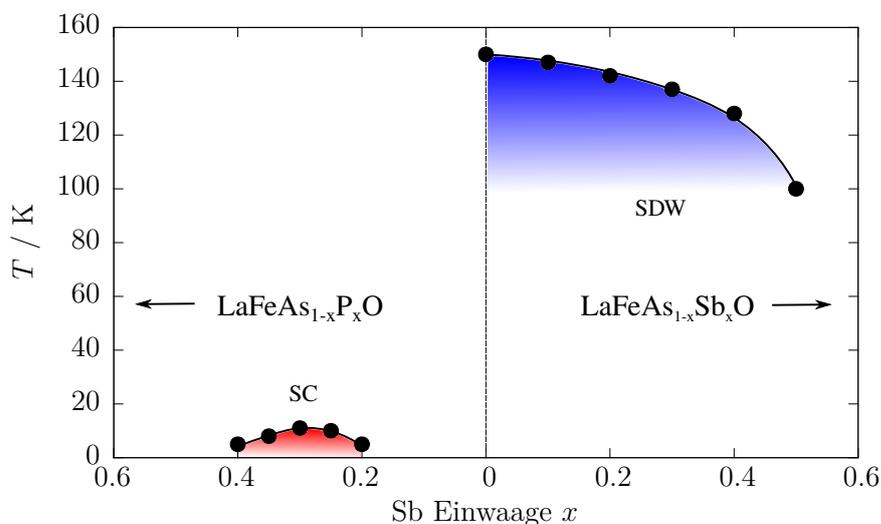


Abbildung 5.19: Phasendiagramm von LaFeAsO mit positivem und negativem chemischen Druck. Durch Phosphorzugabe wird positiver chemischer Druck in der Verbindung erzeugt. Ab $x = 0.2$ kommt es zur Supraleitung (Werte aus [106]). Durch Antimonzugabe sinkt die Übergangstemperatur der Spin-Dichte-Welle ab. Es wurde kein supraleitender Übergang gefunden (Werte aus dieser Arbeit).

Verglichen mit den Ergebnissen aus Neutronenbeugungsexperimenten von Carlsson et al. [119] sind die Gitterparameter in den hier hergestellten und mittels Röntgendiffraktometrie untersuchten Proben bei Antimonsubstitution kleiner bei gleichem x . Entsprechend sind auch die Fe–As-Abstände in der vorliegenden Arbeit reduziert. Die gemessenen mittleren Übergangstemperaturen sind systematisch größer, als die bei Carlsson, was die These für die Abhängigkeit des magnetischen Verhaltens vom strukturellen Aufbau der Verbindungen unterstützt. Als Einbaugrenze kann eine Antimonkonzentration $x > 0.5$ angegeben werden.

In Abbildung 5.12 ist deutlich zu sehen, wie der SDW-Übergang mit zunehmender Substitution immer mehr zu tieferen Temperaturen verschoben wird und sich bei $x = 0.5$ deutlich halbleitendes Verhalten der Probe ergibt. Dies ist auf die Bildung von Fremdphasen zurückzuführen. Im Pulverdiffraktogramm der Probe mit $x = 0.4$ konnte die Fremdphase FeSb_2 nachgewiesen werden, welche Kondo-Verhalten zeigt und somit verantwortlich für den beobachteten Anstieg des elektrischen Widerstandes bei tiefen Temperaturen ist. (vgl. Abbildung 4.6b). Des Weiteren steigt der Gehalt an der Verbindung La_2SbO_2 an, welche nach [114] ebenfalls halbleitendes Verhalten zeigt.

Bei den fluorierten Proben galt es zunächst, die Zusammensetzung zu veri-

fizieren. Dazu wurde das bekannte Phasendiagramm der fluorierten La1111-Verbindungen verwendet (Vergleiche Abbildung 5.20 links). Es ist die Sensitivität des Systems gegenüber Fluoreinbau zu sehen. Das Fluor verändert die elektronische Struktur der Verbindung, indem es gegenüber dem Sauerstoff nur die Wertigkeit -1 hat und somit mehr freie Elektronen in der Verbindung zur Verfügung stehen. Es ist ein supraleitender Bereich zwischen $y = 0.04$ und 0.15 zu sehen. In den hier vorliegenden Verbindungen wurde eine Fluoreinwaage entsprechend 0.15 gewählt, was laut dem Phasendiagramm aus [118] eine Sprungtemperatur von $T_c = 11$ K zur Folge hat. Innerhalb der Messfehler wurde diese Temperatur erreicht und es kann davon ausgegangen werden, dass die Zusammensetzung der Ausgangsverbindung korrekt bestimmt wurde (vgl. Abbildung 5.18b). Für das Aufstellen des Phasendiagramms für die in dieser Arbeit hergestellten Proben, wurde wieder eine mittlere Sprungtemperatur gebildet, in diesem Fall das Mittel aus der gemessenen Übergangstemperatur der Widerstands- und der Suszeptibilitätsmessung.

Im rechten Teil der Abbildung 5.20 sind die Messergebnisse dargestellt. In der Veröffentlichung von Wang et al. wurde mit einer Fluorkonzentration $y = 0.15$ nur ein Messwert aufgenommen, der aber in das hier ermittelte Phasendiagramm passt [120]. Es ist ein Maximum der Sprungtemperatur bei einer Antimonkonzentration von $x = 0.15$ zu erkennen. Dieses liegt bei einer mittleren Sprungtemperatur von ca. 27 K. Danach fällt die Sprungtemperatur wieder ab. Höhere Antimonkonzentrationen als $x = 0.25$ konnten nicht sicher eingebaut werden, da hier der Fremdphasenanteil zugenommen hat. Es wurde kein Wiedereinsatz des SDW-Übergangs für $y = 0.15$ gefunden. Im System mit $y = 0.1$ von Wang ist ein moderater T_c -Anstieg von $x = 0$ bis $x = 0.1$ zu sehen. Die supraleitende Übergangstemperatur steigt bei der angenommenen Fluorkonzentration von 0.1 von 23 K auf 24,5 K an. Allerdings ist laut dem Phasendiagramm aus [118] die Sprungtemperatur für $x = 0$ bei $y = 0.1$ auch bei ca. 18 K und nicht bei den in [120] beschriebenen 23 K. Diese Sprungtemperatur würde nach dem verwendeten Phasendiagramm bei einer Fluorkonzentration von 0.04 oder 0.08 vorliegen. Aufgrund dieser Tatsache ist nicht wirklich klar, ob sich Wang nicht viel näher an der antiferromagnetischen Phasengrenze aufhält, als aus der Arbeit hervorgeht. Ab $x = 0.15$ ist bei ihm kein supraleitender Übergang mehr zu sehen und es bildet sich wieder der SDW-Übergang aus (Abbildung 5.20 rechts grüne Punkte).

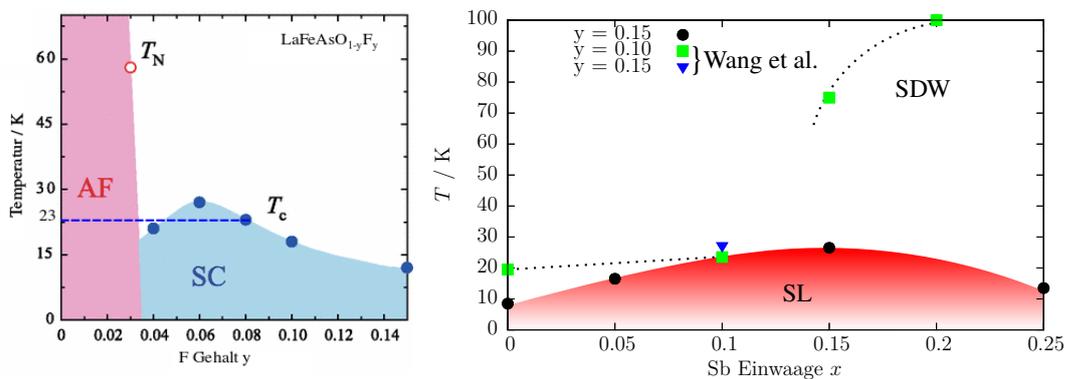


Abbildung 5.20: Links: Phasendiagramm von $\text{LaFeAsO}_{1-y}\text{F}_y$ (aus [118] mit freundlicher Genehmigung). Über die gemessene Sprungtemperatur kann der Fluorgehalt bestimmt werden. **Rechts:** In dieser Arbeit ermitteltes Phasendiagramm für die Verbindungen mit $y = 0.15$. Zum Vergleich sind Werte aus Wang et al. [120] mit eingetragen, welche für $y = 0.1$ und 0.15 gemessen wurden.

Insgesamt ist die Belastbarkeit aller Ergebnisse für die fluorierten Verbindungen immer kritisch zu hinterfragen, da, wie in Abbildung 5.20 links zu erkennen, die Sprungtemperaturen sehr empfindlich von der Fluorkonzentration abhängen und über die Sprungtemperaturen nicht immer eindeutig der Fluorgehalt bestimmt werden kann. Mit der $y = 0.15$ Verbindung wurde eine Verbindung gewählt, deren Sprungtemperatur nur einmal im Phasendiagramm vorkommt und somit der mögliche Fluorgehaltfehler auf $\Delta y = 0.03$ abgeschätzt werden kann. Die hier ermittelten Ergebnisse deuten aber an, dass die Variation der Übergangstemperatur tatsächlich durch den Antimongehalt bestimmt wurde.

5.4 $\text{SmFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{1-y}\text{F}_y$

Im letzten Teil soll nun das Volumen der Elementarzelle durch die Verwendung einer kleineren seltenen Erde reduziert werden. Durch Einbau von Antimon könnte es dann zu einem Kompensationseffekt des positiven chemischen Druckes kommen. Ein in der Literatur beschriebenes Experiment wurde mit der Ce-Verbindung durchgeführt [121]. Cer ist die nach Lanthan nächst kleinere seltene Erde, allerdings ist unklar, ob dieses als drei- oder vierwertiges Element eingebaut wird, wodurch hier neben dem negativen chemischen Druck auch ein Ladungseffekt eine Rolle spielen könnte. Durch Einbau von Antimon steigt die Sprungtemperatur in den Cer-Verbindungen von 38 K auf bis zu 43 K

an [121]. In dieser Arbeit wird mit der seltenen Erde Samarium gearbeitet, da mit ihr Verbindungen mit der höchsten Sprungtemperatur von 55 K bei den Eisenpniktiden gefunden wurden (vgl. Tab. 5.2 und [16]).

5.4.1 Kristallografische Untersuchungen für $y = 0$

Die nicht-fluorierte Probenserie wurde über den Seltenerdoxid-Weg hergestellt (vgl. 5.2.1). Abbildung 5.21 zeigt das Pulverdiffraktogramm der antimonfreien Verbindung. Es konnten neben der Hauptphase SmFeAsO (Sm1111) drei Fremdphasen identifiziert werden, die zur Berechnung der Gitterkonstanten mit verfeinert wurden. Aufgrund der Fremdphasen wurde hier nur ein LeBail-Fit durchgeführt, um den Verlauf der Gitterparameter zu verfolgen. Tabelle 5.10 zeigt die ermittelten Parameter der gefundenen Phasen. Als Profilkfunktion wurde für alle Phasen ein Gaußprofil verwendet. Die R-Werte für den LeBail-Fit betragen $R_p = 26,71\%$ und $R_{wp} = 34,92\%$. Wie in Tabelle 5.10 zu sehen, stimmen die Gitterparameter der SmFeAsO -Phase gut mit den erwarteten Werten überein. Für die Fremdphasen weichen die Werte teilweise ab.

Durch Zugabe von Antimon erscheinen im Diffraktogramm schon bei kleinen Konzentrationen Fremdphasen aus dem Fe-Sb-System. Für die Probe mit $x = 0.4$ wurde FeSb und FeSb_2 gefunden. Die Gitterparameter für FeSb betragen $a = 4,090(2) \text{ \AA}$, $c = 5,07(1) \text{ \AA}$ und für FeSb_2 beträgt $a = 5,823(3) \text{ \AA}$, $b = 6,443(2) \text{ \AA}$ und $c = 3,201(2) \text{ \AA}$.

In Abbildung 5.22 sind die Ergebnisse der LeBail-Verfeinerung für die Probenserie $\text{SmFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}$ dargestellt. Innerhalb der Messfehler der Diffraktometrie ist keine Vergrößerung der Gitterparameter zu erkennen. Die beiden Geraden sind die berechneten Regressionsgeraden, die aber nur als Betrachtungshilfe angesehen werden sollen. Der Fehler der Steigungen dieser Gerade beträgt ca. 120 %. Demnach wäre auch ein anderer Verlauf denkbar. Innerhalb der Fehler sind die Gitterparameter unverändert, was bedeutet, dass es sich bei dieser Probenserie, wie auch bei den 122-Verbindungen (Kapitel 4), nicht um eine Substitution handelt, sondern dass die Hauptphase unverändert bleibt und sich stattdessen antimonreiche Fremdphasen bilden.

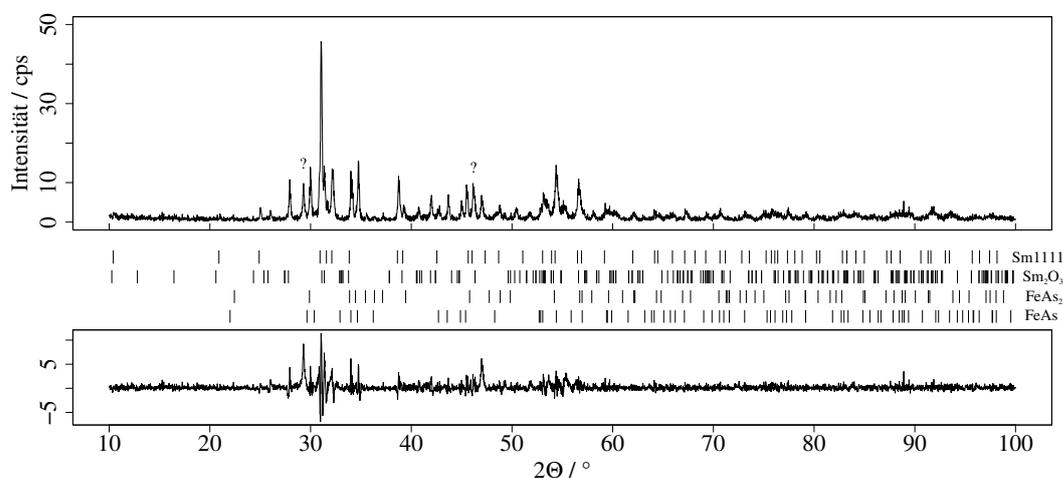


Abbildung 5.21: Pulverdiffraktogramm von SmFeAsO. Neben der Hauptphase wurden drei Fremdphasen (Sm₂O₃, FeAs₂ und FeAs) gefunden. Mit (?) markiert wurden zwei Reflexe, die keiner dieser Fremdphasen zugeordnet werden konnten.

Tabelle 5.10: Ermittelte Gitterparameter der verschiedenen Phasen aus der Probe mit der Einwaage SmFeAsO, hergestellt über den Seltenerdoxid-Weg. Mit * markierter Wert wurde als fester Modellparameter aus der Literatur verwendet und nicht verfeinert.

Phase		gem. Werte	Lit.-Werte	Quelle
Sm1111 (P4/nmm)	$a =$	3,939(5)Å	3,940Å	[122]
	$b =$	3,939(5)Å	3,940Å	
	$c =$	8,49(1)Å	8,50Å	
Sm ₂ O ₃ (C2/m)	$a =$	13,82(1)Å	14,177(10)Å	[123]
	$b =$	3,63(1)Å	3,633(10)Å	
	$c =$	8,62(1)Å	8,847(10)Å	
	$\beta^* =$		99,96°	
FeAs ₂ (Pnmm)	$a =$	5,29(1)Å	5,25Å	[124]
	$b =$	5,97(3)Å	5,92Å	
	$c =$	2,79(3)Å	2,85Å	
FeAs (Pnma)	$a =$	5,434Å	5,437(2)Å	[125]
	$b =$	3,370Å	3,370(1)Å	
	$c =$	6,026Å	6,023(2)Å	

In Abbildung 5.23 sind exemplarisch zwei Aufnahmen vom Rasterelektronenmikroskop zu sehen. Die Aufnahmen sind von einem Querschnitt durch die Tablette entstanden und liegen im Zentrum der Schnittfläche. Die etwas dunkleren Bereiche in beiden Bildern zeigen einen Phasenkontrast durch Sm_2O_3 , welches ja auch in den Pulverdiffraktogrammen als die Fremdphase mit dem größten Volumenanteil identifiziert werden konnte. Ferner sind in den antimonreichen Proben Risse zu erkennen, wodurch man in der Widerstandsmessung einen erhöhten Restwiderstand erwartet. Zum Nachweis von Antimon in der Probe wurde eine EDX-Untersuchung durchgeführt. Die Spektren in Abbildung 5.23 zeigen den Unterschied für eine antimonfreie Probe und einer Probe mit der Antimoneinwaage $x = 0.4$. Die Auswertung ergab bei der antimonreichen Probe ein Arsen/Antimon-Verhältnis von 0.7/0.3, bei erwarteten 0.6/0.4. In Anbetracht der möglichen Fehlerquellen bei dieser Messung (vgl. Kapitel 3.2) entspricht die Einwaage näherungsweise der globalen Zusammensetzung der Probe laut EDX-Analyse. Durch das REM wird ebenfalls die Vermutung gestützt, dass das Antimon nicht in die Verbindung eingebaut wird, sondern Fremdphasen gebildet werden.

Dies kann mit einer Messung der Elementverteilung (Mapping) gezeigt werden. Dabei wird die charakteristische Strahlung der Elemente orts aufgelöst detektiert. Abbildung 5.24 zeigt das Mapping für die Probe mit $x = 0.4$. Es wurde mit einer gelben Linie ein Bereich markiert, in dem sich Samarium und Sauerstoff angereichert hat, sowie ein Defizit von Arsen und Eisen vorliegt. Dies ist ein Hinweis auf das Samariumoxid. Im Bild der Antimonverteilung sind deutlich Bereiche mit Antimondefizit zu sehen, was darauf hinweist, dass

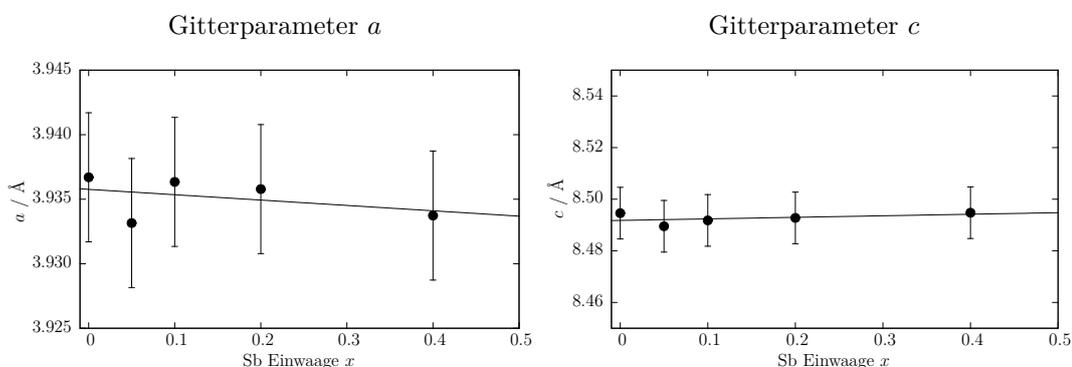


Abbildung 5.22: Verlauf der Gitterparameter für die Probenserie $\text{SmFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}$. Innerhalb der Fehler der Gitterparameter ist für diese Serie keine Variation der Werte festzustellen.

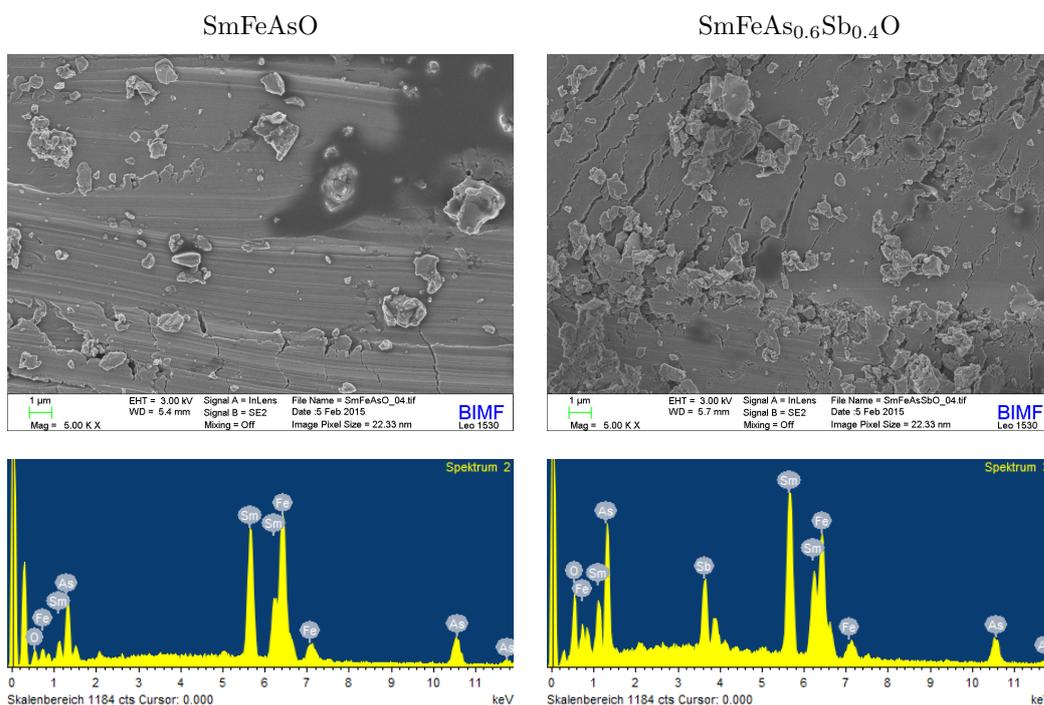


Abbildung 5.23: REM-Aufnahmen und Spektren der Proben SmFeAsO (links) und $\text{SmFeAs}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{O}$ (rechts). Bei Erhöhung der Antimonkonzentration entstehen Fremdphasen. Durch die unterschiedlichen thermischen Eigenschaften dieser Verbindungen kommt es zur Bildung von Rissen. Das Spektrum dient als Nachweis der Anwesenheit von Antimon in der Probe.

in der Probe antimonreiche Fremdphasen gebildet werden und somit in der eigentlichen Verbindung ein Antimondefizit entsteht (orange markierter Bereich in der Sb-Verteilung). Die im Folgenden durchgeführten elektronischen Transportmessungen sollen weiteren Aufschluss über das Einbauverhalten des Antimons liefern.

5.4.2 Messung des elektrischen Widerstandes für $y = 0$

Es werden elektronische Transportmessungen an der Serie $\text{SmFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}$ mit $x = 0.05 - 0.4$ durchgeführt. Der linke Teil von Abbildung 5.25 zeigt die Messung, sowie die Bestimmung der Übergangstemperaturen am Beispiel der Probe SmFeAsO .

Um die Restwiderstände zu bestimmen, wird im Tieftemperaturbereich zwischen 6 K – 125 K ein Fit gemäß Gleichung 4.1 mit $n = 2$ angelegt. Im Hochtemperaturbereich genügt ein linearer Fit. Die Extrapolation auf die Ordinate ergibt dann das Restwiderstandsverhältnis. Für die Probe mit $x = 0$ ergibt sich

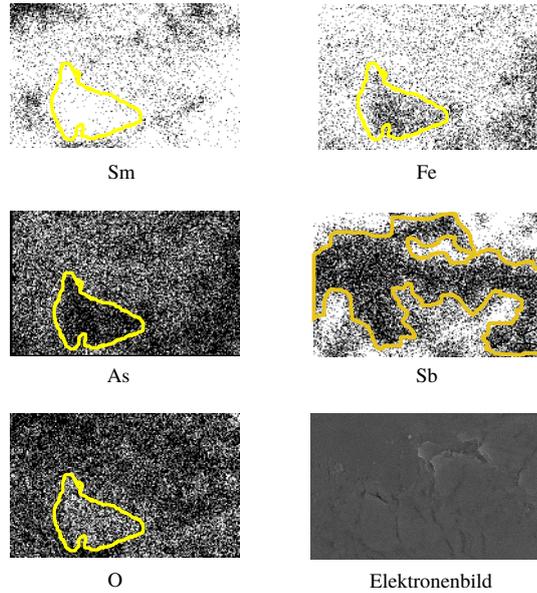


Abbildung 5.24: Mapping an $\text{SmFeAs}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{O}$. Der gelb markierte Bereich zeigt eine Anreicherung von Samarium und Sauerstoff. An dieser Stelle fehlt Arsen und Eisen. Das Antimon ist nicht homogen in der Probe verteilt. Im orange markierten Bereich der Sb-Verteilung ist deutlich ein Sb-arter Probenbereich zu erkennen.

ρ_0 zu 52 % und $\rho_{0_{in}}$ zu 86 %. Als Übergangstemperaturen findet man $T_S = 150(5)$ K und $T_N = 131(2)$ K. Bei 60 K ist ein weiterer Übergang zu sehen, der vermutlich auf Fremdphasen zurückzuführen ist.

Durch Erhöhung der Antimonkonzentration verändert sich der Widerstandsverlauf, wie der rechte Teil von Abbildung 5.25 zeigt. Wird von Raumtemperatur abgekühlt, nimmt der Widerstand zunächst zu, was einem halbleitenden Verhalten entspricht. Ab $150(5)$ K fällt der Widerstand ab, was dem bekannten strukturellen Phasenübergang zuzuschreiben ist. Die Néel-Temperatur wird aus dem Maximum der ersten Ableitung gemessen und liegt bei ca. $134(2)$ K. Ab 50 K kommt es zu einem erneuten Anstieg des Widerstandes. Von Raumtemperatur bis zum strukturellen Übergang bei 153 K liegt das Restwiderstandsverhältnis immer über 1. Das ist zum Einen ein Hinweis auf halbleitende Eigenschaften und zum Anderen im schlechteren Kontakt der einzelnen Körner begründet. Der Anstieg unterhalb 50 K könnte dem Kondo-Verhalten von FeSb_2 zugeschrieben werden (vgl. Abb. 4.6b). Der Anteil dieser Phase zum Gesamtvolumen der Probe beträgt mindestens 10 %, wobei die Abschätzung nur über die reinen FeSb_2 -Reflexe durchgeführt wurde und Intensität durch Überlagerung mehrerer Reflexe außer Acht gelassen wurde. Gegenüber der antimonfreien Verbindung ist eine Tendenz zu sinkender Übergangstemperatur

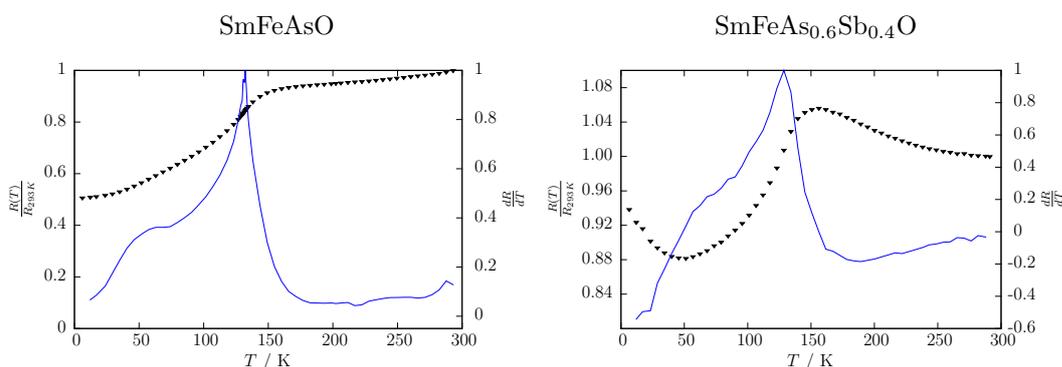


Abbildung 5.25: Transportmessungen an $\text{SmFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}$. Mit steigender Antimoneinwaage nimmt der halbleitende Charakter der Widerstandskurven (schwarz) zu. Die Übergangstemperaturen T_S und T_N bleiben innerhalb ihrer Fehler konstant. Die Ableitung des Widerstandsverlaufes wurde auf das Maximum normiert und ist als blaue Kurve im jeweiligen Graphen dargestellt.

T_S zu erkennen (Abbildung 5.26). Aufgrund der großen Ablesefehler von 5 K ist aber auch durchaus eine konstante Übergangstemperatur denkbar (vgl. Abschnitt 5.4.1). Die Néel-Temperaturen bleiben innerhalb ihrer Fehler konstant bei Erhöhung der Antimoneinwaage. Die fallende Tendenz dieser Messungen geben zunächst einen Hinweis auf eine erfolgreiche Substitution, allerdings ist dies aufgrund der konstant bleibenden Gitterkonstanten unwahrscheinlich.

5.4.3 Kristallografische Untersuchungen für $y = 0.3$

Bei erfolgreicher partieller Substitution von Sauerstoff durch Fluor, sollten die Proben supraleitend werden. Damit könnte ein weiterer Bereich im Phasendiagramm untersucht werden. Die fluorierten Proben wurden über den Eisenoxid-Weg hergestellt. Für das SmF_3 ergibt sich ein hoher Masseverlust bei der Einwaage. In diesem Teil wurden, aufgrund der Ergebnisse aus den vorangegangenen Abschnitten zum nicht erfolgten Antimoneinbau in die Samarium-Verbindungen, werden nur noch zwei Proben exemplarisch hergestellt, um das Resultat zu verifizieren. Tabelle 5.11 zeigt die Gitterkonstanten für die nominellen Einwaagemengen $y = 0$ und $y = 0.3$ jeweils ohne Antimon ($x = 0$). Anders als von den Lanthanverbindungen erwartet, steigt das Volumen der Elementarzelle an (vgl. Abschnitt 5.3.3). Abbildung 5.27 zeigt das Pulverdiffraktogramm der fluorierten Probe mit $x = 0$ und $y = 0.3$. Es wurden die gleichen Fremdphasen wie in Abbildung 5.21 für den LeBail-Fit angenommen. Die Fremdphase SmOF , welche auch in der Arbeit von Chen beschrieben wur-

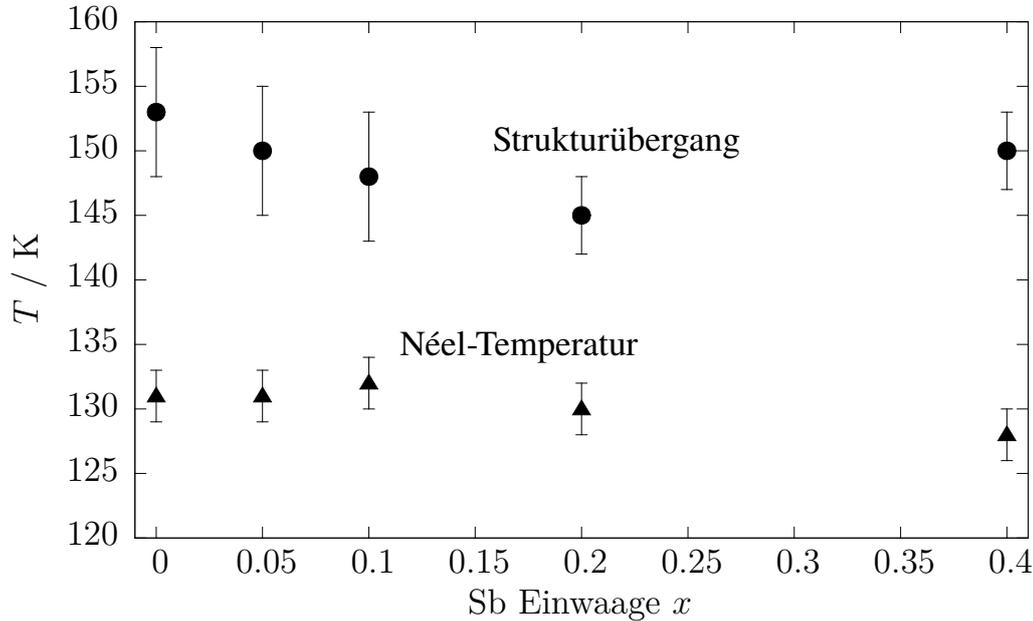


Abbildung 5.26: Übergangstemperaturen der $\text{SmFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}$ -Serie. Bei den Übergangstemperaturen des Strukturüberganges ist eine Tendenz zu sinkenden Übergangstemperaturen erkennen. Innerhalb der Fehler scheint T_S allerdings konstant zu sein.

Tabelle 5.11: Vergleich der Gitterkonstanten von $\text{SmFeAsO}_{1-y}\text{F}_y$ für die nominellen Einwaagen $y = 0$ und $y = 0.3$.

	$y = 0, x = 0$	$y = 0.3, x = 0$	$y = 0.3, x = 0.2$
a	3,939(5) Å	3,9413(3) Å	3,9405(5) Å
c	8,49(1) Å	8,511(1) Å	8,512(1) Å
V	131,7(3) Å	132,21(2) Å	132,17(3) Å

de, ist in der Abbildung mit einem Pfeil markiert [122]. Die R-Werte liegen bei diesen Proben bei $R_p = 30\%$ und $R_{wp} = 40\%$ und damit höher als bei den nicht-fluorierten Verbindungen. Dies liegt an der unbekanntem Fremdphase, markiert durch „?“, die nicht mit verfeinert werden konnte.

Wird nun die Einwaagemenge von Antimon auf $x = 0.2$ erhöht, so ergeben sich Gitterkonstanten von $a = 3,9405(5)$ Å und $c = 8,512(1)$ Å. Innerhalb der Fehler entspricht dies genau den Werten ohne Antimonzugabe. Zur Verdeutlichung sind im unteren Teil von Abbildung 5.27 die Pulverdiffraktogramme der Verbindungen mit $x = 0$ und $x = 0.2$ übereinander gelegt. Es ergibt sich keine Verschiebung der Reflexe und damit keinen Hinweis auf einen erfolgreichen Einbau des Antimons.

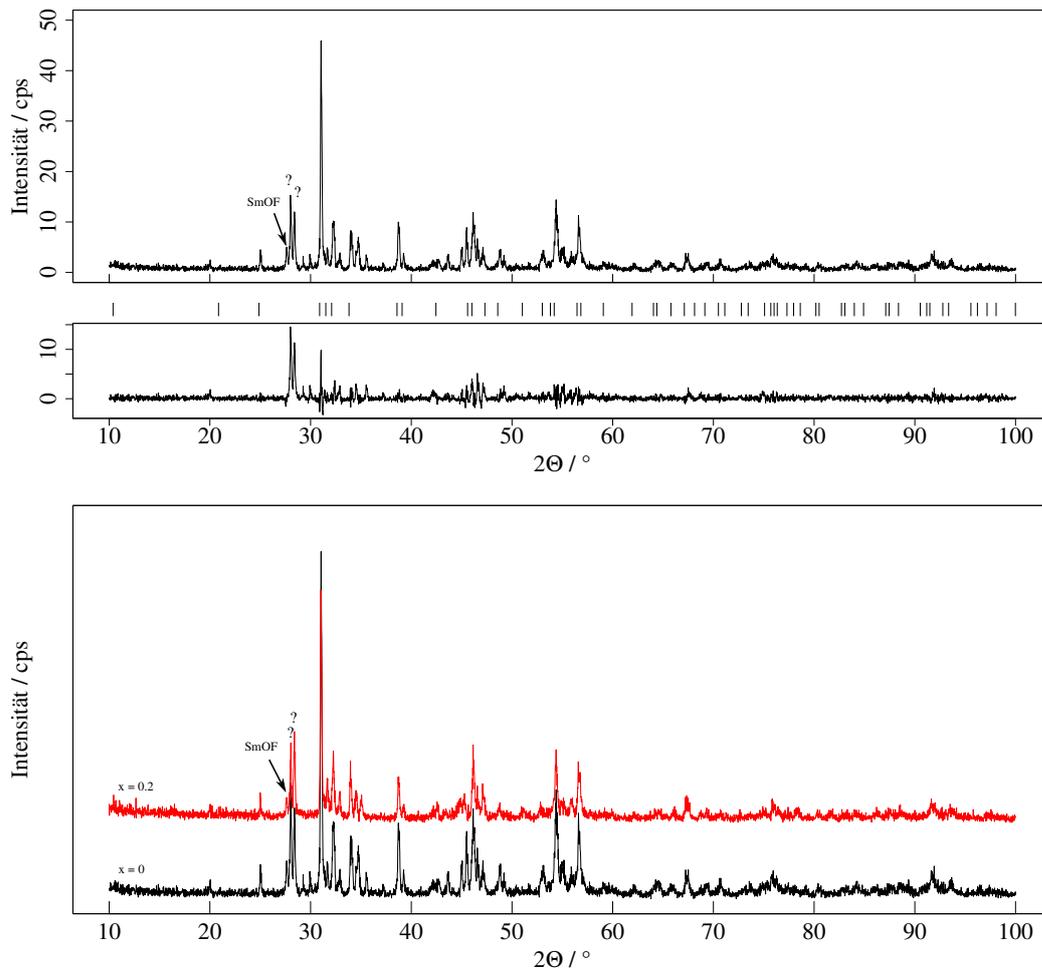


Abbildung 5.27: Oben: Pulverdiffraktogramm von $\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3}$. Es sind die erwarteten Reflexe der nicht-fluorierten Phase mit eingetragen. Ansonsten wurden die gleichen Phasen wie in Abbildung 5.21 verfeinert. Zusätzlich wurde noch eine SmOF Phase gefunden, welche mit einem Pfeil markiert wurde. Die mit (?) markierten Reflexe deuten auf nicht identifizierte Fremdphasen hin. **Unten:** Vergleich der beiden Pulverdiffraktogramme mit den Sb Einwaagen $x = 0$ und $x = 0.2$. Es ist keinerlei Verschiebung der Reflexe zu erkennen.

Tabelle 5.12: Übergangstemperaturen von $\text{SmFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{1-y}\text{F}_y$.

Zusammensetzung	T_S	T_N
$x = 0.0, y = 0.0$	150(5)K	134(2)K
$x = 0.0, y = 0.3$	153(3)K	128(5)K
$x = 0.2, y = 0.3$	150(5)K	129(5)K

5.4.4 Messung des elektrischen Widerstandes für $y = 0.3$

In der Abbildung 5.28 sind die Widerstandsmessungen an den beiden Verbindungen mit der nominellen Zusammensetzung $\text{SmFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{0.7}\text{F}_{0.3}$ dargestellt. Es wird kein supraleitender Übergang beobachtet. Dies ist ein Hinweis darauf, dass mit dem hier verwendeten Verfahren kein oder nur unzureichend Fluor in die Verbindung eingebaut werden kann. Es ist der bereits bekannte Übergang der SDW zu erkennen.

In Tabelle 5.12 werden die Übergangstemperaturen bei verschiedenen Zusammensetzungen verglichen. Es ist innerhalb der Fehler kein Unterschied festzustellen. Die Fluoreinwaage scheint in diesem betrachteten Fall keinen Einfluss auf die Eigenschaften zu haben. Es wird noch einmal gezeigt, dass auch hier das Antimonangebot keinen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften hat. Bei der Probe $x = 0, y = 0.3$ ist, wie bei der entsprechenden Verbindung ohne Fluorangebot ein Übergang bei ca. 60 K zu sehen. Dieser kann durch Fremdphaseneinfluss zustande kommen. Das Restwiderstandsverhältnis bei der antimonfreien Probe liegt oberhalb der Übergangstemperatur bei ungefähr 1 und fällt bis auf ca. 0,27 ab. Bei der Probe mit 20% Antimoneinwaage ist oberhalb der Übergangstemperatur ein moderater Anstieg des Restwiderstandes auf das 1,1-fache des Raumtemperaturwiderstandes zu sehen. Danach fällt dieser auf nur 0,8 ab und steigt ab ca. 50 K wieder an. Dies ist wieder Folge der Verunreinigung der Probe durch FeSb_2 und deren Kondo-Verhaltens. Das hohe Restwiderstandsverhältnis in dieser Probe ist ein Zeichen für Gitterdefekte, welche zu einer erhöhten Elektronenstreuung führen. Insgesamt ist dieses Verhalten schon von den 122-Verbindungen her bekannt und zeigt, dass Antimon hier nicht in die Verbindung eingebaut werden kann.

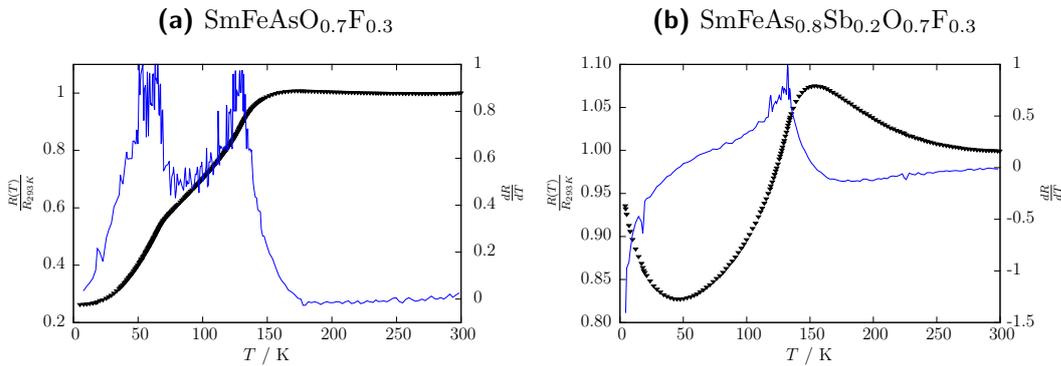


Abbildung 5.28: Widerstandsmessung an $\text{SmFeAs}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{0.7}\text{F}_{0.3}$ (schwarze Kurve) für $x = 0$ und 0.2 . Bei der antimonfreien Probe ist der Restwiderstand kleiner als bei der Probe mit Antimoneinwaage.

5.4.5 Diskussion

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass SmFeAsO hergestellt werden konnte und die Gitterkonstanten den aus der Literatur bekannten Werten entsprechen. Die Synthese ist allerdings deutlich schwieriger durchzuführen, als bei den Lanthan-Verbindungen. Der Eisenoxid-Weg ist dem Samariumoxid-Weg überlegen, da hier der Fremdphasenanteil deutlich reduziert wird.

Es wurde gezeigt, dass durch Antimonzugabe keine Veränderungen der Gitterparameter stattfinden und auch die physikalischen Eigenschaften nicht geändert werden. Verglichen mit dem Elementarzellvolumen der Lanthan-Verbindungen von $142,22(1) \text{ \AA}$ haben die Samarium-Verbindungen ein deutlich kleineres Volumen von $131,7(3) \text{ \AA}$. Die Gitterkonstante a liegt mit $3,939(5) \text{ \AA}$ ungefähr im Bereich von a der Barium-Verbindung ($3,9623(2) \text{ \AA}$). In beiden Verbindungen war die Substitution nicht erfolgreich, was den Schluss zulässt, dass dieser Parameter für eine erfolgreiche Substitution entscheidend sein könnte.

Die Synthese der supraleitenden Verbindungen war mit dem hier aufgeführten Verfahren nicht erfolgreich. Der für diese Proben verwendete Eisenoxid-Weg reduzierte den Fremdphasenanteil, allerdings wurde Fluor offenbar nicht in die Kristallstruktur eingebaut, da es weder zu einer Änderung der Gitterparameter, noch zur Erniedrigung der Übergangstemperatur des SDW-Überganges bzw. zu einer Bildung eines supraleitenden Überganges kam. Die so hergestellten Proben bestätigten nochmals die Beobachtung, dass in diesen Verbindungen der Antimoneinbau nicht erfolgreich verlief.

Kapitel

Zusammenfassung 6

In der vorliegenden Arbeit wurde die Möglichkeit der Substitution des Arsens durch das isoelektronische Element Antimon in verschiedenen Eisenpniktiden untersucht. Um den Einbau des Antimons nachzuweisen, wurden Substitutionsserien hergestellt und an ihnen die Gitterparameter und die physikalischen Eigenschaften (Übergangstemperaturen der SDW und supraleitende Sprungtemperatur) in Abhängigkeit der Einwaagemenge des Antimons bestimmt. Es wurden Verbindungen der 122- und der 1111-Verbindungen der Eisenpniktide für die Untersuchungen verwendet.

Bei den 122-Verbindungen wurden die nicht-supraleitenden BaFe_2As_2 und supraleitenden cobaltlegierten Verbindungen dieser Reihe betrachtet, da diese in der Klasse der 122-Eisenpniktide das größte Elementarzellenvolumen besitzen und hier die Wahrscheinlichkeit eines erfolgreichen Antimoneinbaus am größten ist. Zunächst wurden beide Klassen synthetisiert und charakterisiert. Über den Syntheseweg mit dem Precursor BaAs konnten nahezu einphasige Proben mit den aus der Literatur bekannten Eigenschaften hergestellt werden. Bei sukzessiver Erhöhung der Antimoneinwaage kommt es zur Bildung von Fremdphasen. Die Rietveld-Verfeinerung ergab, dass tatsächlich kein Antimon in die Verbindungen eingebaut wurde, da sich Bindungslängen und -winkel der Fe–As-Schicht mit Sb-Zugabe nicht veränderten. Die Messungen des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur ergaben bei den nicht-supraleitenden Verbindungen eine SDW-Übergangstemperatur von 136(5) K und bei den supraleitenden Verbindungen eine Sprungtemperatur von 24(2) K. Zur Verifikation der Supraleitung, wurde neben den elektronischen Transportmessungen die Messung der magnetischen Wechselfeldsuszeptibilität

durchgeführt, welche die Sprungtemperatur bestätigte. Beide Übergangstemperaturen änderten sich bei Antimonzugabe nicht, vielmehr ergaben sich in den Messungen zusätzliche Übergänge, die den Fremdphasen FeSb und FeSb₂, zugeordnet werden konnten. Es ist aufgrund der Kristallstruktur offenbar nicht möglich, Antimon in die 122-Verbindungen der Eisenpniktide einzubauen.

Bei den 1111-Verbindungen kann das Elementarzellenvolumen über die Wahl der seltenen Erde, aufgrund der Lanthanidenkontraktion, eingestellt werden. Für die vorliegende Arbeit wurden die Verbindungen mit Lanthan ($V_{1111} = 142,22 \text{ \AA}^3$) und Samarium ($V_{1111} = 131,7 \text{ \AA}^3$) hergestellt und untersucht. Es wurden zwei Synthesewege beschrieben. Entweder wurde im Ausgangsgemisch das Seltenerdoxid oder das Eisenoxid verwendet. Der Weg über das Eisenoxid stellt sich als der Bessere heraus, da hierbei weniger Fremdphasen in den Proben zu finden waren. Für den Eisenoxid-Weg wurden binäre Seltenerd-Arsenide und Antimonide synthetisiert. Dies gelang durch eine Wärmebehandlung deren Verlauf im Rahmen dieser Arbeit optimiert wurde.

Bei den Lanthanverbindungen konnte sowohl bei den nicht-supraleitenden, als auch bei den supraleitenden Verbindungen, bei Erhöhung der Antimoneinwaage eine lineare Zunahme der Gitterparameter nachgewiesen werden. Die Übergangstemperaturen, verursacht durch die SDW, nahmen ab. Als Einbaugrenze wurde bei den nicht-supraleitenden Proben eine Antimonkonzentration von 50 % gefunden. Die supraleitenden Sprungtemperaturen durchlaufen, bei einer Konzentration von 15 %, ein Maximum. Die Sprungtemperatur konnte damit von 11 K auf 27 K erhöht werden. Als Einbaugrenze wurde eine Antimonkonzentration von 25 % gefunden. Die ermittelten Daten wurden als Phasendiagramm dargestellt und damit das Bild über den Einfluss von negativem chemischen Druck auf die Eisenpniktide erweitert.

Die Synthese der Samarium-Verbindungen mit den hier vorgestellten Synthesewegen gelang nur für die nicht-supraleitenden Proben. Hier zeigte sich, genau wie bei den 122-Verbindungen, dass eine Erhöhung der Antimonkonzentration in der Probe die Bildung von Fremdphasen zur Folge hat. Es ist keine Variation der Gitterparameter und auch keine Änderung der Übergangstemperaturen von $T_S = 150(5) \text{ K}$ und $T_N = 131(2) \text{ K}$ zu sehen.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Substitution von Arsen durch Antimon in den Eisenpniktiden nur in engen Grenzen gelingt. Bei zu kleinen

Zellvolumina, oder bei zu hohem Substitutionsgrad steigt bei Antimoneinwaage der Fremdphasenanteil. Daraus folgt, dass die 122- und 1111-Verbindungen mit Arsen an ihrer Stabilitätsgrenze gegenüber negativem chemischen Druck liegen. Die Berechnungen der Antimonverbindungen in der Arbeit von Moon [30], bleiben also in weiten Teilen Theorie.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Kamerlingh Onnes, Proceedings Royal Acad. Amsterdam, **14**, 113 (1911).
- [2] W. Meissner und R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften, **21**, 787 (1933).
- [3] J. Nagamatsu et al., Nature, **410**, 63 (2001).
- [4] J. G. Bednorz und K. A. Müller, Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, **64**, 189 (1986).
- [5] C. W. Chu et al., Science, **235**, 567 (1987).
- [6] M. K. Wu et al., Physical Review Letters, **58**, 908 (1987).
- [7] G. F. Sun et al., Physics Letters A, **192**, 122 (1994).
- [8] A. Schilling et al., Nature, **363**, 56 (1993).
- [9] P. H. Hor et al., Physical Review Letters, **58**, 1891 (1987).
- [10] K. Shimizu et al., Nature, **412**, 316 (2001).
- [11] H. F. Braun, Physics Letters A, **75**, 386 (1980).
- [12] H. F. Braun et al., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **25**, 117 (1981).
- [13] B. T. Matthias et al., Physical Review Letters, **1**, 449 (1958).
- [14] B. T. Matthias, Journal of Applied Physics, **31**, S23 (1960).

- [15] W. A. Fertig et al., Physical Review Letters, **38**, 987 (1977).
- [16] Z.-A. Ren et al., EPL (Europhysics Letters), **83**, 17002 (2008).
- [17] P. Dai et al., Nature Physics, **8**, 709 (2012).
- [18] M. Sunagawa et al., Scientific Reports, **4** (2014).
- [19] G. Czycholl, *Theoretische Festkörperphysik*, Springer-Lehrbuch (Springer, 2008), 3. Aufl.
- [20] H.-H. Klauss et al., Physical Review Letters, **101**, 077005 (2008).
- [21] M. Rotter et al., Physical Review B, **78**, 020503 (2008).
- [22] E. Fawcett, Reviews of Modern Physics, **60**, 209 (1988).
- [23] G. Grüner, Reviews of Modern Physics, **66**, 1 (1994).
- [24] C. de la Cruz et al., Nature, **453**, 899 (2008).
- [25] T. Nomura et al., Superconductor Science and Technology, **21**, 125028 (2008).
- [26] M. Ishikado et al., arXiv:0809.5128 [cond-mat] (2008).
- [27] J. W. Lynn und P. Dai, Physica C: Superconductivity, **469**, 469 (2009).
- [28] F. jie Ma et al., Frontiers of Physics in China, **5**, 150 (2009).
- [29] S. Takeshita und R. Kadono, New Journal of Physics, **11**, 035006 (2009).
- [30] C.-Y. Moon et al., Physical Review B, **80**, 054522 (2009).
- [31] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (Oldenbourg Verlag, 2006), 14. Aufl.
- [32] J. Brentano, Proceedings of the Physical Society of London, **37**, 184 (1924).

- [33] L. Spieß et al., *Moderne Röntgenbeugung* (Vieweg + Teubner, 2009), 2. Aufl.
- [34] R. A. Young, *The Rietveld Method, Monographs on Crystallography*, Bd. 5 (Oxford University Press, 1995).
- [35] B. H. Toby, *Powder Diffraction*, **21**, 67 (2006).
- [36] Lakeshore Cryotronics VGE-7031 Produktbeschreibung, URL: <http://www.lakeshore.com/products/cryogenic-accessories/varnish/pages/Overview.aspx> – Zugriffsdatum: 13.06.2015.
- [37] M. Couach und A. F. Khoder, Ac Susceptibility Responses of Superconductors: Cryogenic Aspects, Investigation of Inhomogeneous Systems and of the Equilibrium Mixed State, in D. R. A. Hein et al. (Hg.), *Magnetic Susceptibility of Superconductors and Other Spin Systems*, S. 25–48 (Springer US, 1991).
- [38] S. Foner, *Review of Scientific Instruments*, **30**, 548 (1959).
- [39] Hardware Reference Manual 7400 Series VSM System.
- [40] P. L. Alireza et al., *Journal of Physics: Condensed Matter*, **21**, 012208 (2009).
- [41] Y.-Z. Zhang et al., *Physical Review B*, **80**, 094530 (2009).
- [42] K. Sasmal et al., *Physical Review Letters*, **101**, 107007 (2008).
- [43] M. Rotter et al., *Physical Review Letters*, **101**, 107006 (2008).
- [44] T. Terashima et al., *Journal of the Physical Society of Japan*, **78**, 063702 (2009).
- [45] B. Shen et al., *Physical Review B*, **84**, 184512 (2011).
- [46] C. Gen-Fu et al., *Chinese Physics Letters*, **25**, 3403 (2008).

- [47] Z. Bukowski et al., *Physical Review B*, **79**, 104521 (2009).
- [48] G. Wu et al., *Journal of Physics: Condensed Matter*, **20**, 422201 (2008).
- [49] Z. Ren et al., *Physical Review B*, **78**, 052501 (2008).
- [50] H. S. Jeevan et al., *Physical Review B*, **78**, 092406 (2008).
- [51] Y. Qi et al., *New Journal of Physics*, **10**, 123003 (2008).
- [52] A. S. Sefat et al., *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 117004 (2008).
- [53] Y. Nakajima et al., *Journal of the Physical Society of Japan*, **78**, 023702 (2009).
- [54] L. J. Li et al., arXiv: 0809.2009 (2008).
- [55] A. S. Sefat et al., *Physical Review B*, **79**, 094508 (2009).
- [56] G. S. Tucker et al., *Physical Review B*, **86**, 020503 (2012).
- [57] A. S. Sefat et al., *Physical Review B*, **79**, 224524 (2009).
- [58] H.-H. Kuo et al., *Physical Review B*, **84**, 054540 (2011).
- [59] N. Ni et al., *Physical Review B*, **80**, 024511 (2009).
- [60] F. Han et al., *Physical Review B*, **80**, 024506 (2009).
- [61] Y. Qi et al., *Physica C: Superconductivity*, **469**, 1921 (2009).
- [62] L. E. Klintberg et al., *Journal of the Physical Society of Japan*, **79**, 123706 (2010).
- [63] S. Jiang et al., *Journal of Physics. Condensed Matter: An Institute of Physics Journal*, **21**, 382203 (2009).
- [64] M. Rotter et al., *Physical Review B*, **82**, 014513 (2010).

- [65] H. L. Shi et al., *Journal of Physics: Condensed Matter*, **22**, 125702 (2010).
- [66] I. Lindeberg und Y. Andersson, *Journal of the Less Common Metals*, **175**, 163 (1991).
- [67] B. Pei et al., *Calphad*, **19**, 1 (1995).
- [68] P. Feschotte und D. Lorin, *Journal of the Less Common Metals*, **155**, 255 (1989).
- [69] T. Yashiro et al., *Journal of the Physical Society of Japan*, **34**, 58 (1973).
- [70] R. Kumar et al., *Physical Review B*, **32**, 69 (1985).
- [71] C. Petrovic et al., *Physical Review B*, **67**, 155205 (2003).
- [72] C. Petrovic et al., *Physical Review B*, **72**, 045103 (2005).
- [73] K. Selte et al., *Acta Chemica Scandinavica*, **26**, 3101 (1972).
- [74] X. F. Wang et al., *Physical Review Letters*, **102**, 117005 (2009).
- [75] P. Villars (2014), LaFeAsO, rt (LaFeAsO rt, T = 300 K) Crystal Structure, URL: http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1627184 – Zugriffsdatum: 13.04.2015.
- [76] H. Takahashi et al., *Nature*, **453**, 376 (2008).
- [77] H. Takahashi et al., *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **22**, 595 (2009).
- [78] C. Wang et al., *EPL (Europhysics Letters)*, **83**, 67006 (2008).
- [79] L.-J. Li et al., *Physical Review B*, **78**, 132506 (2008).
- [80] Y. Kamihara et al., *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 3296 (2008).
- [81] J. Zhao et al., *Nature Materials*, **7**, 953 (2008).

- [82] G. F. Chen et al., *Physical Review Letters*, **100**, 247002 (2008).
- [83] S. A. J. Kimber et al., *Physical Review B*, **78**, 140503 (2008).
- [84] Z. A. Ren et al., *Materials Research Innovations*, **12**, 105 (2008).
- [85] W. Tian et al., *Physical Review B*, **82**, 060514 (2010).
- [86] Z.-A. Ren et al., *EPL (Europhysics Letters)*, **82**, 57002 (2008).
- [87] R. Zhi-An et al., *Chinese Physics Letters*, **25**, 2215 (2008).
- [88] A. Martinelli et al., *Journal of Alloys and Compounds*, **477**, L21 (2009).
- [89] F. Nitsche et al., *Solid State Sciences*, **19**, 162 (2013).
- [90] Y. J. Cui et al., *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **23**, 625 (2010).
- [91] J. Yang et al., *Superconductor Science and Technology*, **21**, 082001 (2008).
- [92] J.-W. G. Bos et al., *Chemical Communications*, S. 3634–3635 (2008).
- [93] K. Miyazawa et al., *Journal of the Physical Society of Japan*, **78**, 034712 (2009).
- [94] J. A. Rodgers et al., *Physical Review B*, **80**, 052508 (2009).
- [95] P. M. Shirage et al., *EPL (Europhysics Letters)*, **92**, 57011 (2010).
- [96] H.-H. Wen et al., *EPL (Europhysics Letters)*, **82**, 17009 (2008).
- [97] J. Ju et al., *New Journal of Physics*, **11**, 083003 (2009).
- [98] K. Kasperkiewicz et al., *Chemical Communications*, S. 707–709 (2009).
- [99] A. S. Sefat et al., *Physical Review B*, **78**, 104505 (2008).

- [100] C. Wang et al., Physical Review B, **79**, 054521 (2009).
- [101] Y. Qi et al., Physical Review B, **80**, 054502 (2009).
- [102] P. Bonfà et al., arXiv:1110.4812 [cond-mat] (2011).
- [103] S. Sanna et al., Physical Review Letters, **107**, 227003 (2011).
- [104] B. Joseph et al., Superconductor Science and Technology, **26**, 065005 (2013).
- [105] T. M. McQueen et al., Physical Review B, **78**, 024521 (2008).
- [106] C. Wang et al., EPL (Europhysics Letters), **86**, 47002 (2009).
- [107] Y. Kamihara et al., Physical Review B, **78**, 184512 (2008).
- [108] G. F. Chen et al., Physical Review Letters, **101**, 057007 (2008).
- [109] A. Aeby et al., Solid State Communications, **13**, 1365 (1973).
- [110] P. Villars (2014), SmAs Crystal Structure, URL: http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1704339 – Zugriffsdatum: 27.04.2015.
- [111] A. Iandelli, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, **288**, 81 (1956).
- [112] P. Villars (2014), LaSb Crystal Structure, URL: http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1700917 – Zugriffsdatum: 04.05.2015.
- [113] P. Villars (2014), SmSb Crystal Structure, URL: http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0525411 – Zugriffsdatum: 04.05.2015.
- [114] S. Muir et al., Journal of Solid State Chemistry, **185**, 156 (2012).

- [115] L. Vegard, Zeitschrift für Physik, **5**, 17 (1921).
- [116] W. Klein und H.-A. Klein, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, **248**, 167 (1941).
- [117] Y. Kohama et al., Physical Review B, **79**, 144527 (2009).
- [118] T. Oka et al., Physical Review Letters, **108**, 047001 (2012).
- [119] S. J. E. Carlsson et al., Physical Review B, **84**, 104523 (2011).
- [120] C. Wang et al., Science China Physics, Mechanics and Astronomy, **53**, 1225 (2010).
- [121] J. Prakash et al., Superconductor Science and Technology, **24**, 125008 (2011).
- [122] X. H. Chen et al., Nature, **453**, 761 (2008).
- [123] P. Villars (2014), Sm₂O₃ Crystal Structure, URL: http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0541717 – Zugriffsdatum: 01.06.2015.
- [124] P. Villars (2014), FeAs₂ Crystal Structure, URL: http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1415799 – Zugriffsdatum: 01.06.2015.
- [125] P. Villars (2014), FeAs Crystal Structure, URL: http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0526841 – Zugriffsdatum: 01.06.2015.

Danksagung

Zuerst danke ich recht herzlich meinem Doktorvater Prof. Dr. Hans F. Braun für die jahrelange Unterstützung meiner Arbeit, die vielen wertvollen Diskussionen innerhalb und außerhalb der regelmäßigen Besprechungen und die daraus resultierenden Impulse für neue Ideen. Mit viel Vertrauen hat er mir die Möglichkeit gegeben dieses Thema zu bearbeiten und mit seiner ruhigen Art immer eine motivierende und für mich gewinnbringende Arbeitsatmosphäre geschaffen.

Prof. Dr. Lothar Kador danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und die Zeit die er sich genommen hat, um mit mir ausführlich über die Arbeit zu sprechen.

Ich danke allen Mitstreitern aus der EP V für das gute Arbeitsklima innerhalb des Lehrstuhls. Insbesondere danke ich Klaus Oetter für sämtliche Unterstützungen bei der Herstellung diverser Probenhalter, spezieller Flanschverbindungen, von Werkzeugen, von Indiumdraht u.v.m. Ich war stets „ein zufriedener Kunde“☺. Carmen Kerling danke ich für die Instandhaltung der Laborgeräte, sowie alle organisatorischen Erledigungen rund um die Laborarbeit. Unserem IT-Beauftragten Andreas Forstner gilt mein Dank für die Kommunikation mit dem IT-Servicezentrum, sowie für die Hilfe bei Problemen mit elektronischem Gerät.

Michael Heimler und Harald Heindl danke ich für die zuverlässige Versorgung mit qualitativ hochwertigem flüssigen Helium und ihrer Nachsicht, sollte ich die streng terminierten Heliummeldungen doch einmal vergessen haben.

Christine Linser gilt mein Dank, weil sie mich immer mit viel Geduld unterstützt hat bei den unliebsamen Aufgaben eines Doktoranden. Zu nennen wären hierbei alle anfallenden Anträge, Formulare sowie die organisatorischen Arbeiten für die Durchführung von Dienstreisen. Bei Bedarf gab es auch immer einen Beruhigungstee.

Frau Prof. Dr. Birgit Weber und Charles Lochenie danke ich für die Bereitstellung des SQUID-Magnetometers sowie für die Durchführung diverser Messungen.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinem Mitstreiter Matthias Gebhardt bedanken. Seine Programmierkenntnisse und seine Liebe für R haben mir einige Probleme aus der Welt geschafft. Das tägliche Kaffeetrinken um 9 Uhr war ein Ritual welches 11 Jahre bestand hatte und mir half diese lange Zeit mit all ihren Höhen und Tiefen zu überstehen. Ein legendärer Master Chief (Hallo Insider ☺) und eine legendäre Persönlichkeit. Des Weiteren danke ich der kompletten AG W. Köhler für die tägliche Gesellschaft beim Mittagessen.

Christin Langner danke ich für ein stets offenes Ohr bei Problemen und dass sie mir bei Gesprächen und Unternehmungen immer einen Motivationsschub verpasst hat. Für das Korrekturlesen der Arbeit danke ich Claudia Sollmann. Für viele Diskussionen und Gespräche möchte ich auch Marie Tritschel danke sagen, ohne die die stressigen Zeiten nicht so problemlos abgelaufen wären.

Laborarbeit ist Teamarbeit und so danke ich hier allen Kollegen, Diplomanden, Bachelor- und Masterstudenten, die ich die letzten Jahre mit begleiten durfte und die durch ihren Fleiß und ihr Können ein optimales Arbeitsklima in der Gruppe geschaffen haben. Hier möchte ich namentlich nennen: Matthias Gebhardt, Christian Hochmuth, Johannes Heinke, Sibylla „Billy“ Munstermann, Robert Voutta, Christoph Karl, Michael Orlishausen, Konstantin Kern, Karl-Heinz Schön, Nadine Kurz, Simon Wawra, Johannes Horn, Julian Rauh, Sebastian Wolf und Lukas Wehmeier.

Ich hoffe, dass ich niemanden vergessen habe. Falls doch, dann seht es mir nach. Damit möchte ich nun die Arbeit abschließen und den Wunsch äußern möglichst mit vielen von euch den Kontakt aufrecht erhalten zu können.

Der Abschied von einer langen und wichtigen Arbeit ist immer mehr traurig als erfreulich.

Friedrich Schiller, 1796

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Weiterhin erkläre ich, dass ich die Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. -vermittlern oder ähnlichen Dienstleistern weder bisher in Anspruch genommen habe, noch künftig in Anspruch nehmen werde.

Zusätzlich erkläre ich hiermit, dass ich keinerlei frühere Promotionsversuche unternommen habe.

Bayreuth, den 19. November 2015

Daniel Schmidt