

# **Elektrische und magnetische Eigenschaften metallreicher Seltenerdmetallhalogenide**

MIKHAIL RYAZANOV

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart 2004

# **Elektrische und magnetische Eigenschaften metallreicher Seltenerdmetallhalogenide**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart zur  
Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von  
**MIKHAIL RYAZANOV**  
aus Moskau

Hauptberichter:	Prof. Dr. A. Simon
Mitberichter:	Prof. Dr. Th. Schleid
Tag der Einreichung:	19.10.2004
Tag der mündlichen Prüfung:	09.12.2004

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart  
2004

*Meinen Eltern*

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht

“Untersuchungen im System  $\text{LaI}_2/\text{H}_2$ : Phasenverhältnisse und Fehlordnung”

M. Ryazanov, A. Simon, Hj. Mattausch

*Z. Anorg. Allg. Chem.* **630** (2004) 104.

„The structural change of lanthanum diiodide upon hydrogenation“

M. Ryazanov, A. Simon, Hj. Mattausch, R.K. Kremer

*J. Alloys and Compounds* **374** (2004) 142.

Wissenschaftlicher Tätigkeitsbericht des Max-Planck-Instituts  
für Festkörperforschung, Stuttgart (2003)

“Preparation of lanthanum hydride diiodides towards superconductivity  
predicted from electronic structure calculations”

M. Ryazanov, A. Simon, Hj. Mattausch, R. K. Kremer

5th International Conference on f-Elements, Genf (2003) [Posterbeitrag]

XVI. Tage der Selten Erden, Berlin (2003) [Posterbeitrag]

“Large negative magnetoresistance in the system Gadolinium-Iodine-Hydrogen”

M. Ryazanov, A. Simon, Hj. Mattausch, R. K. Kremer

9<sup>th</sup> European Conference on Solid State Chemistry, Stuttgart (2003) [Posterbeitrag]

XVI. Tage der Selten Erden, Berlin (2003) [Posterbeitrag]

“ $\text{YIH}_n$  : A new family of metal-rich hydride halides”

M. Ryazanov, A. Simon, Hj. Mattausch

*Z. Anorg. Allg. Chem.* **630** (2004) 1401.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	1
<b>2</b>	<b>Experimentelle Grundlagen</b>	4
2.1	Allgemeine Präparationsmethoden .....	4
2.1.1	Handhabung der Substanzen.....	4
2.1.2	Tantaltiegel .....	4
2.1.3	Allgemeine Versuchsdurchführung .....	4
2.2	Vorbereitung und Präparation der Ausgangssubstanzen.....	5
2.2.1	Seltenerdmetalle.....	5
2.2.2	Wasserstoff .....	5
2.2.3	Seltenerdmetallhydride .....	5
2.2.4	Seltenerdmetalltrihalogenide .....	5
2.2.5	Weitere Edukte.....	6
2.3	Apparatur zur Hydrierung .....	7
2.4	Allgemeine Untersuchungsmethoden .....	8
2.4.1	Chemische Analyse.....	8
2.4.1.1	Quantitative Wasserstoffbestimmung.....	8
2.4.2	Differentialthermoanalyse.....	9
2.4.3	Röntgenografische Untersuchungen .....	9
2.4.4	Elektronenmikroskopische Untersuchungen .....	10
2.4.5	Magnetische Messungen.....	11
2.4.6	Elektrische Widerstandsmessungen.....	13
2.4.7	Wärmekapazitätsmessungen .....	14
<b>3</b>	<b>Lanthan(hydrid)iodide <math>\text{LaI}_2</math> und <math>\text{LaI}_2\text{H}_x</math></b>	15
3.1	Allgemeines.....	15
3.2	Synthese von $\text{LaI}_2$ .....	16
3.3	Hydrierung von $\text{LaI}_2$ .....	17
3.4	Strukturuntersuchung an Pulvern .....	19
3.5	Zur Phasenbreite von $\text{LaI}_2\text{H}_x$ .....	24
3.6	Suszeptibilitätsmessungen.....	26

<b>4</b>	<b>LaI<sub>2</sub> : Substitutions- und Interkalationsversuche</b>	<b>28</b>
4.1	Versuche zum Kationenersatz La <sub>1-x</sub> Ba <sub>x</sub> I <sub>2</sub> .....	28
4.2	Versuche zum Anionenersatz La(I <sub>1-x</sub> Te <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> .....	29
4.3	Interkalation von Alkalimetallen.....	32
<b>5</b>	<b>Aspekte zum Magnetismus</b>	<b>34</b>
5.1	Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten .....	34
5.1.1	RKKY-Kopplung.....	35
5.2	Verschiedene Erscheinungsformen des Magnetismus .....	36
<b>6</b>	<b>Gadolinium(hydrid)iodide GdI<sub>2</sub> und GdI<sub>2</sub>H<sub>x</sub></b>	<b>40</b>
6.1	Einleitung .....	40
6.2	Problematik der Synthese von GdI <sub>2</sub> .....	42
6.3	Darstellung von GdI <sub>2</sub> .....	43
6.4	Bestimmung der <i>Curie</i> -Temperatur von GdI <sub>2</sub> .....	46
6.4.1	Magnetisierungsmessung.....	47
6.4.2	Modifizierte Arrotts Kurven .....	49
6.4.3	<i>ac</i> -Suszeptibilitätsmessung.....	53
6.4.4	Wärmekapazitätsmessung.....	55
6.5	Magnetwiderstandsmessung an GdI <sub>2</sub> .....	57
6.6	Die Phasen GdI <sub>2</sub> H <sub>x</sub> .....	59
6.6.1	Darstellung.....	59
6.6.2	Kristallografische Eigenschaften .....	62
6.6.3	Magnetische Eigenschaften .....	65
6.6.3.1	Untersuchungen in <i>dc</i> -Feldern.....	65
6.6.3.2	Untersuchungen in <i>ac</i> -Feldern.....	70
6.6.4	Elektrische Eigenschaften.....	75
6.7	Diskussion der physikalischen Eigenschaften.....	79
<b>7</b>	<b>Hydridhalogenide LnIH<sub>x</sub> von Y und Gd</b>	<b>85</b>
7.1	Allgemeines.....	85
7.2	Die Phase YIH <sub>x</sub> .....	87
7.2.1	Darstellung.....	87

7.2.2	Phasenbeziehungen zwischen $YIH_x$ und $YIH_2$ .....	88
7.2.3	Strukturuntersuchung an Pulvern.....	90
7.2.4	Physikalische Eigenschaften.....	94
7.3	Die Phasen $GdIH_x$ .....	98
7.3.1	Darstellung.....	98
7.3.2	Kristallografische Eigenschaften .....	98
7.3.3	Magnetische Eigenschaften .....	101
7.3.3.1	Untersuchungen in <i>dc</i> -Magnetfeldern.....	101
7.3.3.2	Untersuchungen in <i>ac</i> -Magnetfeldern.....	106
7.3.3.3	Wärmekapazitätsmessungen.....	109
7.3.4	Elektrische Eigenschaften.....	111
7.4	Bandstrukturrechnungen .....	116
7.4.1	Bandstruktur von $YIH$ .....	116
7.5	Diskussion der physikalischen Eigenschaften.....	119
<b>8</b>	<b>Weitere Systeme</b> .....	<b>123</b>
8.1	Versuche zur Darstellung von $YI_2(H)_x$ .....	123
8.2	Iodidtelluride $Ln_2I_2Te$ von La und Gd .....	123
8.2.1	Synthese .....	123
8.2.2	Strukturuntersuchung an Pulvern.....	124
8.2.3	Physikalische Eigenschaften von $La_2I_2Te$ .....	127
8.2.4	Physikalische Eigenschaften von $Gd_2I_2Te$ .....	129
8.3	Untersuchungen an $LaI$ .....	133
8.3.1	Darstellung.....	133
8.3.2	Thermische Untersuchungen .....	134
8.3.3	Röntgenografische Untersuchung.....	135
8.3.4	Elektronenmikroskopische Untersuchung .....	136
8.3.4.1	EDX-Analysen.....	136
8.3.4.2	Elektronenbeugung .....	137
8.3.4.2	HRTEM-Untersuchung.....	140
8.3.4	Physikalische Eigenschaften.....	142
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>144</b>

<b>10 Summary</b>	147
<b>Literatur</b>	152
<b>A. Kristallografischer Anhang</b>	159
<b>Danksagung</b>	167
<b>Lebenslauf</b>	169

### Abbildungsverzeichnis

1.1	Elektrischer Widerstand von $GdI_2$ als Funktion der Temperatur und des Magnetfeldes.	2
1.2	Bandstrukturen von Dihalogeniden $LaI_2$ und $GdI_2$	3
2.1	Aufbau der verwendeten Hydrierapparatur	7
2.2	Temperaturabhängigkeit des Wasserstoffdrucks für eine leere Apparatur	8
3.1	Phasendiagramm des Systems $La/LaI_3$	15
3.2	Perspektivische Darstellung der Struktur von $LaI_2$	16
3.3	Temperaturabhängigkeit des Wasserstoffdrucks für eine mit $LaI_2$ beschickte Apparatur	18
3.4	Röntgenpulverdiagramme für $LaI_2$ und $LaI_2H$	19
3.5	Schematische Wiedergabe der Strukturtypen $2H-MoS_2$ und $2H-NbS_2$	20
3.6	Gegenüberstellung des von $LaI_2H$ gemessenen und der mit Multischicht-Stapelvarianten vom $MoS_2$ -/ $NbS_2$ -Typ berechneten Röntgenpulverdiagramme	21
3.7	Gegenüberstellung experimenteller Röntgenpulverdiagramme von $LaI_2H$ und der mit Stapelwahrscheinlichkeiten $q$ für Domänen vom $2H-MoS_2$ - und $2H-NbS_2$ -Typ berechneten	23
3.8	Gitterparameter von $LaI_2H_x$ in Abhängigkeit vom H-Gehalt	25
3.9	Molsuszeptibilitäten von $LaI_2$ und $LaI_2H_{0.95}$ als Funktion der Temperatur	26
4.1	Röntgenpulverdiagramme von " $La_{1-x}Ba_xI_2$ "	29
4.2	Röntgenpulverdiagramme von " $La(I_{1-x}Te_x)_2$ "	31
5.1	RKKY-Wechselwirkung: Resultierende Spindichtevertellung der Leitungselektronen in der Nähe eines lokalen Momentes	36
5.2	Schematische Spinverteilung in <i>Spero</i> -, <i>Aspero</i> - und <i>Mictomagneten</i>	37



5.3	$\chi(T)$ -Abhängigkeit für Spin(cluster)gläser .....	38
5.4	<i>zfc</i> -Suszeptibilität des Spinglas-Systems $\text{Cu}_{0,94}\text{Mn}_{0,06}$ .....	39
6.1	Perspektivische Darstellung der Struktur von $\text{GdI}_2$ .....	40
6.2	Phasendiagramm des Systems $\text{Gd}/\text{GdI}_3$ .....	42
6.3	Gemessene und berechnete Röntgenpulverdiagramme von $\text{GdI}_2$ .....	45
6.4	Gegenüberstellung der Röntgenpulverdiagramme von $\text{GdI}_2$ (6) und $\text{GdIO}$ .....	46
6.5	Temperaturabhängigkeit der <i>fc</i> -Magnetisierung von $\text{GdI}_2$ .....	48
6.6	Temperaturabhängigkeit der reziproken Molsuszeptibilität von $\text{GdI}_2$ .....	48
6.7	Modifizierte Arrott-Auftragung für $\text{GdI}_2$ .....	52
6.8	Gegenüberstellung der $\chi_{\text{dc}}(T)$ - und $\chi_{\text{ac}}(T)$ -Kurven für $\text{GdI}_2$ .....	53
6.9	Temperaturverlauf von $\chi_{\text{ac}}''$ bei verschiedenen Feldfrequenzen für $\text{GdI}_2$ .....	54
6.10	Temperaturverlauf der spezifischen Wärmekapazität $c_p$ von $\text{GdI}_2$ .....	56
6.11	Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von $\text{GdI}_2$ im Nullfeld bzw. mit angelegtem magnetischem Feld .....	57
6.12	Magnetwiderstand von $\text{GdI}_2$ als Funktion der Temperatur .....	58
6.13	Farbänderung der Proben $\text{GdI}_2\text{H}_x$ mit wechselndem H-Gehalt .....	61
6.14	Gegenüberstellung der Röntgenpulverdiagramme für $\text{GdI}_2$ und $\text{GdI}_2\text{H}_x$ im Bereich von $2\theta = 13-15^\circ$ .....	62
6.15	Gitterparameter von $\text{GdI}_2\text{H}_x$ in Abhängigkeit vom H-Gehalt .....	63
6.16	Schematische Darstellung einer H-Ordnung in der Kristallstruktur von $\text{GdI}_2\text{H}_{0,33}$ .....	64
6.17	Temperaturabhängigkeit der <i>fc</i> -Suszeptibilität für $\text{GdI}_2\text{H}_x$ .....	66
6.18	Temperaturabhängigkeit der reziproken Molsuszeptibilität von $\text{GdI}_2\text{H}_x$ .....	67
6.19	Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei 5 K für $\text{GdI}_2\text{H}_x$ .....	69
6.20	Temperaturverlauf von $\chi_{\text{ac}}'$ bzw. $\chi_{\text{ac}}''$ bei verschiedenen Feldfrequenzen für $\text{GdI}_2\text{H}_{0,42}$ .....	70
6.21	Frequenzabhängigkeit von $T_f$ für $\text{GdI}_2\text{H}_x$ .....	71
6.22	Temperaturverlauf von $\chi_{\text{ac}}'$ bei verschiedenen Feldfrequenzen für $\text{GdI}_2\text{H}_{0,24}$ .....	72
6.23	Temperaturverlauf von $\chi_{\text{ac}}''$ bei verschiedenen Feldfrequenzen für $\text{GdI}_2\text{H}_{0,24}$ .....	73
6.24	Temperaturverlauf des elektrischen Widerstands für $\text{GdI}_2\text{H}_x$ .....	74
6.25	Verlauf des elektrischen Widerstands von $\text{GdI}_2\text{H}_x$ als Funktion der reziproken Temperatur .....	76
6.26	Änderung des elektrischen Widerstands von $\text{GdI}_2\text{H}_{0,24}$ bei angelegtem magnetischem Feld .....	77
6.27	Magnetwiderstand $\Delta\rho/\rho_0(T, H)$ von $\text{GdI}_2\text{H}_{0,24}$ .....	78

6.28	Abhängigkeit von $R(300\text{ K})$ und $M_{\text{sat}}$ bei 5 K für $\text{GdI}_2\text{H}_x$ vom H-Gehalt; Magnetisches Phasendiagramm für $\text{GdI}_2\text{H}_x$ .....	79
6.29	Schematische Darstellung der Perkolation im $\text{Gd}(\text{H})$ -Teilgitter von $\text{GdI}_2\text{H}_x$ .....	80
6.30	Schematische Darstellung der Spinstruktur im trigonalen Netz mit konkurrierenden magnetischen Wechselwirkungen .....	83
7.1	Projektive Verteilung der Metall- bzw. Halogenatome in bekannten Stapelvarianten von $\text{LnIH}_x$ .....	85
7.2	Temperaturabhängigkeit des Wasserstoffdrucks bei der Hydrierung von $\text{YIH}$ .....	89
7.3	Gegenüberstellung der H-Druckänderung bei der Hydrierungsreaktion von $\text{YIH}$ und der Dehydrierungsreaktion von $\text{YIH}_2$ .....	90
7.4	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung für $\text{YIH}_{1.02}$ .....	91
7.5	Gitterparameter von $\text{YIH}_x$ in Abhängigkeit vom H-Gehalt .....	91
7.6	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung für $\text{YIH}_2$ .....	93
7.7	Elektrischer Widerstand von $\text{YIH}_x$ .....	95
7.8	Temperaturabhängigkeit der magnetischen Molsuszeptibilität von $\text{YIH}_x$ .....	96
7.9	Temperaturunabhängige Molsuszeptibilität von $\text{YIH}_x$ als Funktion der reziproken Feldstärke .....	97
7.10	Gegenüberstellung der Röntgenpulverdiagramme für verschiedene Strukturvarianten von $\text{GdIH}_x$ .....	99
7.11	Abhängigkeit der Gitterparameter vom Wasserstoffgehalt in $\text{GdIH}_x$ .....	100
7.12	Temperaturabhängigkeit der magnetischen Molsuszeptibilität von $\text{GdIH}_{0.86}$ .....	101
7.13	Temperaturabhängigkeit der magnetischen Molsuszeptibilität von $\text{GdIH}_{0.73}$ .....	102
7.14	Temperaturabhängigkeit der magnetischen Molsuszeptibilität von $\text{GdIH}_{0.69}$ .....	103
7.15	Temperaturabhängigkeit der reziproken Molsuszeptibilität von $\text{GdIH}_x$ .....	104
7.16	Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei 5 K für $\text{GdIH}_x$ .....	105
7.17	Sättigungsmagnetisierung als Funktion der Temperatur für $\text{GdIH}_x$ .....	106
7.18	Temperaturverlauf von $\chi_{\text{ac}}'$ bei verschiedenen Feldfrequenzen für $\text{GdIH}_{0.86}$ .....	107
7.19	Temperaturverlauf von $\chi_{\text{ac}}''$ bei verschiedenen Feldfrequenzen für $\text{GdIH}_{0.86}$ .....	107
7.20	Temperaturverlauf von $\chi_{\text{ac}}'$ bei verschiedenen Feldfrequenzen für $\text{GdIH}_{0.73}$ .....	108
7.21	Frequenzabhängigkeit von $T_f$ für $\text{GdI}_2\text{H}_{0.73}$ .....	108
7.22	Spezifische Wärmekapazität von $\text{GdIH}_x$ und $\text{YIH}_{0.8}$ .....	110
7.23	Magnetischer Beitrag $C_m$ zur spezifischen Wärme von $\text{GdIH}_x$ .....	110
7.24	Temperaturverlauf des spezifischen elektrischen Widerstands für $\text{GdIH}_x$ .....	112
7.25	Temperaturabhängigkeit des Magnetwiderstands für $\text{GdIH}_{0.73}$ .....	114

7.26	Feldabhängigkeit des Widerstands von $\text{GdIH}_{0.73}$ bei 2 K .....	114
7.27	Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von $\text{GdIH}_{0.86}$ bei $H = 0$ bzw. 90 kOe.....	115
7.28	Bandstruktur und Zustandsdichte für 1T-YIH .....	117
7.29	Y-Orbitalbeiträge zur Bandstruktur von 1T-YIH.....	118
7.30	Schematische Darstellung der Zustandsdichte $N(E)$ im Anderson-Elektronensystem .....	120
8.1	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung für $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$ und $\text{LaTe}$ .....	124
8.2	Projektive Darstellung der Struktur von $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$ .....	125
8.3	Elektrischer Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur für $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$ .....	127
8.4	Temperaturabhängigkeit der magnetischen Molsuszeptibilität für $\text{Gd}_2\text{I}_2\text{Te}$ .....	129
8.5	Feldabhängigkeit der Magnetisierung von $\text{Gd}_2\text{I}_2\text{Te}$ bei 5 K .....	130
8.6	Magnetische Wechselwirkungen innerhalb einer Gd-Doppelschicht in der Struktur von $\text{Gd}_2\text{I}_2\text{Te}$ .....	131
8.7	Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands für $\text{Gd}_2\text{I}_2\text{Te}$ .....	132
8.8	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung für $\text{LaI}$ .....	135
8.9	Gegenüberstellung von experimentellen und simulierten Feinbereichsbeugungsdiagrammen für $\text{LaI}$ .....	138
8.10	Verkippungsexperiment zur Demonstration der dynamischen Anregung von Reflexen $00l$ , $l \neq 2n$ .....	139
8.11	HRTEM von $\text{LaI}$ längs $[001]$ .....	140
8.12	HRTEM von $\text{LaI}$ längs $[100]$ .....	141
8.13	Elektrischer Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur für $\text{LaI}$ .....	142
A.(6.6.2) 1	Guinier-Aufnahmen von $\text{GdI}_2\text{H}_{0.28}$ , gemessen bei verschiedenen Temperaturen .....	159
A.(6.6.2) 2	$\Delta T$ -Guinier-Aufnahmen von $\text{GdI}_2\text{H}_{0.56}$ .....	159
A.(6.6.2) 3	$\Delta T$ -Guinier-Aufnahmen von $\text{GdI}_2\text{H}_{0.97}$ .....	160
A.(7.2.3) 4	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung für $\text{YIH}_{0.61}$ .....	160
A.(7.2.3) 5	Röntgenpulverdiagramm der unbekannt Phase Q.....	163
A.(8.2.3) 6	$\Delta T$ -Guinier-Aufnahme von $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$ .....	166

## Tabellenverzeichnis

2.1	Sublimationstemperaturen und Produktfarben von $\text{LnI}_3$ .....	6
3.1	Versuche zur Hydrierung von $\text{LaI}_2$ .....	17

3.2	Versuche zur Darstellung von $\text{LaI}_2\text{H}_x$ .....	24
3.3	Gitterparameter von $\text{LaI}_2\text{H}_x$ .....	25
4.1	Ergebnisse der Ionenersatzversuche an $\text{LaI}_2$ .....	30
6.1	Darstellung und Gitterparameter von $\text{GdI}_2$ .....	43
6.2	Charakteristische magnetische Temperaturen von $\text{GdI}_2$ .....	47
6.3	Theoretische Werte der kritischen Exponenten für 3D-magnetische Systeme.....	50
6.4	Kritische Exponenten für $\text{GdI}_2$ .....	51
6.5	Darstellung und Gitterparameter von $\text{GdI}_2\text{H}_x$ .....	60
6.6	Gitterparameter von $\text{GdI}_2\text{H}_x$ bei verschiedenen Temperaturen.....	64
6.7	Charakteristische magnetische Temperaturen von $\text{GdI}_2\text{H}_x$ .....	68
6.8	Vergleich der Verschiebungsgröße von $T_f$ in verschiedenen Spinglas-Systemen.....	71
6.9	Vergleich der Magnetwiderstandswerte (MR) von $\text{GdI}_2\text{H}_x$ mit denen bekannter CMR-Verbindungen.....	81
7.1	Darstellung von $\text{YIH}_x$ .....	87
7.2	Hydrierungs-/Dehydrierungsreaktionen von $\text{YIH}_x$ .....	88
7.3	Gitterparameter von $\text{YIH}_x$ .....	90
7.4	Interatomare Abstände in $\text{YIH}_x$ .....	92
7.5	Vergleich von gemessenen und berechneten <i>Pauli</i> -Suszeptibilitäten von $\text{YIH}_x$ .....	97
7.6	Darstellung von $\text{GdIH}_x$ .....	98
7.7	Gitterparameter von $\text{GdIH}_x$ .....	99
7.8	Magnetische Parameter von $\text{GdIH}_x$ .....	104
7.9	Ergebnisse der Leitfähigkeitsuntersuchungen an $\text{GdIH}_x$ .....	111
8.1	Interatomare Abstände in $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$ .....	125
8.2	Thermische Effekte für eine $\text{LaI}_2/\text{Na}$ -Probe.....	134
8.3	Quantifizierung von EDX-Punktanalysen an $\text{LaI}$ .....	137
A.(7.2.3) 1	Daten zur Rietveld-Verfeinerung für $\text{YIH}_x$ .....	161
A.(7.2.3) 2	Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in $\text{YIH}_{0.61}$ .....	162
A.(7.2.3) 3	Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in $\text{YIH}_{1.02}$ .....	162
A.(7.2.3) 4	Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in $\text{YIH}_2$ .....	162
A.(7.2.3) 5	$d$ -Werte und Intensitäten der scharfen Reflexe im Röntgenpulverdiagramm der unbekannten Phase Q.....	163
A.(8.2.2) 6	Daten zur Rietveld-Verfeinerung für $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$ .....	164
A.(8.2.2) 7	Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$ .....	164
A.(8.3.3) 8	Daten zur Rietveld-Verfeinerung für $\text{LaI}$ .....	165
A.(8.3.3) 9	Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in $\text{LaI}$ .....	165

## Häufig verwendete Abkürzungen und Symbole

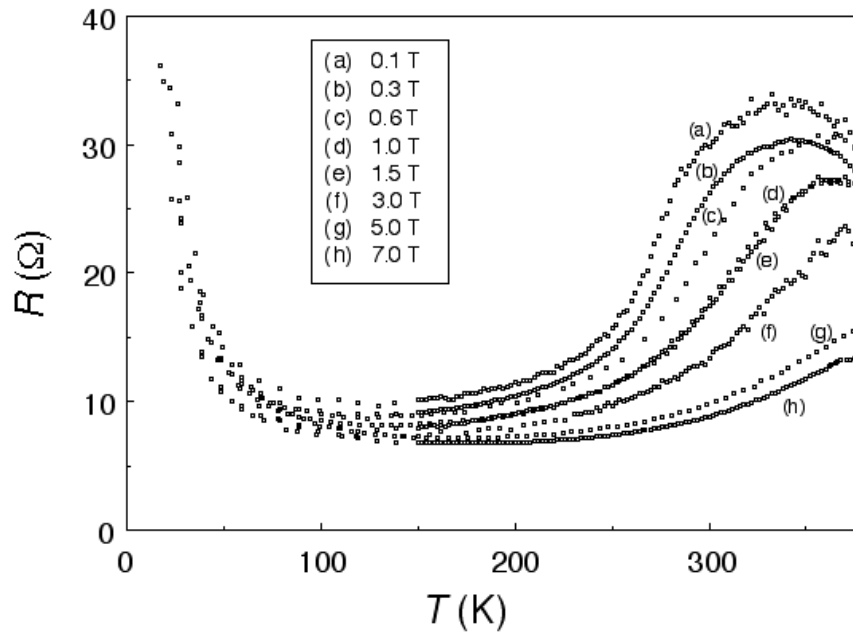
DTA	Differentialthermoanalyse
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
HREM	Hochauflösungsabbildungen
Diglyme	Diethylenglykoldimethylether
$R$	universelle Gaskonstante
$k_B$	<i>Boltzmann</i> -Konstante
$g$	g-Faktor (Landé-Faktor)
$C$	<i>Curie</i> -Konstante
$H$	Magnetfeldstärke
$\omega$	Frequenz des oszillierenden magnetischen Feldes
$S$	Spinquantenzahl
$J$	Austauschparameter
$M$	Magnetisierung
$\mu_{\text{eff}}$	effektives magnetisches Moment
$J_p$	magnetische Polarisation
$T_c$	kritische Temperatur
$T_N$	<i>Neel</i> -Temperatur
$T_C$	<i>Curie</i> -Temperatur
$T_f$	„spin freezing“-Temperatur
$\Theta$	paramagnetische <i>Curie</i> -Temperatur
$\chi_m$	Molsuszeptibilität
$\chi_0$	$T$ -unabh. Suszeptibilität
$\chi_{\text{Pauli}}$	<i>Pauli</i> -Suszeptibilität
$\chi_{ac}'$	Realteil der $ac$ -Molsuszeptibilität
$\chi_{ac}''$	Imaginärteil der $ac$ -Molsuszeptibilität
$R$	elektrischer Widerstand
$\rho$	spezifischer elektrischer Widerstand
MR	Magnetwiderstand

# 1 Einleitung

Die Chemie der Seltenerdmetalle war lange Zeit durch das Auftreten der Oxidationsstufe +3, in Ausnahmefällen +2 (insbesondere  $\text{Eu}^{2+}$  mit  $4f^7$  und  $\text{Yb}^{2+}$  mit  $4f^{14}$ -Konfiguration) und +4 ( $\text{Ce}^{4+}$  mit  $4f^0$ -Konfiguration) in ionischen Verbindungen gekennzeichnet. Diese Chemie wurde in den letzten Jahrzehnten um eine Fülle von Verbindungen erweitert, in denen die Seltenerdmetalle reduziert mit einer fd-gemischten Konfiguration vorliegen, wobei die f-Elektronen an den Atomrümpfen lokalisiert sind und die d-Elektronen Metall-Metall-Bindungen eingehen [1-7]. Damit schließen sich diese Verbindungen eng an die Verbindungen der schweren d-Metalle in reduzierter Form an, deren Strukturen durch die Ausbildung von Clustern und unendlich ausgedehnten Bereichen mit M-M-Bindungen charakterisiert sind.

Die schichtartig kristallisierenden binären metallreichen Iodide der Seltenerdmetalle  $\text{LnI}_n$  ( $n < 3$ ) und verwandten Verbindungen mit eingebauten Endohedralatomen  $\text{Ln}_m\text{I}_n\text{Z}_x$  ( $n/m \leq 2$ ,  $x \leq 2$ ; Z ist z.B. H, B, C, N, Si, Übergangsmetall) sind strukturell und hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften vielfach interessant. So werden die elektrisch leitenden Carbidhalogenide der nichtmagnetischen Seltenerdmetalle  $\text{Ln}_2\text{Hal}_2\text{C}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Y, La}$ ;  $\text{Hal} = \text{Cl, Br, I}$ ) bis zu einer maximalen Sprungtemperatur  $T_c = 11.6$  K supraleitend [8-10]. Im ferromagnetisch ordnenden  $\text{GdI}_2$  ( $\text{Gd}$   $4f^7d^1$ -Konfiguration) wird der elektrische Widerstand bei Raumtemperatur durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes stark variiert (Abb. 1.1), als Kolossal-Magnetwiderstandseffekt bekannt (colossal magnetoresistance, CMR) [11,12]. Ein ähnlicher Effekt, jedoch bei sehr tiefen Temperaturen, wurde für die antiferromagnetisch ordnenden Hydridhalogenide  $\text{GdHalH}_x$  ( $\text{Hal} = \text{Br, I}$ ;  $x \approx 0.67$ ) beobachtet [13].

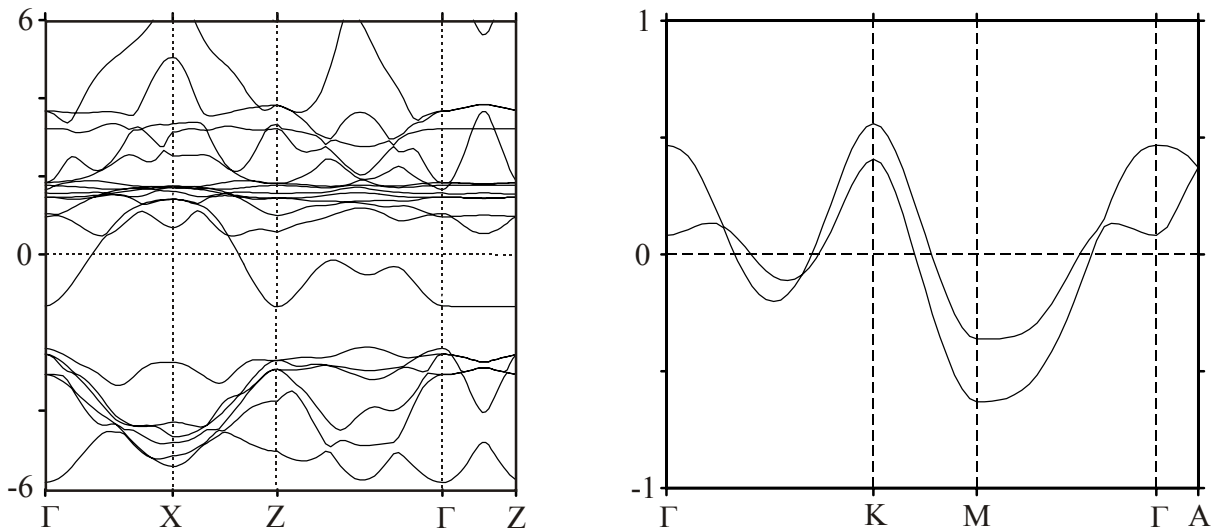
Strukturell sind die vorliegenden Verbindungen nach einem allgemeinen Bauprinzip aufgebaut. Die in planaren Netzen angeordneten Metallatome sind von gleichartigen Netzen der Halogenatome umschlossen. In binären Seltenerdmetalliodiden  $\text{LnI}_2$  sind diese bei tetragonaler bzw. trigonaler Symmetrie zu Schichtpaketen I-Ln-I gestapelt [14]. Die ternären Phasen  $\text{Ln}_2\text{Hal}_2\text{Z}_x$  bestehen aus Schichtpaketen Hal-Ln- $\text{Z}_x$ -Ln-Hal, in denen dichtgepackte Metallatomdoppelschichten von Halogenatomschichten umgeben sind [4]. Die Interstitialatome Z besetzen die Oktaeder- bzw. Tetraederlücken der Metallatome in  $\text{Ln}_2\text{Hal}_2\text{C}_x$  ( $x = 1$  oder  $2$ ) bzw.  $\text{LnHalH}_x$  ( $0.67 \leq x \leq 1.0$ ). Zwischen benachbarten Schichtpaketen liegen van-der-Waals-Bindungen vor.



**Abb. 1.1** Variation des elektrischen Widerstandes von  $\text{GdI}_2$  als Funktion von Temperatur und äußerer Magnetfeldstärke [11].

Die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen (Supraleitung und Kolossal-Magnetwiderstand) können auf einen ähnlichen Mechanismus zurückgeführt werden. Die paarweise Kopplung von Leitungselektronen (Cooper-Paare) bzw. Wechselwirkung zwischen itineranten und den an den Atomrümpfen lokalisierten Elektronen führt tendenziell zur Lokalisierung der Leitungselektronen. In der Bandstruktur sollte sich dies durch Bereiche von Bändern mit verschwindender Steigung an der Fermikante zeigen, die einer geringen FERMI-Geschwindigkeit der Elektronen und damit deren Lokalisierung entsprechen [14]. Tatsächlich wurde in Bandstrukturrechnungen sowohl von schichtartigen supraleitenden Oxocupraten [15] bzw. Niob- und Tantal-dichalkogeniden [16] als auch von CMR-Oxomanganaten [17] gezeigt, dass in deren elektronischen Strukturen Sattelpunkte (van-Hove-Singularitäten [18]) in unmittelbarer Nähe des Fermi-niveaus vorhanden sind. So lässt sich das Vorliegen von flachen Bandbereichen an der Fermienergie als Voraussetzung für Supraleitung bzw. den CMR-Effekt deuten.

Für die  $d^1$ -Metalle,  $\text{LaI}_2$  und  $\text{GdI}_2$ , deuten Bandstrukturrechnungen [11, 19-20] ebenfalls auf van-Hove-Singularitäten hin, die aber unterhalb des Fermi-niveaus liegen (Abb. 1.2). Für  $\text{LaI}_2$  wurde daher bei geringer Erniedrigung der Elektronenkonzentration möglicherweise Supraleitung vorausgesagt. Auch könnte für das magnetische  $\text{GdI}_2$  eine noch ausgeprägtere Widerstandsänderung bei angelegtem Magnetfeld erreicht werden.



**Abb. 1.2** Bandstrukturen von metallischen  $d^1$ -Dihalogeniden :  $\text{LaI}_2$  (links) und  $\text{GdI}_2$  (rechts).

Das Ziel der hier vorgestellten Arbeit war die Darstellung metallreicher Seltenerdmetalliodide mit den diamagnetischen La- bzw. Y- sowie magnetischen Gd-Ionen wechselnder Elektronenkonzentration und die Untersuchung ihrer elektrischen und magnetischen Eigenschaften. Es bieten sich grundsätzlich zwei Wege für eine Variation der Valenzelektronenkonzentration an:

- ✓ Einbau von Interstitialatomen in die Kristallstruktur. Die überschüssigen Elektronen in metallreichen Seltenerdhalogeniden können mit Wasserstoff „titriert“ werden [21-23]. Zur Variation der Elektronenkonzentration wurden die folgenden Hydridhalogenide  $\text{LaI}_2\text{H}_x$  (Kapitel 3),  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  (Kapitel 6),  $\text{YI}_2\text{H}_x$  und  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  (Kapitel 7) dargestellt und untersucht.
- ✓ Partielle Substitution der Halogen- durch Chalkogenatome oder der Seltenerd- durch Erdalkalimetalle. Dieser Weg wurde bei den Versuchen mit Kationen-  $[\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_2]$  bzw. Anionenersatz  $[\text{La}(\text{I}_{1-x}\text{Te}_x)_2]$  verfolgt (Kapitel 4).

Untersuchungsergebnisse an stöchiometrischen Verbindungen  $\text{Ln}_2\text{I}_2\text{Te}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$ ) und  $\text{LaI}$  sind in Kapitel 8 zusammengestellt.

In Kapitel 5 werden einige Aspekte zum Magnetismus referiert, sofern sie für die Beschreibung der experimentellen Ergebnisse notwendig waren.



## 2 Experimentelle Grundlagen

### 2.1 Allgemeine Präparationsmethoden

#### 2.1.1 Handhabung der Substanzen

Die meisten in dieser Arbeit beschriebenen Ausgangssubstanzen und Reaktionsprodukte sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Seltenerdmetalle und -hydride werden von Luftsauerstoff mit der Zeit oxidiert. Die wasserfreien Trihalogenide  $\text{LnX}_3$  reagieren mit Sauerstoff zu den sehr stabilen Oxidhalogeniden  $\text{LnOX}$ . Daher werden alle Präparationsschritte und Handhabungen der Substanzen unter gereinigtem Schutzgas oder Hochvakuum durchgeführt. Hierzu diente eine Glasapparatur, die über Hähne und Ventile einen Zugang zu einer Hochvakuumpumpe (Turbomolekularpumpe, Öldiffusionspumpe) und zu strömendem Argon erlaubt. Das als Schutzgas verwendete Schweißargon (99.996 %, Fa. WESTFALEN) wurde zur zusätzlichen Reinigung von Sauerstoff und Stickstoff über eine auf 970 K erhitzte Strecke mit Titanschwamm geleitet. Die restlichen Spuren von Sauerstoff und Wasser wurden durch einen Oxisorb-Katalysator (auf Silicagel adsorbiertes  $\text{Cr}^{2+}$ ) [24] beseitigt. Einige Arbeitsgänge wurden in einem Handschuhkasten (Fa. BRAUN) unter gereinigter Argonatmosphäre durchgeführt.

Die Substanzen wurden in Schlenk-Rohren unter Argon gelagert oder in Glasampullen eingeschmolzen.

#### 2.1.2 Tantaltiegel

Bei hohen Temperaturen wird Quarzglas von den Seltenerdmetallen sowie von vielen ihrer Verbindungen angegriffen. Die Reaktionen wurden deshalb in verschweißten Tantaltiegeln durchgeführt. Die Tiegel wurden aus Tantalrohren ( $d = 6\text{-}10$  mm, Fa. PLANSEE) hergestellt. Vor der Verwendung wurden sie mit einer Säuremischung ( $\text{HNO}_3$  (65%) :  $\text{HF}$ (40%)  $\approx 3:1$ ) gereinigt, und anschließend bei 1270 K im Hochvakuum ( $10^{-5}$  Torr) ausgeheizt.

Manche Versuche erfolgten in Molybdänkapseln oder -schiffchen (Fa. BALZERS). Diese wurden vorher mit HCl und Ethanol gereinigt und ausgeheizt.

#### 2.1.3 Allgemeine Versuchsdurchführung

Die mit den Ausgangssubstanzen beschickten Tiegel wurden in einer Lichtbogenapparatur [25] unter Argon zugeschweißt und zum Schutz gegen Oxidation durch Luftsauerstoff in

evakuierten Quarzglasampullen eingeschmolzen. Zum Erhitzen dienten Rohröfen, bei denen ein Keramikrohr mit Widerstandsheizdraht umwickelt war. Am Ort der Proben wurde die Temperatur mit PtRh-Pt- oder NiCr-Ni-Thermoelementen gemessen und über programmierbare Regler (Fa. NOVOCONTROL) konstant gehalten.

## **2.2 Vorbereitung und Präparation der Ausgangssubstanzen**

### **2.2.1 Seltenerdmetalle**

Seltenerdmetalle wurden in Form von Stäben (99.99 %, Fa. JOHNSON MATTHEY) gekauft und zur folgenden Anwendung zerkleinert. Feine Partikel von Gadolinium wurden sowohl durch einen Hydrierungs-Dehydrierungsvorgang als auch durch mechanische Behandlung hergestellt. Zur vollständigen Entfernung des Wasserstoffs wurden die gemörserten Seltenerdmetallhydride im Hochvakuum bei Temperaturen  $T > 1000$  K getempert. Bei Seltenerdmetallen mit niedrigem Schmelzpunkt, wie z.B. La, ist diese Methode nicht geeignet. Im Falle von Lanthan bzw. Yttrium setzte man als Edukte Feilspäne ein, die durch Feilen der Metalle unter Schutzgas im Handschuhkasten erhalten wurden.

### **2.2.2 Wasserstoff**

H<sub>2</sub> (99.999 %) wurde von der Fa. WESTFALEN bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet.

### **2.2.3 Seltenerdmetallhydride**

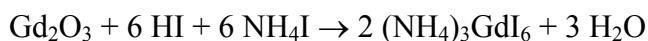
Zur Darstellung von LnH<sub>2</sub> wurden Seltenerdmetallstücke in offenen Molybdänschiffchen unter 1 atm H<sub>2</sub> aufgeheizt. Gadoliniumdihydrid entstand durch langsames Erhitzen auf 920 K und nachfolgende Abkühlung unter strömendem Argon. Um YH<sub>2</sub> zu erhalten, wurde das Metall zuerst bei 670 K bis zu konstantem Wasserstoffdruck getempert. Danach wurde das Reaktionsrohr bei 620 K bis zu einem Restdruck von ca.  $2 \cdot 10^{-3}$  Torr abgepumpt. Das entspricht bei festgelegter Temperatur dem H-Gleichgewichtsdruck über YH<sub>2</sub> [26].

### **2.2.4 Seltenerdmetalltrihalogenide**

#### Nasse Variante

Gadoliniumtriiodid wurde nach einer modifizierten Variante der Ammoniumhalogenidmethode [27, 28] dargestellt. Hierfür wurde Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99 %, Fa. JOHNSON MATTHEY) in

konzentrierter Iodwasserstoffsäure (Fa. MERCK) aufgelöst und mit der Ammoniumiodidlösung (p.a., Fa. MERCK) versetzt, wobei das Molverhältnis Gd:I  $\approx$  1:6 betragen sollte, wie die folgende Reaktionsgleichung zeigt.



Das entstandene Produkt wurde am Rotationsverdampfer entwässert und im Vakuum durch langsames Erhitzen auf 700 K von überschüssigem Ammoniumtrihalogenid befreit.

### Trockene Variante

Im Falle der Triiodide der leichten Seltenerdelemente führt die vorher beschriebene Ammoniumhalogenidmethode nur zu geringen Ausbeuten. Daher wurden Yttrium- und Lanthantriiodid in direkter Elementsynthese [29, 30] hergestellt. Ein Quarzglasrohr wurde mit stöchiometrischen Mengen von zerkleinerten Metallstückchen und Iodkristallen (p.a., Fa. MERCK) befüllt und unter Vakuum abgeschmolzen. Der mit dem Metall beschickte Teil wurde in einem Rohrofen auf 1220 K (15 Std) erhitzt, während das Iod enthaltende Ende mittels eines Föhns etwas erwärmt wurde, um den Transport des Iods zu fördern.

Zur Reinigung von unreaktierten Ausgangsubstanzen, und besonders von Seltenerdmetalloxidhalogeniden, wurden die Rohprodukte in Tantaltiegeln im dynamischen Hochvakuum einer Öldiffusionspumpe bei  $10^{-4}$  Torr zweimal sublimiert. Die Sublimationstemperatur (Tab. 2.1) wurde langsam bis auf einen in der Literatur empfohlenen Wert [29] erhöht, bei dem der Dampfdruck des Trihalogenids ca. 2 Torr beträgt.

**Tabelle 2.1** Sublimationstemperaturen und Produktfarben ausgewählter Seltenerdiiodide  $\text{LnI}_3$

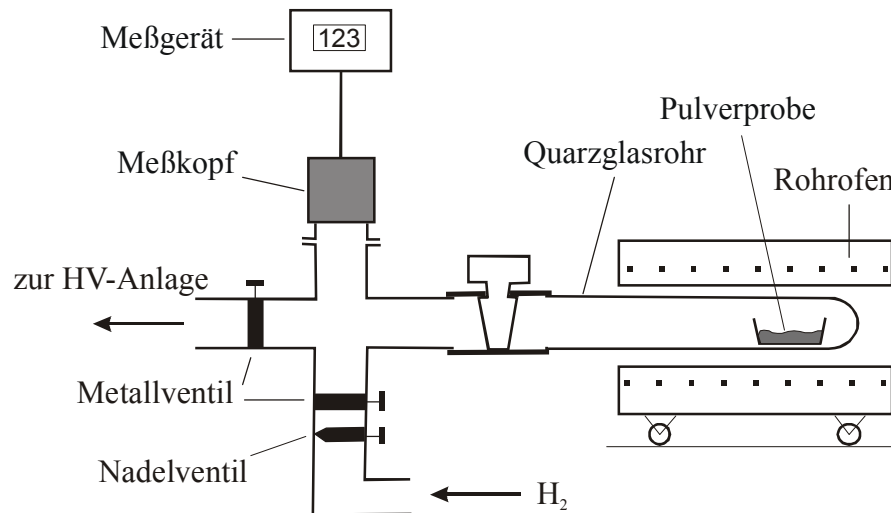
Verbindung	$T / \text{K}$	Farbe
$\text{YI}_3$	1180	cremefarbig
$\text{LaI}_3$	1200	hellgelb
$\text{GdI}_3$	1170	weiß (mit Gelbschattierung)

### 2.2.5 Weitere Edukte

Wasserfreies  $\text{BaI}_2$  (99.995 %, Fa. ALDRICH CHEMICALS,  $\text{H}_2\text{O} < 100$  ppm) wurde ohne weitere Trocknung eingesetzt. Als weitere Ausgangsstoffe wurden vorher filtriertes Natrium und durch Sublimation hergestelltes Tellur (99.997%, Fa. PREUSSAG) verwendet.

### 2.3 Apparatur zur Hydrierung

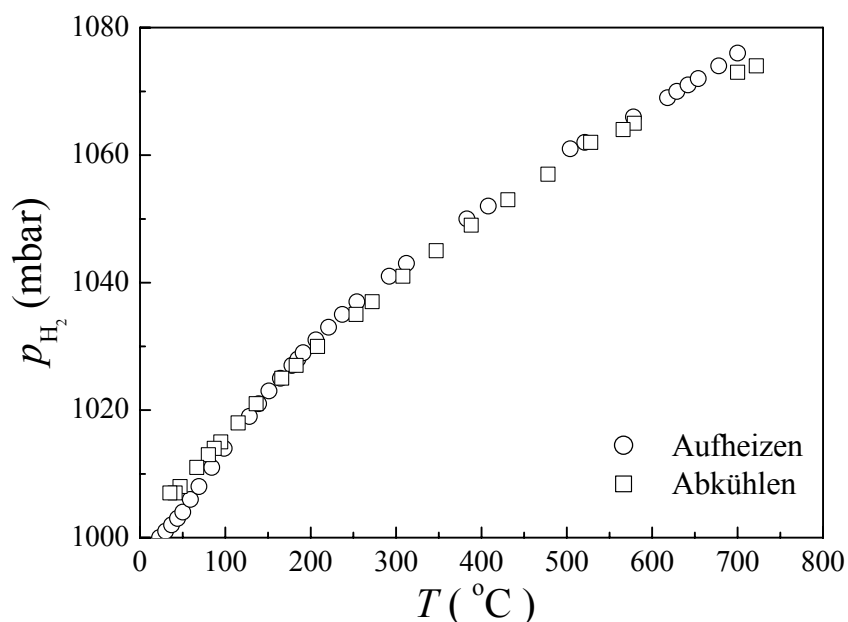
Zur Hydrierung von Seltenerdmetallhalogeniden diente eine leicht modifizierte Apparatur (Abb. 2.1), die ursprünglich in der Arbeit [31] entwickelt worden war. Sie ermöglicht, den Verlauf der Wasserstoffaufnahme zu registrieren. In der Regel fanden die Reaktionen in einem abgeschlossenen System mit kalibriertem Volumen ( $370 \text{ cm}^3$ ) statt. Über ein Nadelventil wurde ein gewünschter Wasserstoffdruck in der evakuierten ( $10^{-5} \text{ mbar}$ ) Apparatur eingestellt. Danach wurden die sich in Mo-Schiffchen befindenden Ausgangssubstanzen ( $0.25\text{-}1.0 \text{ g}$ ) mit einer kontrollierten Heizrate erhitzt. Die Druckänderung während der Reaktion wurde mit einer Genauigkeit von  $1 \text{ mbar}$  mit einem Membran-Vakuummeter (Membranovac DM 12/ DI 2000, Fa. LEYBOLD) registriert.



**Abb. 2.1** Aufbau der verwendeten Hydrierapparatur; Messgerät/Messkopf : Membranovac DM 12/ DI 2000 (Fa. LEYBOLD).

Durch die Wasserstoffdruckänderung nach dem Ende der Reaktion ist es möglich, die absorbierte Gasmenge nach dem idealen Gasgesetz zu berechnen, unter Voraussetzung der Gasdichtheit der Apparatur während des Reaktionsverlaufs :

$$\begin{aligned} \text{LnI}_2 + y/2 \text{ H}_2 &\rightarrow \text{LnI}_2\text{H}_y \\ \Delta p V_{\text{system}} &= n(\text{H}_2)RT, \\ y &= \frac{2n(\text{H}_2)}{n(\text{LnI}_2)} = \frac{2\Delta p \cdot V_{\text{system}}}{n(\text{LnI}_2) \cdot RT} \quad (2.1) \end{aligned}$$



**Abb. 2.2** Temperaturabhängigkeit des Wasserstoffdrucks (Aufheizgeschwindigkeit : 5°C/min) für eine leere Apparatur.

Die Dichtheit der Apparatur wurde durch Messung des H<sub>2</sub>-Druckes beim Aufheizen und nachfolgenden Abkühlen der lediglich mit H<sub>2</sub> (1 bar) gefüllten Apparatur überprüft. Die Temperatur/Druck-Kurven sind identisch (Abb. 2.2).

## 2.4 Allgemeine Untersuchungsmethoden

### 2.4.1 Chemische Analyse

Qualitative und halbquantitative Untersuchungen von Kristallen wurden durch EDX-Analysen an einem Rasterelektronenmikroskop (Fa. TESCAN) durchgeführt, der mit einem OXFORD EDX-Detektor ausgestattet war. Diese röntgenspektroskopische Methode erlaubt das Atomverhältnis von Elementen mit Kernladungen größer als 4 zu bewerten. Allerdings haben die Ergebnisse bei den leichten Atomen nur qualitativen Charakter.

Die Sauerstoffanalyse an einigen ausgewählten Proben erfolgte im MIKROANALYTISCHEN LABOR PASCHER.

#### 2.4.1.1 Quantitative Wasserstoffbestimmung

Zur analytischen Bestimmung der H-Gehalte wurde eine Probe mit V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als oxidierendem Zuschlag in einem Korundschiffchen im Sauerstoffstrom bei 1120 K verbrannt. Der Gasstrom passierte als Kontakte CuO (1120 K), Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> (1120 K), Ag<sub>2</sub>O·MnO<sub>2</sub> (770 K),

Ag-Wolle (770 K) zur vollständigen Oxidation und zur Entfernung von Verbrennungsprodukten [32].

Das entstandene Wasser wurde in der mit einer speziellen Lösung („Hydranal“, Fa. RIEDEL-DE HAEN) gefüllten Titrierzelle absorbiert und dann nach *Karl Fischer* [33] coulometrisch titriert (KF-Coulometer KF 653, Fa. METROHM). Das verbrauchte Iod wurde elektrolytisch nachgeliefert. Aus der dabei geflossenen Strommenge wurde die titrierte Wassermenge ermittelt. An Probenmengen von 25-75 mg wurden jeweils Doppelbestimmungen der H-Konzentration durchgeführt. Die bestimmten Messwerte wurden auf die von  $V_2O_5$  (Zusatz) herrührenden Wassermengen korrigiert. Die maximale Streuung vom Mittelwert betrug  $\Delta x = 0.03$  für die Zusammensetzungen  $LnI_2H_x$  bzw.  $LnIH_x$ .

#### 2.4.2 Differentialthermoanalyse

In kleinen Ta-Ampullen (Länge 25 mm,  $\varnothing = 5$  mm) eingeschweißte Proben (ca. 100 mg) wurden unter 1atm Ar mit einer Heizrate von 3 bzw. 5 K/min auf 1200 K erhitzt und abgekühlt. Thermische Effekte wurden gegen Korund ( $\gamma$ - $Al_2O_3$ ) als Referenz detektiert und mit den Schmelzpunkten von NaCl (1074 K) und Silber (1234 K) als Eichsubstanzen korrigiert.

#### 2.4.3 Röntgenografische Untersuchungen

Pulverproben : Alle Reaktionsprodukte wurden röntgenografisch auf einem Pulverdiffraktometer STADI P (Fa. STOE) mit  $MoK_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.7093$  Å) untersucht. Dazu wurden die feingemörserten Proben, unter Zusatz von Si als internem Standard ( $a = 5.4304$  Å [34]), unter Argon in Glaskapillaren mit 0.2 mm Durchmesser eingeschmolzen. Zur Vermeidung von Textureffekten und zur Verringerung der Absorption, die insbesondere bei  $CuK_{\alpha 1}$ -Strahlung stark ist, wurden die Proben meist mit etwas Glaspulver verdünnt.

Die Gitterparameter wurden durch Indizierung der Röntgendiagramme mit dem Programmpaket Stoe WinXPOW [35] bestimmt. Die Zuordnung des Strukturtyps erfolgte durch Vergleich mit berechneten Diagrammen. Hierzu wurden die Programme WinXPOW und DIFFAX [36] verwendet.

Temperaturabhängige Röntgenaufnahmen wurden nach der modifizierten GUINIER-Technik ( $CuK_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $\lambda = 1.54056$  Å,  $SiO_2$ -Monochromator) mit Temperaturregelung [37] gemessen.

Einkristalle : Das Auslesen von Einkristallen geschah in der Regel unter getrocknetem Petroleum sowie in einem Handschuhkasten. Die ausgesuchten Kristalle wurden unter Ar in Markröhrchen eingeschmolzen. Die Kristallqualität, ungefähren Gitterparameter und die Symmetrie wurden mit Hilfe von Filmaufnahmen nach der BUERGER-Präzessionstechnik ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung) bestimmt [38].

### Rietveld Verfeinerung

Die Rietveldverfeinerungen [39] wurden mit dem Programmpaket FullProf [40] durchgeführt. Dafür wurden die mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung aufgenommenen Pulverdiffraktogramme verwendet, da die Absorption mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung im Vergleich zu  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung wesentlich minimiert ist. Bei den mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung aufgenommenen Diagrammen stehen außerdem mehr Reflexe für die Verfeinerung zur Verfügung.

Der Untergrund wurde graphisch angepasst. Als Profildfunktion wurde eine Pseudo-Voigt-Funktion verwendet [41]. Reflexprofile wurden auch für Asymmetrie ( $2\theta < 40^\circ$ ) und für Vorzugsorientierung nach der Methode von March und Dollase [42] korrigiert.

Die bei den Verfeinerungen aufgeführten Güterwerte (un- und gewichtete Profil-R-Werte,  $R_p$  und  $R_{wp}$ ) sind wie folgt definiert

$$R_p = \sum_{i=1,N} |y_i - y_{c,i}| / \sum_{i=1,N} y_i \quad R_{wp} = \left[ \sum_{i=1,N} w_i |y_i - y_{c,i}|^2 / \sum_{i=1,N} w_i y_i^2 \right]^{1/2},$$

wobei  $y_i$  bzw.  $y_{c,i}$  die gemessene bzw. berechnete Intensität eines Meßpunktes  $i$  bezeichnen.

Der "Goodness of Fit"  $G$  ergibt ein Maß für die Annäherung an den aufgrund der Zählstatistik zu erwartenden  $R_{\text{exp}}$ -Wert ( $N$  Messpunkte,  $P$  Parameter) :

$$G = R_{wp}/R_{\text{exp}} \quad \text{mit} \quad R_{\text{exp}} = \left[ (N-P) / \sum_{i=1,N} w_i y_i^2 \right]^{1/2}$$

In Analogie zu Einkristallanalysen wurde der sog. Bragg R-Wert  $R_B$  berechnet, der aus der Differenz der gemessenen ( $I_{\text{obs},i}$ ) und berechneten ( $I_{\text{calc},i}$ ) integrierten Reflexintensitäten bestimmt wird

$$R_B = \sum_i |I_{\text{obs},i} - I_{\text{calc},i}| / \sum_i |I_{\text{obs},i}|.$$

## 2.4.4 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Für die HRTEM-Untersuchungen wurde ein Elektronenmikroskop CM30 ST verwendet (Fa. PHILIPS, wichtige Charakteristika:  $\text{LaB}_6$ -Kathode,  $U = 300$  kV,  $C_s = 1.15$  mm), welches mit einer Multiscan-CCD Kamera (Fa. GATAN) ausgestattet ist. Ein analytischer Doppelkiphalter (Fa. GATAN, maximale Verkippung:  $\pm 25^\circ$ ) erlaubt die systematische Verkippung der Proben.

Die gegenüber Luftfeuchtigkeit empfindlichen Kristalle wurden mittels einer speziellen Apparatur [43] unter Argon (Schlenktechnik) gehandhabt. Eine Modifizierung des Mikroskop-Goniometers ermöglicht das Einschleusen der Probe im Argon-Gegenstrom. Eine starke Hydrolyse der gemörserten Kristalle ist damit ausgeschlossen. Die Feinbereichsblende schränkt die Elektronenbeugung auf einen kreisförmigen Bereich (Durchmesser 250 nm) der Probe ein. Alle Fouriertransformierten der hochaufgelösten Abbildungen wurden mittels einer geeigneten Maske gefiltert (Software: Digital Micrograph 3.6.1, Fa. GATAN). Zur Simulation von Feinbereichsbeugungsdiagrammen und hochaufgelösten Abbildungen (multislice-Verfahren, Unschärfe des Defokus: 70 Å, Halbwinkel der Strahldivergenz 1.2 mrad) wurde das EMS-Programmpaket verwendet [44]. EDX Analysen wurden an durch Elektronenbeugung charakterisierten Kristallen im Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt (Si-Li-Detektor, Voyager I -System, Fa. NORAN).

#### 2.4.5 Magnetische Messungen

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften wurden zu Pillen ( $\varnothing = 3$  mm) verpresste Proben in spezielle Ampullen aus SUPRASIL-Quarzglas unter He-Austauschgas eingeschmolzen. Die Messungen der Magnetisierung ( $M$ ) wurden mit einem MPMS-SQUID-Magnetometer (Fa. QUANTUM DESIGN) zwischen 2 und 300 K (Heliumkryostat) mit konstanten (dc) äußeren Magnetfeldern ( $H$ ) von 0.1 bis 50 kOe vorgenommen.

Die diamagnetischen Yttrium- und Lanthanverbindungen wurden jeweils auf möglicherweise vorliegende Supraleitung untersucht. Hierfür wurde deren Magnetisierung bei einem kleinen Feld von 10 G im Bereich  $2 \text{ K} \leq T \leq 20 \text{ K}$  gemessen. Die experimentell bestimmten Werte wurden auf den magnetischen Beitrag einer Quarzglasampulle korrigiert<sup>1</sup>.

Zur Auswertung wurden die korrigierten Magnetisierungen in statische Molsuszeptibilitäten ( $\chi_m = M/H$ ) umgerechnet und gegen die Temperatur aufgetragen. Es ist möglich, verschiedene Beiträge zum Magnetismus aus temperatur- und feldabhängigen Messungen der Suszeptibilität zu ermitteln. Dazu wird die Gesamtsuszeptibilität in drei Anteile zerlegt :

$$\chi_m = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta} + F(T, H_{\text{ext}}) \quad (2.2)$$

Die erste Komponente,  $\chi_0$ , entspricht dem temperaturunabhängigen Teil, der für elektrisch leitende Verbindungen aus den von den Atomrümpfen herrührenden diamagnetischen und von den freien Elektronen stammenden magnetischen (*Pauli*-Paramagnetismus) Beiträgen besteht,

---

<sup>1</sup> Aufgrund des großen magnetischen Momentes konnte auf Behälter- und diamagnetische Korrekturen für die Gadoliniumverbindungen verzichtet werden.



$\chi_0 = \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{Pauli}}$ . Der temperaturabhängige Teil wird durch das CURIE-WEISS-Gesetz (zweiter Term) charakterisiert. Die letzte Funktion  $F(T, H_{\text{ext}})$  beschreibt den Beitrag einer ferromagnetischen Verunreinigung, der mit dem *Honda-Owen* Verfahren [45, 46] eliminiert werden kann. Bei hohen externen Magnetfeldern geht die Magnetisierung eines Ferromagnets in eine Sättigung ( $M = \text{konst.}$  für  $H_{\text{ext}} > 1 \text{ kOe}$ ) über, so dass  $F(T, H_{\text{ext}} \rightarrow \infty) \rightarrow 0$  steht. Durch die Auftragung  $\chi_m$  über  $1/H_{\text{ext}}$  konnte die Summe der ersten zwei Terme der Gleichung (2.1) aus der Extrapolation der Hochfeldwerte auf die Ordinate bestimmt werden. Eine lineare Regression der so gewonnenen Werte  $\chi(1/T)$  ergibt  $\chi_0$  sowie die *Curie*-Konstante  $C$ . So wurde die *Pauli*-Suszeptibilität<sup>2</sup>  $\chi_{\text{Pauli}}$  vom temperaturunabhängigen Teil der Suszeptibilität nach Abzug der diamagnetischen Inkremente ( $\text{Y}^{3+}$ :  $-12 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $\text{La}^{3+}$ :  $-20 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $\text{I}^-$ :  $-52 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $\text{H}^-$ :  $-3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$  [48]) bestimmt, während der Anteil der paramagnetischen Verunreinigungen aus der *Curie*-Konstante abgeschätzt wurde.

Für paramagnetische Seltenerdmetallverbindungen können die  $\chi_0$  Werte vernachlässigt werden. In der Auftragung von  $1/\chi_m$  gegen  $T$  erhält man die *Curie*-Temperatur und das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  (Gl. 2.3) aus der linearen Extrapolation des Hochtemperaturbereiches, in dem der Magnetismus der Verbindungen dem CURIE-WEISS-Gesetz folgt.

$$C = \frac{N_A \mu_B^2}{3k_B} \mu_{\text{eff}}^2 \quad (2.3)$$

$$\mu_{\text{eff}} / \mu_B = \sqrt{8/C}$$

### Messungen der *ac*-Suszeptibilität

Das Meßverfahren der sog. *ac*-Suszeptibilität ist eine wertvolle Methode zur Untersuchung magnetischer Phasenübergänge, insbesondere von Relaxationseffekten. Im Gegensatz zur vorher beschriebenen statischen *dc*-Suszeptibilität ( $\chi = M/H$ ) wird die *ac*-Suszeptibilität bei äußeren oszillierenden Magnetfeldern mit einer Amplitude  $h$  und einer Frequenz  $\omega$  gemessen

$$H = H_0 + h \cdot \exp(i\omega t), \quad (2.4)$$

so dass die Suszeptibilität jetzt ein komplexer Wert ist :

$$\chi_{\text{ac}} = dM/dH = \chi'(\omega) - i \cdot \chi''(\omega) \quad (2.5)$$

<sup>2</sup> Für ein dreidimensionales freies Elektronengas ist  $\chi_{\text{Pauli}}$  direkt proportional zur Zustandsdichte an der Fermikante  $N(E_F)$  [47].

$$\chi_{\text{Pauli}} [\text{emu/mol}] = 2\mu_B^2 N_A N(E_F) = 64.5 \cdot 10^{-6} N(E_F) [\text{spin}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1} \cdot \text{F.E.}^{-1}]$$

Der Realteil  $\chi'(\omega)$  heißt Dispersion, während der Imaginärteil die in der Probe absorbierte Energie wiedergibt.

Da die Magnetfeldamplitude recht klein (etwa 1 Oe) angesetzt werden kann, ist es möglich, eine Übergangstemperatur zum ferromagnetischen Zustand mit hoher Genauigkeit zu bestimmen. Die Messung von  $\chi$  als Funktion von  $\omega$  ermöglicht auch einen Einblick in den Charakter der magnetischen Ordnung [49].

Messungen der *ac*-Suszeptibilität von Gadoliniumverbindungen erfolgten mit einem PPMS-Magnetometer (Fa. QUANTUM DESIGN) zwischen 2 und 300 K (Heliumkryostat) mit einer Amplitude  $h$  von 1 Oe im Frequenzbereich  $10 \text{ Hz} \leq \omega \leq 10 \text{ kHz}$ .

#### 2.4.6 Elektrische Widerstandsmessungen

Der elektrische Widerstand wurde an zylinderförmigen, polykristallinen Proben mit einer Gleichstrom-Vierpunkt-Technik nach *van der Pauw* gemessen [50]. Dafür wurden die Proben nach zwei unterschiedlichen Methoden vorbereitet :

- Pulverproben der Verbindungen  $\text{LnIH}_x$  wurden in einer isolierenden Saphirzelle auf vier quadratisch angeordnete Platinelektroden gedrückt und dadurch kontaktiert. Die so erhaltenen Pulverpresslinge hatten einen Durchmesser von 8 mm und eine Dicke von ca. 1 mm. Die Widerstandsmessung erfolgte in einem Kryostat des PPMS-Systems (Physical Properties Measurement System, Fa. QUANTUM DESIGN) zwischen 2 und 300 K im Nullfeld bzw.  $H = 90 \text{ kOe}$ . Der spezifische Widerstand  $\rho(T)$  (in  $\Omega\text{cm}$ ) konnte aus der Probendicke  $h_p$  und dem gemessenen Absolutwiderstandswert  $R(T)$  (in  $\Omega$ ) gemäß Gleichung 2.6 berechnet werden [51].

$$\rho(T) = R(T) h_p \pi / (\ln 2) \quad (2.6)$$

- Zur Untersuchung des elektrischen Leitfähigkeitsverhaltens von  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  wurden sowohl frischgepresste Pillen ( $\varnothing = 5 \text{ mm}$ ,  $h_p \approx 1 \text{ mm}$ ) als auch Sinterkörper verwendet. Diese wurden in einer isolierten Kupferzelle mit Goldelektroden kontaktiert und deren Widerstand im Temperaturbereich von 100 bis 350 K bei externen Magnetfeldern  $0 \leq H \leq 70 \text{ kOe}$  gemessen.

Der elektrische Magnetwiderstand (MR) wurde durch die normierte Differenz zwischen den bei einem äußeren Feld  $H$  bzw. im Nullfeld gemessenen Werten von  $\rho(T)$  definiert

$$\text{MR} = \Delta\rho/\rho_0 = [(\rho(H,T) - \rho(0,T))/\rho(0,T)]. \quad (2.7)$$

### 2.4.7 Wärmekapazitätsmessungen

Die Wärmekapazität [ $C_p = (dQ/dT)_p$ ] wurde nach einem thermischen Relaxationsverfahren in einer hochvakuumdichten Kalorimeterzelle im Kryostat des PPMS-Systems gemessen. Hierfür wurde ein Pulverpressling ( $\varnothing = 5$  mm,  $m \approx 30$  mg) auf eine Meßplattform mit einer dünnen Schicht von Apiezon-Fett befestigt, um den thermischen Kontakt zwischen Meßplattform und Probe herzustellen. Die Messungen erfolgten zwischen 2(100) K und 200(350) K unter Hochvakuum, damit möglichst adiabatische Bedingungen im Kalorimeter erreicht wurden (Reduktion des thermischen Kontaktes mit dem umgebenden Wärmebad).

Die Rohdaten der spezifischen Wärmekapazität  $C_p$  werden auf die Beiträge der Addenda (Probenhalter und Apiezon-Fett)  $C_{\text{Add}}$  korrigiert, die zuvor in separaten Messreihen bestimmt wurden. Die molare spezifische Wärme  $c_p$  ergibt sich schließlich aus

$$c_p = (C_p - C_{\text{Add}})M/m,$$

wobei  $M$  hier die Molmasse und  $m$  die Probenmasse der gemessenen Verbindung bezeichnen.

### 3 Lanthan(hydrid)iodide $\text{LaI}_2$ und $\text{LaI}_2\text{H}_x$

#### 3.1 Allgemeines

Dem Phasendiagramm des Systems  $\text{La}/\text{LaI}_3$  (Abb. 3.1) zufolge schmilzt  $\text{LaI}_2$  bei ca. 1100 K inkongruent, wobei die flüssige Phase nahezu identischer Zusammensetzung mit La-Metall im Gleichgewicht steht [52].

Lanthandiiodid kristallisiert in der tetragonalen  $\text{Ti}_2\text{Cu}$ -Struktur (Raumgruppe:  $P4/mmm$ ) [53]. Planarquadratische  $4^4$  Netze der La-Atome sind von gleichartigen Netzen der I-Atome eingeschlossen (Abb. 3.2), so dass jedes La-Atom von einem Würfel aus I-Atomen umgeben ist, der senkrecht zum Netz geringfügig gestaucht ist. Die für  $\text{LaI}_2$  beobachtete metallische Leitfähigkeit [19, 52, 54] und das schwache paramagnetische Verhalten [19, 54] weisen darauf hin, dass La im bekannten dreiwertigen Valenzzustand vorliegt, wie es der Formulierung  $\text{La}^{3+}(\text{I})_2\text{e}^-$  entspricht. Das „überschüssige“ Elektron am La-Atom ist durch die Ausbildung von Metall-Metall Bindungen über alle Nachbarn delokalisiert und führt zum Metallcharakter von  $\text{LaI}_2$ . Bandstrukturrechnungen nach der TB-LMTO-ASA Methode [19, 20] ergaben, dass das mit einem Elektron pro Formeleinheit  $\text{LaI}_2$  besetzte Leitungsband nahezu vollständig aus La-5d-Bändern besteht. Der  $4f^05d^1$ -Grundzustand der La-Atome wurde auch durch Messungen der Photoelektronenspektren an  $\text{LaI}_2$  nachgewiesen [54].

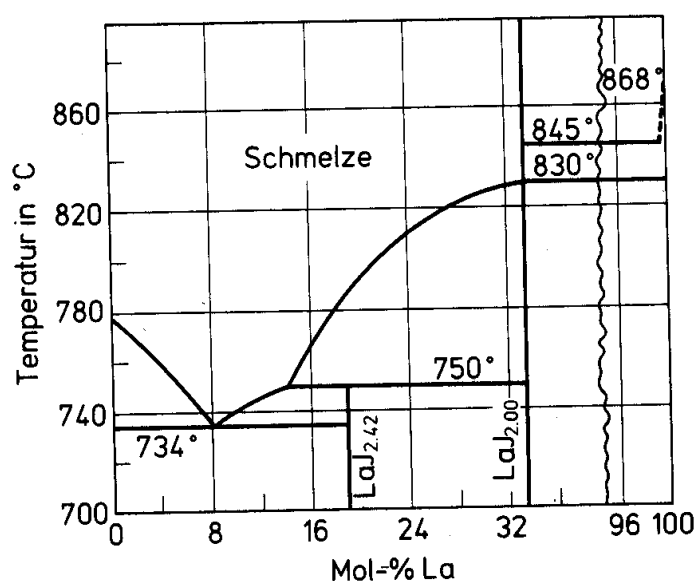
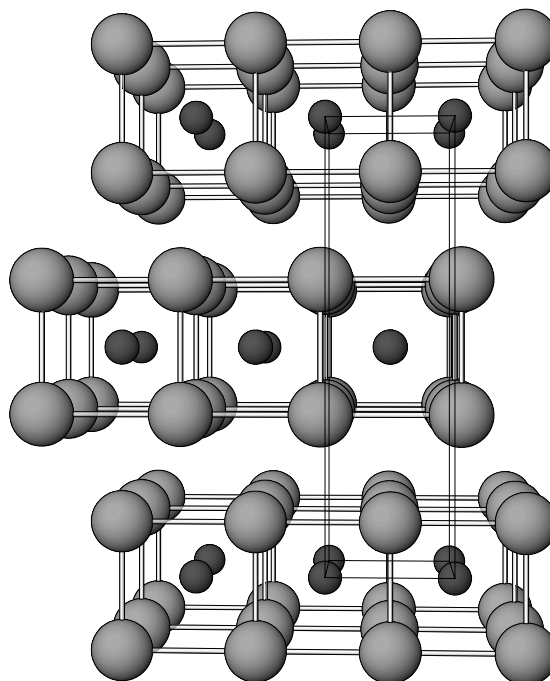


Abb. 3.1 Phasendiagramm des Systems  $\text{La}/\text{LaI}_3$  [52].



**Abb. 3.2** Perspektivische Darstellung der Struktur von  $\text{LaI}_2$  entlang der  $b$ -Achse (I, La sind mit abnehmender Größe gezeichnet).

Nach Untersuchungen von *Imoto* und *Corbett* [21] erfolgt die H-Aufnahme durch  $\text{LaI}_2$  bis zur (erwarteten) Grenzzusammensetzung  $\text{LaI}_2\text{H}_{0,95}$ , einer salzartig als  $\text{La}^{3+}\text{I}_2\text{H}^-$  beschreibbaren Verbindung. Allerdings ist die Änderung der Zusammensetzung nicht kontinuierlich, sondern es wurde für  $\text{LaI}_2\text{H}_x$  eine Mischungslücke bei 1170 K mit  $0 \leq x \leq 0.5$  gefunden. Die für  $\text{LaI}_2\text{H}$  gemessenen Röntgenpulverdiagramme ließen vermuten [55], dass mit der H-Aufnahme eine Umwandlung der Schweratomstruktur von der  $\text{Ti}_2\text{Cu}$ - in die  $2\text{H-NbS}_2$ -Anordnung erfolgt.

Im folgenden Kapitel wird über Untersuchungen im System  $\text{LaI}_2/\text{H}_2$  mit dem für die physikalische Fragestellung bedeutsamen Ergebnis einer Umordnung der Schweratomstruktur berichtet.

### 3.2 Synthese von $\text{LaI}_2$

Lanthandiiodid wurde durch Erhitzen eines gepressten Gemenges von  $\text{LaI}_3$  und La im molaren Verhältnis 1:1 bei a) 1020 K (1d) und dann 1120 K (5d) als violetter Kompaktstoff ( $\text{LaI}_2$  (1)) mit Metallglanz und b) bei 1110 K (4 Stunden) und dann 1070 K (16 Stunden) als dunkel violett glänzendes Pulver ( $\text{LaI}_2$  (2)) dargestellt. Die Synthesen wurden in unter 1 bar Ar zugeschweißten Tantal-Kapseln durchgeführt, die nach der Reaktion in Wasser abgeschreckt

wurden. Die Gitterparameter beider Proben ( $a = 3.9198(2)/3.9205(3)$  Å,  $c = 13.966(1)/13.963(1)$  Å, jeweils für a) bzw. b) waren fast identisch und stimmten mit den Literaturwerten  $a = 3.922$  Å und  $c = 13.97$  Å [56] überein.

Erhitzen von stöchiometrischen  $\text{LaI}_3/\text{La}$ -Mengen führt sowohl bei Temperaturen oberhalb (Versuch a) als auch unterhalb (Versuch b) des Schmelzpunktes von  $\text{LaI}_2$  (1103 K) zur Darstellung von Lanthandiiodid in quantitativer Ausbeute, wobei es in unterschiedlichem Habitus kristallisiert.

### 3.3 Hydrierung von $\text{LaI}_2$

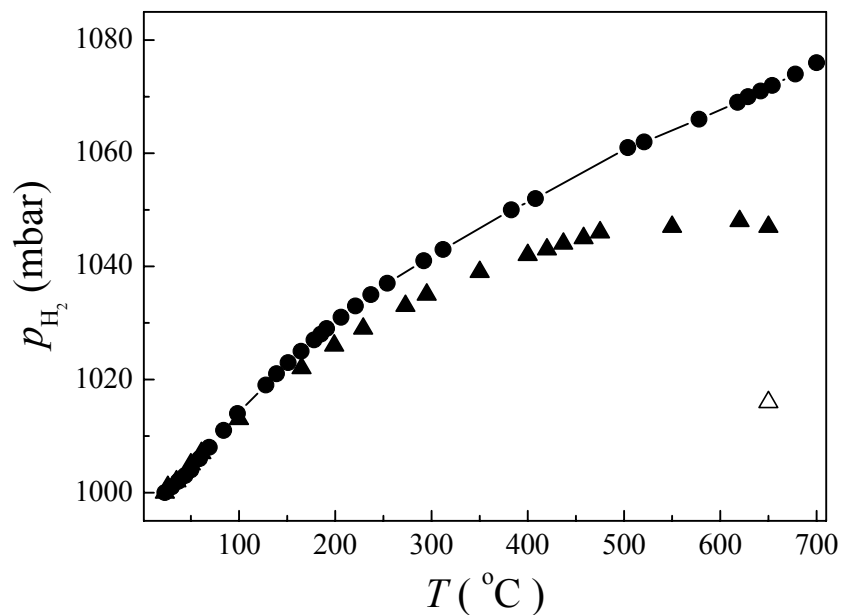
Zur Hydrierung wurde typisch ca. 1 g  $\text{LaI}_2$  in einem Mo-Schiffchen unter 1 bar  $\text{H}_2$  in der bereits beschriebenen Apparatur (Abschn. 2.3) aufgeheizt. Langsames Erhitzen der Probe auf 920 K und nachfolgendes Tempern bei dieser Temperatur für 5 Stunden ergab hellgraues  $\text{LaI}_2\text{H}_{0.95(3)}$  (**3**). Die Reaktion bei 1000 K (1h) führte zu  $\text{LaI}_2\text{H}_{0.92(3)}$  (**4**). Details der Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

**Tabelle 3.1** Versuche zur Hydrierung von  $\text{LaI}_2$

N	Ausgangssubstanz	Reaktionsbedingungen	Produkt
1	$\text{LaI}_2$ ( <b>1</b> )	820 K, 1 bar $\text{H}_2$ 2-maliges Erhitzen <sup>a</sup>	$\text{LaI}_2\text{H}_x$ , ( $\text{LaI}_2$ )
2	$\text{LaI}_2$ ( <b>1</b> )	920 K, 1 bar $\text{H}_2$ 2-maliges Erhitzen <sup>a</sup>	$\text{LaI}_2\text{H}_x$ , ( $\text{LaI}_2$ )
3	$\text{LaI}_2$ ( <b>2</b> )	5 h, 920 K, 1 bar $\text{H}_2$	$\text{LaI}_2\text{H}_{0.95(3)}$ ( <b>3</b> )
4	$\text{LaI}_2$ ( <b>2</b> )	1 h, 1000 K, 1 bar $\text{H}_2$	$\text{LaI}_2\text{H}_{0.92(3)}$ ( <b>4</b> )

Verfolgt man den Druckanstieg in der mit 1 bar  $\text{H}_2$  gefüllten Hydrierapparatur bei steigender Temperatur (Abb. 3.3), so zeigt sich bereits wenig oberhalb 420 K ein Unterschied bei einer Beschickung mit  $\text{LaI}_2$  gegenüber der leeren Apparatur. Trotz zunehmender Abweichung bis zur Endtemperatur von 920 K bleibt die H-Aufnahme jedoch unvollständig und das Reaktionsprodukt dunkel verfärbt und unter dem Mikroskop heterogen.

<sup>a</sup> Die Probe wurde mit einer Heizrate von 5°/min auf die gegebene Temperatur erhitzt und dann unter Luft abgekühlt. Das entstandene Produkt wurde verrieben und bei gleichen Reaktionsbedingungen noch einmal erhitzt.



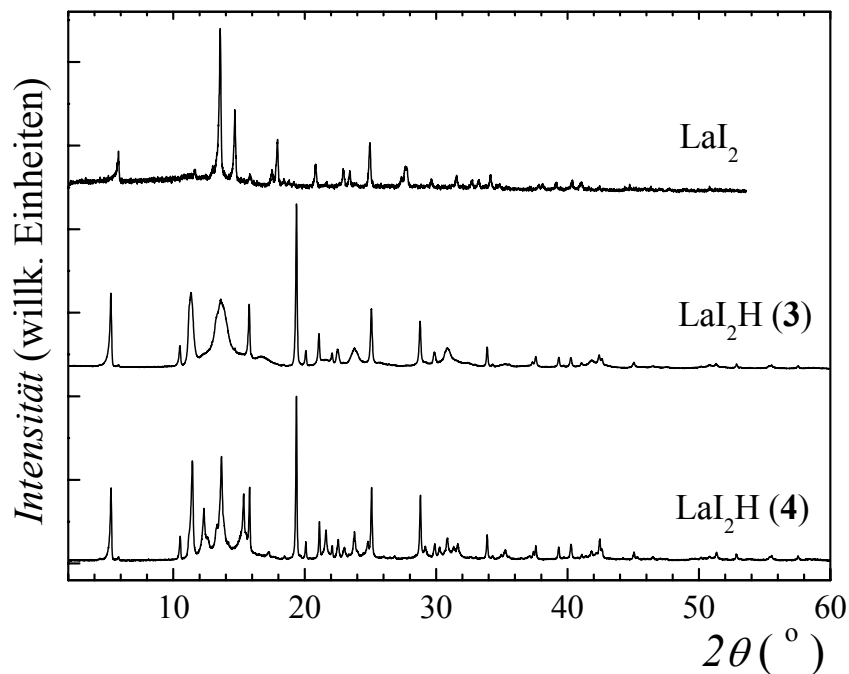
**Abb. 3.3** Temperaturabhängigkeit des Wasserstoffdrucks (Aufheizgeschwindigkeit: 5°/min) für eine leere (●) und eine mit  $\text{LaI}_2$  beschickte Apparatur (▲). Der Punkt (Δ) weist auf einen Druckabfall nach Tempern der Probe bei 920 K für 5 Stunden hin.

Erst fünfstündiges Belassen der Probe bei 920 K führt (bei weiterer Druckabnahme) zur Aufhellung der Probe, deren gefundene analytische Zusammensetzung,  $\text{LaI}_2\text{H}_{0.95(3)}$ , in Übereinstimmung mit der aus der  $\text{H}_2$ -Druckverminderung berechneten Zusammensetzung,  $\text{LaI}_2\text{H}_{0.97}$ , der angestrebten Grenzzusammensetzung  $\text{LaI}_2\text{H}$  entspricht.

Mit steigender Temperatur verläuft die H-Aufnahme schneller, was allerdings aus reaktionskinetischen Gründen erwartet werden kann. Außer den Reaktionsparametern (Temperatur, Zeit, Wasserstoffdruck) spielt der Habitus der Ausgangssubstanz eine große Rolle. Das aus Schmelzen erhaltene  $\text{LaI}_2$  (1) kristallisiert in einer kompakten Form und lässt sich zu dünnen plastischen Plättchen mit großer Oberfläche zerstoßen. Diese können nicht unter den angegebenen Bedingungen vollständig hydriert werden, wie das Vorliegen der Röntgenreflexe des Ausgangsproduktes nach der Hydrierung belegt. Demgegenüber ist es gelungen, die Pulverprobe  $\text{LaI}_2$  (2) restlos zu hydrieren.

### 3.4 Strukturuntersuchung an Pulvern

Die Röntgenpulverdiagramme der bei 650°C erhaltenen Probe  $\text{LaI}_2\text{H}$  (**3**) sowie des bei 730°C erhaltenen Produktes  $\text{LaI}_2\text{H}$  (**4**) sind in Abb. 3.4 dem Diagramm der Ausgangssubstanz  $\text{LaI}_2$  (**2**) gegenüber gestellt. Beschränkt man sich auf die scharfen Reflexe in der Aufnahme von **3**, so lassen sich diese ebenso wie für **4** hexagonal als  $00l$  und  $hhl$  indizieren. Der bei der Hydrierung erfolgte Strukturwechsel ist damit belegt, und unter Zugrundelegung einer Schweratomanordnung im 2H-NbS<sub>2</sub>- bzw. 2H-MoS<sub>2</sub>-Typ (Raumgruppe  $P6_3/mmc$ ) erhält man die Gitterparameter  $a = 4.216 \text{ \AA}$  und  $c = 15.50 \text{ \AA}$ .



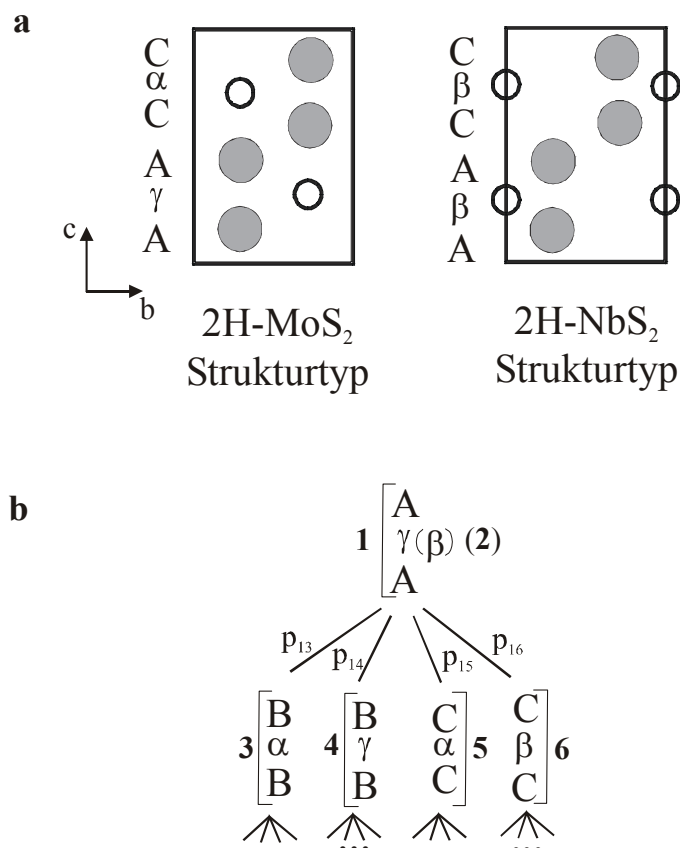
**Abb. 3.4** Röntgenpulverdiagramme für  $\text{LaI}_2$  und für die Hydriodide, dargestellt bei 650°C (**3**) sowie bei 730°C (**4**).

Das Röntgendiagramm von  $\text{LaI}_2\text{H}$  (**3**) zeigt zwei Arten von Reflexen. Alle Reflexe mit  $h-k = 3n \pm 1$  sind diffus, insbesondere sind die Reflexe bei  $2\theta = 14^\circ$  und  $17^\circ$  stark verbreitert. Die Verbreiterung der Reflexe beruht auf Stapelfehlern der Schichtkristalle in  $[001]$ -Richtung. Eine Modellierung des Röntgendiagramms gelingt über die Berechnung von geordneten Überstrukturen mit schrittweise zunehmender Identitätsperiode. Qualitativ werden die Peaklagen des Pulverdiagramms von  $\text{LaI}_2\text{H}$  (**3**) auf der Basis vom 2H-MoS<sub>2</sub>-Typ gut beschrieben. Willkürliche Kombinationen von Schichtpaketen vom MoS<sub>2</sub>/NbS<sub>2</sub>-Typ mit

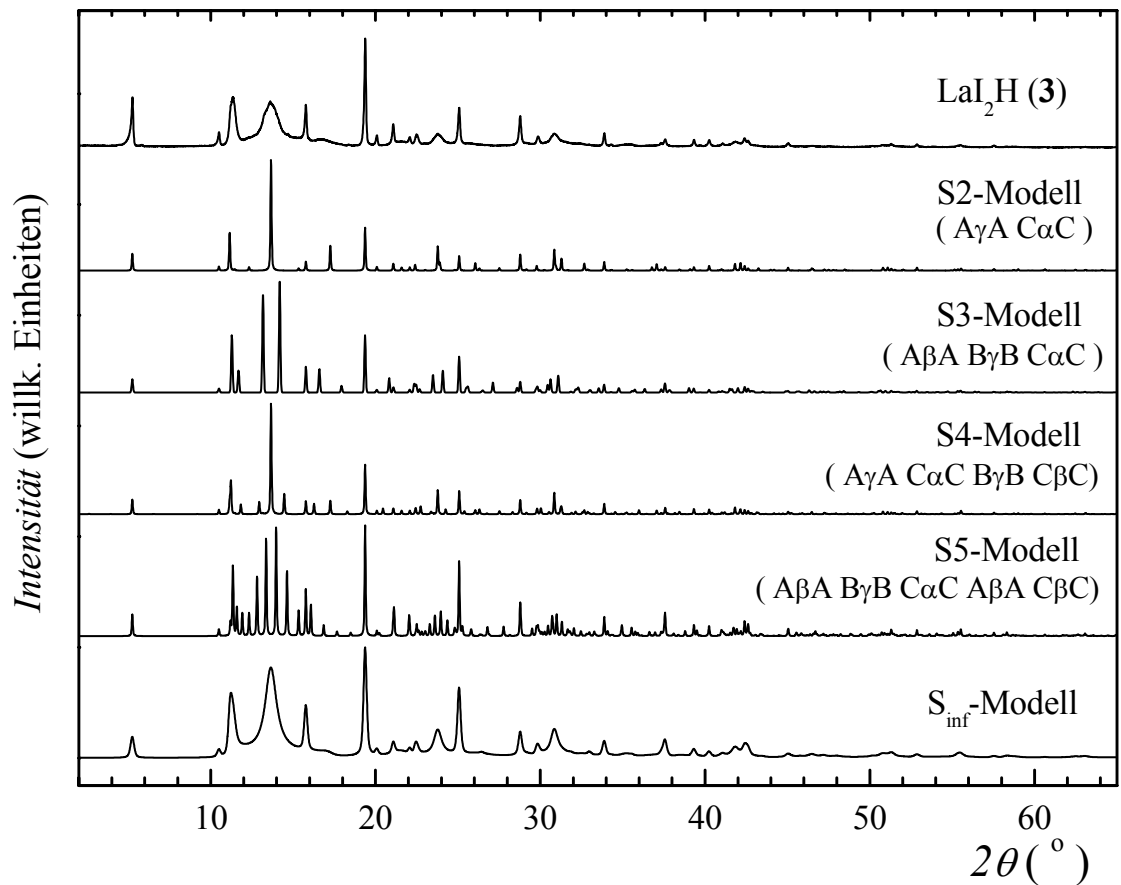


zunehmender Periodizität in Stapelrichtung führen zu zusätzlichen Reflexen, die gehäuft um  $2\theta = 14^\circ, 23^\circ, 31^\circ$  auftreten, wie Simulationen von Röntgenpulverdiagrammen belegen. Ausgehend vom Typ 2H-MoS<sub>2</sub> mit der Stapelfolge A $\gamma$ AC $\alpha$ C bzw. 2H-NbS<sub>2</sub> mit A $\beta$ AC $\beta$ C (vgl. Abb. 3.5a) als S2-Modell ist die Entwicklung bis zum 5-Schichtmodell (S5) in Abb. 3.6 dargestellt. Das experimentelle Röntgendiagramm von LaI<sub>2</sub>H (3) kann als die Einhüllende einer durch viele Zusatzreflexe charakterisierten Überstruktur einer beliebigen Multischichtfolge der Typen MoS<sub>2</sub>/NbS<sub>2</sub> in Fortführung der Konstruktion S2 bis S5 bis zu ca. S1000 beschrieben werden. Das Beugungsdiagramm dieser quasiunendlichen Abfolge ist in Abb. 3.6 als S<sub>inf</sub>-Modell wiedergegeben.

Diese Berechnung des Pulverdiagramms von LaI<sub>2</sub>H (3) wurde mit dem Programm DIFFAX [36] unter Berücksichtigung von Stapelwahrscheinlichkeiten, wie sie in Abb. 3.5b skizziert sind, durchgeführt. Ausgehend von der Sequenz  $i$ , A $\gamma$ A (bzw. A $\beta$ A), gibt es vier Möglichkeiten ein zweites Schichtpaket  $j$  auf  $i$ , gewichtet mit einem Wahrscheinlichkeitsfaktor  $p_{ij}$ , zu stapeln: B $\alpha$ B, B $\gamma$ B, C $\alpha$ C, C $\beta$ C.



**Abb. 3.5** (a) Schematische Wiedergabe der Strukturtypen 2H-MoS<sub>2</sub> und 2H-NbS<sub>2</sub>. (b) Beim Fehlordnungsmodell folgen, ausgehend von Schichtpaketen 1(2) A $\gamma$ ( $\beta$ )A, mit einer Wahrscheinlichkeit  $p_{ij}$  die Schichten 3-6 usw.

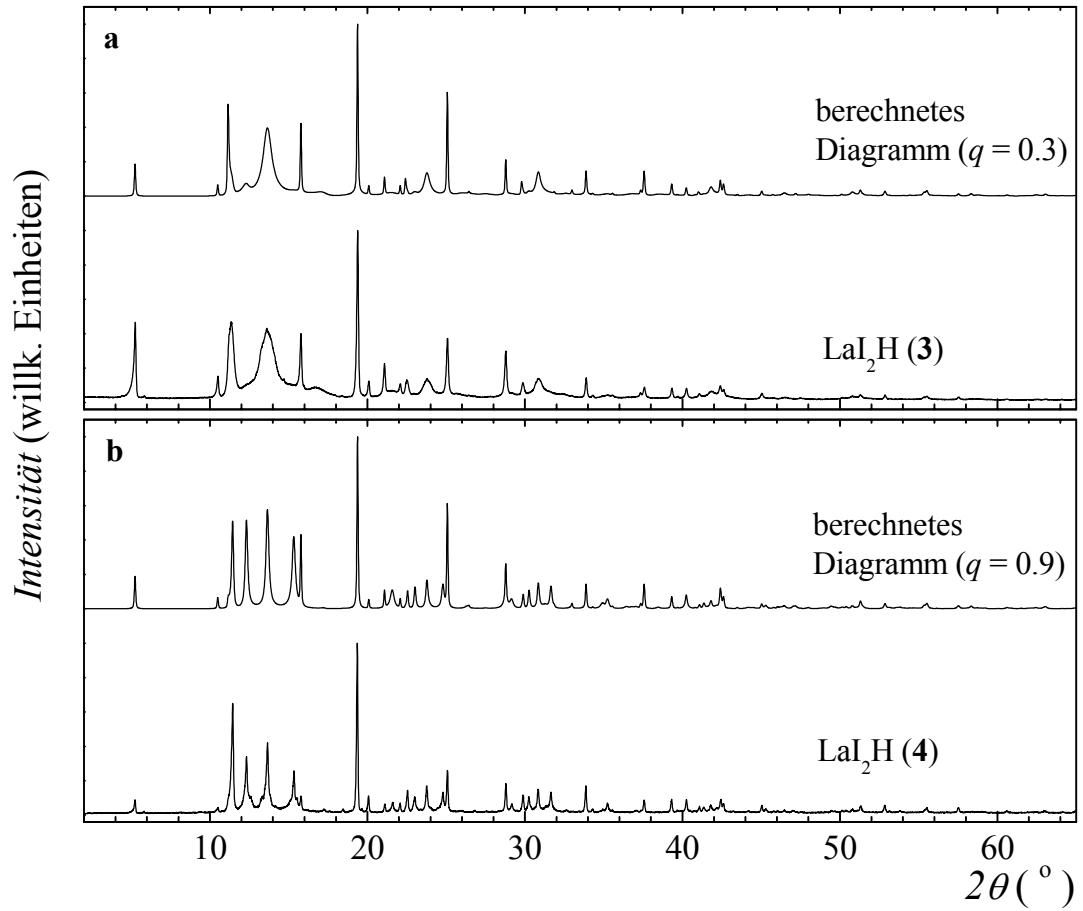


**Abb. 3.6** Gegenüberstellung des von LaI<sub>2</sub>H (3) gemessenen und der mit Multischicht-Stapelvarianten vom MoS<sub>2</sub>-/NbS<sub>2</sub>-Typ berechneten Röntgenpulverdiagramme. Die Stapelvarianten sind jeweils angegeben. Das Simulationsdiagramm S<sub>inf</sub> wurde durch ein Fehlordnungsmodell nach Abb. 3.5b erhalten.

Für die darauf folgenden Sequenzen verfährt man in gleicher Weise. Legt man  $p_{ij}$  der Art fest, dass  $\sum_j p_{ij} = 1$  ist, so lassen sich Pulverdiagramme von Schichtstrukturen unterschiedlicher Fehlordnung modellieren. Wie in Abb. 3.6 ( $S_{\text{inf}}$ -Modell) gezeigt, stimmt das nach diesem Bauprinzip mit statistisch äquivalent ( $p_{ij} = 1/4$ ) fehlgeordneten Schichtpaketen **1-6** berechnete mit dem beobachteten Diagramm von  $\text{LaI}_2\text{H}$  (**3**) gut überein.

Lässt man die Ausbildung von Domänen zu (deren Ausdehnung noch unterhalb der Kohärenzlänge für Röntgenstrahlung liegt), so ist statt der statistisch äquivalenten Wahrscheinlichkeitsfaktoren ein Satz gewichteteter Faktoren  $p_{15} = p_{23} = p_{32} = p_{46} = p_{51} = p_{64} = 1-q$  und  $p_{14} = p_{26} = p_{35} = p_{41} = p_{53} = p_{62} = q$  (alle andere  $p_{ij} = 0$ ) zu wählen, der eine Umwandlung der Schweratomordnung vom  $2\text{H-MoS}_2$ - zum  $2\text{H-NbS}_2$ -Typ durch Deformationsfehler mit einer Wahrscheinlichkeit  $q$  berücksichtigt. Mit einem Wert  $q = 0.3$ , der einer Stapelvariante vom  $2\text{H-MoS}_2$ - (70%) mit  $2\text{H-NbS}_2$ -Typ (30%) entspricht, werden die Bereiche um  $2\theta = 14^\circ$  und  $17^\circ$  besonders gut wiedergegeben, wie ein Vergleich von berechnetem und beobachtetem Röntgenpulverdiagramm belegt (Abb. 3.7a).

Die im Gegensatz zu  $\text{LaI}_2\text{H}$  (**3**) deutlich schärferen Reflexe in der Röntgenpulveraufnahme von  $\text{LaI}_2\text{H}$  (**4**) (Abb. 3.7b) lassen sich sämtlich in  $P6_3/mmc$  mit  $a = 4.2167(7) \text{ \AA}$  und  $c = 15.488(3) \text{ \AA}$  indizieren. Eine befriedigende Übereinstimmung zwischen beobachtetem und berechnetem Diagramm ergibt die Intensitätsrechnung eines Fehlordnungsmodells mit  $q = 0.9$ , d.h. 90%  $2\text{H-NbS}_2$ -Typ und 10%  $2\text{H-MoS}_2$ -Typ, obwohl nicht alle Intensitäten wegen zusätzlicher Stapelfehler korrekt wiedergegeben werden.



**Abb. 3.7** Gegenüberstellung experimenteller und unter Berücksichtigung von Stapelwahrscheinlichkeiten  $q$  für Domänen vom 2H-NbS<sub>2</sub>- und 2H-MoS<sub>2</sub>-Typ berechneter Röntgenpulverdiagramme für (a)  $\text{LaI}_2\text{H}$  (3) und (b)  $\text{LaI}_2\text{H}$  (4).

### 3.5 Zur Phasenbreite von $\text{LaI}_2\text{H}_x$

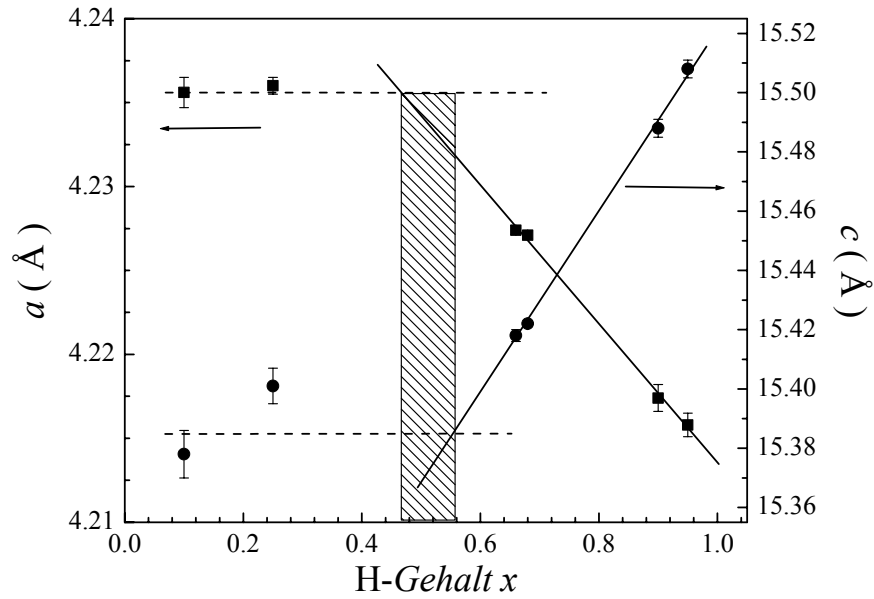
Zur Synthese von Proben mit geringerem Wasserstoffgehalt  $\text{LaI}_2\text{H}_x$  (Tab. 3.2) wurde ein Gemenge unterschiedlichen Gehaltes von  $\text{LaI}_2$  und  $\text{LaI}_2\text{H}$  (ca. 0.5 g) zu Pillen gepresst, in Mo-Folie eingewickelt und unter 1 bar Ar in Quarzglasampullen eingeschmolzen.

Röntgenografische Untersuchungen an Proben  $\text{LaI}_2\text{H}_x$  mit variablem Wasserstoffgehalt (Tab. 3.3) bestätigen das Vorhandensein einer Mischungslücke, die zuvor über Dissoziationsdruckmessungen bei 1073 K bestimmt worden war [21]. Abbildung 3.8 gibt den Gang der Gitterparameter als Funktion des Wasserstoffgehaltes wieder, der für homogene Proben analytisch bestimmt wurde. Für kleine Wasserstoffgehalte,  $x = 0.1$  bzw. 0.25, liegen Gemenge aus  $\text{LaI}_2$  (im Rahmen der Messgenauigkeit identische Gitterparameter wie die des reinen  $\text{LaI}_2$ ) und Hydridiodid vor. Unter der Annahme einer linearen Variation der Gitterparameter mit dem Wasserstoffgehalt liegt die Mischungslücke im Bereich  $0 \leq x \leq 0.5$  ( $\pm 0.05$ ) in guter Übereinstimmung mit den früher ermittelten Werten.

**Tabelle 3.2** Versuche zur Darstellung von  $\text{LaI}_2\text{H}_x$

N	Ausgangssubstanzen	Reaktionsbedingungen	Produkt
5	$\text{LaI}_2$ (1)/ $\text{LaI}_2\text{H}$ (0.9 : 0.1)	1 d, 920 K, 1 bar Ar	$\text{LaI}_2$ , $\text{LaI}_2\text{H}_x$
6	$\text{LaI}_2$ (1)/ $\text{LaI}_2\text{H}$ (0.75 : 0.25)	1 d, 920 K, 1 bar Ar	$\text{LaI}_2$ , $\text{LaI}_2\text{H}_x$
7	$\text{LaI}_2$ (2)/ $\text{LaI}_2\text{H}$ (0.4 : 0.6)	36 h, 1000 K, 1 bar Ar	$\text{LaI}_2\text{H}_{0.66(3)}$
8	$\text{LaI}_2$ (2)/ $\text{LaI}_2\text{H}$ (0.2 : 0.8)		$\text{LaI}_2\text{H}_{0.68(3)}$
9	$\text{LaI}_2$ (1)/ $\text{LaI}_2\text{H}$ (0.25 : 0.75)	1 d, 920 K, 1 bar Ar	$\text{LaI}_2\text{H}_{0.75}^*$ ( $\text{LaI}_2$ )

\* keine analytische Charakterisierung, aus dem Ausgangsgemenge erwartete Zusammensetzung



**Abb. 3.8** Gitterparameter von  $\text{La}_2\text{H}_x$  in Abhängigkeit vom H-Gehalt. Der Beginn der Mischungslücke  $\text{La}_2\text{H}_x$  um  $0.45 \leq x \leq 0.55$  ist gestrichelt dargestellt.

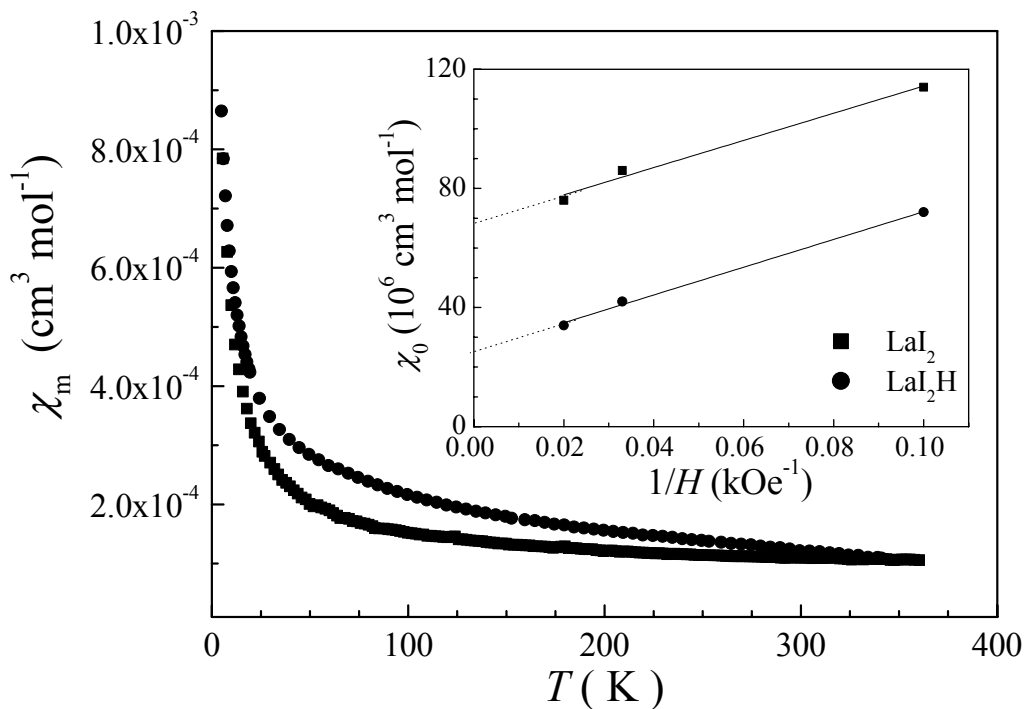
**Tabelle 3.3** Gitterparameter von  $\text{La}_2\text{H}_x$

Produkt	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$
$\text{La}_2\text{H}_{0.95(3)}$ (3)	4.2158(7)	15.508(3)	238.70(6)
$\text{La}_2\text{H}_{0.92(3)}$ (4)	4.2167(7)	15.488(3)	238.57(7)
$\text{La}_2\text{H}_{0.75}$ (9)	4.2353(6)	15.412(4)	239.37(5)
$\text{La}_2\text{H}_{0.66(3)}$ (7)	4.2274(2)	15.418(2)	238.61(2)
$\text{La}_2\text{H}_{0.68(3)}$ (8)	4.2271(2)	15.422(1)	238.64(2)
$\text{La}_2\text{H}_x$ (5)	4.2356(9)	15.378(8)	238.9(1)
$\text{La}_2\text{H}_x$ (6)	4.2360(5)	15.401(6)	239.39(6)

### 3.6 Suszeptibilitätsmessungen

Abbildung 3.9 zeigt die Temperaturabhängigkeit der bei  $H = 10$  kOe gemessenen Suszeptibilität von  $\text{LaI}_2$  (2) und  $\text{LaI}_2\text{H}_{0.95}$  (3). Die Molsuszeptibilität  $\chi_m$  von  $\text{LaI}_2$  bzw.  $\text{LaI}_2\text{H}_{0.95}$  bei Raumtemperatur beträgt  $109 \cdot 10^{-6}$  bzw.  $118 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$  und steigt mit sinkender Temperatur an. Das beobachtete paramagnetische Verhalten ist in Übereinstimmung mit früher ermittelten Ergebnissen. Burrow et al. [19] bezog dies auf eine Verunreinigung der Probe mit  $\text{LaI}_{2.42}$ . Nach der Korrektur des paramagnetischen Anteils wurde die *Pauli*-Suszeptibilität  $\chi_p \approx 100 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$  berechnet, die einen drei mal größeren als für  $d^1$ -Metall geschätzten Wert aufweist. Aus einer späteren Untersuchung wurde für  $\text{LaI}_2$  ein effektives magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}} = 0.5 \mu_B$  ermittelt, das mit einem Beitrag von 4f-Zuständen zum Valenzband in Zusammenhang gebracht wurde [54].

Der unterschiedliche und unreproduzierbare Anstieg von  $\chi_m(T)$ , der für verwandte  $\text{LaI}_2$  bzw.  $\text{LaI}_2\text{H}_x$  Proben beobachtet wurde, lässt vermuten, dass der beobachtete schwache Paramagnetismus von Verunreinigungen stammt.



**Abb. 3.9** Molsuszeptibilitäten von  $\text{LaI}_2$  (2) und  $\text{LaI}_2\text{H}_{0.95}$  (3) bei einer Messfeldstärke von 10 kOe (zfc) als Funktion der Temperatur. *Inneres Bild*: Temperaturunabhängige Suszeptibilitäten von  $\text{LaI}_2$  (2) und  $\text{LaI}_2\text{H}_{0.95}$  (3) als Funktion der reziproken Feldstärke.

Durch die Linearapproximation der Molsuszeptibilität  $\chi_m$  gegen  $1/T$  im Temperaturbereich von 200-350 K erhält man nach Gl. 2.3 folgende Werte :

Probe	$C / \text{cm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$y_{1/2}^a / \%$	$y_{7/2}^a / \%$
LaI <sub>2</sub> (1)	0.002	0.6	0.03
LaI <sub>2</sub> (2)	0.006	1.6	0.08
LaI <sub>2</sub> H <sub>0.75</sub> (9)	0.014	4	0.2
LaI <sub>2</sub> H <sub>0.95</sub> (3)	0.011	3	0.15
LaI <sub>2</sub> H <sub>0.92</sub> (4)	0.008	2	0.1

Zudem ist  $\chi_m$  von der angelegten Magnetfeldstärke abhängig, was auf die Anwesenheit von ferromagnetischen Verunreinigungen hinweist. Es wurde experimentell nachgewiesen, dass sie aus den als Ausgangssubstanz verwendeten Lanthanspänen herrühren. Wie bei den LaI<sub>2</sub>- und LaI<sub>2</sub>H<sub>x</sub>-Proben zeigte die Molsuszeptibilität einer La-Probe eine starke Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld. Nach der Korrektur der Rohdaten für paramagnetische sowie für ferromagnetische Beiträge wurden die folgenden temperatur-unabhängigen Suszeptibilitäten berechnet (Abb. 3.9, inneres Bild):

$$\text{LaI}_2 \text{ (2)} : \chi_0 (H_{\text{ext}} \rightarrow \infty) = 69(2) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\text{LaI}_2\text{H}_{0.95} \text{ (3)} : \chi_0 (H_{\text{ext}} \rightarrow \infty) = 26(2) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Bei der Annahme voller Lokalisierung von freien Elektronen in LaI<sub>2</sub>H, lässt sich der *Pauli*-Paramagnetismus von LaI<sub>2</sub> als Differenz  $\chi_{\text{Pauli}}(\text{LaI}_2) = \chi_0(\text{LaI}_2) - \chi_0(\text{LaI}_2\text{H}) = 43(2) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$  bestimmen. Dieser Wert stimmt gut mit  $\chi_{\text{Pauli}}^{\text{calc}} = 2 N(E_F) \mu_B^2 \approx 39 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$  überein, der mit einer aus der Bandstrukturechnung [20] ermittelten Zustandsdichte  $N(E_F)$  von 0.6 Zuständen/(Spin·eV·LaI<sub>2</sub>) berechnet ist.

---

<sup>a</sup>  $y_{1/2}$  und  $y_{7/2}$  entsprechen den Verunreinigungskonzentrationen in Atomprozent bezogen auf  $S = 1/2$ - bzw.  $S = 7/2$ -System ( $y_s = \frac{8C}{g^2 S(S+1)}$ ).



## 4 LaI<sub>2</sub>: Substitutions- und Interkalationsversuche

Durch Ionenersatz oder Interkalation können die elektronischen Eigenschaften von bereits bestehenden Verbindungen ohne Änderung der Wirtsstruktur modifiziert werden. Bei allen in diesem Kapitel beschriebenen Ersatz- und Interkalationsversuchen handelt es sich um topotaktische Reaktionen, d.h. die Substitution bzw. die Interkalation erfolgt in die bereits synthetisierte Wirtsverbindung.

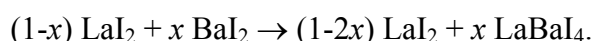
### 4.1 Versuche zum Kationenersatz La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>I<sub>2</sub>

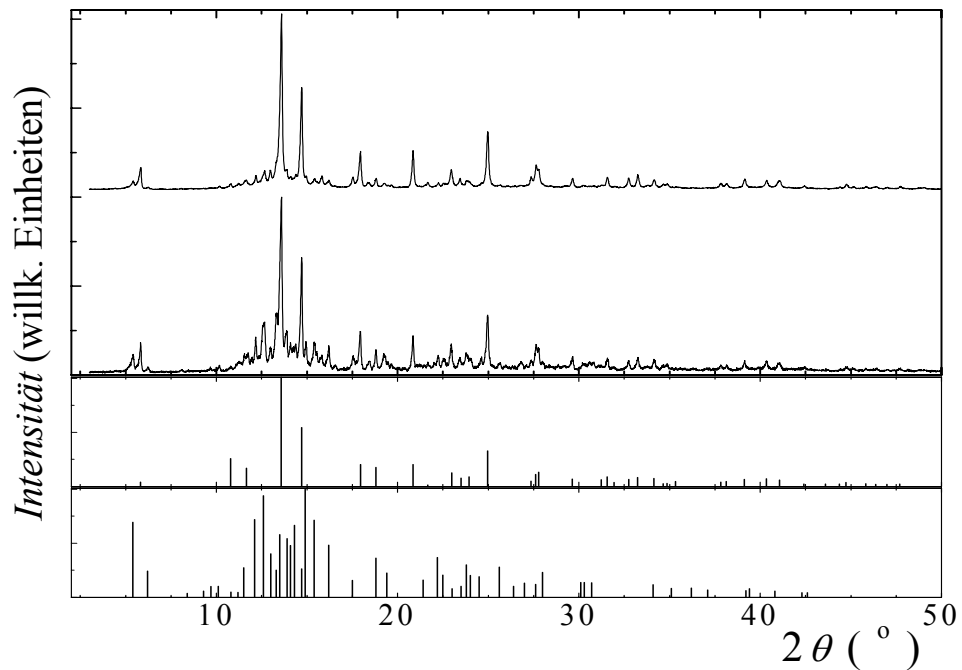
Die früheren orientierenden Versuche von *Bäcker* [57], bei denen formal dreiwertige Lanthanionen in LaI<sub>2</sub> partiell gegen zweiwertige Erdalkalimetallionen (M = Ca, Ba) durch eine Komproportionierung von LaI<sub>3</sub> mit (La, M) ausgetauscht werden sollten, waren nicht gelungen. Es wurden keine Hinweise auf Einbau der Erdalkalimetallatome in die Struktur gefunden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Versuche zum Kationenersatz La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>I<sub>2</sub> (0.1 ≤ x ≤ 0.2) mit einem modifizierten Verfahren wiederaufgenommen (Tab. 4.1, S.30). Hierfür dienten LaI<sub>2</sub> und BaI<sub>2</sub> als Ausgangssubstanzen, die in gewünschter Stöchiometrie oberhalb des Schmelzpunktes von BaI<sub>2</sub> (1013 K) getempert wurden. Nach der Reaktion ergab sich keine signifikante Farbveränderung des Produktes, es sah nach dem Vermahlen heterogen aus. Röntgenografische Untersuchungen zeigten keine Verschiebung der Reflexlagen von LaI<sub>2</sub>, während einige neue Reflexe gefunden wurden (Abb. 4.1). Da die Intensität von zusätzlichen Linien fast linear vom Bariumanteil x abhängig ist, liegt es nahe, diese auf Bildung einer stöchiometrischen Phase zurückzuführen. Tatsächlich stimmen alle nicht mit Lanthandiiodid korrespondierenden Röntgenlinien mit den berechneten Reflexen der vor wenigen Jahren beobachteten ternären Phase LaBaI<sub>4</sub> [58] überein.

Im Gegensatz zum schichtartigen LaI<sub>2</sub> besteht die Struktur von LaBaI<sub>4</sub> aus LaI<sub>8/2</sub>- bzw. BaI<sub>8/2</sub>-Ketten von über gemeinsame Quadratflächen verknüpften quadratischen Antiprismen La(Ba)I<sub>8</sub>. In ionischer Beschreibung sind La<sup>3+</sup>(I)<sub>2</sub>(e<sup>-</sup>) und La<sup>3+</sup>Ba<sup>2+</sup>(I)<sub>4</sub>(e<sup>-</sup>) isoelektronisch.

So führt eine direkte Reaktion zwischen Diodiden zur Bildung von stöchiometrischem ternärem Iodid LaBaI<sub>4</sub> statt Mischphasen La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>I<sub>2</sub> :





**Abb. 4.1** Röntgenpulverdiagramme von „ $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_2$ “:  $x = 0.1$  (oben) und  $x = 0.2$  (unten). Die Strichdiagramme zeigen die für  $\text{LaI}_2$  (oben) bzw.  $\text{LaBaI}_4$  (unten) berechneten Diagramme.

Offensichtlich ist die kontinuierliche Substitution von La durch Ba in  $\text{LaI}_2$  kompliziert wegen der La-La-Bindung. Der Einbau von Erdalkalimetallatomen ergibt eine Strukturänderung in  $\text{LaBaI}_4$ , so dass die Ln- und Erdalkalimetallatome sich in voneinander isolierten Bereichen befinden.

Die an den erhaltenen Proben durchgeführten Messungen der magnetischen Suszeptibilität wiesen auf Auftreten von Supraleitung bei einer Temperatur von ca. 5 K hin. Allerdings betrug der supraleitende (Shielding-) Anteil nur bis zu 0.5%, der offensichtlich auf Spuren von Lanthanmetall ( $T_c = 4.8$  K (hex)) beruht [59].

## 4.2 Versuche zum Anionenersatz $\text{La}(\text{I}_{1-x}\text{Te}_x)_2$

Ein alternativer Weg zur Valenzelektronenänderung in  $\text{LaI}_2$  besteht in partieller Substitution der einwertigen Halogen- durch zweiwertige Chalkogenatome. Dazu scheint Tellur besonders geeignet, weil es einen ähnlichen Radius ( $\text{Te}^{2-} : 2.21 \text{ \AA}$ ) wie das I-Anion ( $\text{I}^- : 2.20 \text{ \AA}$ ) besitzt.

**Tabelle 4.1** Ergebnisse der Ionenersatzversuche an  $\text{LaI}_2$ 

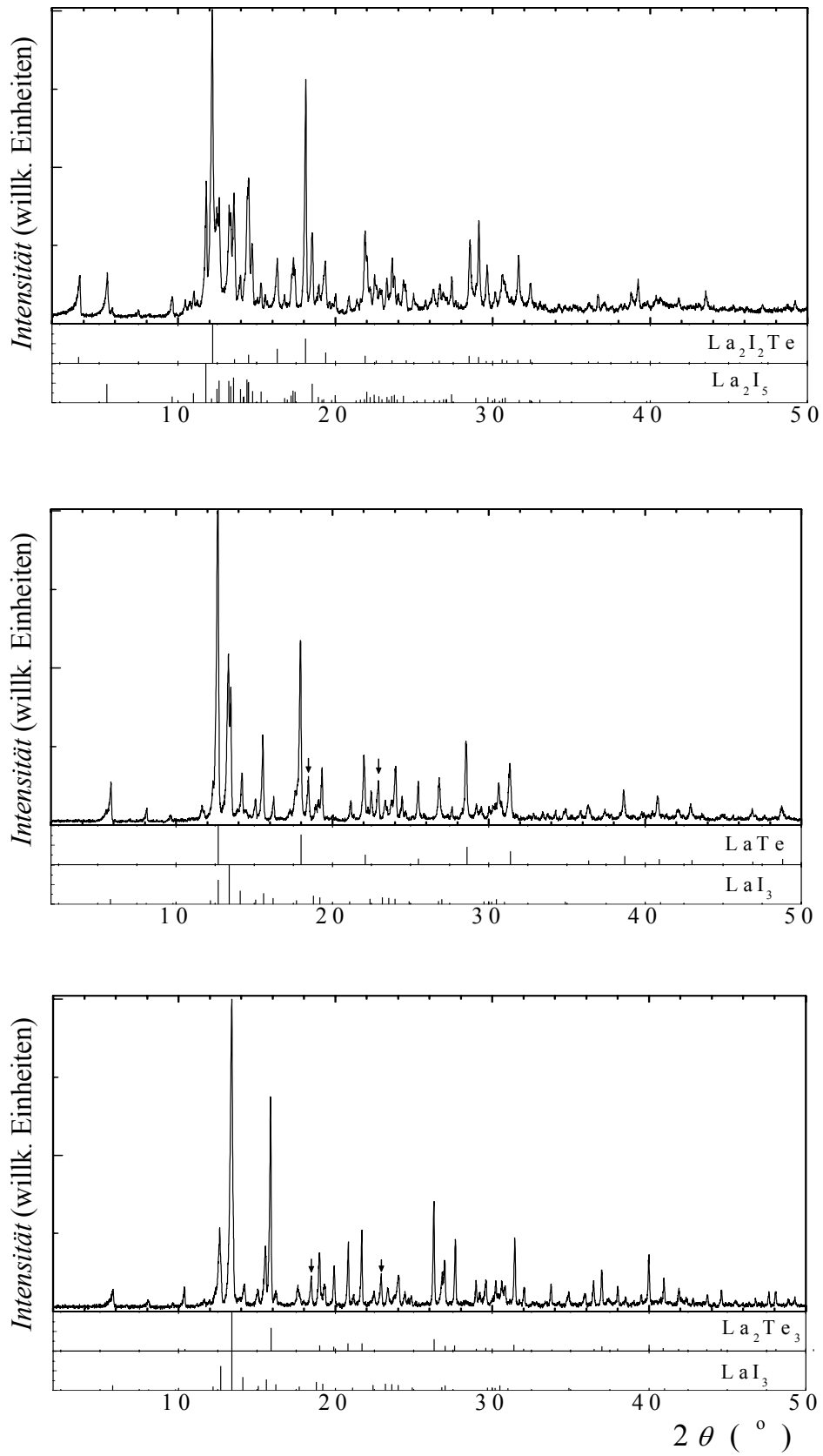
Edukte	Reaktionsbedingungen	Produkte	$T_c / \text{K}$ (SL-Anteil) <sup>a</sup>	Gitterparameter / Å
$\text{LaI}_2/\text{BaI}_2$ (0.9:0.1)	1110 K, 2 Std 1075 K, 4 d	$\text{LaI}_2, \text{LaBaI}_4$	4.9 (0.3)	$a = 3.9198(2)$ $c = 13.966(1)$ ( wie $\text{LaI}_2$ )
$\text{LaI}_2/\text{BaI}_2$ (0.8:0.2)	1110 K, 2 Std 1110 K, 4 d	$\text{LaI}_2, \text{LaBaI}_4$	4.8 (0.5)	$a = 3.9212(2)$ $c = 13.968(1)$ ( wie $\text{LaI}_2$ ) $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te} : a = 4.5067(8)$ $c = 32.59(1)$
$\text{LaI}_2/\text{LaTe}_2$ (0.9:0.1)	1095 K, 5d	$\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}, \text{La}_2\text{I}_5$ ( $\text{LaI}_2$ )	4.7 (1.1)	$\text{La}_2\text{I}_5$ : $a = 8.616(5), b = 4.402(3),$ $c = 14.59(2), \beta = 90.2(1)^\circ$ $\text{LaTe} : a = 6.4291(3)$
$\text{LaI}_2/\text{LaTe}_2$ (0.8:0.2)	1095 K, 5d	$\text{LaTe}, \text{LaI}_3$	4.5 (1.2)	$\text{LaI}_3 : a = 13.94(1),$ $b = 10.03(1), c = 4.424(5)$ $\text{La}_2\text{Te}_3 : a = 9.6172(4)$
$\text{LaI}_2/\text{LaTe}_2$ (0.5:0.5)	1095 K, 5d	$\text{La}_2\text{Te}_3, \text{LaI}_3$	4.8 (0.1)	$\text{LaI}_3 : a = 13.946(6),$ $b = 10.013(6), c = 4.432(2)$

Analog zum  $\text{LaI}_2$  kristallisiert das Lanthanditellurid in einer schichtartigen Struktur, in der planar-quadratische ( $4^4$ ) Netze der La-Atome von quadratischen, jedoch zu  $[\text{Te}_2]$ -Dimeren deformierten Netzen der Te-Atome umgeben sind [60]. Wegen der Ähnlichkeit der Schichttopologien wurde versucht, Mischkristalle  $\text{La}(\text{I}_{1-x}\text{Te}_x)_2$  im Bereich  $0 < x < 0.5$  durch eine Reaktion zwischen  $\text{LaI}_2$  und  $\text{LaTe}_2$  darzustellen. Dafür wurden Presslinge der Edukte unterschiedlicher Verhältnisse (etwa 0.5 g) in zugeschweißten Ta-Ampullen getempert. Lanthanditellurid ( $\text{LaTe}_{1.9}$ ) als dunkelviolettes Pulver wurde aus den Elementen in einer unter Vakuum zugeschmolzenen Quarzglasampulle bei 1125 K (3d) dargestellt [61]. Die experimentellen Details sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Die erhaltenen Proben ließen sich optisch von den Edukten unterscheiden. In allen Fällen sahen die Reaktionsprodukte heterogen aus, wobei sich deren Farbe mit zunehmendem  $x$  von dunkelfarbig zu hellgrau veränderte. Die Röntgenpulverdiagramme (Abb. 4.2) und die an einigen ausgewählten Partikeln ausgeführte EDX-Analyse zeigten, dass die Reaktionsprodukte als Funktion des Anteils  $x$  unterschiedlich sind (Tab. 4.1).

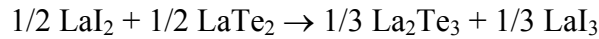
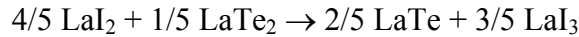
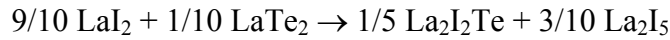
In Versuchen zur Darstellung von  $\text{La}(\text{I}_{1-x}\text{Te}_x)_2$  mit einem geringen Telluranteil  $x = 0.1$  wurde eine neue schichtartige Verbindung  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  (s. Abschn. 8.2) gefunden.

<sup>a</sup> Der supraleitende Anteil bezogen auf das Probenvolumen wurde nach  $\text{S}_{\text{SL}} [\%] = 4\pi \chi [\text{cm}^3/\text{g}] \cdot \rho [\text{g}/\text{cm}^3] \cdot 100$  berechnet.



**Abb. 4.2** Röntgenpulverdiagramme von „ $\text{La}(\text{I}_{1-x}\text{Te}_x)_2$ “ :  $x = 0.1$  (oben),  $x = 0.2$  (in der Mitte),  $x = 0.5$  (unten). Vergleich der Strichdiagramme für  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  und einige binäre Phasen. Die Pfeile zeigen unidentifizierte Reflexe an.

Das Erhitzen von Gemengen  $\text{LaI}_2/\text{LaTe}_2$  mit höherem  $x$  ergab die Bildung von binären Phasen  $\text{LaI}_3$  und  $\text{LaTe}$  bzw.  $\text{La}_2\text{Te}_3$ , für  $x = 0.2$  bzw.  $0.5^a$ . Es ist auffallend, dass diese Substitutionsreaktionen zu einem Redox-Prozess führen :



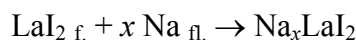
Für alle Proben wurde die magnetische Suszeptibilität in einem Temperaturbereich zwischen 2 und 300 K gemessen. Wie bereits bei „ $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_2$ “-Proben beobachtet wurde, zeigen die hier erhaltenen Proben einen Übergang in den supraleitenden Zustand bei etwa 4.7 K, der sich auf Verunreinigung mit La-Spuren (0.1-1.2%) zurückführen lässt (vgl. Tab. 4.1, S. 30).

### 4.3 Interkalation von Alkalimetallen

Die in Kapitel 3 beschriebenen Versuche zur Darstellung von Hydridiodiden  $\text{LaI}_2\text{H}_x$ , d.h. Einbau der Wasserstoffatome in Metallatomschichten, können als Interkalationsreaktionen von Elektronenakzeptoren in  $\text{LaI}_2$  bezeichnet werden, da die Wasserstoffatome Elektronen aus der Wirtsstruktur abziehen  $[\text{La}^{3+}(\text{I})_2\text{H}_x(\text{e}^-)_{1-x}]$ . Eine andere Möglichkeit zur Variation des Fermi-Niveaus in schichtartigen Verbindungen bietet eine Interkalation von Elektronendonatoren bzw. neutralen organischen Molekülen (z.B. Amine, Phosphine, Iso-cyanate) in die van-der-Waals-Lücken. Im letzten Fall wird die Bandstruktur durch eine Veränderung der Gittermetrik in Stapelrichtung stark verändert.

Bekannte Beispiele für kationische Interkalationsverbindungen sind Metaldichalkogenide der 4.-6. Nebengruppe  $\text{A}_x\text{MChal}_2$  ( $\text{A}$  = Elektronendonator, meist Alkalimetall) [62], in denen sich die eingebauten Kationen zwischen den Schichtpaketen in oktaedrischer ( $\text{Li}_x\text{TiS}_2$ ), tetraedrischer ( $\text{Ag}_x\text{TaS}_2$  [63]) oder trigonal prismatischer ( $\text{K}_x\text{TiS}_2$ ) Anionenumgebung befinden können.

Hier wurde versucht, interkalierte Verbindungen  $\text{Na}_x\text{LaI}_2$  durch eine topotaktische Reaktion in Na-Schmelzen darzustellen.



Hierfür wurden – entsprechend „ $\text{Na}_{0.5}\text{LaI}_2$ “-stöchiometrische Mengen von  $\text{LaI}_2$  (485 mg) und Na (14.7 mg) 15 d bei 770 K in einem zugeschweißten Ta-Tiegel getempert. Das Produkt enthielt NaI, LaI und  $\text{LaI}_2$ .

<sup>a</sup> Pulverdiffraktogramme der Produkte von  $\text{La}(\text{I}_{2-x}\text{Te}_x)_2$ -Ansätzen ( $x = 0.2$  und  $0.5$ ) enthielten allerdings einige unidentifizierbare Reflexe.

Diese topotaktische Festkörperreaktion ist für eine Interkalation nicht geeignet, da Natriummetall unter den angewandten Bedingungen als Reduktionsmittel unter Bildung strukturfremder Phasen fungiert. Die Reaktionen zwischen  $\text{LaI}_2$  und Na-Schmelzen führten zur weiteren Reduktion des Lanthandiiodides unter Bildung von  $\text{LaI}$  [7], des einzigen bisher bekannten Monohalogenides der Seltenerdmetalle. Die im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an  $\text{LaI}$  werden in Kapitel 8.3 beschrieben.

## 5 Aspekte zum Magnetismus

Das Verhalten von Verbindungen im Magnetfeld hängt wesentlich davon ab, ob darin Zentren mit magnetischen Momenten, d.h. ungepaarten Elektronen vorhanden sind und ob es sich um einen metallischen Leiter oder einen Isolator handelt. Als Beispiele eines Systems mit permanenten magnetischen Momenten seien d- und f-Element-Verbindungen genannt, in denen die Metalle unvollständig gefüllte Unterschalen mit ungepaarten Elektronen haben.

### 5.1 Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten

Generell kann die Austauschenergie zwischen lokalisierten Spins  $S_i$  und  $S_j$  durch einen *Heisenberg-Operator* beschrieben werden

$$\hat{H}_{ex} = -2 \sum_{ij} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j, \quad (5.1)$$

wobei das Vorzeichen des Austauschparameters,  $J_{ij}$ , mit dem Typ der Wechselwirkung zusammenhängt. Bei  $J > 0$  ist eine parallele Spinrichtung bevorzugt und man spricht von ferromagnetischer Kopplung. Im Falle  $J < 0$  handelt es sich um antiferromagnetische Kopplung (antiparallele Spinrichtung bevorzugt). Der Austauschparameter  $J_{ij}$  wird in energetischen Einheiten ( $\text{cm}^{-1}$  oder K) ausgedrückt und gibt das Maß der Kopplungsstärke.

Schreibt man Gleichung (5.1) in die Form um

$$H_{ex} = -2 \sum_{ij} J_{ij} \left[ \alpha S_i^z S_j^z + \beta (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) \right], \quad (5.2)$$

dann lassen sich drei Extremfälle unterscheiden, die mit der Dimensionalität der Spin-Spin-Kopplung zusammenhängen :

- $\alpha = \beta = 1$  – *Heisenberg-Modell* : Isotrope Wechselwirkung, so dass die Energie nur von der relativen Orientierung der Momente aber nicht von der Ausrichtung bezüglich der Gitterachsen abhängt;
- $\alpha = 0, \beta = 1$  – *XY-Modell* : Hier sind alle Orientierungen des Gesamtspins der einzelnen Zentren senkrecht zur  $z$ -Richtung bevorzugt;
- $\alpha = 1, \beta = 0$  – *Ising-Modell* : In diesem Fall sind die Spins in der  $z$ -Richtung orientiert.

Das *Heisenberg-Modell* ist demnach für die Beschreibung der isotropen Austauschwechselwirkungen geeignet. Zu den *Heisenberg-Systemen* gehören z.B. Verbindungen, die paramagnetische Ionen mit fehlendem Bahnmoment ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,

$\text{Eu}^{2+}$ ) besitzen. Die letzten zwei Modelle werden für den Fall von stark anisotropen Wechselwirkungen betrachtet.

Bezüglich ihrer Mechanismen sind zwei Klassen von Austauschkopplungen zu unterscheiden, nämlich *direkter* und *indirekter* Austausch. Im ersten Fall kommt es zu einem *direkten* Überlappen der Elektronenwellenfunktionen benachbarter Ionen. Dies führt zu einer starken jedoch kurzreichweitigen Kopplung, deren Stärke mit steigendem Abstand zwischen den Zentren exponentiell reduziert wird. Demgegenüber können die magnetischen Momente über lange Entfernungen *indirekt* durch verbrückende diamagnetische Atome (Superaustausch) bzw. Leitungselektronen (sog. RKKY-Mechanismus) gekoppelt werden.

### 5.1.1 RKKY-Kopplung

Zwischen lokalisierten Momenten in einem Metall gibt es Wechselwirkungen, die durch *Leitungselektronen* vermittelt werden. Die Kopplung ist darauf zurückzuführen, dass lokalisierte magnetische Momente Spins der Leitungselektronen polarisieren können. Diese Polarisierung spüren die benachbarten Momente, woraus eine indirekte effektive Kopplung zwischen den lokalisierten Momenten entsteht. Dieser als RKKY bezeichnete Kopplungsmechanismus wurde von Ruderman, Kittel [64], Kasuya [65] und Yoshida [66] entwickelt.

Die Spinpolarisation der Leitungselektronen ist nicht auf die unmittelbare Nachbarschaft der lokalen Momente beschränkt, sondern ist von großer Reichweite und oszilliert. Aus der für ein Modell des freien Elektrons<sup>a</sup> abgeleiteten RKKY-Theorie folgt, dass die Spin-Spin-Kopplung zwischen den magnetischen Zentren durch den effektiven *Heisenberg*-Operator (5.1) mit

$$J_{ij}^{RKKY} \sim F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4}, \quad x = 2k_F R_{ij} \quad (5.3)$$

beschrieben wird.

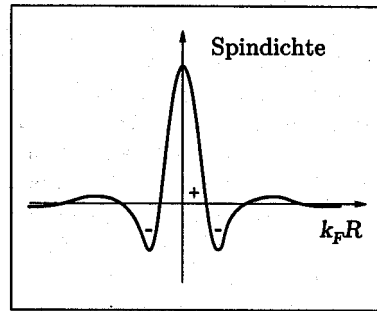
Aus Gleichung (5.3) ergeben sich zwei wichtige Resultate :

1. Das Vorzeichen der indirekten RKKY-Wechselwirkung wird durch die oszillierende Funktion  $F(x)$  bestimmt (Abb. 5.1). In Abhängigkeit des Abstands ( $R_{ij}$ ) zwischen  $i$  und  $j$  der magnetischen Zentren liegt eine ferromagnetische (+) oder antiferromagnetische (-) Wechselwirkung vor.
2. Die Stärke der Kopplung vom RKKY-Typ nimmt mit  $R_{ij}^{-3}$  ab.

---

<sup>a</sup> Der Einfachheit halber wird das Elektronengas der Leitungselektronen als kugelförmiger Fermi-Körper betrachtet.





**Abb. 5.1** RKKY-Wechselwirkung: Resultierende Spindichteverteilung der Leitungselektronen in der Nähe eines lokalen Momentes [67].

## 5.2 Verschiedene Erscheinungsformen des Magnetismus

Die magnetischen Wechselwirkungen von Verbindungen erfahren bei einer kritischen Temperatur  $T_c$  einen Übergang vom paramagnetischen in den magnetisch geordneten Zustand (langreichweitige Ordnung). Der Phasenwechsel äußert sich in Anomalien der spezifischen Wärmekapazität und des magnetischen Verhaltens, das für Systeme mit unterschiedlicher Spinverteilung charakteristisch ist.

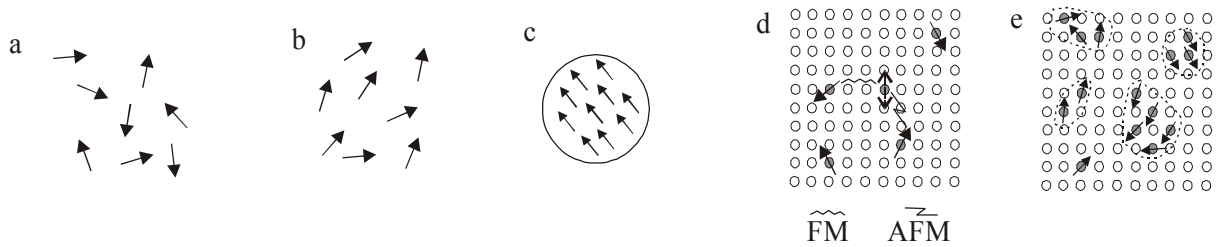
Außer den klassischen Erscheinungsformen des Magnetismus, *Ferro-*, *Ferri-* und *Antiferromagnetismus*, gibt es noch weitere Formen, die als Varianten der klassischen Modelle angesehen werden können.

### Speromagnetismus

In *Speromagnet*en sind die Spins unterhalb einer Ordnungstemperatur  $T_f$  in willkürlichen Richtungen „eingefroren“, weshalb keine spontane Magnetisierung auftritt (Abb. 5.2). Da die Spins eingefroren sind, kann sich ihre Orientierung im Gegensatz zu klassischen *Paramagnet*en als Funktion der Zeit nicht ändern. Die Spinverteilung ist nicht eindeutig, d.h. es gibt verschiedene Gleichgewichtszustände, welche durch die lokale Anisotropie  $D$  und die Austauschwechselwirkung  $J_{ij}$  an jedem einzelnen Ionenplatz bestimmt werden.

### Asperomagnetismus

Unterhalb einer Ordnungstemperatur  $T_c$  zeigen die Spins zufällige Verteilung ihrer „leichten“ Richtung, jedoch sind einige Richtungen im Gegensatz zu *Speromagnet*en bevorzugt. Das Ergebnis ist die Existenz einer spontanen Magnetisierung unterhalb  $T_c$ .



**Abb. 5.2** Schematische Spinverteilung (a) bei einem *Spero*-, (b) bei einem *Aspermagnet*, (c) bei einem *superparamagnetischen Cluster*, (d) bei einem *Spinglas* und (e) bei einem *Mictomagnet*.

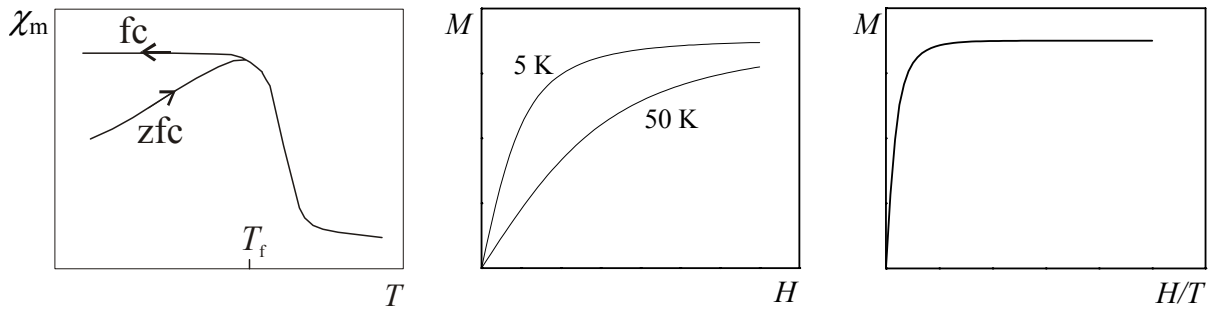
### Superparamagnetismus

Ein Ferromagnet besteht aus mehreren magnetischen Domänen, in denen alle Spins in gleiche Richtung orientiert sind. Für ein ferromagnetisches Partikel geringer Größe, dessen Volumen unterhalb eines kritischen Werts  $V_c$  liegt, ist die Multidomänenstruktur energetisch nicht mehr günstig. In diesen Partikeln tendieren alle Spins dazu, sich in einer einzelnen ferromagnetischen Domäne zu ordnen. Wie beim klassischen *Paramagneten* kann die Magnetisierung solch kleiner Partikel zwischen verschiedenen Richtungen durch thermische Aktivierung fluktuieren. Diese Art des Magnetismus nennt man *Superparamagnetismus*. Im Gegensatz zum *Paramagnetismus*, wo die magnetischen Momente einzelner Atome fluktuieren, besteht das effektive magnetische Moment eines superparamagnetischen Partikels aus der Summe aller atomaren magnetischen Momente in einer Domäne.

*Superparamagneten* sind durch folgende Eigenschaften zu charakterisieren: sie zeigen kein Hystereseverhalten bei der Feldabhängigkeit der Magnetisierung  $M(H)$ ; zudem ist  $M$  eine universelle Funktion von  $H/T$  (Abb. 5.3)

### Spinglas-Verhalten

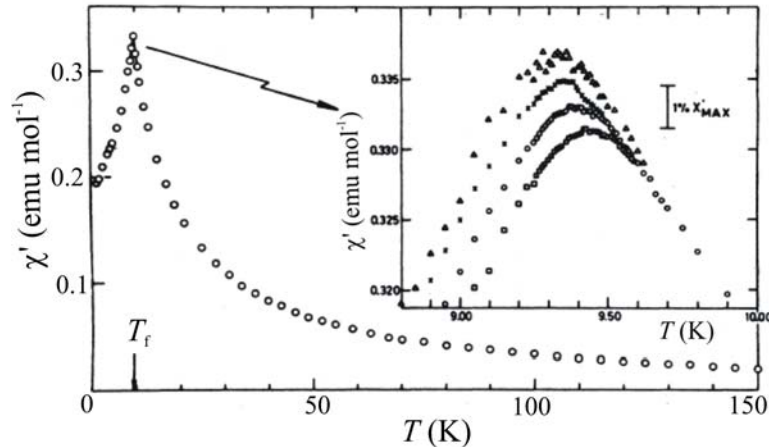
Enthält eine Verbindungen paramagnetische Atome, so kann sich ab einer bestimmten atomaren Zusammensetzung unterhalb einer Ordnungstemperatur  $T_f$  ein speromagnetischer Zustand ausbilden. Ein solches Material wird als *Spinglas* bezeichnet, wenn ein „Einfrieren“ der Spins aufgrund *konkurrierender* – ferro- (FM) und antiferromagnetischer (AFM) – Austauschwechselwirkungen zustande kommt. Typische Spingläser sind beispielsweise verdünnte metallische Legierungen aus Cu oder Au mit Übergangselementen  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x$  bzw.  $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$  [68, 69], oder Mischkristalle  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$  [70].



**Abb. 5.3** links :  $\chi(T)$  für einen *Superparamagneten* bzw. ein *Spin(cluster)glas* als Funktion des Abkühlverfahrens (*zfc*- oder *fc*-Messung); in der *Mitte* und *rechts* : Magnetisierungskurven für einen *Superparamagneten*.

Ursache für das „Einfrieren“ der Spins bzw. für *Spinglas*-Verhalten ist die zufällige Verteilung von Größe und Vorzeichen der Austauschkopplungen (positiv oder negativ), die z.B. durch eine willkürliche Verteilung der durch die RKKY-Wechselwirkungen gekoppelten magnetischen Ionen (keine Periodizität im Gitter der magnetischen Atome) oder in *frustrierten* magnetischen Systemen entsteht. Eine *frustrierte* Spinkonfiguration ist eine solche, bei der auf den Spin gleichzeitig positive (FM) und negative (AFM) Austauschwechselwirkungen wirken. Deshalb können verschiedene Spinkonfigurationen entstehen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass ein Spin zwei Einstellungen bei gleicher Austauschenergie einnehmen kann (Abb 5.2).

Ein typisches Indiz für das Spinglas-Verhalten ist das Auftreten eines scharfen Maximums bei der Ordnungstemperatur  $T_f$  im Rahmen einer *ac*-Suszeptibilitätsmessung [71], das sich mit sinkender *H*-Frequenz zu tieferen Temperaturen verschiebt (Abb. 5.4). Eine weitere Besonderheit von Spingläsern ist das Temperaturverhalten der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$  unterhalb von  $T_f$ . Dieses Temperaturverhalten ist von der jeweiligen Vorgeschichte der Probe abhängig. Nach einer Abkühlung der Probe im Nullfeld unterhalb  $T_f$  und nachfolgendem Erhitzen bei einem kleinen äußeren Feld von wenigen *Oe* (sog. *zfc*-Messung) nimmt  $\chi$  zuerst zu. Bei  $T_f$  erreicht die Suszeptibilität ihren maximalen Wert, und nimmt bei weiter steigender Temperatur ab. Wird die Probe in einem äußeren Feld abgekühlt (*fc*-Messung), so ergibt sich ein Verhalten ähnlich wie bei einem ferromagnetischen Material (Abb. 5.3).



**Abb. 5.4** *zfc*-Suszeptibilität  $\chi'$  des Spinglas-Systems  $\text{Cu}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$  als Funktion der Temperatur und der Feldfrequenz (inneres Bild) [69].

#### Mictomagnetismus (oder Spinclusterglas-Verhalten)

Bei den oben beschriebenen *idealen Spingläsern* ist die Konzentration der magnetischen Atome  $x$  so gering ( $x \sim 0.1-1$  at.-%), dass nur *langreichweitige* RKKY-Wechselwirkungen vorherrschen.

Mit einer wesentlichen Zunahme der magnetischen Atome ( $x \sim 10$  at.-%) in Verbindungen bilden sich magnetische Cluster, in denen die Atome durch *kurzreichweitige* Wechselwirkungen gekoppelt sind. Zwischen den Clustern besteht eine indirekte RKKY-Kopplung. Sie werden *Mictomagnete* oder *Spinclustergläser* genannt. Wie bei idealen Spingläsern werden solche Cluster unterhalb einer Ordnungstemperatur  $T_f$  „eingefroren“. Mictomagneten und Spingläser zeigen also ähnliche magnetische Eigenschaften.

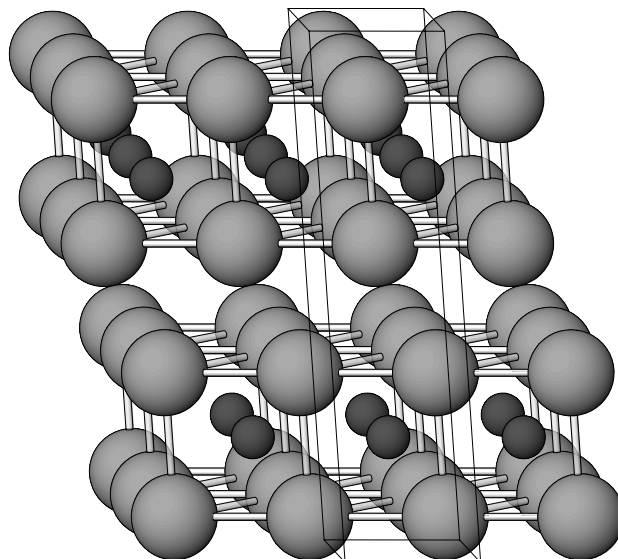
Mit steigendem  $x$  nimmt die Größe der magnetischen Cluster zu, so dass ab einer kritischen Konzentration  $x_c$  typische kooperative und langreichweitige Ordnung auftritt.

## 6 Gadolinium(hydrid)iodide $\text{GdI}_2$ und $\text{GdI}_2\text{H}_x$

### 6.1 Einleitung

Von den „metallischen“ Seltenerdmetalldiodiden  $\text{Ln}^{3+}(\text{I})_2(\text{e}^-)$  ( $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{La} - \text{Nd}$  und  $\text{Gd}$ ) ist die  $\text{Gd}$ -Verbindung hinsichtlich ihrer strukturellen und physikalischen Eigenschaften besonders interessant.  $\text{GdI}_2$  ist die einzige Verbindung in der Reihe von  $\text{LnI}_2$ , die wie  $\text{PrI}_2$  [72] mit trigonal-prismatischer Anionenumgebung im  $2\text{H-MoS}_2$ -Typ (Abb. 6.1) kristallisiert [73] und metallische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur besitzt [12, 74].  $\text{PrI}_2$  kristallisiert in fünf Modifikationen [72]. Da diese jedoch nicht als einphasige Proben dargestellt werden können, sind die Ergebnisse der physikalischen Messungen im Gegensatz zu  $\text{GdI}_2$  nicht eindeutig. Die magnetischen  $\text{Gd}^{3+}$ -Momente ordnen ferromagnetisch mit einer *Curie*-Temperatur von  $T_C \approx 275 - 313 \text{ K}$  [12, 74].

Da  $\text{GdI}_2$  strukturell und bezüglich seiner Valenzelektronenzahl ( $d^1$ ) den supraleitenden Dichalkogeniden  $2\text{H-TaS}_2$  und  $2\text{H-NbSe}_2$  ähnelt, liegt es nahe, dass bei Gadoliniumdiodid auffallende physikalische Effekte wie „Riesenmagnetwiderstand“ (CMR) oder Spindichtewellen (*spin-density waves*, SDW) erwartet werden können.



**Abb. 6.1** Perspektivische Darstellung der Struktur von  $\text{GdI}_2$  entlang der  $b$ -Achse (I, Gd sind mit abnehmender Größe bezeichnet).

In der Tat ergaben die Messungen des Magnetwiderstandes von  $\text{GdI}_2$  eine starke Absenkung des elektrischen Widerstandes mit angelegtem Magnetfeld [11, 12]. Bei Raumtemperatur und einer Magnetfeldstärke von  $H = 70$  kOe betrug der nach der Gleichung

$$\Delta\rho/\rho_0 = [(\rho(H,T) - \rho(0,T))/\rho(0,T)]$$

definierte Magnetwiderstand über 60 %. Er liegt damit in derselben Größenordnung wie bei den besten bislang bekannten CMR-Materialien (Tabelle 6.9, S. 81).

Spin-polarisierte LMTO Bandstrukturechnungen weisen eine starke Polarisation der Gd 5d-Leitungselektronen auf. Dies führt wegen des induzierten Spin-Beitrages der *Leitungselektronen* zu einer zusätzlichen Erhöhung des magnetischen Moments in  $\text{GdI}_2$  (berechnet  $7.36\mu_B$  statt  $M = 7\mu_B$  für  $\text{Gd}^{3+}$ :  $S = 7/2$ ). Das die Fermienergie kreuzende Gd-d-Band (Abb. 1.2, S. 3) besitzt unterhalb der Fermikante Bereiche geringer Dispersion. Zwischen  $\Gamma$  und K ist bei  $-0.2$  eV (bezogen auf  $E_F$ ) ein Sattelpunkt zu erkennen. Wir gingen von der These aus, dass der Magnetwiderstand durch partielle Entfernung von Valenzelektronen, gleichbedeutend mit einer Verschiebung der Fermikante in Richtung Sattelpunkt, weiter erhöht werden könnte [11]. Dafür erscheint die Lokalisierung der „überschüssigen“ Elektronen unter H-Aufnahme am besten geeignet, zumal in früheren Untersuchungen von *Michaelis* die Bildung von  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  ( $0.28 < x < 0.5$ ) ohne Strukturänderung nachgewiesen worden war [31]. Die physikalischen Messungen zeigten, dass die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von Hydridhalogeniden stark von der Wasserstoffkonzentration beeinflusst sind. Im Gegensatz zu  $\text{GdI}_2$  sind die Phasen  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  ( $0.28 < x < 0.34$ ) Halbleiter. Unterdrückt man sukzessive die ferromagnetische Ordnung in  $\text{GdI}_2$  durch den Einbau von Wasserstoff, wird  $T_C$  mit steigendem  $x$  zu tieferen Temperaturen verschoben.

In dieser Arbeit waren aufgrund der vorliegenden Ergebnisse folgende Fragen von besonderem Interesse :

- ✓ Kann man homogene Verbindungen  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  im gesamten H-Bereich,  $0 < x < 1$ , herstellen? Die früheren Versuche [31] zur Darstellung von  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  durch Erhitzen von Gemengen  $\text{GdI}_3/\text{GdH}_2$  ergaben eine Mischungslücke im Bereich um  $x = 0.5$ .
- ✓ Wie ändert sich der Magnetwiderstand in Verbindungen  $\text{GdI}_2\text{H}_x$ ? Nach Bandstrukturechnungen ist der Bereich  $0.1 < x < 0.3$  besonders interessant.
- ✓ Temperaturabhängige Guinieraufnahmen von  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.28}$  und  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.97}$  zeigten, dass bei der Abkühlung der Proben auf 113 K zusätzliche Linien auftraten [31]. Diese wurden mit einer strukturellen Verzerrung (infolge Ladungs- bzw. Spindichtewellen) gedeutet,

wie häufig bei schichtartigen Übergangsmetall-dichalkogeniden beobachtet [75]. Daraufhin wurden hier einige Proben  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  unterschiedlichen H-Gehaltes bei tiefen Temperaturen röntgenografisch untersucht.

## 6.2 Problematik der Synthese von $\text{GdI}_2$

Ein als  $\text{GdI}_{2.11}$  beschriebenes Reaktionsprodukt wurde bereits 1965 von *Mee* und *Corbett* [1] durch Umsetzung von Gd-Metall mit  $\text{GdI}_3$  synthetisiert. Das Produkt war allerdings nicht einphasig. Phasenrein dargestellt liegt  $\text{GdI}_2$  vor, das bei 1104 K inkongruent schmilzt und damit  $\text{LaI}_2$  ähnelt. Das eutektische Gemenge Gd- $\text{GdI}_3$  schmilzt bei 1098 K (Abb. 6.2). Die Bildung von  $\text{GdI}_2$  durch Feststoffreaktion von Gd und  $\text{GdI}_3$  erfolgt langsam und unvollständig. Die Gegenwart von metallreicher Schmelze ist daher günstig. Allerdings ist die Präparation damit auf den engen Temperaturbereich  $1098 \text{ K} < T < 1104 \text{ K}$  beschränkt, da oberhalb 1104 K bereits der peritektische Zerfall von  $\text{GdI}_2$  unter Bildung von Gd erfolgt. Eine Homogenisierung durch Abschrecken einer Schmelze von Gd und  $\text{GdI}_3$  ist auch nicht möglich, weil einerseits der Schmelzpunkt von  $\text{GdI}_2$  zu weit entfernt von der Binode der Mischungslücke ist und andererseits die Dichteunterschiede von Schmelze und Gd zur Segregation führen.

Zur Darstellung der Verbindung in befriedigender Ausbeute sind deswegen optimierte Reaktionstemperaturen und längere Reaktionszeit erforderlich.

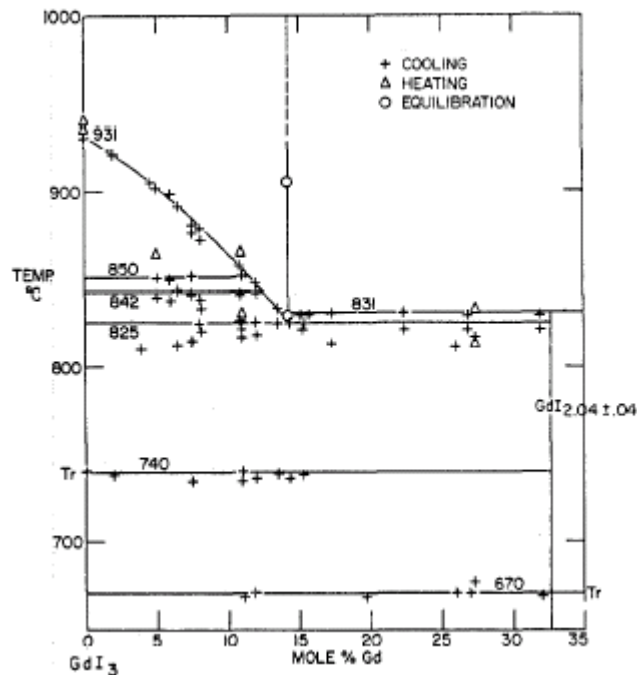


Abb. 6.2 Phasendiagramm des Systems Gd/ $\text{GdI}_3$  [1].

### 6.3 Darstellung von GdI<sub>2</sub>

Zur Darstellung von GdI<sub>2</sub> wurden folgende Versuche unternommen, in Tabelle 6.1 zusammengestellt<sup>a</sup>.

*Versuch 1* : Ein Gemenge 2GdI<sub>3</sub>/Gd (insgesamt 1g) wird bei 1100 K getempert. Zur Homogenisierung wurde die Probe zwischenzeitlich einmal unter Schutzgas in einem Mörser verrieben.

**Tabelle 6.1** Darstellung und Gitterparameter von GdI<sub>2</sub>

N/Lit	Reaktionsbedingungen	Produkt	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$
1	GdI <sub>3</sub> /Gd, 20d, 1100 K	GdI <sub>2</sub> , GdI <sub>3</sub> , ZL	4.0747(9)	15.037(5)
2	GdI <sub>3</sub> /Gd, 20d, 1100 K	GdI <sub>2</sub> , ZL, GdI <sub>3</sub>	4.073(2)	15.065(10)
3	GdI <sub>3</sub> /Gd, 9d, 1100 K	GdI <sub>2</sub> , ZL, GdI <sub>3</sub>	4.0756(8)	15.043(4)
4	GdI <sub>3</sub> /Gd, 9d, 1100 K	GdI <sub>2</sub> H <sub>x</sub> , ZL, GdI <sub>3</sub>	4.0711(4)	15.087(2)
5	GdI <sub>3</sub> /Gd, 27d, 1100 K	GdI <sub>2</sub> , ZL, GdI <sub>3</sub>	4.0733(4)	15.060(3)
6	GdI <sub>3</sub> /Gd, 27d, 1100 K	ZL, GdI <sub>2</sub> , GdI <sub>3</sub>	4.08(2)	15.17(15)
7	GdI <sub>3</sub> /Gd +1% GdI <sub>3</sub> , 7d, 1095 K	GdI <sub>2</sub> , ZL, GdI <sub>3</sub>	4.0734(8)	15.052(6)
8	GdI <sub>3</sub> /Gd +1% GdI <sub>3</sub> , 7d, 1090 K	GdI <sub>2</sub> , ZL, GdI <sub>3</sub>	4.0748(6)	15.050(2)
9	GdI <sub>3</sub> /Gd +3% Gd, 6+30d, 1090 K	GdI <sub>2</sub> , ZL, GdI <sub>3</sub>	4.0746(6)	15.047(3)
10	GdI <sub>3</sub> /Gd +1% GdI <sub>3</sub> , 30+6d, 1095 K	GdI <sub>2</sub> , ZL, GdI <sub>3</sub>	4.074(1)	15.056(5)
11	GdI <sub>3</sub> /Gd, 6+7d, 1090 K	GdI <sub>2</sub> , ZL, GdI <sub>3</sub>	4.0746(8)	15.049(5)
12	GdI <sub>3</sub> /Gd, 10+22d, 1090 K	GdI <sub>2</sub> , ZL, GdI <sub>3</sub>	4.0757(3)	15.049(3)
13	GdI <sub>3</sub> /GdH <sub>2</sub> , 4d, 1075 K, 10 <sup>-5</sup> torr	GdI <sub>2</sub> H <sub>x</sub> , GdI <sub>3</sub> , GdIH <sub>x</sub>	4.0717(6)	15.100(3)
14	GdI <sub>3</sub> /GdH <sub>2</sub> , 4d, 1090 K, 10 <sup>-3</sup> torr	GdI <sub>2</sub> H <sub>x</sub> , GdI <sub>3</sub> , GdIO, GdIH <sub>x</sub>	4.0697(5)	15.115(4)
[31]		GdI <sub>2</sub>	4.0735(7)	15.045(3)
[31]		GdI <sub>2</sub> H <sub>0.08</sub>	4.0735(5)	15.132(2)
[76]		GdI <sub>2</sub>	4.075(1)	15.060(5)
[11]		GdI <sub>2</sub>	4.0775(4)	15.041(1)

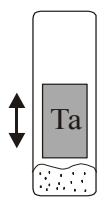
Das Röntgenpulverdiagramm des in Form von grüngolden glänzenden Plättchen erhaltenen Produktes (Abb. 6.3, S. 45) enthielt außer den Reflexen von GdI<sub>2</sub> auch die von GdI<sub>3</sub>, was auf unvollständige Umsetzung der Edukte bzw. partiellen peritektischen Zerfall des Produkts hinweist. Daneben gibt es noch zwei zusätzliche Reflexe (ZL) mit  $d = 2.995 \text{ Å}$  und  $2.791 \text{ Å}$ , die qualitativ GdIO zugeordnet werden konnten.

<sup>a</sup> Die Ansätze wurden üblicherweise in evakuierte äußere Quarzglasampullen eingeschmolzen.

Um die Reaktionstemperatur besser zu kontrollieren, wurde ein „äußeres“ Thermoelement eingesetzt. Es wurde direkt unter der Reaktionsampulle fixiert, die vom Boden des Ofens mit Keramik-Wolle isoliert war.



*Versuche 2-7* : Gemenge von  $\text{GdI}_3$  und fein gefeiltem Gd-Pulver (2:1; insgesamt 1-2g) wurden



7-27 Tage bei 1090-1100 K getempert. Zur mechanischen Aktivierung der Edukte wurde ein innerer Ta- bzw. Gd-Stab verwendet (siehe Skizze). Solche Ta-Tiegel wurden während der Synthese mehrmals geschüttelt, um die Oberfläche der reagierenden Partikel vom gebildeten Produkt zu befreien. Dieses Verfahren führte

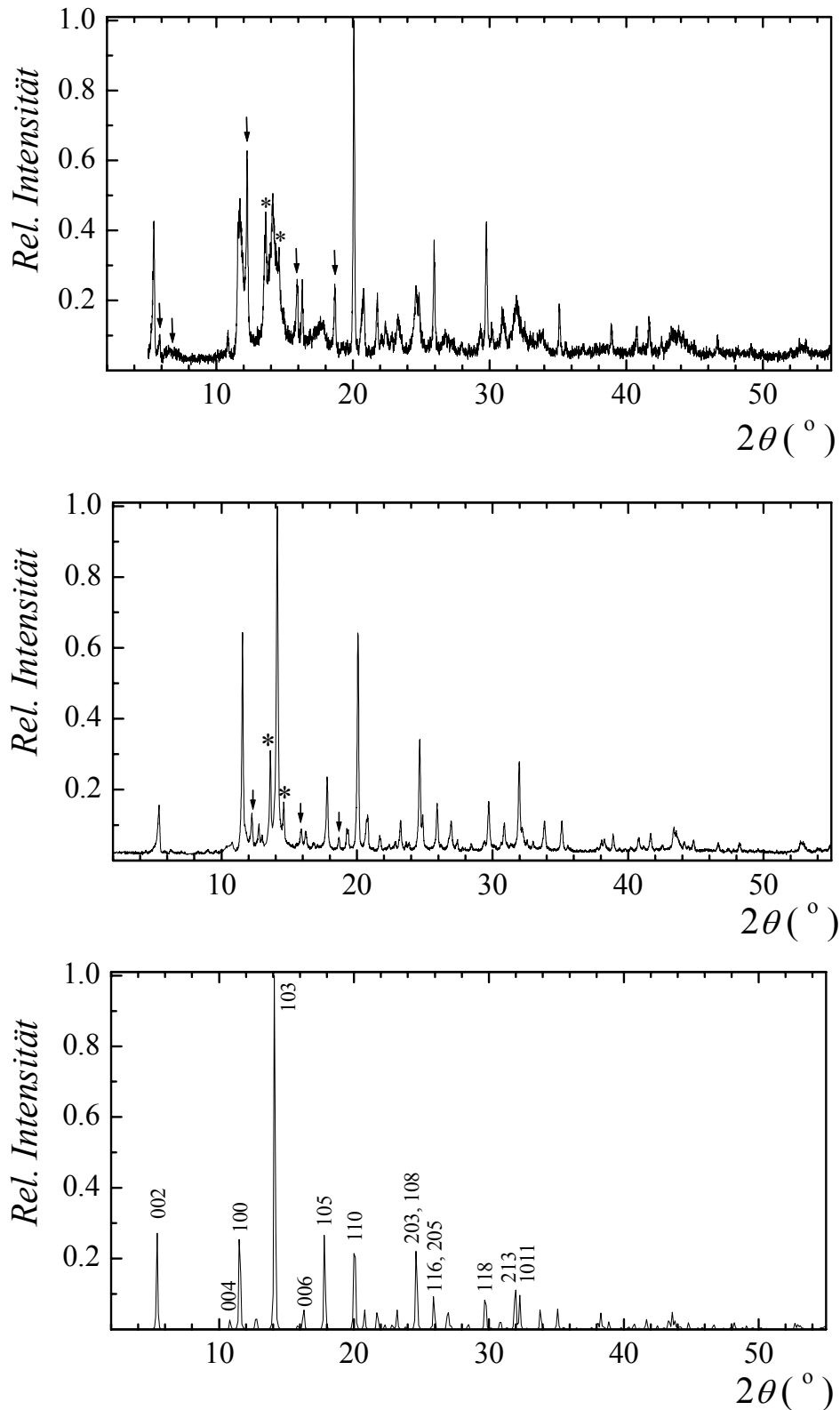
zu erhöhter Ausbeute und besserer Kristallinität von  $\text{GdI}_2$  (Abb. 6.3, S. 45).

In Röntgenpulverdiagrammen der erhaltenen Produkte waren allerdings auch die oben erwähnten zusätzlichen Linien (ZL) zu erkennen, deren  $d$ -Werte 2.994(2) bzw. 2.794(2) Å innerhalb des Meßfehlers für alle Proben **2-7** identisch waren. Die Peaklagen von ZL und  $\text{GdIO}$  sind sehr ähnlich (Abb. 6.4, S. 46), unterscheiden sich jedoch deutlich, wie ein Vergleich der  $d$ -Werte (Å) zeigt : 2.994(2)/2.794(2) (ZL) bzw. 3.008/2.811 ( $\text{GdIO}$ ). Diese Zuordnung der Zusatzreflexe in Pulverdiagrammen entspräche nach Abschätzung der Intensitäten einer Verunreinigung der Proben mit ca. 20-30%  $\text{GdIO}$ . Jedoch zeigt die chemische Analyse nur eine geringe Verunreinigung der Proben **7-9** mit Sauerstoff von 0.33 – 0.36 Gew.-%, entsprechend einem maximalen Gehalt von 5-7 Gew.-%  $\text{GdIO}$ . Es liegt daher nahe, dass die vorliegenden Reflexe zu einer anderen Fremdphase gehören, die vermutlich wie  $\text{GdIO}$  im  $\text{PbFCl}$ -Typ (Raumgruppe:  $P4/nmm$ ) kristallisiert. Auffallend ist, dass diese Fremmlinien die stärkste Intensität in der Probe **6** besaßen (Abb. 6.4), die unter Verwendung eines Gd-Stabs hergestellt wurde. Das erhaltene Produkt war, im Unterschied zu anderen Proben, schwarz mit metallischem Glanz. Die starken Reflexe können sämtlich in  $P4/nmm$  indiziert werden. Aus dem Vergleich der ermittelten Gitterparameter mit denen von  $\text{GdIO}$  lassen sich die beiden Phasen eindeutig unterscheiden.

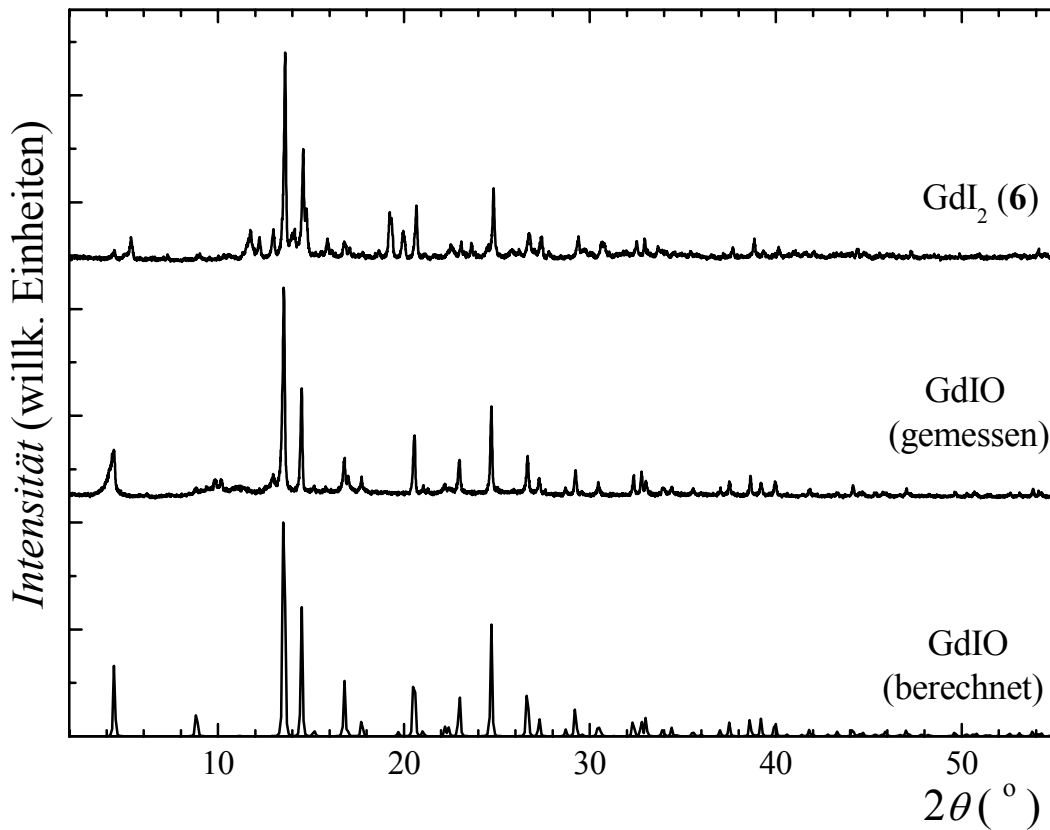
	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	Bemerkung
Probe <b>6</b>	3.953(1)	9.180(7)	
$\text{GdIO}$	3.9718(4)	9.198(2)	diese Arbeit
$\text{GdIO}$	3.976	9.203	[77]

*Versuche 8-12* : Die Synthese größerer Mengen von  $\text{GdI}_2$  (4-5g) wurde in zwei Schritten durchgeführt. Zunächst wurde ein pulvriges Gemenge von  $\text{GdI}_3$  und Gd bei 1090-1095 K erhitzt. Das erhaltene Produkt wurde dann verrieben und zu Tabletten gepresst, die 6-30 d weiter getempert wurden.

*Versuche 13-14* : Gepresste Gemenge  $\text{GdI}_3$  und  $\text{GdH}_2$  im molaren Verhältnis 1:2 wurden in unter 1 atm Ar zugeschweißten Ta-Ampullen 4d bei 1073-1091 K im dynamischen Vakuum erhitzt. Die erhaltenen Produkte sahen heterogen aus und enthielten die Phasen  $\text{GdI}_2\text{H}_x$ ,  $\text{GdI}_3$  und  $\text{GdIH}_x$ .



**Abb. 6.3** Röntgenpulverdiagramme des grüngoldenen Produktes, erhalten aus dem Versuch 1 (*oben*) bzw. Versuch 4 (*Mitte*). Fremdlinien (ZL) und Reflexe von  $\text{GdI}_3$  sind mit Sternen bzw. Pfeilen markiert. *Unten*: Simulation für  $\text{GdI}_2$ . Die stärksten Reflexe sind indiziert.



**Abb. 6.4** Gegenüberstellung des für die Probe **6** gemessenen Röntgendiagrammes mit denen von GdIO.

#### 6.4 Bestimmung der *Curie*-Temperatur von GdI<sub>2</sub>

GdI<sub>2</sub> ordnet ferromagnetisch, jedoch variiert die ermittelte *Curie*-Temperatur  $T_C$  nach verschiedenen Autoren in einem großen Bereich, wie es in Tabelle 6.2 gezeigt wird. Im Zug dieser Arbeit wurden die charakteristischen magnetischen Temperaturen von GdI<sub>2</sub>,  $T_C$  und  $\Theta$ , durch verschiedene Verfahren neu untersucht.

**Tabelle 6.2** Charakteristische magnetische Temperaturen von GdI<sub>2</sub>

Verfahren	$T_C$ /K	$\Theta$ / K	Lit
magnetische <i>dc</i> -Suszeptibilität	320-340		1
magnetische <i>ac</i> -Suszeptibilität	313.0(5)	> 400	78
	278(1)		diese Arbeit
Magnetisierung	280		74
	290(5)		11
	280(2)	450(6)	diese Arbeit
	273(1)*		diese Arbeit
	276(2)*		12
	286(2)*	412(3)	79
Wärmekapazität	275(1)		diese Arbeit

\*  $T_C$  wurde durch die Auftragung nach *Arrott* (Abschn. 6.4.2) bestimmt.

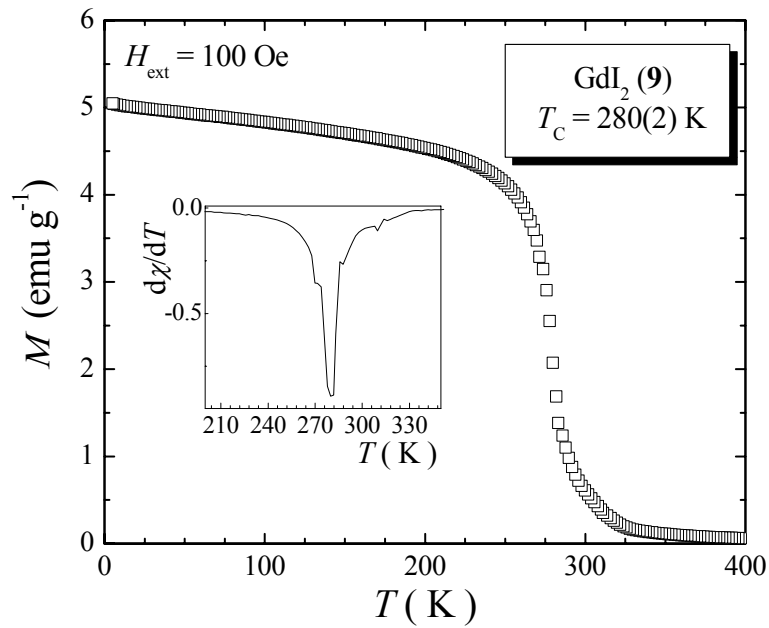
#### 6.4.1 Magnetisierungsmessung

Eine einfache und oft verwendete Methode, die kritische Temperatur  $T_C$  einer ferromagnetischen Verbindung zu bestimmen, ist die sogenannte Knickpunktmessung. Hierzu wird die Magnetisierung  $M$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  bei einem konstanten äußeren Feld  $H_{\text{ext}}$  gemessen. Da die spontane Magnetisierung eines Ferromagneten bei  $T = T_C$  verschwindet, entspricht der *Curie*-Temperatur derjenige Wert von  $T$ , bei dem die Magnetisierungs- bzw. die Suszeptibilitätskurve am steilsten abfällt (Wendepunkt,  $\frac{\partial^2 \chi}{\partial T^2} = 0$ ). Demzufolge wird  $T_C$  aus dem Minimum in der Auftragung  $d\chi/dT$  über  $T$  bestimmt.

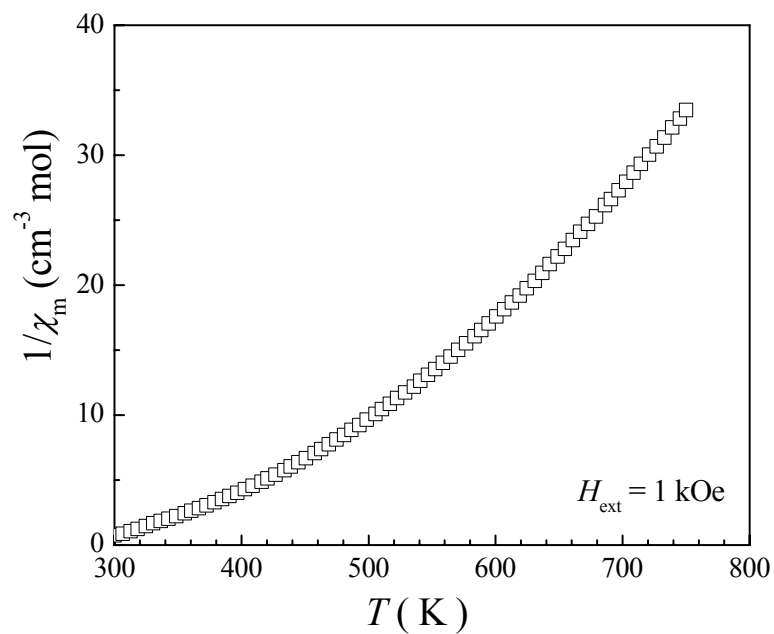
Da die magnetische Ordnungstemperatur von der Stärke des angelegten Feldes beeinflusst wird, muss das äußere Feld klein ( $H_{\text{ext}} < 1$  kOe) sein. Bei größeren Feldern bildet sich für Temperaturen etwas oberhalb  $T_C$  eine Spinordnung in Richtung des äußeren Feldes aus, was eine Unschärfe des Kurvenverlaufs bewirkt.

Abbildung 6.5 zeigt eine  $M(T)$ -Kurve von GdI<sub>2</sub>. Aus der im inneren Bild dargestellten Abhängigkeit  $d\chi/dT(T)$  wurde eine *Curie*-Temperatur von  $T_C = 280(2)$  K bestimmt, die für vier unabhängige Proben innerhalb des Fehlers identisch war.

Im paramagnetischen Bereich  $300 \text{ K} < T < 600 \text{ K}$  zeigt GdI<sub>2</sub> kein exaktes CURIE-WEISS-Verhalten (Abb. 6.6). Erst bei höheren Temperaturen, im Bereich von 650 bis 750 K können die Daten mit einer linearen Funktion angepasst werden.



**Abb. 6.5** Temperaturabhängigkeit der *fc*-Magnetisierung von  $\text{GdI}_2$  (9). Die Auftragung  $d\chi/dT$  gegen  $T$  ist im inneren Bild gezeigt.



**Abb. 6.6** Temperaturabhängigkeit der reziproken Molsuszeptibilität von  $\text{GdI}_2$  (12).

Aus der Auftragung von  $1/\chi_m$  gegen  $T$  erhält man eine paramagnetische *Curie*-Temperatur von  $\Theta = 450(6)$  K und ein effektives Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 8.41(4) \mu_B$ . Das letztere ist etwas höher als das für  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen ( $4f^7$ -Konfiguration,  $^8S_{7/2}$ -Zustand) berechnete Moment von  $7.94 \mu_B$ .

Im Gegensatz zu klassischen dreidimensionalen ferromagnetischen *Heisenberg*-Systemen wie beispielsweise Gd mit  $T_C$  (295 K)  $\approx \Theta$  (293 K) [78], ist in  $\text{GdI}_2$   $\Theta = 450(6)$  K viel größer als  $T_C = 275(5)$  K. Dies deutet auf den niedrigdimensionalen Charakter der magnetischen Ordnung hin, d.h. die magnetischen Wechselwirkungskräfte in die drei Raumrichtungen sind nicht äquivalent, wie man es vom schichtartigen Aufbau der Kristallstruktur von  $\text{GdI}_2$  erwartet. Die Spin-Spin-Kopplung zwischen den Gd-Atomen innerhalb einer Schicht,  $J_{\text{ab}}$ , erfolgt durch die an Metall-Metall-Bindungen beteiligten Elektronen (RKKY-Mechanismus), während die magnetischen Momente zwischen den Metallatomschichten durch die dazwischenliegenden diamagnetischen I-Atome Gd–I...I–Gd (Superaustausch,  $J_c$ ) gekoppelt sind. Da keine starke Bindung zwischen Metallatomen benachbarter Schichten vorliegt, ist es verständlich, dass die Austauschwirkung in der  $c$ -Richtung,  $J_c$ , viel schwächer als die in der  $ab$ -Ebene,  $J_{\text{ab}}$ , ist.

Unter Berücksichtigung der *Heisenbergschen* ferromagnetischen Wechselwirkungen in einer trigonalen Schicht lassen sich  $J_{\text{ab}}$  und  $J_c$  aus den folgenden Beziehungen abschätzen [79]

$$\Theta = 2/3 S(S+1) \sum_i z_i J_{\text{ab}}$$

$$k_B T_C \approx \frac{16\sqrt{3} J_{\text{ab}} S^2}{\ln \frac{6\sqrt{3} J_{\text{ab}} S}{J_c}},$$

wobei  $z_i$  der das jeweilige Zentrum umgebenden Anzahl von nächsten Nachbarn entspricht. Setzt man  $\Theta = 450$  K und  $T_C = 275$  K ein, folgt, dass die Spin-Spin-Kopplung  $J_{\text{ab}}$  etwa 150 mal stärker als  $J_c$  ist, 7 K bzw. 45 mK.

#### 6.4.2 Modifizierte Arrotts Kurven

Das temperaturabhängige Verhalten der magnetischen Eigenschaften von *ferro*- bzw. *ferrimagnetischen* Verbindungen wird im kritischen Bereich durch sogenannte kritische Exponenten beschrieben, welche durch folgende Gleichungen definiert sind [80] :

$$\begin{aligned} J_s &\sim (T_c - T)^\beta & (T \rightarrow T_c, T \leq T_c, \mu_0 H = 0); \\ \chi &\sim (T_c - T)^{-\gamma} & (T \rightarrow T_c, T \leq T_c, \mu_0 H = 0); \\ \chi &\sim (T - T_c)^{-\gamma'} & (T \rightarrow T_c, T \geq T_c, \mu_0 H = 0); \\ J_p &\sim (\mu_0 H)^{1/\delta} & (T = T_c); \end{aligned} \quad (6.1)$$

mit  $J_s$  : spontane magnetische Polarisation,  
 $\chi$  : Nullfeldsuszeptibilität,  
 $\mu_0 H$  : inneres Magnetfeld<sup>a</sup>.

Die vorliegenden Exponenten sind nicht alle unabhängig. Sie lassen sich durch eine für die magnetische Phasenumwandlung wichtige Skalenrelation verbinden [81] :

$$\gamma = \gamma' = \beta(\delta - 1) \quad (6.2)$$

Es gibt also nur zwei unabhängige Exponenten.

Der Vergleich der experimentell bestimmten und für verschiedene theoretische Modelle der magnetischen Ordnung berechneten kritischen Exponenten (Tabelle 6.3) gibt eine Information über den Spin-Spin-Kopplungstyp bzw. die Spindimensionalität (s. Abschn. 5.1) des magnetisch geordneten Zustandes.

**Tabelle 6.3** Theoretische Werte der kritischen Exponenten für 3D-magnetische Systeme

Exponent \ Modell	MFT* [82]	3D-Heisenberg [83]	3D-XY [84]	3D-Ising [83]
$\beta$	0.5	0.365	0.345	0.325
$\gamma = \gamma'$	1.0	1.387	1.316	1.241
$\delta$	3.0	4.80	4.810	4.82(2)

\* MFT : Molekularfeldtheorie

Eine Möglichkeit, die kritische Temperatur  $T_c$  und die Exponenten  $\beta$  bzw.  $\gamma$  zu bestimmen, liefert die sogenannte modifizierte ARROTT-Auftragung. Ausgangspunkt bei dieser Auftragung ist die von *Arrott* und *Noakes* eingeführte Zustandsgleichung [85]

$$\left( \frac{\mu_0 H}{J_p} \right)^{1/\gamma} = \frac{T - T_c}{T_1} + \left( \frac{J_p}{J_1} \right)^{1/\beta}, \quad (6.3)$$

wobei  $T_1$  und  $J_1$  Materialparameter sind.

In der modifizierten ARROTT-Auftragung werden die Exponenten  $\beta$  und  $\gamma$  solange variiert, bis sich entsprechend Gleichung (6.3) für die Isothermen nahe  $T_c$  ein linearer Zusammenhang ergibt. Die kritische Isotherme ( $T = T_c$ ) geht dabei durch den Koordinatenursprung. Abbildung

<sup>a</sup> Das lokale innere Feld  $\mu_0 H$  innerhalb der Probe bei einem äußeren Magnetfeld  $\mu_0 H_{\text{ext}}$  wurde nach folgende Beziehung berechnet [49]

$$\mu_0 H = \mu_0 H_{\text{ext}} - NJ,$$

wobei  $N$  der Entmagnetisierungsfaktor ist. Er wurde experimentell aus der Abhängigkeit  $J_p(\mu_0 H_{\text{ext}})$  bestimmt. Die Ausgleichsgerade im linearen Bereich der Kurve besitzt die Steigung  $1/N$ .

Zur Auftragung der modifizierten *Arrott*-Kurven wurden die Meßdaten in SI-Einheiten umgerechnet:

$$\begin{aligned} \mu_0 H_{\text{ext}} [\text{T}] &= \mu_0 H_{\text{ext}} [\text{Oe}] \\ J_p [\text{T}] &= \frac{4\pi 10^{-4} m[\text{emu}]}{V[\text{cm}^3]} \end{aligned}$$

6.7 zeigt eine modifizierte ARROTT-Auftragung für eine GdI<sub>2</sub>-Probe<sup>a</sup>. Bei Betrachtung der in Tabelle 6.3 vorliegenden Werte ergibt sich ein linearer Verlauf der Isothermen, so dass im Rahmen der Genauigkeit des Verfahrens kein Modell (3D-*Heisenberg* bzw. -*XY* bzw. -*Ising*) vor anderen eindeutig bevorzugt ist. Durch lineare Regression der Kurven wurde eine kritische Temperatur von  $T_c = 273(1)$  K ermittelt. Die erhaltenen Werte der „kleinsten Quadrate“  $\chi^2$  nahmen allerdings mit sinkenden Werten von  $\beta$  und  $\gamma$  monoton ab (Tab. 6.4). Dies verweist auf die Tendenz, dass im Rahmen der Modelle mit niedriger werdender Spindimensionalität (*XY*- und *Ising*-) die Abweichung der Meßpunkte von der Linearität verkleinert wird.

Der kritische Exponent  $\delta$  kann bei einer doppeltlogarithmischen Auftragung von  $\ln(J)$  gegen  $\ln(\mu_0 H)$  bestimmt werden. Der Definitionsgleichung (Gl. 6.1) zufolge ergibt sich bei dieser Auftragung für die kritische Isotherme  $T = T_c$  ein linearer Zusammenhang. Die Isothermen für  $T < T_c$  weisen eine positive und solche mit  $T > T_c$  eine negative Krümmung auf, wie es in Abb. 6.7 gezeigt ist.

**Tabelle 6.4** Kritische Exponenten für GdI<sub>2</sub>

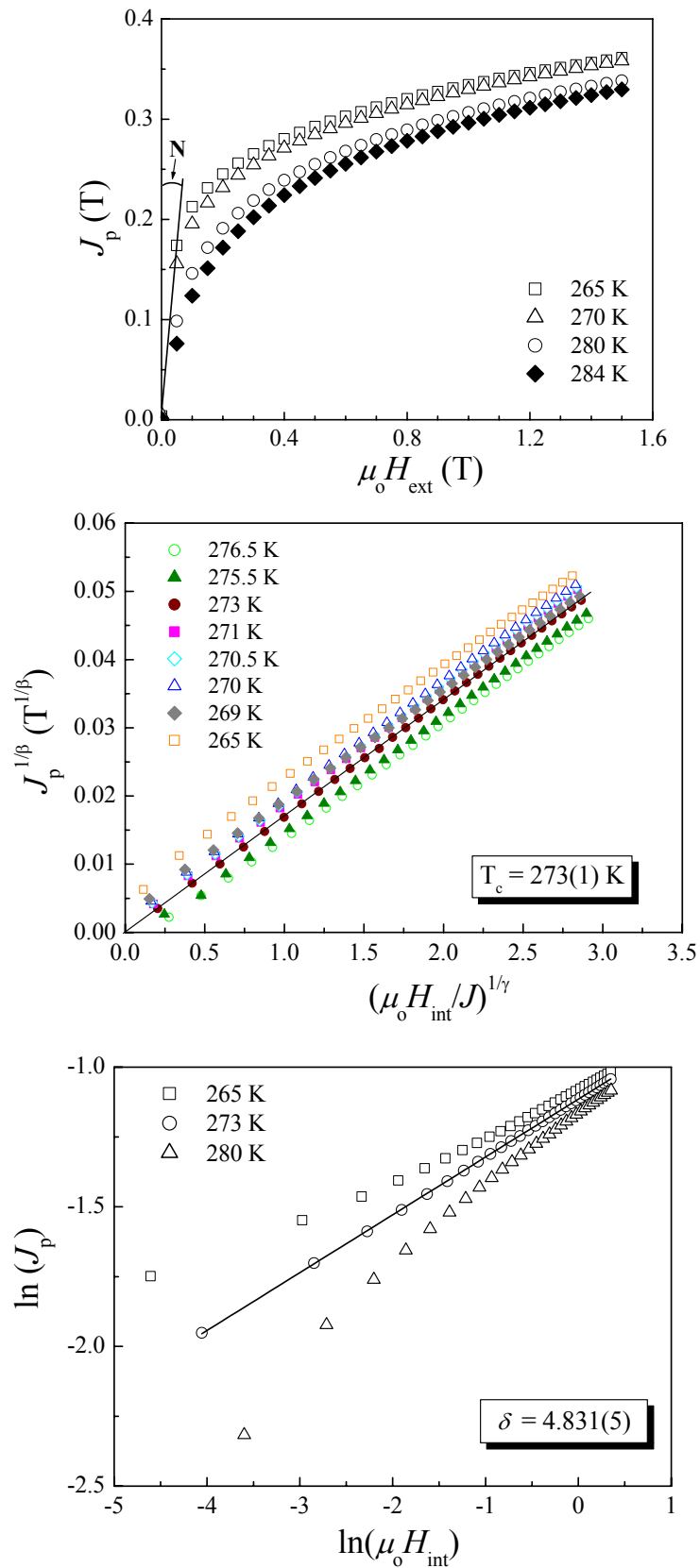
ln( $J_p$ ) vs. ln( $\mu_0 H$ ) Auftragung :			
			$\delta = 4.831(5)$
Modifizierte <i>Arrott</i> -Auftragung :			
$\beta$	$\gamma = \gamma'$	$\chi^2 (10^{-9})^*$	$T_c$
0.365	1.398	9.1	273(1)
0.345	1.322	6.8	273(1)
0.325	1.245	4.9	273(1)

$$* \chi^2 = \sum_i \left( \frac{y_i^{obs} - y_i^{calc}}{\sigma_i} \right)^2$$

Für die kritische Isotherme  $T = 273$  K wurde eine lineare Regression durchgeführt. Als Ergebnis erhält man aus der reziproken Steigung einen Wert von  $\delta = 4.831(5)$ , welcher mit dem des dreidimensionalen *Ising*-Modells übereinstimmt (vgl. Tabelle 6.3).

<sup>a</sup> Zur Auswertung wurden die älteren Daten einer früher dargestellten Probe GdI<sub>2</sub> verwendet [11].



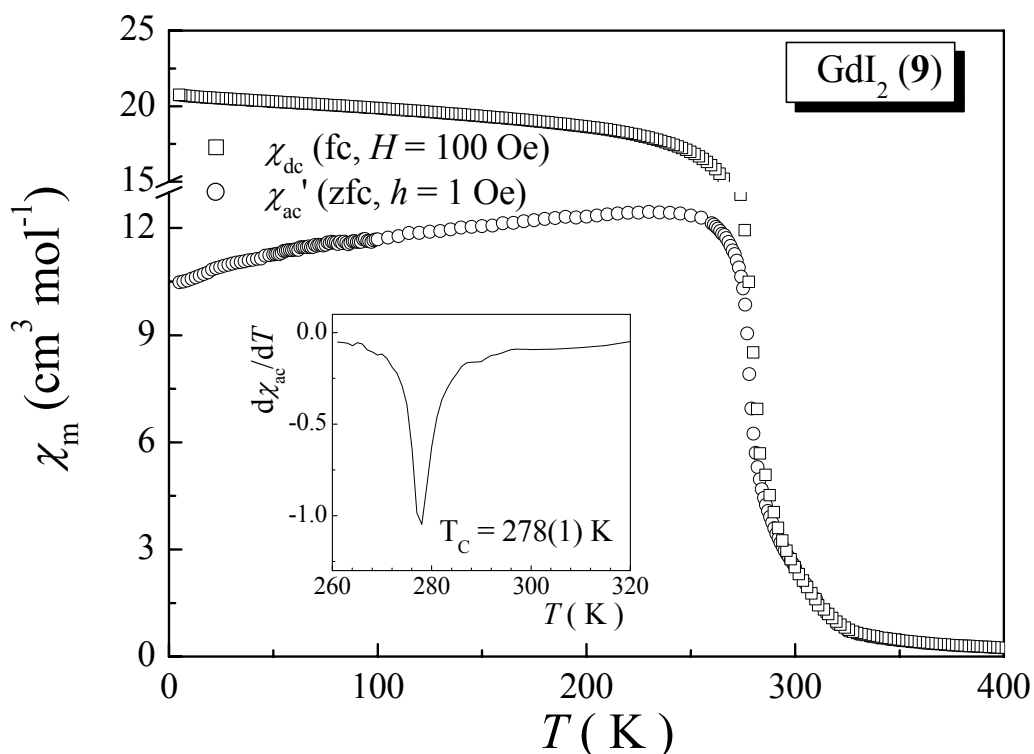


**Abb. 6.7** *Oben:* Feldabhängigkeit der magnetischen Polarisation von GdI<sub>2</sub>; die modifizierte ARROTT-Auftragung und die Auftragung von  $\ln J_p$  über  $\ln(\mu_0 H)$  für GdI<sub>2</sub> werden im *mittleren* bzw. *unteren* Bild dargestellt.

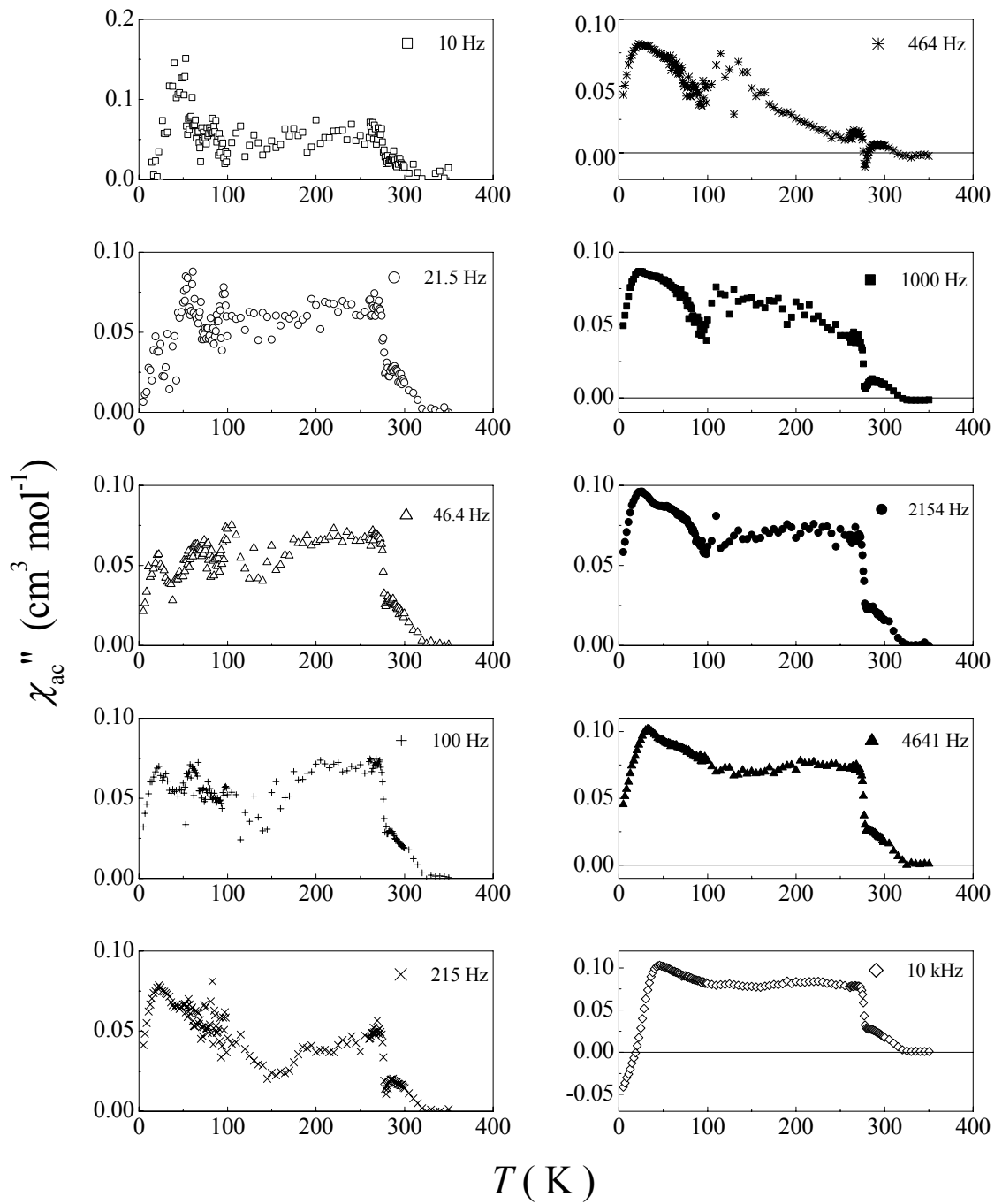
### 5.4.3 *ac*-Suszeptibilitätsmessung

Die beim oszillierenden Magnetfeld mit einer Amplitude von  $h = 1$  Oe gemessene magnetische *ac*-Suszeptibilität  $\chi_{ac}'$  wird in Abb. 6.8 mit der aus der Magnetisierung abgeleiteten *dc*-Suszeptibilität verglichen. Beide Kurven zeigen ein ähnliches Verhalten im paramagnetischen Temperaturbereich. Aus der Auftragung von  $d\chi_{ac}'/dT$  gegen  $T$  erhält man  $T_C = 278(1)$  K. Im ferromagnetischen Bereich nimmt  $\chi_{ac}'$  im Unterschied zu  $\chi_{dc}$  (*fc*-Messung), mit sinkender Temperatur ab.

In einer Darstellung des Imaginärteiles von  $\chi_{ac}''$  von  $\text{GdI}_2$  sind einige Anomalien zu erkennen, welche stark von der Frequenz des Magnetfeldes  $\omega$  abhängig sind (Abb. 6.9). Bevor  $\chi_{ac}''$  bei  $T_C = 278$  K steil ansteigt, zeigt die Kurve bereits bei 320 K eine Unstetigkeit. Im ferromagnetischen Bereich von etwa 200 K bis 270 K ist  $\chi_{ac}''$  nahezu temperaturunabhängig, während bei tieferen Temperaturen einige Extrema in Erscheinung treten. Die Anzahl und Form der letzteren sind stark von der Frequenz abhängig.



**Abb. 6.8** Gegenüberstellung der bei einem *dc*-Magnetfeld bzw. bei einem *ac*-Feld gemessenen molaren Suszeptibilitäten von  $\text{GdI}_2$  (9).



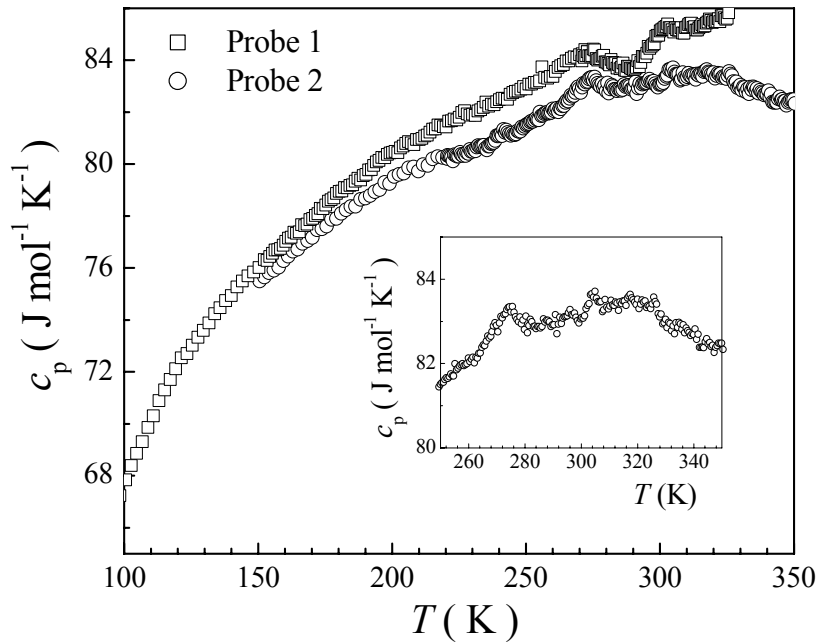
**Abb. 6.9** Temperaturverlauf von  $\chi''$  für  $\text{GdI}_2$  (9) bei verschiedenen Frequenzen des oszillierenden Magnetfeldes.

Es ist bekannt, dass der Imaginärteil der  $ac$ -Suszeptibilität, mit den in einem System entstehenden Energieverlusten im Zusammenhang steht [49]. Bei harten Ferromagneten, die ein Hystereseverhalten der Feldabhängigkeit von der Magnetisierung  $M(H)$  zeigen, entstehen Energieverluste unterhalb  $T_C$  wegen der durch das angelegte  $ac$ -Magnetfeld induzierten Bewegung der magnetischen Domänenwände sowie der Drehbewegungen der gesamten magnetischen Momente. Das Auftreten von  $\chi_{ac}''$  bereits oberhalb  $T_C$  im weichferromagnetischen  $GdI_2$  ist auf die räumlich stark anisotrope magnetische Wechselwirkung zurückzuführen, wodurch sich magnetische Nahordnungseffekte wesentlich auf die magnetische Ordnung auswirken. Es scheint, dass die magnetischen Momente der Gd-Atome innerhalb einer Schicht bei ca. 320 K in *zweidimensionale* ferromagnetische Domänen durch RKKY-Kopplung angeordnet werden. Mit sinkender Temperatur findet Umorientierung der Spinverteilung in Domänen statt, so dass bei  $T \approx 278$  K eine kooperative magnetische Ordnung auftritt. Das komplizierte Verhalten von  $\chi_{ac}''$  bei tieferen Temperaturen ist bis jetzt nicht eindeutig geklärt. Dies kann mit der durch ein  $ac$ -Magnetfeld induzierten Oszillation der magnetischen Momente in den Metallatomschichten zusammenhängen, zumal sich die Spins bei Gd(III)-Verbindungen wegen der geringen magnetischen Anisotropie leicht drehen lassen.

#### 6.4.4 Wärmekapazitätsmessung

In Abbildung 6.10 ist die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität von  $GdI_2$  dargestellt, die an zwei Proben von  $GdI_2$  (12) gemessen wurde. Zwei reproduzierbare Anomalien sind im Hochtemperaturbereich zu erkennen. Eine tritt bei 275(1) K als unscharfes Maximum auf und entspricht dem ferromagnetischen Phasenübergang. Dieses verbreiterte Extremum, statt einer  $\lambda$ -förmigen Spitze, weist auf die niedrige (1D bzw. 2D) Gitterdimensionalität des kooperativen Effekts hin, wie man es auch nach Rechnungen erwartet [86].

Ein weiterer Effekt lässt sich in Form eines flachen Buckels von 300 bis 320 K erkennen, wobei sich ein kleines Maximum bei 303(1) K heraushebt. Interessant ist, dass diese Anomalie im selben Temperaturbereich liegt, in dem der Imaginärteil der magnetischen Suszeptibilität  $\chi_{ac}''$  auftritt. Es liegt nahe, diese Effekte auf magnetische Nahordnung innerhalb der Gd-Schichten zurückzuführen.



**Abb. 6.10** Temperaturverlauf der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  von  $\text{GdI}_2$  (**12**). Das innere Bild zeigt die  $c_p(T)$ -Abhängigkeit von Probe 2 in vergrößertem Maßstab.

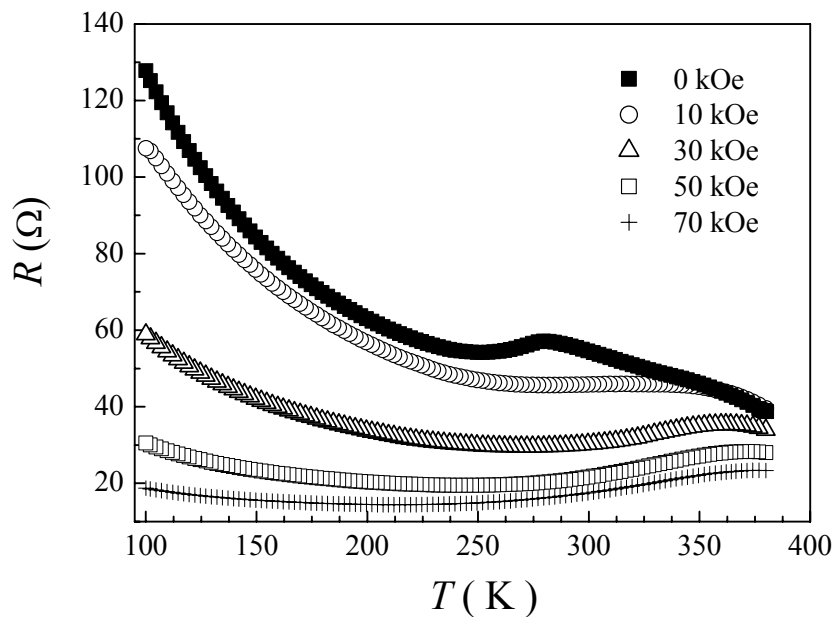
Die Bestimmung des magnetischen Beitrags  $C_m$  zur spezifischen Wärme  $c_p$

$$c_p = C_{\text{ph}} + C_e + C_m$$

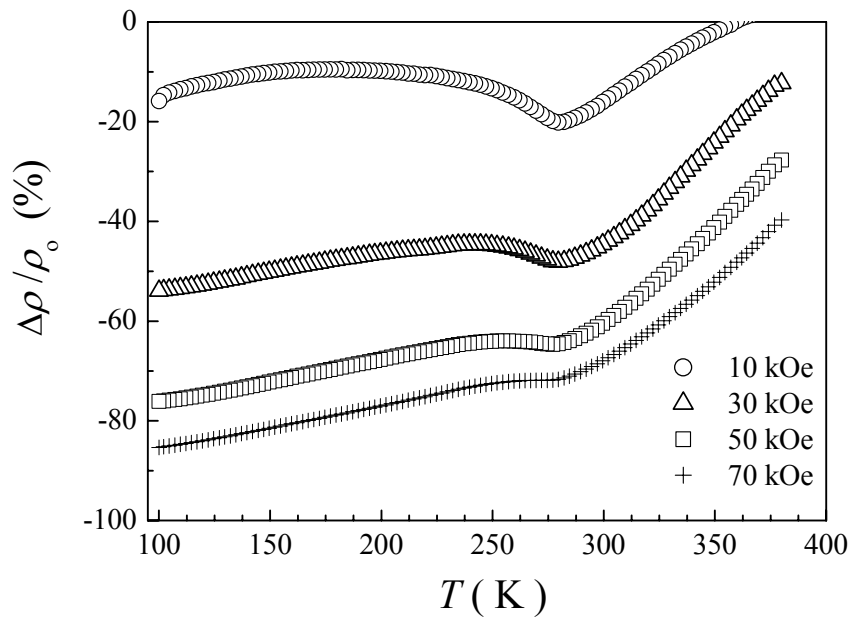
ist im Falle von  $\text{GdI}_2$  erschwert, da die Beiträge  $C_{\text{ph}}$  des Gitters und  $C_e$  der Leitungselektronen durch den Vergleich der  $c_p$ -Werte für  $\text{GdI}_2$  mit einer verwandten nichtmagnetischen Verbindung nicht eliminiert werden können. Das nichtmagnetische  $\text{LaI}_2$  kristallisiert in einem anderen Strukturtyp und die Diiodide  $\text{YI}_2$  bzw.  $\text{LuI}_2$  sind bisher nicht bekannt.

## 6.5 Magnetwiderstandsmessung an $\text{GdI}_2$

Abbildung 6.11 zeigt die bei verschiedenen äußeren magnetischen Feldern gemessene Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von  $\text{GdI}_2$ . Im Nullfeld durchläuft der Widerstand bei  $T_C \approx 280$  K ein unscharfes Maximum. Dieser auch bei ferromagnetischen Metallen beobachtete Effekt [87, 88] ist darauf zurückzuführen, dass die Streuung der Elektronen an magnetischen Zentren nach Ausrichtung der Spins unterhalb  $T_C$  stark unterdrückt wird (*Spinkorrelationseffekt*). Bei Abkühlung in den ferromagnetischen Temperaturbereich nimmt  $R$  unterhalb ca. 250 K zu. Dieses Temperaturverhalten konnte mehrmals reproduziert werden und stimmt mit früheren Ergebnissen [74] überein. Es lässt sich auf die Lokalisierung der freien Elektronen bei tieferen Temperaturen zurückführen. Allerdings könnte der Anstieg des Widerstandes durch eine Verunreinigung verursacht sein, denn nach Untersuchungen von *Ahn* [12] wird im Bereich zwischen 100 K und 250 K ein nahezu temperaturunabhängiger Verlauf von  $R$  gefunden.



**Abb 6.11** Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von  $\text{GdI}_2$  (9) im Nullfeld bzw. mit angelegtem magnetischem Feld.



**Abb. 6.12** Magnetwiderstand von  $\text{GdI}_2$  (9) als Funktion der Temperatur.

In einem äußeren Magnetfeld ist das Maximum von  $R(T)$  abgeflacht und zu höheren Temperaturen verschoben, so dass es bei  $H = 30\text{-}70$  kOe als Schulter zwischen 350 K und 370 K zu erkennen ist. Auch der Anstieg des Widerstandes wird mit zunehmender Magnetfeldstärke stetig unterdrückt. Dies ist ein Hinweis auf den magnetischen Ursprung der Anomalie.

Bei starken Magnetfeldern  $H = 50\text{-}70$  kOe ist  $R$  unterhalb  $T_C$  nahezu temperaturunabhängig, was zu einem riesigen negativen Magnetwiderstand (MR) führt (Abb 6.12). Der Magnetwiderstand weist eine Anomalie bei  $T_C$  auf und nimmt mit sinkender Temperatur allmählich zu. Bei Raumtemperatur und  $H = 70$  kOe beträgt  $\text{MR} \sim 67\%$  – ein um eine Größenordnung größerer Wert verglichen mit klassischen ferromagnetischen Metallen, z.B. Gd [89].

## 6.6 Die Phasen $\text{GdI}_2\text{H}_x$

### 6.6.1 Darstellung

Zur Präparation der ternären Phasen  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  wurden folgende Versuche unternommen. Die experimentellen Details sind in Tabelle 6.5 wiedergegeben.

*Versuche A1-A3:* Fein verriebene Gemenge von  $\text{Gd}/\text{GdH}_2/\text{GdI}_3$  bzw. von  $\text{GdH}_2/\text{GdI}_3$  (1:2) wurden 10 d bei 1080-1100 K getempert. Zur Homogenisierung wurden die Proben während des Erhitzens ein weiteres Mal unter Schutzgas in einem Mörser verrieben. Das erhaltene Produkt sah heterogen aus und enthielt  $\text{GdI}_2\text{H}_x$ ,  $\text{GdI}_3$  und  $\text{GdIH}_x$ .

*Versuche B1-B7:*  $\text{GdI}_2$  (ca. 250 mg) wurde in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre bei definiertem Wasserstoffdruck in der beschriebenen Apparatur (Abschn. 2.3) aufgeheizt. Nach der Reaktion wurden die Proben langsam durch Ausschalten des Ofens abgekühlt. Beim Erhitzen im Bereich von 570 K bis 800 K (Versuche B4-B6) ergibt sich ein dunkelgraues Produkt. Die Gitterparameter der erhaltenen Produkte bleiben ähnlich zu denen von  $\text{GdI}_2$ , obwohl für die Probe  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  (B4) ein Wert von  $x = 0.21$  analytisch bestimmt wurde. Diese Ergebnisse lassen sich so interpretieren, dass bei Reaktionstemperaturen bis 800 K partielle Hydrierung unter Bildung der Interkalationsverbindungen  $(\text{GdI}_2\text{H})_x \cdot (\text{GdI}_2)_{1-x}$  mit schichtweise absorbierten H-Atomen stattfindet. Erst dauerndes Tempern der Probe unter 1 bar  $\text{H}_2$  bei 920 K führt zu einem nahezu vollhydrierten Produkt mit der analytisch bestimmten Zusammensetzung  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.97(2)}$ . Die Reaktionen bei geringem  $\text{H}_2$ -Druck (Versuche B1-B2) führen zur partiellen Zersetzung der Ausgangssubstanz unter Bildung von gasförmigem  $\text{GdI}_3$ .

*Versuche C1-C11:* Das auf die gewünschte Zusammensetzung eingewogene Gemenge  $\text{GdI}_2/\text{GdI}_2\text{H}$  wurde zu Tabletten gepresst und in Mo-Kapseln bei 850-950 K erhitzt. Um das Entweichen von  $\text{H}_2$  zu minimieren, wurden die Ampullevolumina maximal reduziert. Hierfür wurden die Mo-Kapseln in eng umgebende Doppelquarzglasampullen eingeschmolzen.

Nach dieser Methode sind  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  in der ganzen Phasenbreite  $0 < x < 1$  darstellbar. Die erhaltenen Produkte geringen Wasserstoffgehaltes ( $x < 0.5$ ) ähneln zunehmend grüngoldem metallisch glänzendem  $\text{GdI}_2$ . Mit zunehmendem H-Gehalt verschwindet der metallische Glanz, und die Färbung der Verbindungen wird dunkler (Abb. 6.13, S. 61).  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.97}$  ist wie  $\text{LaI}_2\text{H}_{0.95}$  hellgrau und in dünnen Plättchen transparent.



**Tabelle 6.5** Darstellung und Gitterparameter von  $\text{GdI}_2\text{H}_x$ 

Versuch	Edukt	Reaktionsbedingungen	Produkt
A1	Gd/GdH <sub>2</sub> /GdI <sub>3</sub> (5:1:4)	1100 K, 3d + 7d	GdI <sub>3</sub> , GdIH <sub>x</sub> , GdI <sub>2</sub> H <sub>x</sub>
A2	GdH <sub>2</sub> /GdI <sub>3</sub> (1:2)	1100 K, 3d + 8d	GdI <sub>2</sub> H <sub>x</sub> , GdI <sub>3</sub> , GdIH <sub>x</sub>
A3	GdH <sub>2</sub> /GdI <sub>3</sub> (1:2)	1080 K, 6d + 4d	GdI <sub>2</sub> H <sub>x</sub> , GdI <sub>3</sub> , GdIH <sub>x</sub>

B) Edukt : GdI<sub>2</sub>

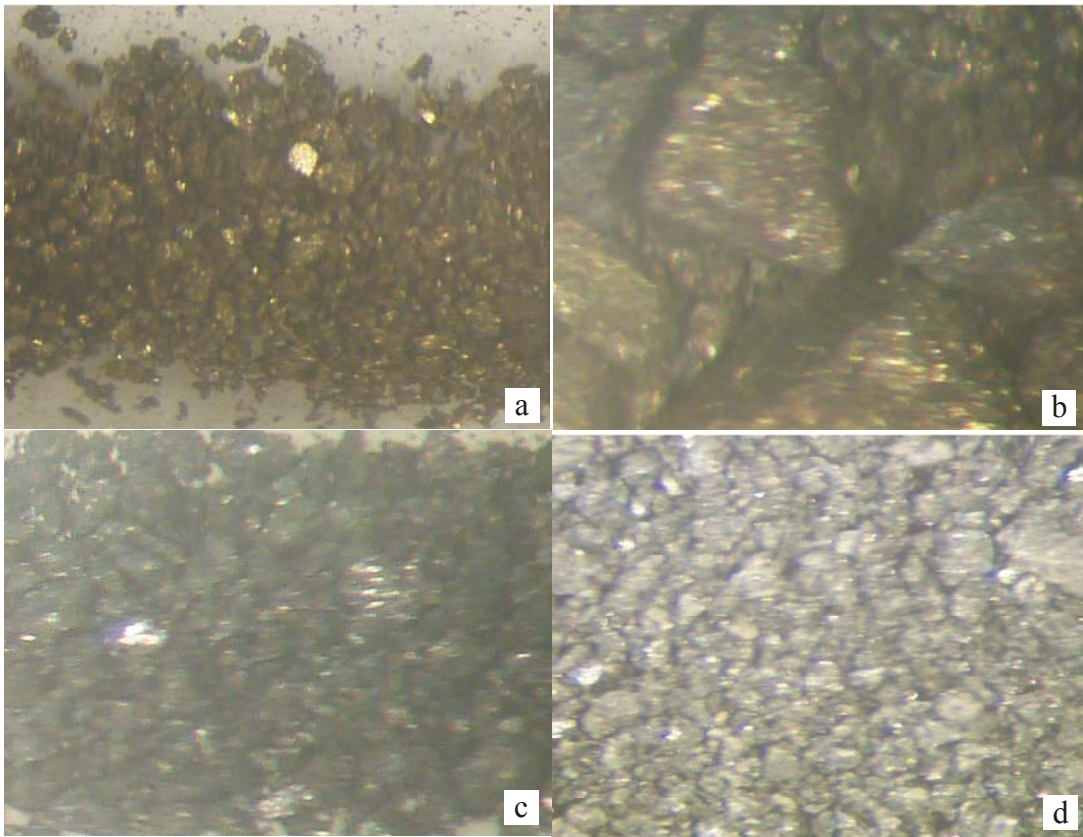
Versuch	Reaktionsbedingungen	H-Gehalt*	Produkt
B1	7 mbar H <sub>2</sub> , 920 K, 1 h		GdI <sub>2</sub> H <sub>x</sub> , GdI <sub>3</sub>
B2	8 mbar H <sub>2</sub> , 920 K, 15 h		GdI <sub>3</sub> , GdI <sub>2</sub> H <sub>x</sub> , GdIO
B3	110 mbar H <sub>2</sub> , 920 K, 1 h		GdI <sub>2</sub> H <sub>x</sub> : $a = 4.0436(8) \text{ \AA}$ , $c = 15.304(6) \text{ \AA}$
B4	1060 mbar H <sub>2</sub> , 570 K, 15 h	0.21(2)	GdI <sub>2</sub> H <sub>x</sub> : $a = 4.0728(2) \text{ \AA}$ , $c = 15.07(1) \text{ \AA}$
B5	1100 mbar H <sub>2</sub> , 720 K, 15 h		GdI <sub>2</sub> H <sub>x</sub> : $a = 4.0730(3) \text{ \AA}$ , $c = 15.077(2) \text{ \AA}$
B6	1060 mbar H <sub>2</sub> , 800 K, 15 h		GdI <sub>2</sub> H <sub>x</sub> : $a = 4.0712(8) \text{ \AA}$ , $c = 15.071(7) \text{ \AA}$
B7	1 bar H <sub>2</sub> , 920 K, 2 + 15 h	0.97(2)	GdI <sub>2</sub> H <sub>x</sub> : $a = 4.0232(8) \text{ \AA}$ , $c = 15.394(5) \text{ \AA}$

C) Edukte : (1-x) GdI<sub>2</sub> + x GdI<sub>2</sub>H

Versuch	x	Heizrate	H-Gehalt*	a / \AA	c / \AA	V / \AA <sup>3</sup>
C1	0.1	3d, 950 K, LK	0.24(2)	4.0700(5)	15.105(3)	216.55(4)
C2	0.15	3d, 920 K	0.19(2)	4.0705(5)	15.100(3)	216.67(4)
C3	0.2	2d, 900 K	0.26(4)	4.0703(3)	15.118(3)	216.91(3)
C4	0.2	15 h, 920 K	0.28(2)	4.0670(7)	15.125(2)	216.81(4)
C5	0.25	1d, 920 K	–	4.0653(6)	15.140(4)	216.76(5)
C6	0.3	15 h, 920 K	0.34(2)	4.0643(1)	15.162(3)	216.95(6)
C7	0.35	2d, 920 K	0.42(2)	4.0596(8)	15.204(4)	217.00(6)
C8	0.45	3d, 920 K	–	4.0572(5)	15.210(3)	216.83(4)
C9	0.5	6d, 850 K	0.56(2)	4.0510(8)	15.254(5)	216.80(6)
C10	0.68	3d, 950 K, LK	–	4.0367(5)	15.326(3)	216.28(4)
C11	0.75	1d, 920 K	0.69(2)	4.0348(5)	15.324(3)	216.03(5)

LK: langsam abgekühlt;

\* analytisch bestimmter Wasserstoffgehalt

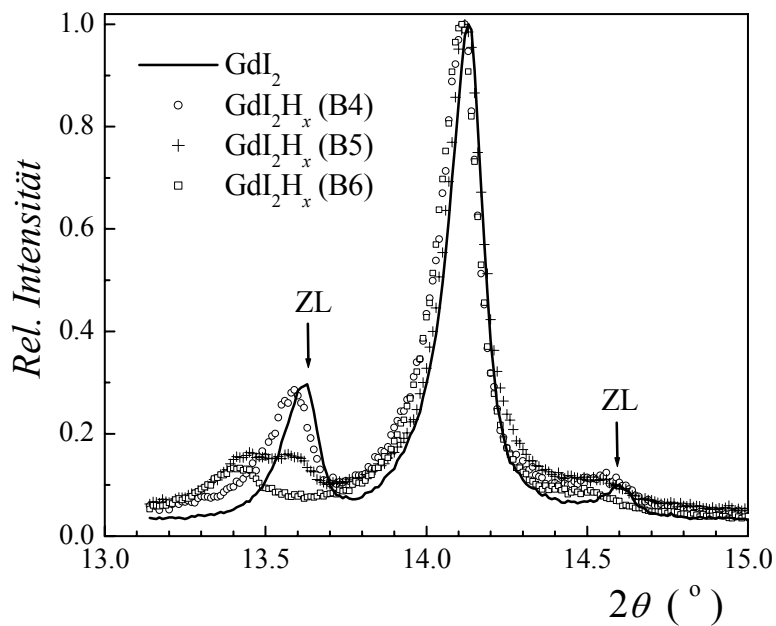


**Abb. 6.13** Farbänderung der Proben  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  mit wechselndem H-Gehalt:  
(a)  $x = 0.19$ ; (b)  $x = 0.42$ ; (c)  $x = 0.56$ ; (d)  $x = 0.90$ .

### 6.6.2 Kristallografische Eigenschaften

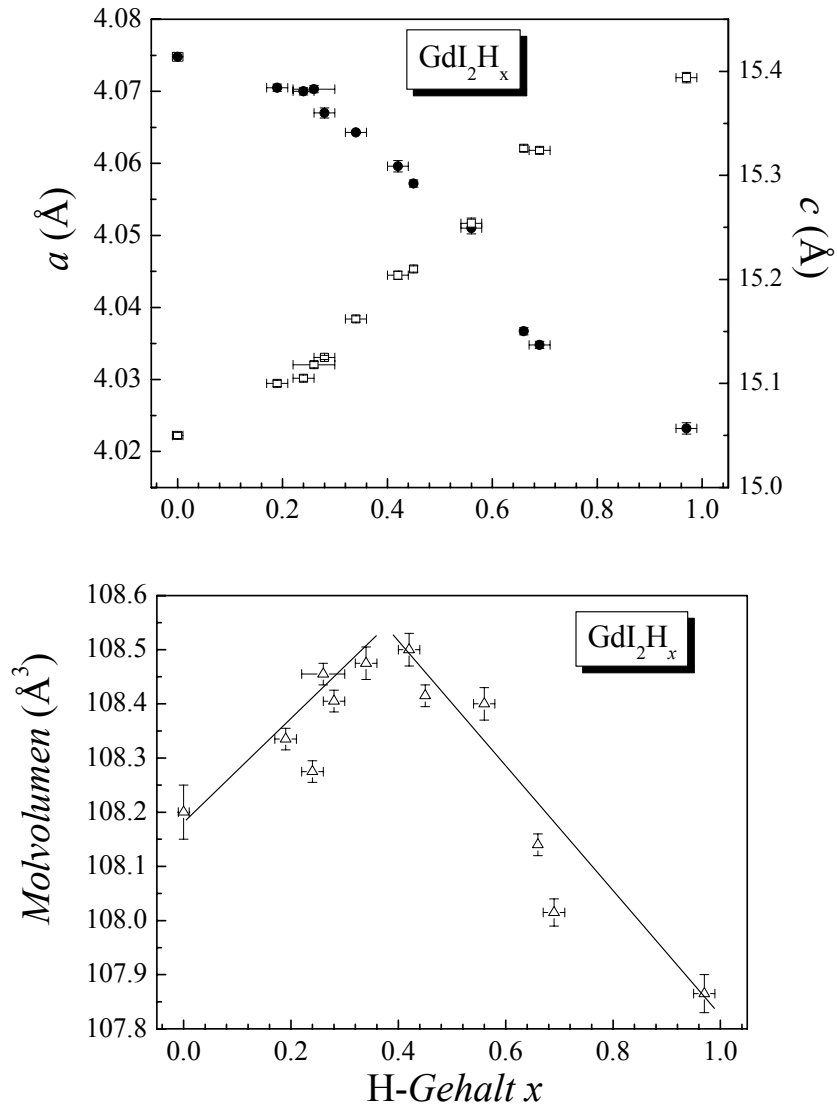
Die Charakterisierung der Struktur von  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  erfolgte mit Pulveraufnahmen. Eine Strukturbestimmung aus den Meßergebnissen an Einkristallen war nicht möglich wegen der unzureichenden Datenbasis zur Statistik in  $c^*$ -Richtung, ein oft vorkommendes Problem bei dünnen Plättchen.

Die Röntgenpulverdiagramme der erhaltenen Hydriodide ähneln denen des zugrunde liegenden  $\text{GdI}_2$ . Bei der Hydrierung von  $\text{GdI}_2$  bleibt die Schweratomstruktur (2H-MoS<sub>2</sub>-Typ) im Unterschied zu  $\text{LaI}_2\text{H}_x$  unverändert. Interessant ist, dass die in Pulveraufnahmen der Ausgangssubstanz  $\text{GdI}_2$  beobachteten Fremdreflexe (ZL) mit der H-Aufnahme diffus verbreitet werden (Abb. 6.14). Außerdem werden die beiden Linien zu höheren  $d$ -Werten verschoben.



**Abb. 6.14** Gegenüberstellung der Röntgenpulverdiagramme für  $\text{GdI}_2$  und  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  im Bereich von  $2\theta = 13\text{--}15^\circ$ . Die Fremdlinien (ZL) sind mit Pfeilen markiert.

Diese Befunde stützen die Annahme, dass die ZL-Reflexe einer unbekannteren metallreichen Phase angehören sollten. Ließen sich diese  $\text{GdIO}$  zuordnen, würde man keine Änderung des Röntgendiagrammes der mit  $\text{H}_2$ -behandelten Probe erwarten. Beim Erhitzen von  $\text{GdIO}$  in Wasserstoffatmosphäre auf 1000 K bleibt dieses unverändert.



**Abb. 6.15** Gitterparameter von  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  in Abhängigkeit vom H-Gehalt.

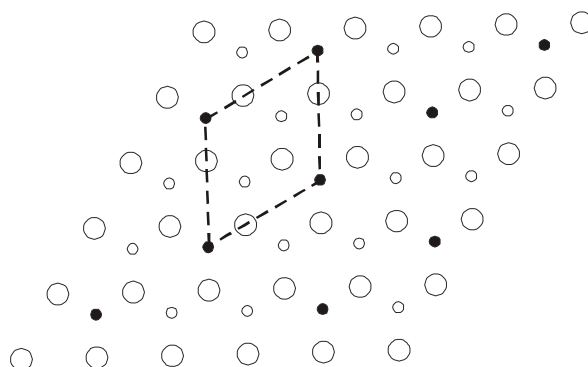
Die Abhängigkeit der Gitterparameter vom H-Gehalt weist dieselbe Tendenz wie bei  $\text{LaI}_2\text{H}_x$  auf (Abb. 6.15). Dies lässt sich im Rahmen eines elektrostatischen Modells [23] verstehen: zunehmende Besetzung der H-Positionen in  $(\text{Ln}^{3+})_3$ -Dreiecken führt durch die  $\text{Ln}^{3+}$ -H-Anziehung zur Verkleinerung des  $a$ -Gitterparameters, während der  $c$ -Gitterparameter durch die H-I-Abstoßung vergrößert wird. Auffallend ist aber die Abhängigkeit des Molvolumens (bezogen auf eine Formeleinheit) als Funktion des Wasserstoffgehaltes. Hier ist ein scharfes Maximum bei  $x \approx 0.33$  zu erkennen.

Ausgehend davon, dass die Volumenänderung  $dV/dx$  in einer hexagonalen Elementarzelle mit der folgenden Formel beschrieben werden kann

$$dV/dx = \sqrt{3}/2 (2ac \cdot da/dx + a^2 \cdot dc/dx),$$

deutet die beobachtete Anomalie auf eine Änderung der Steigungen  $da/dx$  und  $dc/dx$  bei  $x \approx 0.33$  hin. Bei geringen H-Konzentrationen ( $x < 0.33$ ) verändert sich die Länge der  $c$ -Achse schneller als die der  $a$ -Achse [ $dV/dx > 0 : \Delta c/\Delta x > 2c/a \cdot (\Delta a/\Delta x)$ ], während bei weiter steigendem  $x$  die umgekehrte Tendenz zu beobachten ist.

Es ist interessant, dass für die Zusammensetzung  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.33}$  eine H-Ordnung<sup>a</sup> möglich ist, bei der die H-H-Abstoßung minimiert ist (Abb. 6.16). In der dargestellten Überstruktur sind alle den Wasserstoffatomen nächstliegenden H-Positionen (erste Koordinationssphäre) unbesetzt.



**Abb. 6.16** Schematische Darstellung einer H-Ordnung in der Kristallstruktur von  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.33}$  (Zur Klarheit sind die I-Atome nicht gezeigt). Mit den ausgefüllten Kreisen sind die besetzten H-Positionen bezeichnet. Gestrichelt: Überstrukturzelle.

Verhalten beim Abkühlen : Zur Untersuchung der kristallografischen Eigenschaften bei tiefen Temperaturen wurden für die Proben  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  mit  $x = 0.28, 0.56$  und  $0.98$  kontinuierliche Guinier-Aufnahmen im Temperaturbereich von 300 bis 100 K angefertigt (s. kristallogr. Anhang, S. 159, 160). Bei Abkühlung nehmen die beiden Achslängen (Tab. 6.6), wie erwartet ab. Außerdem wurden keine sichtbaren Änderungen des Röntgendiagrammes bei Tieftemperaturaufnahmen beobachtet.

**Tabelle 6.6** Gitterparameter von  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  bei verschiedenen Temperaturen

Parameter	$\text{GdI}_2\text{H}_{0.28}$ (C4)		$\text{GdI}_2\text{H}_{0.56}$ (C9)		$\text{GdI}_2\text{H}_{0.97}$ (B7)	
$T$ (K)	240	295	100	280	100	295
$a$ (Å)	4.082(4)	4.083(1)	4.059(1)	4.073(2)	4.023(1)	4.030(2)
$c$ (Å)	15.103(8)	15.138(5)	15.165(5)	15.230(6)	15.336(6)	15.399(8)

<sup>a</sup> Der Nachweis der H-Ordnung wird durch Diffraktionsmethoden erschwert, da die Simulation der Struktur mit geordneter H-Verteilung nur zu einem zusätzlichen Überstrukturreflex führen würde. Darüber hinaus ist die Ermittlung der H-Positionen im Rahmen von Neutronenstrommessungen an  $\text{GdI}_2\text{D}_x$  im Falle von Gd-Verbindungen wegen sehr starker Absorption nicht möglich.

### 6.6.3 Magnetische Eigenschaften

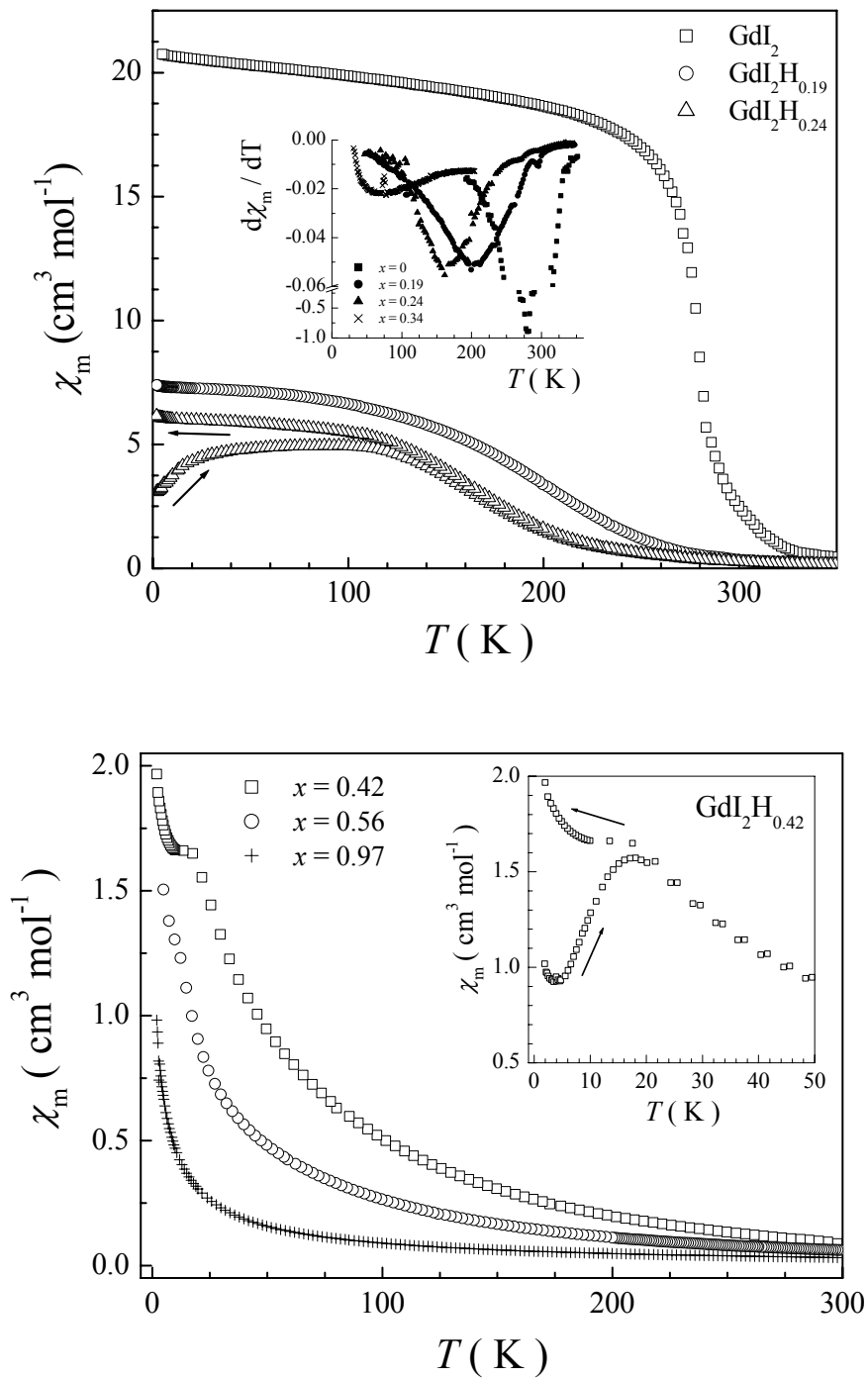
#### 6.6.3.1 Untersuchungen in *dc*-Feldern

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Molsuszeptibilitäten von  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  werden mit der von  $\text{GdI}_2$  in Abb. 6.17 verglichen. Der Einbau der Wasserstoffatome ( $x = 0.19-0.34$ ) im Gd-Teilgitter führt zu einer erheblichen Absenkung der *Curie*-Temperatur, wobei der ferromagnetische Übergang sehr unscharf wird. Es resultieren keine eindeutig definierten Übergangstemperaturen, wie die diffusen Minima in der Auftragung  $d\chi_m/dT$  gegen  $T$  belegen (Abb. 6.17, inneres Bild). Auch die Absolutwerte der Sättigungssuszeptibilität werden mit der H-Aufnahme wesentlich unterdrückt. Zusätzlich zeigt sich ein weiterer Effekt im thermischem Hystereseverhalten der Suszeptibilität, wie für die Probe  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.24}$  exemplarisch dargestellt ist. Nach Abkühlung der Probe im Nullfeld (auf 2 K) und nachfolgendem Aufheizen bei einem angelegten Feld von  $H = 100$  Oe (*zfc*-Messung) durchläuft  $\chi$  ein flaches breites Maximum. Jedoch nimmt die Suszeptibilität monoton zu, wenn die Probe im äußeren Feld abgekühlt wurde (*fc*-Messung).

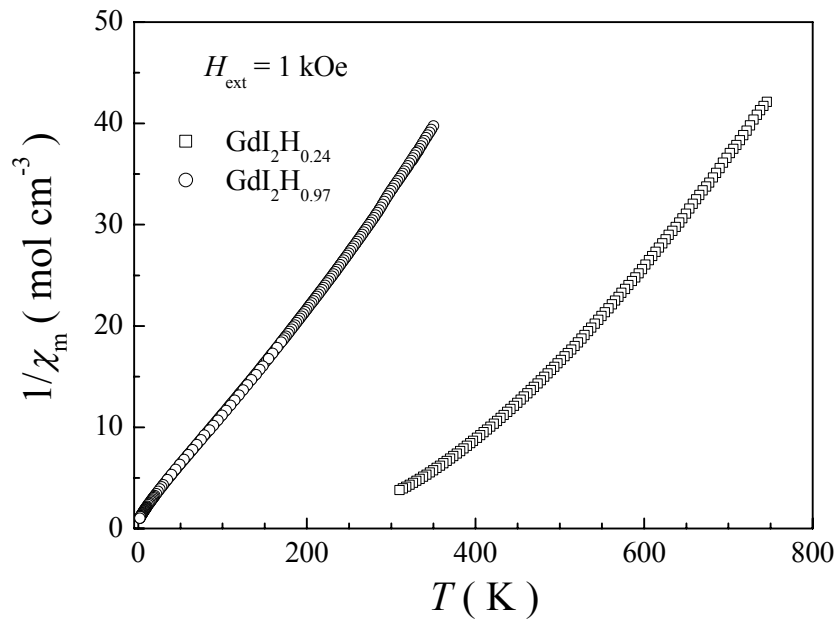
Für die Proben mit  $x = 0.42-0.97$  wurde keine spontane Magnetisierung beobachtet. Sie weisen ein paramagnetisches Verhalten auf. Für  $x = 0.42-0.69$  tritt ebenfalls eine charakteristische Aufspaltung zwischen *fc*- $\chi$  und *zfc*- $\chi$  unterhalb der kritischen Temperatur  $T_f$  ein, wie beispielsweise für  $x = 0.42$  im inneren Bild 6.17 gezeigt ist. Im Temperaturverlauf der *zfc*-Suszeptibilität ist eine weitere Anomalie in Form eines Minimums bei 3 K zu erkennen.

Die Aufspaltung zwischen den im Nullfeld (*zfc*) und bei angelegtem Magnetfeld (*fc*) abgekühlten  $\chi$ -Werten ist ein Kennzeichen eines magnetisch „eingefrorenen“ Systems und wird häufig bei *Spin(cluster)gläsern* und *Superparamagneten* beobachtet (s. Kapitel 5.2).

Analog zu  $\text{GdI}_2$  zeigen die Proben  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  ( $x \leq 0.69$ ) im paramagnetischen Bereich von 300 bis 350 K kein exaktes CURIE-WEISS-Verhalten. Obwohl die Daten in der Auftragung  $1/\chi_m$  gegen  $T$  in diesem Bereich mit einer linearen Funktion angepasst werden können, erhält man aus der Geradensteigung unsinnig hohe Werte des effektiven magnetischen Moments ( $\mu_{\text{eff}} > 9 \mu_B$ ). Nur für die Proben mit  $x = 0.78$  bzw.  $0.97$  wird ein Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 7.97 \mu_B$  bzw.  $7.93 \mu_B$  ermittelt, das sehr gut mit dem für  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen berechneten Moment von  $7.94 \mu_B$  übereinstimmt.



**Abb. 6.17** *Oben:* Temperaturabhängigkeit der  $fc$ -Suszeptibilität für  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  ( $H_{\text{ext}} = 100 \text{ Oe}$ ). Die charakteristische Aufspaltung zwischen  $zfc$ - $\chi$  und  $fc$ - $\chi$  ist für  $x = 0.24$  exemplarisch dargestellt. Das innere Bild zeigt den Temperaturverlauf von  $d\chi_m/dT$ . *Unten:* Temperaturabhängigkeit der  $fc$ -Suszeptibilität für die Proben großen H-Gehaltes. Im inneren Bild ist die Aufspaltung zwischen  $zfc$ - $\chi$  und  $fc$ - $\chi$  für  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.42}$  gezeigt.



**Abb. 6.18** Temperaturabhängigkeit der reziproken Molsuszeptibilität von  $\text{GdI}_2\text{H}_x$ .

Aus der Hochtemperaturmessung an  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.24}$  wird klar (Abb. 6.18), dass im Temperaturbereich von 300 bis 600 K keine lineare  $1/\chi(T)$ -Abhängigkeit vorliegt. Erst bei Temperaturen oberhalb 650 K folgen die Daten dem CURIE-WEISS-Gesetz. Als Ergebnis erhält man eine paramagnetische *Curie*-Temperatur von  $\Theta = 380(5)$  K und ein Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 8.3 \mu_{\text{B}}$ .

Die aus Tieftemperaturdaten (300-350 K) berechneten hohen  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte lassen sich jetzt verstehen, da die  $1/\chi(T)$ -Kurven bei sinkender Temperatur mit *geringerer* Steigung gekrümmt sind. Aus den im Bereich 300-350 K angepassten paramagnetischen *Curie*-Temperaturen  $\Theta$  kann man die Größenordnung der magnetischen Wechselwirkung abschätzen, wobei die genaueren Daten aus Hochtemperaturmessungen bestimmt werden sollten.

Die charakteristischen magnetischen Temperaturen für  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  sind in Tabelle 6.7 zusammengestellt. Obwohl die langreichweitige magnetische Ordnung bei einem H-Gehalt  $x \geq 0.42$  verschwindet, weisen die positiven  $\Theta$ -Werte auf eine stark ferromagnetische Kopplung in diesen Verbindungen hin. Deren Stärke wird allerdings mit sinkendem  $x$  wesentlich reduziert, beispielsweise  $\Theta = \text{ca. } 180 \text{ K}$  bzw.  $27 \text{ K}$  für  $x = 0.42$  bzw.  $0.97$ .

Diese Meßergebnisse können dahingehend interpretiert werden, dass mit zunehmendem H-Gehalt die dreidimensionale Periodizität der magnetischen Kopplung (kooperative Ordnung) unterbrochen wird. Dies führt zur Ausbildung *isolierter* ferromagnetischer Cluster, deren Größe durch Einbau von Wasserstoff allmählich vermindert wird.



**Tabelle 6.7** Charakteristische magnetische Temperaturen von  $\text{GdI}_2\text{H}_x$ 

Probe	$T_C$ / K	$T_f$ / K	$\Theta$ / K
$\text{GdI}_2$	280		450(6)
$\text{GdI}_2\text{H}_{0.19}$	210(10)	85(10)	> 250 <sup>a)</sup>
$\text{GdI}_2\text{H}_{0.24}$	170(10)	65(10)	380(5)
$\text{GdI}_2\text{H}_{0.28}$ <sup>*</sup>	116(10)	40(5)	> 250 <sup>a)</sup>
$\text{GdI}_2\text{H}_{0.34}$ <sup>*</sup>	88(10)	30(5)	> 260 <sup>a)</sup>
$\text{GdI}_2\text{H}_{0.42}$ <sup>*</sup>		24(1)	> 180 <sup>a)</sup>
$\text{GdI}_2\text{H}_{0.45}$		18(1)	> 170 <sup>a)</sup>
$\text{GdI}_2\text{H}_{0.56}$		10(1)	> 170 <sup>a)</sup>
$\text{GdI}_2\text{H}_{0.69}$		3.0(5)	> 60 <sup>a)</sup>
$\text{GdI}_2\text{H}_{0.78}$	paramagnetisches		47(1)
$\text{GdI}_2\text{H}_{0.97}$	Verhalten		27(1)

$$T_C = (d\chi_m/dT)_{\min}, T_f = \chi_{zfc}(T)_{\max}$$

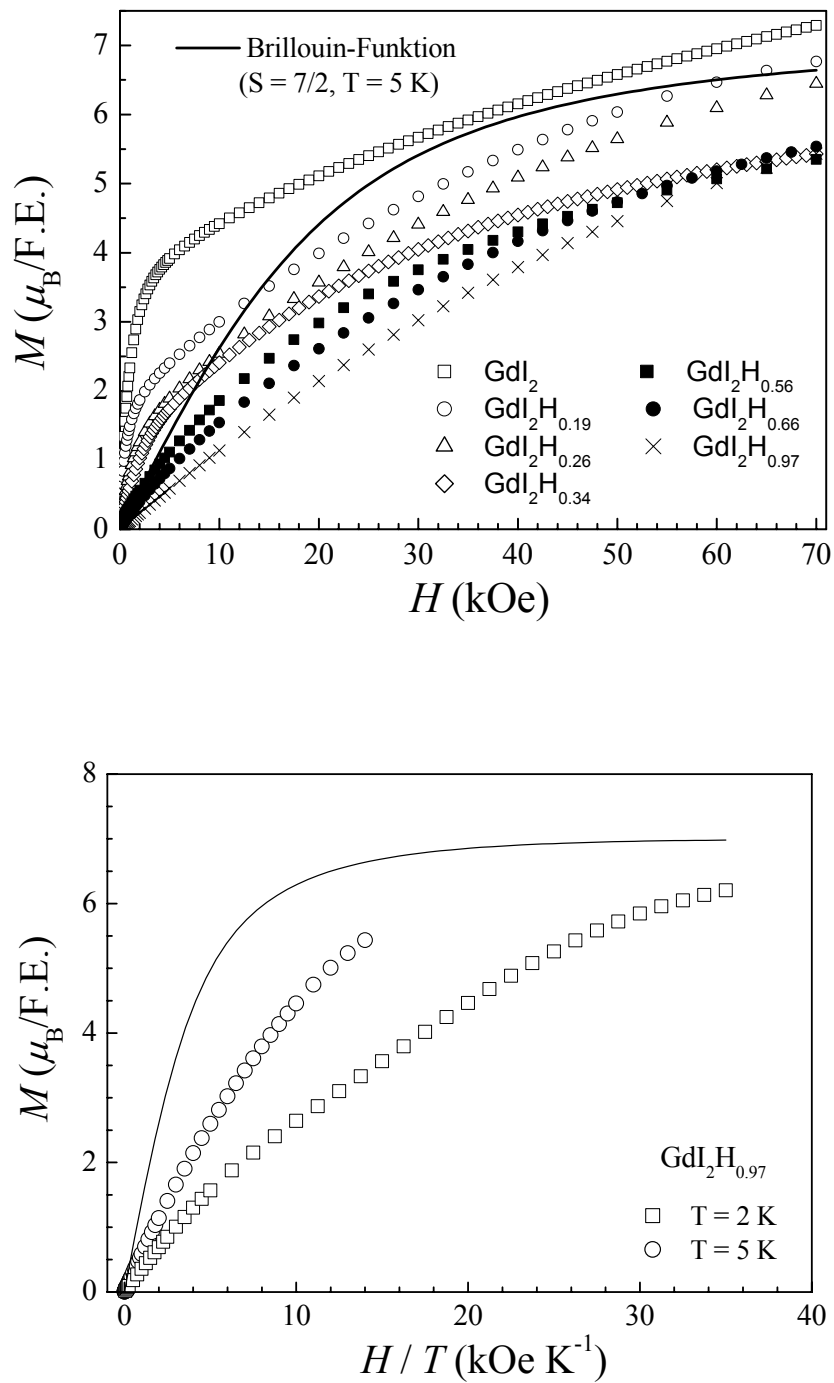
<sup>a)</sup>  $\Theta$ -Werte, erhalten aus der CURIE-WEISS-Anpassung im Temperaturbereich  $300 \text{ K} < T < 350 \text{ K}$

<sup>\*</sup> Die Proben enthielten geringe Mengen von Gd-Metall ( $< 0.5 \text{ Mol.-%}$ )

Solche Cluster treten bei Superparamagneten sowie bei Spinclustergläsern auf. Im letzten Fall ist die Koexistenz konkurrierender – ferromagnetischer und antiferromagnetischer – Austauschwechselwirkungen ein erforderliches Attribut [71].

Magnetisierungsmessungen als Funktion des angelegten Magnetfeldes deuten auf die Anwesenheit antiferromagnetischer Wechselwirkungen in  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  hin, wie es aus dem Vergleich der bei  $T = 5 \text{ K}$  gemessenen  $M(H)$ -Isothermen mit der berechneten Kurve für isolierte  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen folgt (Abb. 6.19). Für  $x \leq 0.34$  ist ein für Ferromagneten typischer steiler Anstieg von  $M$  bei kleinen Feldern zu erkennen, wobei mit zunehmender Feldstärke bis 50 kOe keine Sättigung der Magnetisierung eintritt. Bei den Proben größeren Wasserstoffgehaltes,  $x \geq 0.42$ , liegen die Magnetisierungskurven unterhalb der berechneten  $M(H)$ -Werte im ganzen Feldbereich bis max. 70 kOe. Diese experimentellen Befunde weisen darauf hin, dass mit steigendem H-Gehalt zunehmend antiferromagnetische Kopplung auftritt. Besonders auffallend ist, dass die Sättigungsmagnetisierung –  $M$ -Wert bei  $H = 70 \text{ kOe}$  – für die Proben mit  $x = 0.42 - 0.97$  fast identisch ist. Daraus kann geschlossen werden, dass in den Phasen  $\text{GdI}_2\text{H}_x$ , die keine kooperative ferromagnetische Ordnung aufweisen, eine ähnliche Spinverteilung bei starken äußeren Feldern vorliegt.

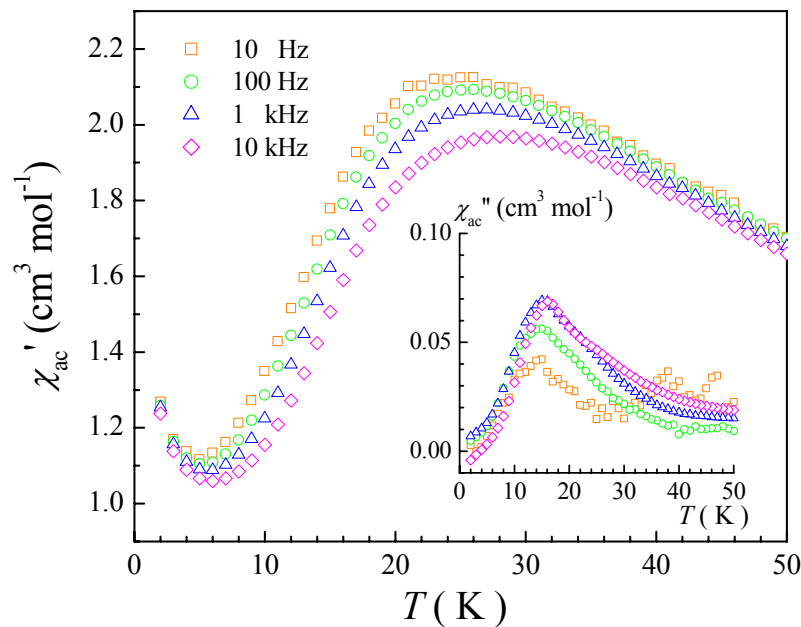
Einen weiteren Beleg für die Existenz einer antiferromagnetischen Kopplung liefern die  $M(H)$ -Messungen bei verschiedenen Temperaturen. In der Auftragung von  $M$  gegen  $H/T$  zeigen die Magnetisierungskurven für  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.97}$  bei  $T = 2 \text{ K}$  bzw.  $5 \text{ K}$  einen unterschiedlichen Verlauf. Für eine paramagnetische bzw. eine superparamagnetische Verbindung würde gleicher Verlauf erwartet.



**Abb. 6.19** Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei 5 K für  $GdI_2H_x$ . Die durchgezogene Kurve entspricht der berechneten  $M(H)$ -Abhängigkeit für ein System isolierter  $Gd^{3+}$ -Ionen (paramagnetisches Verhalten). Im unteren Bild sind die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Magnetisierungskurven von  $GdI_2H_{0.97}$  als Funktion von  $M(H/T)$  aufgetragen.

### 6.6.3.2 Untersuchungen in *ac*-Feldern

In Abbildung 6.20 ist die Temperaturabhängigkeit der *ac*-Suszeptibilität für  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.42}$  gezeigt. Im Temperaturverlauf des Realteils der Suszeptibilität  $\chi_{ac}'$  sind zwei Anomalien zu erkennen. Die erste tritt als breites Maximum bei  $T_f \approx 24$  K auf. Mit zunehmender Feldfrequenz  $\omega$  verschiebt es sich zu tieferen Temperaturen. Diese charakteristische Frequenzabhängigkeit weist auf Spinclusterglas-Verhalten hin. Die zweite Anomalie äußert sich in Form eines Minimums bei 5 K. In der Darstellung des Imaginärteils der Suszeptibilität gegen  $T$  ist ein Maximum nahe von  $T_f$  erkennbar (Abb. 6.21, inneres Bild). Das Auftreten von  $\chi_{ac}''$  deutet auf Energieverluste im System bei tiefen Temperaturen hin, die auf feldinduzierte Umordnung der Spinstruktur zurückzuführen sind.

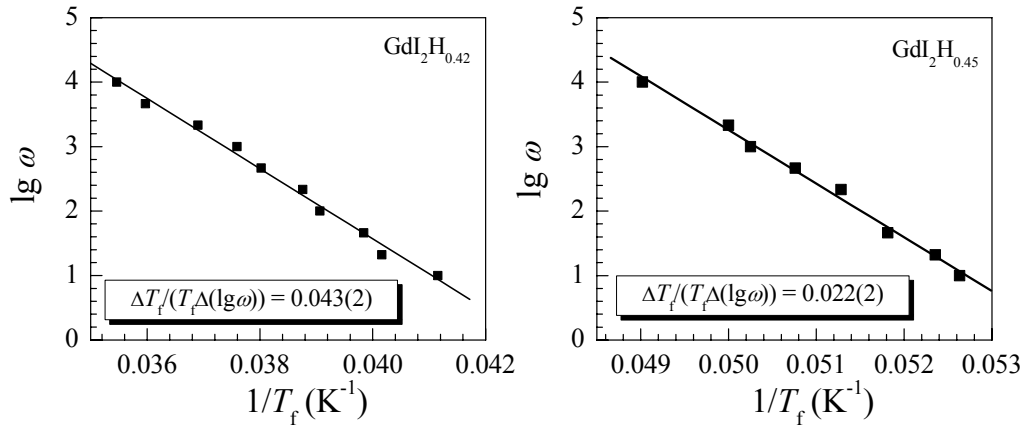


**Abb. 6.20** Temperaturabhängigkeit der *ac*-Suszeptibilität  $\chi_{ac}'$  bei verschiedenen Feldfrequenzen  $\omega$  für  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.42}$ . Inneres Bild: Temperaturverlauf von  $\chi_{ac}''$ .

Die Variation von  $T_f$  mit  $\omega$  für  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  ( $x = 0.42, 0.45$ ) zeigt thermisch aktiviertes Verhalten, das in der halblogarithmischen Auftragung von  $\lg(\omega)$  gegen  $1/T_f$  dargestellt ist (Abb. 6.21). Die Anpassung der ARRHENIUS-Gleichung an die  $\omega(T_f)$ -Daten führt allerdings zu

$$\omega = \omega_0 \exp(-\Delta\varepsilon/k_B T)$$

unsinnig hohen Werten der Aktivierungsenergie ( $\Delta\varepsilon$ ) und der Relaxationszeit ( $\tau_0 = 1/\omega_0$ ). Dies ist auf die sehr geringe Änderung von  $T_f$  mit zunehmender Frequenz  $\omega$  zurückzuführen.



**Abb. 6.21** Frequenzabhängigkeit von  $T_f$  für  $\text{GdI}_2\text{H}_x$ , aufgetragen als Funktion von  $\lg \omega$  gegen  $1/T_f$ .

Ein gutes Kriterium zur Differenzierung zwischen *Spingläsern*, *Spinclustergläsern* und *Superparamagneten* ist die Verschiebungsgröße  $\Delta T_f / [T_f \Delta(\lg \omega)]$ , die aus der reziproken Geradensteigung in der Auftragung von  $\lg(\omega)$  gegen  $1/T_f$  bestimmt werden kann. Im allgemeinen nimmt dieser Parameter in der Reihe Spinglas – Spinclusterglas – Superparamagnet zu.

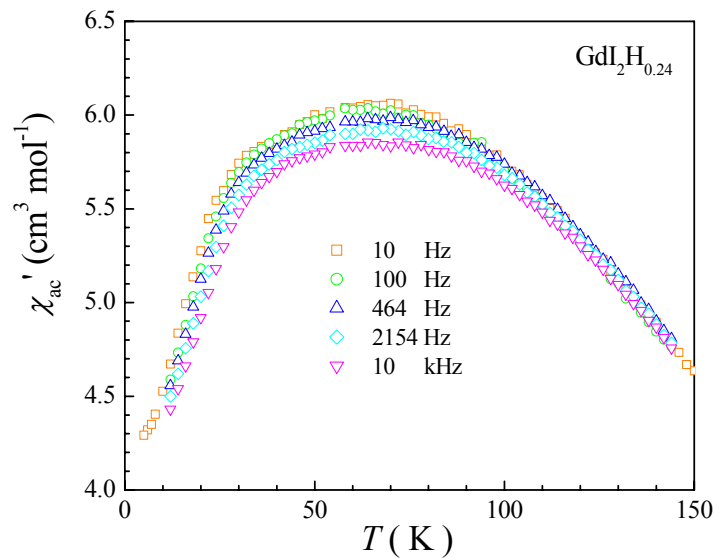
In Tabelle 6.8 werden die für  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  berechneten Werte  $\Delta T_f / [T_f \Delta(\lg \omega)]$  mit denen bekannter Spinglas- bzw. superparamagnetischer Systeme verglichen.

**Tabelle 6.8** Vergleich der Verschiebungsgröße von  $T_f$  in verschiedenen Spinglas-Systemen

System	$\Delta T_f / [T_f \Delta(\lg \omega)]$	Bemerkung
CuMn	0.005	Spinglas (metallisch leitend)
NiMn	0.018	Spinglas (metallisch leitend)
(LaGd)Al <sub>2</sub>	0.06	Spinglas
(EuSr)S	0.06	Spinglas (Isolator)
(FeMg)Cl <sub>2</sub>	0.08	Spinglas (Isolator)
a-(H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )(B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.28	Superparamagnet
GdI <sub>2</sub> H <sub>0.42</sub>	0.04	halbleitend
GdI <sub>2</sub> H <sub>0.45</sub>	0.02	halbleitend

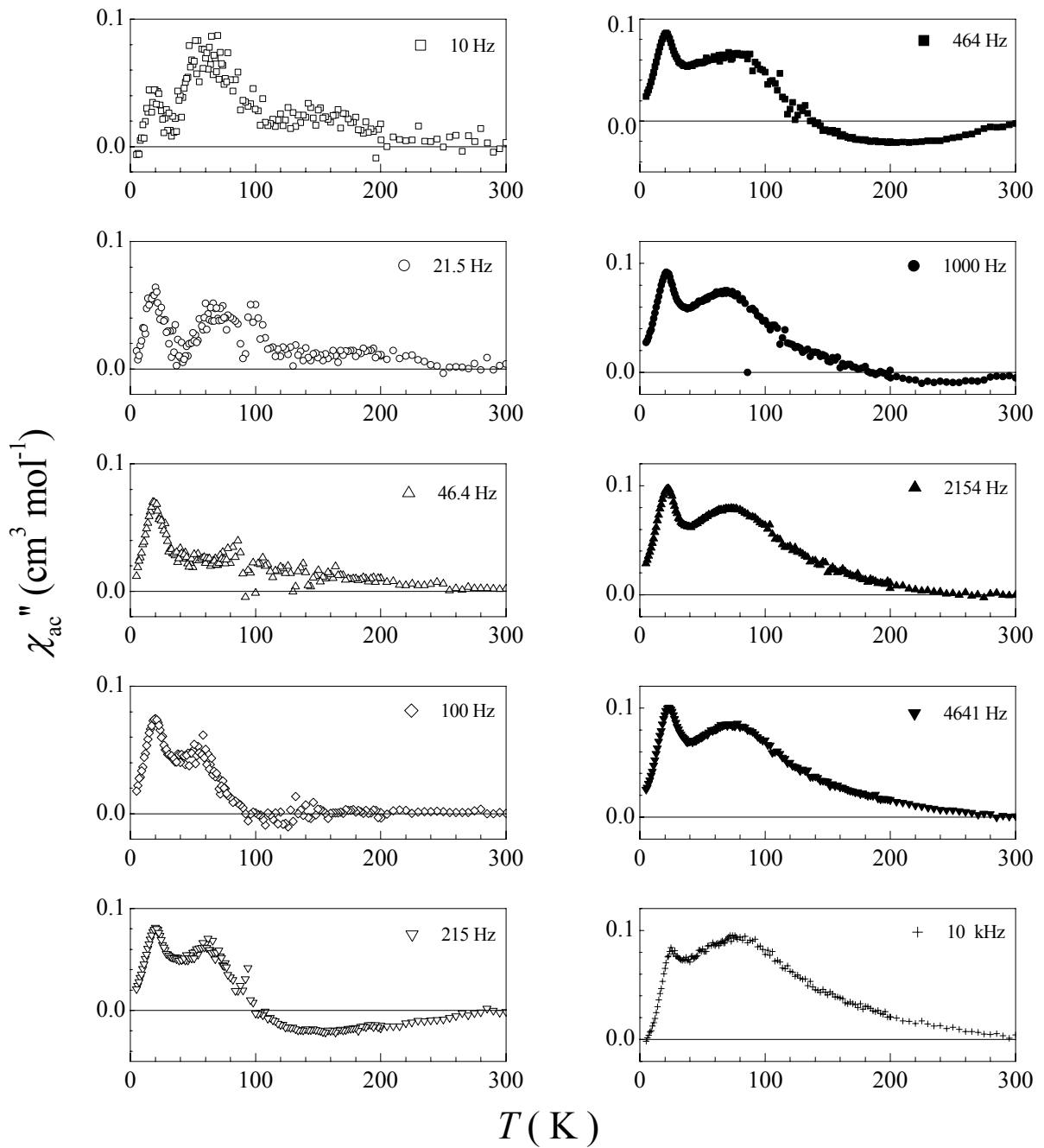
$$T_f = \chi'_{ac}(T)_{\max}$$

In Abbildung 6.22 ist die Temperaturabhängigkeit von  $\chi_{ac}'$  in einem Bereich von 10 K bis 150 K für  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.24}$  dargestellt, die typisch für ferromagnetische Proben ( $0.19 \leq x \leq 0.24$ ) ist. Wie  $zfc-\chi$  durchläuft die  $ac$ -Suszeptibilität  $\chi_{ac}'$  mit sinkender Temperatur ein sehr unscharfes Maximum. Mit zunehmender Feldfrequenz ergibt sich eine Aufspaltung der  $\chi$ -Werte nahe von  $T_{\max} = 70 \pm 10$  K, wobei die Absolutwerte sukzessiv verringert werden. Darin ähnelt die beobachtete Frequenzabhängigkeit von  $\chi_{ac}'$  einem Spinclusterglas-Verhalten. Es liegt nahe, dass die Spinkonfiguration bei den ferromagnetischen Proben mit  $x \leq 0.34$  teilweise frustriert ist. Wenn dies der Fall ist, erwartet man das Auftreten von Anomalien im Temperaturverlauf von  $\chi_{ac}''$ .



**Abb. 6.22** Temperaturabhängigkeit der  $ac$ -Suszeptibilität  $\chi_{ac}'$  bei verschiedenen Feldfrequenzen  $\omega$  für  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.24}$ .

Abbildung 6.23 zeigt den Imaginärteil der  $ac$ -Suszeptibilität von  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.24}$  als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Feldfrequenzen  $\omega$ . Ähnlich zu  $\text{GdI}_2$  ist der  $\chi_{ac}''(T)$ -Verlauf stark frequenzabhängig. Bei niedrigen Frequenzen nimmt  $\chi_{ac}''$  langsam im ferromagnetischen Temperaturbereich ( $T < 200$  K) zu, während unterhalb ca. 100 K ein steiler Anstieg eintritt. Daneben sind zwei Maxima bei 20 K bzw. 60 K zu erkennen.



**Abb. 6.23** Temperaturverlauf von  $\chi''_{ac}$  bei verschiedenen Feldfrequenzen für  $GdI_2H_{0.24}$ .

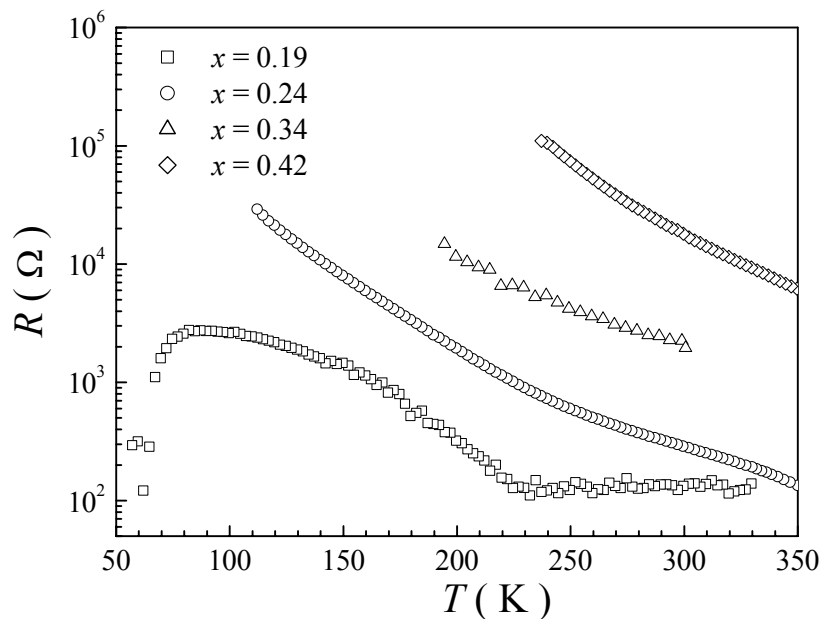
Besonders auffällig ist, dass nur bei  $\omega = 215\text{-}1000$  Hz Bereiche der negativen Suszeptibilität zwischen 100 K und 280 K induziert werden. Diese treten schon weit oberhalb von  $T_C$  ein. Mit zunehmender Frequenz werden die negativen Werte reduziert und zu höheren Temperaturen verschoben. Bei tiefen Temperaturen sind zwei bereits erwähnte Anomalien zu erkennen. Das Auftreten der negativen  $\chi_{ac}''$ -Werte, bei  $\omega = 100\text{-}464$  Hz, wurde auch für  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.19}$  beobachtet. Demgegenüber ist keine ähnliche Anomalie für  $\text{GdI}_2$  erkennbar (vgl. Abb. 6.9, S. 54). Es kann daraus geschlossen werden, dass die bei  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  beobachteten Bereiche der positiven und negativen Suszeptibilität auf intrinsische Eigenschaften zurückzuführen sind.

Die negative  $\chi_{ac}''$ -Suszeptibilität deutet auf Freisetzung der Energie während der Messung hin. Ein solcher Prozess ist aus physikalischer Sicht außergewöhnlich und wurde nur in wenigen ferromagnetischen Verbindungen beobachtet [90, 91]. Im Gleichgewichtszustand ist  $\chi_{ac}''$  immer positiv und hängt mit Energieverlusten zusammen. Die negativen  $\chi_{ac}''$ -Werte können dadurch verursacht werden, dass ein Ungleichgewichtszustand durch ein magnetisches Feld induziert wird. In diesem Fall sind die Meßergebnisse so zu verstehen: Bei bestimmten Feldfrequenzen werden die Proben  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  zunächst in einen instabilen Zustand angeregt, so dass bei nachfolgender Relaxation des Systems in den Grundzustand Energie frei wird.

Bei größeren Feldfrequenzen von 2 kHz bis 10 kHz ist  $\chi_{ac}''$  immer positiv. Mit steigendem  $\omega$  tritt der magnetische Energieverlust bei höheren Temperaturen ein. Bei  $\omega = 10$  kHz nimmt  $\chi_{ac}''$  schon bei Raumtemperatur zu. Dies weist auf eine lange Relaxationszeit der Magnetisierung  $\tau \gg \omega^{-1} = 10^{-4}$  s hin. Das Auftreten von  $\chi_{ac}''$  weit oberhalb der Curie-Temperatur ist auf starke Nahordnungseffekte zurückzuführen, was auch aus den hohen  $\Theta$ -Werten folgt.

### 6.6.4 Elektrische Eigenschaften

Widerstandsmessungen wurden an Pulverpresslingen verschiedenen H-Gehaltes in einem Temperaturbereich von 350-200 (100) K durchgeführt. In Abb. 6.24 ist die  $R(T)$ -Abhängigkeit in logarithmischer Darstellung für einige Proben  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  gezeigt. Im Gegensatz zu  $\text{GdI}_2$  sind die H-haltigen Proben ( $x \geq 0.24$ ) Halbleiter und weisen keine ausgeprägte Widerstands-anomalie bei der magnetischen Übergangstemperatur auf. Ein unterschiedliches  $R(T)$ -Verhalten zeigt die Probe  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.19}$ . Deren Widerstand ist nahezu temperaturunabhängig zwischen 350 und 225 K, während bei weiter sinkender Temperatur  $R$  steil zunimmt und unterhalb 80 K wieder absinkt. Es ist auffällig, dass diese Anomalien in demselben Temperaturbereich stattfinden, in dem die spontane Magnetisierung auftritt (vgl. Abb. 6.17, S. 66). Die beobachtete Variation des Widerstandes ist wie bei  $\text{GdI}_2$  auf *Spinkorrelationseffekte* (Spin-Phonon-Streuung) zurückzuführen.

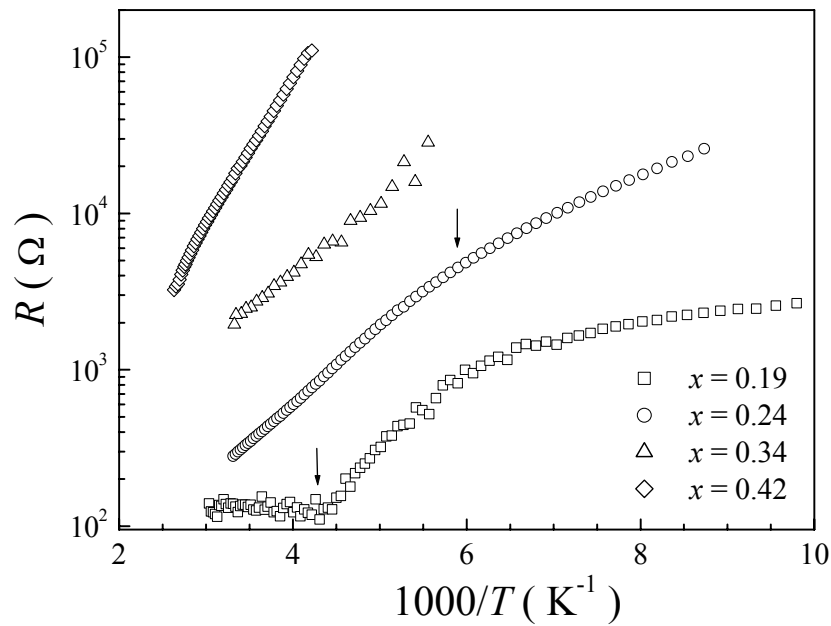


**Abb. 6.24** Temperaturverlauf des elektrischen Widerstandes für  $\text{GdI}_2\text{H}_x$ .

Es ist bemerkenswert, dass im Bereich von 300 K die Widerstandswerte der ferromagnetischen Proben mit  $x \leq 0.28$  in derselben Größenordnung liegen, während bei weiter steigendem H-Gehalt ein steiler Widerstandsanstieg stattfindet :

H-Gehalt $x$	0	0.19	0.24	0.26	0.28	0.34	0.42	0.56	0.97
$R(300 \text{ K}) [\Omega]$	50	130	280	230	300	2000	$10^4$	$10^5$	$8 \cdot 10^6$





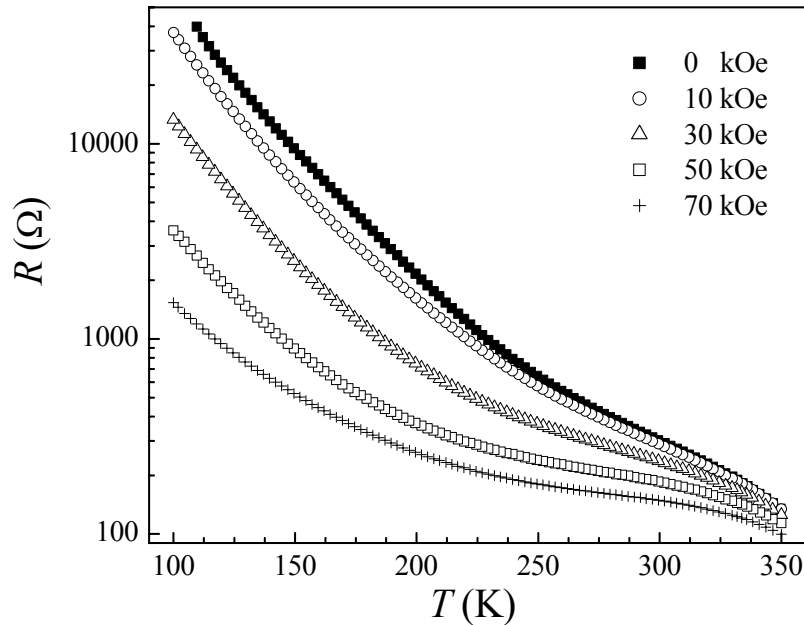
**Abb 6.25** Verlauf des elektrischen Widerstandes von  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  (logarithmische Darstellung) als Funktion der reziproken Temperatur. Mit Pfeilen sind die der Curie-Temperatur entsprechenden  $1000/T$ -Werte bezeichnet.

Die Auftragung von  $R$  (in logarithmischer Darstellung) gegen  $1000/T$  für  $x = 0.34$  bzw.  $0.42$  ergibt wie erwartet eine nahezu lineare Abhängigkeit (Abb. 6.25), so dass die Daten durch die ARRHENIUS-Gleichung mit einer Aktivierungsenergie  $E_a$  beschrieben werden können

$$R = R_0 \exp(E_a/k_B T).$$

Es wurden die Werte  $E_a = 90$  meV ( $x = 0.34$ ) bzw.  $185$  meV ( $x = 0.42$ ) berechnet. Dagegen zeigen die Proben geringeren Wasserstoffgehaltes kein lineares Verhalten. Die  $R(1/T)$ -Kurven sind derart gekrümmt, dass deren Steigung bei niedrigen Temperaturen abnimmt. Dies führt zu einer Reduzierung der Aktivierungsenergie bei tiefen Temperaturen. Ähnliche Anomalien wurden auch in früheren Untersuchungen von *Michaelis* [31] beobachtet.

Da die Krümmung der Kurven nur bei den ferromagnetischen Phasen  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  ( $x < 0.34$ ) beobachtet wird, lässt sich dieser Effekt auf Spinkorrelationseffekte zurückzuführen. Diese Annahme belegt auch die Tatsache, dass die Änderung der Steigung  $d(\ln R)/d(1/T)$  vorwiegend im ferromagnetischen Bereich auftritt. Andererseits ist im paramagnetischen Bereich von 250-300 K die Aktivierungsenergie nahezu identisch für  $x = 0.24-0.34$  ( $E_a \approx 90-98$  meV).



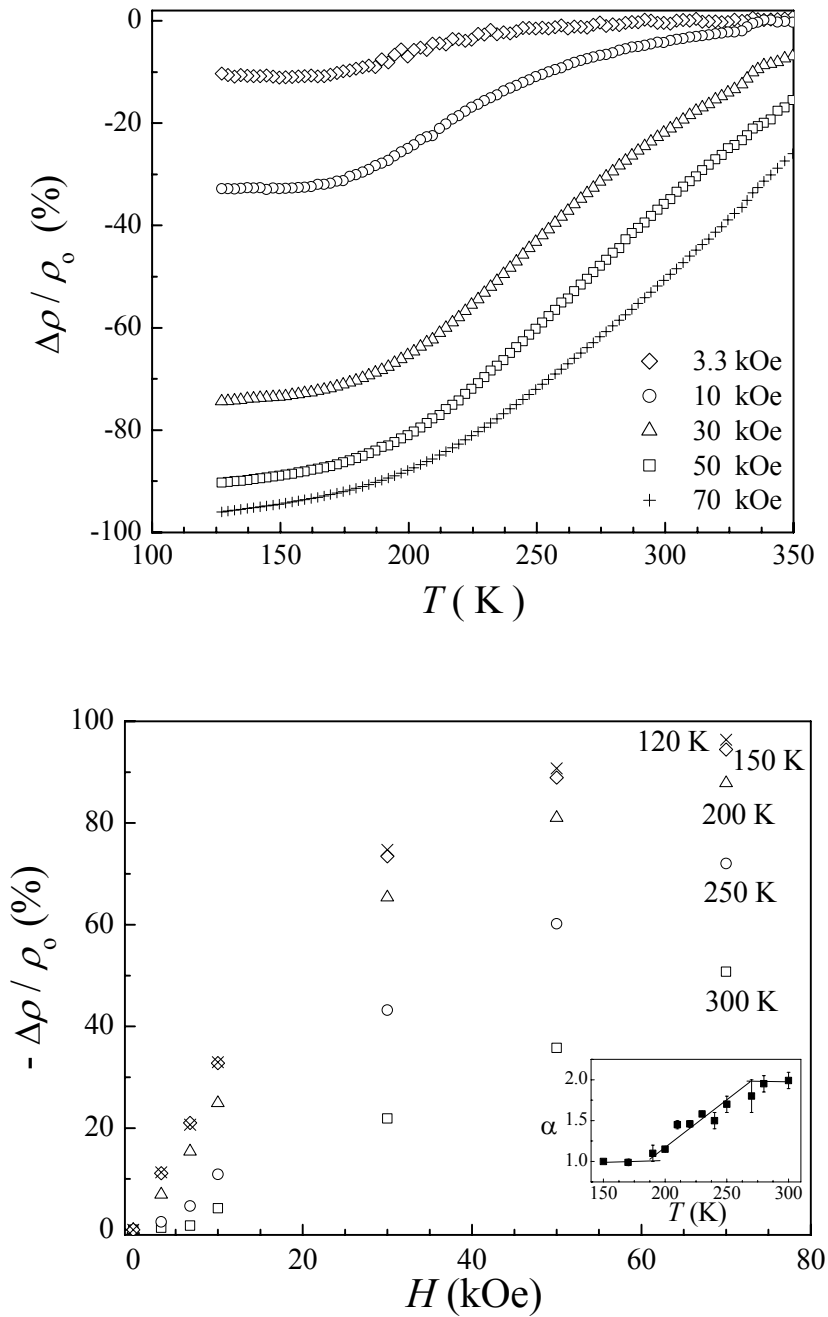
**Abb. 6.26** Änderung des elektrischen Widerstandes von  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.24}$  bei angelegtem magnetischem Feld.

Abbildung 6.26 zeigt die Änderung des elektrischen Widerstandes<sup>a</sup> von  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.24}$  bei angelegtem Magnetfeld. Mit zunehmender Feldstärke werden die  $R(T)$ -Werte stetig unterdrückt. Es resultiert wie bei  $\text{GdI}_2$  ein negativer Magnetwiderstand  $\text{MR}^b$  (Abb. 6.27). Mit sinkender Temperatur nimmt MR monoton zu bis zur Sättigung im ferromagnetischen Temperaturbereich ( $T < 180$  K). Bei Raumtemperatur und  $H = 70$  kOe beträgt  $\text{MR} \sim 50\%$ , während bei  $T_C \approx 170$  K der Magnetwiderstand einen Wert von ca. 90 % erreicht.

Charakteristisch ist die Feldabhängigkeit von MR. Bei kleinen Feldern ( $H \leq 10$  kOe) können die  $\Delta\rho/\rho_0(H)$ -Kurven mit einem Potenzgesetz  $\Delta\rho/\rho_0 \propto H^\alpha$  beschrieben werden. Der Parameter  $\alpha$  ist im Gegensatz zu den in CMR-Metallatomheterostrukturen temperaturabhängig (inneres Bild, Abb. 6.27). Im paramagnetischen Bereich von 300 K bis 270 K folgen die  $\Delta\rho/\rho_0(H)$ -Daten einem parabelartigen Verhalten, während sich unterhalb  $T_C$  ein linearer Anstieg im  $\Delta\rho/\rho_0(H)$ -Verlauf ergibt. Die Variation von  $\alpha$  mit der Temperatur wurde auch in dünnen Schichten  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  beobachtet [92, 93].

Für die Probe  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.26}$  wurde ein ähnlicher Verlauf des Magnetwiderstandes als Funktion der Temperatur bzw. des Magnetfeldes wie bei  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.24}$  beobachtet, wobei keine Sättigung des Magnetwiderstandes bei der Abkühlung bis zu 130 K eintritt. Bei niedrigeren Temperaturen war die Messung des Widerstandes nicht möglich, weil die Spannungsgrenze der verwendeten Stromquelle überschritten war.

<sup>a</sup> Die Messung wurde an einer gesinterten Pille durchgeführt.

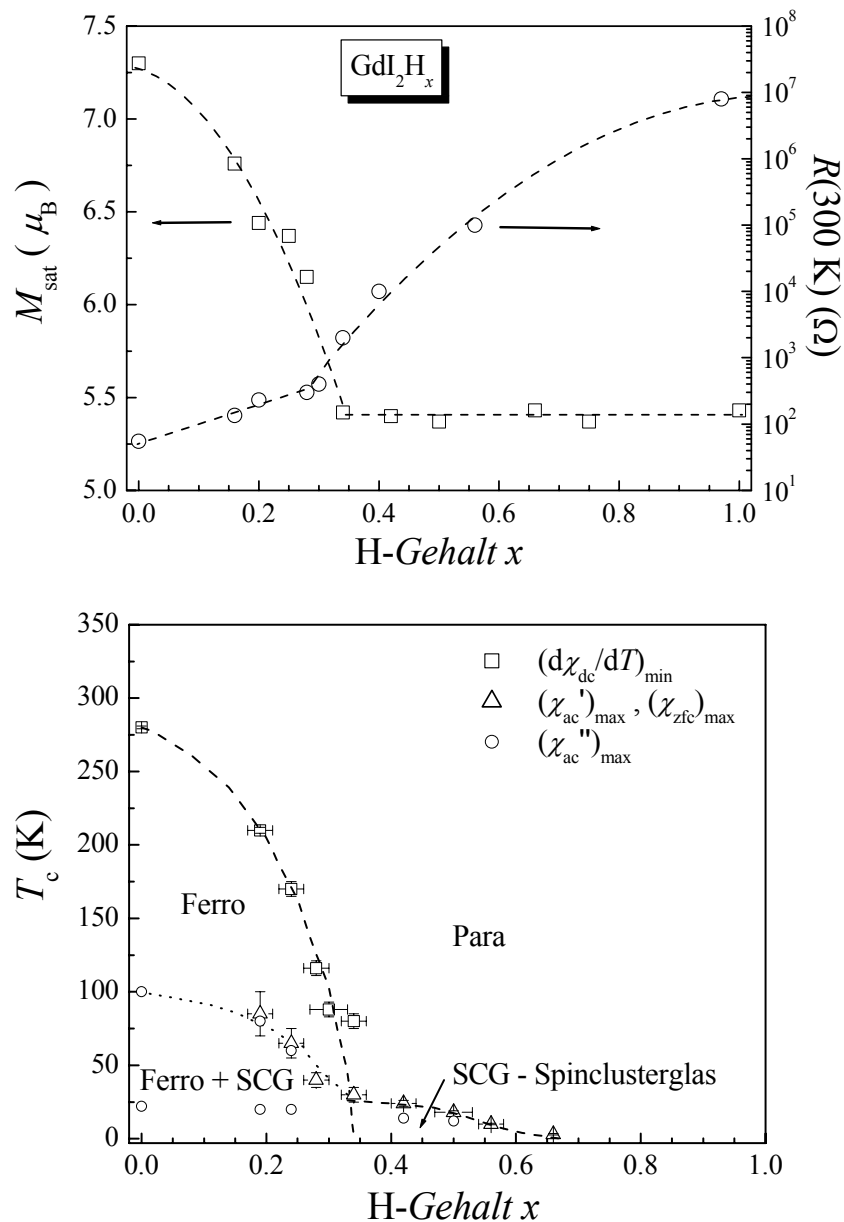


**Abb. 6.27** Magnetwiderstand  $\Delta\rho/\rho_0$  von  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.24}$  als Funktion der Temperatur (*oben*) bzw. des magnetischen Feldes (*unten*). Das innere Bild zeigt die Änderung des Exponenten  $\alpha$  ( $\Delta\rho/\rho_0 \propto H^\alpha$ ) mit der Temperatur, wie im Text geschrieben.

<sup>b</sup> MR :  $\Delta\rho/\rho_0 = [(\rho(H,T) - \rho(0,T))/\rho(0,T)]$

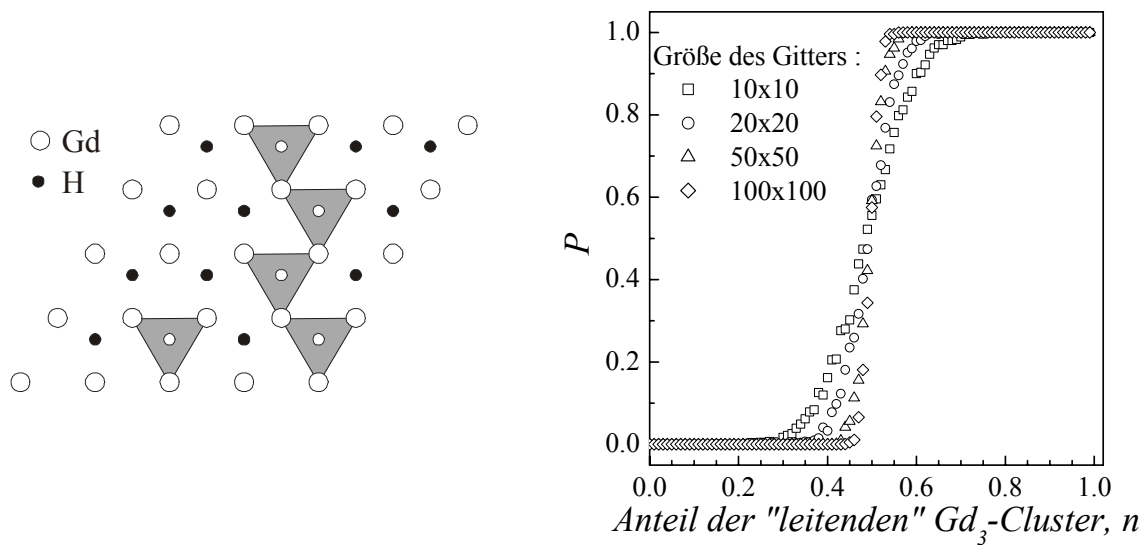
## 6.7 Diskussion der physikalischen Eigenschaften

Die Messungen der Magnetisierung und des elektrischen Widerstandes von  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  zeigen eine wesentliche Änderung der physikalischen Eigenschaften beim kritischen Wasserstoffgehalt  $x \approx 0.34$ , wie es graphisch in Abb. 6.28 wiedergegeben ist. So verschwindet bei  $x > 0.34$  die ferromagnetische Ordnung, stattdessen tritt Spinclusterglas-Verhalten auf. Daneben ergibt sich ein starker Widerstandsanstieg mit zunehmendem H-Gehalt. Diese Anomalien lassen sich aufgrund der strukturellen und elektronischen Korrelationen verstehen.



**Abb. 6.28** *Oben:* Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes bei 300 K und der Sättigungsmagnetisierung  $M_{\text{sat}}$  ( $H = 70$  kOe) bei 5 K für  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  vom H-Gehalt. *Unten:* Magnetisches Phasendiagramm für  $\text{GdI}_2\text{H}_x$ .

Die metallische Leitfähigkeit in  $\text{GdI}_2$  ist auf die in Metall-Metall-Bindungen delokalisierten Gd 5d-Elektronen zurückzuführen. Der Einbau der H-Atome in die Struktur führt zur Lokalisierung der Leitungselektronen an H-Atomen unter Bildung von H<sup>-</sup>-Ionen, die nach Neutronenstreuuntersuchungen an  $\text{CeI}_2\text{D}_{0.96}$  exakt in den Metallatombdreieckszentren liegen [55]. Eine solche Anordnung kann durch die Ausbildung von 2Elektronen-4Zentren Bindungen in  $\text{Gd}_3\text{H}$ -Clustern stabilisiert werden [94]. Diese strukturellen und elektronischen Charakteristika setzen einen Perkolationsmechanismus der Leitfähigkeit für  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  voraus. Für  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  ( $x \approx 1$ ) entspricht dieser der *Bond*-Perkolation im zweidimensionalen trigonalen Gd-Netz, d.h. nur die miteinander verknüpften Zentren sind „leitend“. Es handelt sich um die minimale Anzahl der *willkürlicherweise* verteilten Bindungen zwischen den Zentren, sogenannte Perkolationschwelle ( $n_c$ ), bei der die Ausbildung unendlich „leitender“ Cluster auftritt. Für ein trigonales Gitter beträgt  $n_c$  ungefähr 0.35 [95]. Bei  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  sind allerdings die Gd-Gd-Bindungen nicht willkürlich verteilt, da durch die Besetzung von H-Positionen zugleich drei Metall-Metall-Bindungen zwischen den umgebenden Gd-Atomen beeinflusst werden. Um die H-Fehlstellen können metallische  $\text{Gd}_3$ -Cluster durch die halb besetzte 2Elektronen-3Zentren-Bindung stabilisiert werden, wie schematisch in Abb. 6.29 gezeigt ist.



**Abb. 6.29** *Links:* Schematische Darstellung der Perkolation im Gd(H)-Teilgitter von  $\text{GdI}_2\text{H}_x$ . Die besetzten H-Positionen sind mit den ausgefüllten kleinen Symbolen bezeichnet. Gestrichelt dargestellt sind die „leitenden“  $\text{Gd}_3$ -Cluster, wie im Text geschrieben. *Rechts:* Perkolationswahrscheinlichkeit  $P$  in Abhängigkeit vom Anteil der „leitenden“  $\text{Gd}_3$ -Cluster ( $n$ ), berechnet für ein trigonales Gitter der Größe  $m \times m$ .

Zur Bestimmung der Perkolationsschwelle für  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  wurde ein Programm geschrieben. In jedem Lauf des Programmes wird anstelle einzelner Bindungen eine statistische Verteilung der „leitenden“  $\text{Gd}_3$ -Dreiecke mit Hilfe eines Pseudozufall-Generators simuliert. Schließlich wird überprüft, ob bei der eingegebenen Wahrscheinlichkeit der Bildung von  $M_3$ -Clustern ( $n$ ) ein kontinuierlicher Pfad von einer Seite des Gitters zur andere möglich ist. Zur Verbesserung der Statistik wurden jeweils 1000 Läufe des Programms mit identischen Parametern durchgeführt. Aus der Auftragung der erhaltenen Perkulationswahrscheinlichkeit  $P$  gegen  $n$  kann für die Perkolationsschwelle  $n_c \approx 0.5$  berechnet werden, vgl. Abb. 6.29. Interessant ist, dass dieser Wert mit dem für die *Site*-Perkolation im trigonalen Gitter übereinstimmt [95].

Aus dem Perkulationsmodell für  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  erwartet man also eine drastische Änderung der elektrischen Eigenschaften bei  $x \approx 0.5$ . Die experimentellen Ergebnisse zeigen aber, dass der charakteristische Widerstandsanstieg schon bei geringerem H-Gehalt/größerer Elektronenkonzentration eintritt. Dies ist auf die „zusätzliche“ Lokalisierung der Leitungselektronen wegen der starken Spin-Spin-Kopplung zwischen den itineranten Gd 5d- und lokalisierten Gd 4f-Elektronen zurückzuführen. Ein Beleg dafür ist die starke Verringerung des Widerstandes bei angelegtem magnetischem Feld. Es resultiert ein riesiger negativer Magnetwiderstand. In Tabelle 6.9 werden die MR-Werte für  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  mit denen bekannter CMR-Verbindungen verglichen. Auffälligerweise ist der Magnetwiderstand für  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.24}$  unterhalb der *Curie*-Temperatur nahezu temperaturunabhängig, während für die meisten CMR-Verbindungen eine Abnahme der MR-Werte bei Abkühlung unterhalb des magnetisch geordneten Temperaturbereiches beobachtet wurde.

**Tabelle 6.9** Vergleich der Magnetwiderstandswerte (MR) von  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  mit denen bekannter CMR-Verbindungen

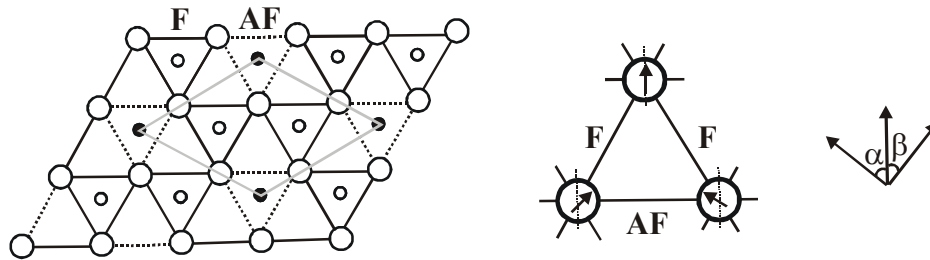
Verbindung	MR	$T/H$	Verbindung	MR	$T/H$
	%	K / kOe		%	K / kOe
Fe/Cr-Mehrlagenschichten	21	300/20	MnAu <sub>2</sub>	10	300/70
La <sub>0.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	70	240/60	FeCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	20	180/60
La <sub>0.67</sub> Ca <sub>0.33</sub> MnO <sub>z</sub>	99	140/70	GdI <sub>2</sub>	65	300/70
Tl <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	10	300/70	GdI <sub>2</sub> H <sub>0.24</sub>	50	300/70
	90	150/70		90	180/70

$$\text{MR} : \Delta\rho/\rho_0 = [(\rho(H,T) - \rho(0,T))/\rho(0,T)]$$

Die scharfe Änderung sowohl des Molvolumens als auch der Leitfähigkeit und der Magnetisierung beim Wasserstoffgehalt  $x \approx 0.34$  deutet auf einen Phasenübergang hin. Auffallend ist, dass dieser Wert dem maximalen H-Gehalt entspricht, bei dem die H<sup>-</sup>-Ionen in eine Überstruktur minimierter elektrostatischer H<sup>-</sup>-H<sup>-</sup>-Abstoßung geordnet werden können (Abb. 6.16, S. 64). Die Gittermetrik der Überstrukturzelle bleibt unverändert, wobei die neuen und die alten Gitterparameter im folgenden Zusammenhang stehen:  $a' = \sqrt{3} a$  bzw.  $c' = c$ . Es liegt nahe, die beobachteten Anomalien auf die H-Ordnung bei  $x = 0.33$  zurückzuführen. Die Zunahme des elektrischen Widerstandes kann so gut verstanden werden. Diese Annahme stützen Widerstandsmessungen an den verwandten Verbindungen CeI<sub>2</sub>H<sub>x</sub>, bei denen ein noch stärkerer Widerstandsabfall nahe der unteren Phasengrenze  $x \approx 0.34$  beobachtet wurde [74]. Zur Bestätigung der H-Ordnung müssten noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Die Magnetisierungsmessungen weisen auf die Koexistenz von ferromagnetischen und antiferromagnetischen Wechselwirkungen in GdI<sub>2</sub>H<sub>x</sub> hin, wobei die letztere mit zunehmendem  $x$  verstärkt wird. Diese Tendenz ist aufgrund der elektronischen Korrelationen zu verstehen. In GdI<sub>2</sub> sind die Gd-Atome ferromagnetisch (F) durch den RKKY-Mechanismus gekoppelt. Mit dem Einbau der H-Atome werden die Leitungselektronen sukzessiv lokalisiert, so dass die Spin-Spin-Kopplung zwischen den Gd-Atomen in „gefüllten“ M<sub>3</sub>H-Clustern durch direkte f-f-Kopplung bzw. durch den Gd<sup>3+</sup>-H<sup>-</sup>-Gd<sup>3+</sup>-Superaustausch vermittelt wird. Den GOODENOUGH-KANAMORI-Regeln zufolge [96, 97] sollten die beiden Mechanismen eine antiferromagnetische (AF) Kopplung zwischen den benachbarten *nicht orthogonalen* und *halb besetzten* Orbitalen (Gd<sup>3+</sup>: 4f<sup>7</sup>-Konfiguration) hervorrufen. Das Auftreten der antiferromagnetischen Cluster im ferromagnetischen Wirtsgitter ergibt lokale Frustration der Spinverteilung. Die AF-Wechselwirkung einer trigonalen Spinmatrix führt andererseits zu einer frustrierten Spinkonfiguration – das bekannteste Beispiel der geometrischen Frustration [98]. Als Folge beobachtet man keinen scharf definierten ferromagnetischen Phasenübergang, wobei bei tiefen Temperaturen ein Spinclusterglas-ähnliches Verhalten auftritt.

Mit zunehmendem H-Gehalt wird die ferromagnetische Ordnung zerstört, die Phasen GdI<sub>2</sub>H<sub>x</sub> mit  $x = 0.42-0.69$  weisen Spinclusterglas-Verhalten auf. Interessant ist, dass im Gegensatz zu konventionellen Spin(cluster)glas-Systemen, bei denen die Spinfrustration von der statistischen Verteilung der magnetischen Atome herrührt, das Gd-Teilgitter in den Verbindungen GdI<sub>2</sub>H<sub>x</sub> *strukturell* geordnet ist.



**Abb. 6.30** *Links*: Verteilung der positiven (F) und negativen (AF) Austauschkopplungen zwischen benachbarten Gd-Ionen in  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.33}$ , ausgehend von einer H-geordneten Struktur. *Rechts*: Schematische Darstellung der Spinstruktur im trigonalen Netz mit konkurrierenden magnetischen Wechselwirkungen.

Der magnetische Übergang bei  $x \approx 1/3$  ist unter Annahme der H-Ordnung in  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.33}$  zu verstehen. Die Anordnung der H-Atome führt zu periodischer Verteilung der antiferromagnetischen  $\text{Gd}_3\text{H}$ -Cluster, wie in Abb. 6.30 gezeigt ist. Es resultiert eine vollständig frustrierte Spinkonfiguration, da auf jeden Spin die konkurrierenden Austauschkopplungen (F und AF) wirken. Bemerkenswert ist, dass die Gd-Atome in jedem  $\Delta$ -artigen Dreieck durch zwei F- und eine AF-Austauschwechselwirkung gekoppelt sind. Dies ergibt eine Abweichung der Spins von der ursprünglichen ferromagnetischen Orientierung. Geht man davon aus, dass die Spins in den Ebenen der Metallatome liegen<sup>a</sup>, kann die folgende Formel für das gesamte magnetische Moment berechnet werden

$$M_s = \frac{1 + \sqrt{2(1 + \cos(\alpha + \beta))}}{3} M(\text{Gd}^{3+}), \quad (6.4)$$

wobei die Winkel  $\alpha$  und  $\beta$  den Auslenkungsgrad von der ferromagnetischen Spinausrichtung bezeichnen.

Aus dem Vergleich des berechneten und des experimentell ermittelten Magnetisierungswertes für  $x = 0.34$  ( $M_{\text{sat}} = 5.4 \mu_B$ ) erhält man einen Winkel von  $\alpha + \beta \approx 98^\circ$ . Es ist bemerkenswert, dass die beobachteten Magnetisierungswerte für  $x > 0.34$  bei starkem Magnetfeld ( $H = 70$  kOe) der nahezu *orthogonalen* („canted“) Orientierung der antiferromagnetisch gekoppelten Spins entsprechen, wobei die AF-Austauschwechselwirkung minimiert ist.

So wird verständlich, dass bei  $x \geq 0.34$  die  $M_{\text{sat}}$ -Werte identisch sind (vgl. Abb. 6.28, S. 79). Mit zunehmendem H-Gehalt wird der Anteil der AF-Austauschkopplung vergrößert. Daher erwartet man eine Verringerung der  $dM/dH$ -Steigung in den Magnetisierungskurven. Bei starken äußeren Feldern wird die AF-Kopplung erheblich unterdrückt. Die Spins tendieren

<sup>a</sup> Diese Annahme beruht auf Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen an  $\text{GdI}_2$  [99]. Es wurde festgestellt, dass die magnetischen Hyperfeinfelder senkrecht zur  $c$ -Achse einwirken.



sich in Feldrichtung auszurichten, so dass die orthogonale Spinverteilung energetisch günstig ist. Für eine solche Spinkonfiguration ( $\alpha + \beta = \pi/2$ ) im trigonalen Netz berechnet man aus Gl. 6.4 ein Moment  $M$  von  $5.6 \mu_B$ . Diese Vorstellung ist in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen (vgl. Abb. 6.19, S. 69).

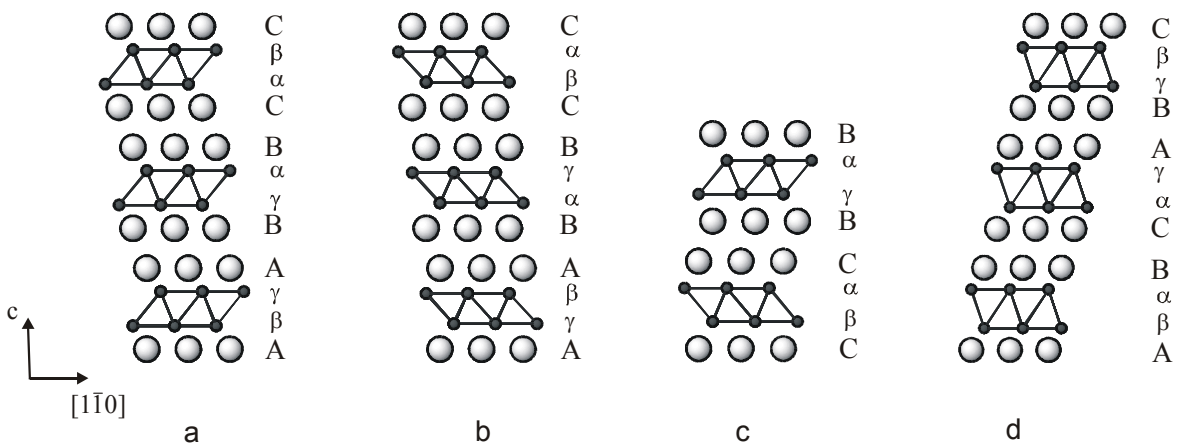
## 7 Hydridhalogenide $\text{LnH}_x$ von Y und Gd

### 7.1 Allgemeines

Die Hydridhalogenide der dreiwertigen Seltenerdmetalle  $\text{LnHalH}_x$  ( $\text{Hal} = \text{Cl, Br, I; } 2/3 \leq x \leq 1$ ) bilden eine Reihe von metallreichen Verbindungen [100-107], in denen die Lanthanoidatome im Vergleich zu den Dihalogeniden  $\text{LnI}_2$  weiter „reduziert“ sind. Diese metallischen Verbindungen kristallisieren in einer Schichtstruktur, in der die Schweratome wie in den Kristallstrukturen von  $\text{ZrCl}$  [108, 109] bzw.  $\text{ZrBr}$  [110] oder im 2s-Typ [25] angeordnet sind. In Abb. 7.1 sind die bislang bekannten Strukturvarianten von  $\text{LnHalH}_x$  wiedergegeben, die eine Stapelung von in sich dichtgepackten Schichtpaketen Halogen-Metall-Metall-Halogen darstellen. Die Wasserstoffatome befinden sich in Tetraederlücken zwischen den Metallatomschichten [102], so dass die Besetzung aller Tetraederlücken der Grenzzusammensetzung  $\text{LnHalH}$  entspricht.

Beim Erhitzen in Wasserstoffatmosphäre auf 700-800 K nehmen die Phasen  $\text{LnHalH}_x$  ( $x \leq 1$ ) weiteren Wasserstoff auf. Dies führt zur Bildung der salzartigen Verbindungen  $\text{LnHalH}_2$ , in denen die Wasserstoffatome zusätzlich alle trigonal antiprismatischen Lücken zweifach – jedes Atom in den Dreieckflächen der Metallatomantiprismen – besetzen [103]. Zwischen  $\text{LnHalH}$  und  $\text{LnHalH}_2$  besteht eine Mischungslücke [22, 100].

Alle bekannten Verbindungen  $\text{LnClH}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Y, Ce, Pr, Gd, Tb, Lu}$ ),  $\text{LnBrH}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Ce-Nd, Gd, Tb}$ ) und  $\text{GdID}_2$  sind isostrukturell [101, 105] und besitzen die gleiche Stapelfolge von drei Hal-Ln-Ln-Hal Schichtpaketen wie in der Hochtemperatur-Modifikation von  $\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$  [111].



**Abb. 7.1** Projektive Verteilung der Metall- bzw. Halogenatome in bislang bekannten Stapelvarianten von  $\text{LnH}_x$ : (a) ZrCl-Typ, (b) ZrBr-Typ, (c) 2s-Typ, (d)  $\text{LnHalH}_2$ -Typ. Die Stapelfolge von dichtgepackten Schichten ist in der üblichen ABC-Notation wiedergegeben. Es stehen A, B, C für Hal- und  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  für Ln-Schichten.

Bei der Bildung von  $\text{LnHalH}_2$  aus  $\text{LnHalH}_x$  ergibt sich jedoch eine wesentliche Änderung der Wirtsstruktur: die Halogenatome innerhalb eines Hal-Ln-Ln-Hal Schichtpakets werden von trigonal prismatischer (Abfolge:  $A\beta\gamma A$ ) zu trigonal antiprismatischer ( $A\beta\alpha B$ ) Anordnung verschoben [103].

Aus früheren Untersuchungen [4, 13, 107, 112] ist bekannt, dass die Variation der H-Konzentration in  $\text{LnHalH}_x$  deren physikalische Eigenschaften erheblich beeinflusst und zum Teil zu neuen und unerwarteten physikalischen Effekten führt. So verschwindet z.B. im System  $\text{TbBrD}_x$  ( $0.7 < x < 1$ ) mit Abnahme des Deuteriumgehalts die langreichweitige antiferromagnetische Ordnung, und es tritt Spinglasverhalten auf [112]. Für die Verbindungen  $\text{GdHalD}_x$  (Hal = Br, I;  $0.7 < x < 1$ ) beobachtet man bei tiefen Temperaturen einen Metall-Halbleiter-Übergang, der mit hohen Magnetfeldern unterdrückt werden kann [13, 107].

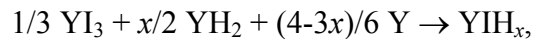
Während eine große Zahl von Chlorid- und Bromidhydriden  $\text{LnClH}_x$  (Ln = Sc, Y, La - Pr, Gd, Tb) und  $\text{LnBrH}_x$  (Y, La - Nd, Gd, Tb) bisher vielseitig untersucht wurde, gibt es viel weniger Information über die verwandten  $\text{LnIH}_x$ -Verbindungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Hydriodide  $\text{LnIH}_x$  von einem diamagnetischen und einem magnetischen Seltenerdmetall untersucht. Im folgenden Kapitel wird über die Phasenverhältnisse, strukturelle, elektrische und magnetische Eigenschaften von  $\text{LnIH}_x$  (Ln = Y, Gd) berichtet.

## 7.2 Die Phase $YIH_x$

### 7.2.1 Darstellung

Die ternären Phasen  $YIH_x$  ( $0.6 \leq x \leq 1$ ) sind über zwei unterschiedliche Wege hergestellt worden (Tabelle 7.1) :

- Die Hydriodide mit einem größeren H-Gehalt  $YIH_x$  ( $0.8 \leq x \leq 1$ ) wurden in Form von graphitfarbenen Plättchen durch Erhitzen von in Ta-Tiegeln eingeschweißten Gemengen  $YI_3/YH_2$  (Molverhältnis 1:2) bzw.  $Y/YI_3/YH_2$  erhalten. Diese Kapseln wurden in evakuierte Quarzglasampullen eingeschmolzen und 4-6 Tage bei 1170 K getempert. Der Wasserstoffgehalt  $x$  konnte entweder beim Einwiegen der stöchiometrischen Mengen der Ausgangssubstanzen und Tempern im geschlossenen System gemäß



oder nach der Reaktionsgleichung



im offenen System variiert werden. Im letzten Fall beruht die Variation der Zusammensetzung des Produktes auf der Tatsache, dass der Wasserstoff durch die Ta-Ampulle diffundieren kann. Man erhält dann die dem  $H_2$ -Gleichgewichtsdruck entsprechende Zusammensetzung. Der H-Gehalt des Produktes ist um so geringer, je höher die Reaktionstemperatur und je länger die Temperzeit ist [25, 101].

Beide Methoden liefern röntgenografisch phasenreine Proben, wie es auch für andere Phasen  $LnHalH_x$  ( $Ln = Sc, Y, La-Nd, Gd, Tb, Er, Lu$ ;  $Hal = Cl, Br, I$ ) berichtet wurde [22, 25, 101-107].

- Zur Bestimmung der unteren Grenze des Homogenitätsgebiets von  $YIH_x$  und der Temperaturstabilität der Grenzphase wurden die bereits synthetisierten Verbindungen  $YIH_x$  in dynamischem Vakuum getempert.

**Tabelle 7.1** Darstellung von  $YIH_x$

N	Edukte	Reaktionsbedingungen	Produkt*
1	$YI_3/YH_2$ (1:2)	4d, 1170 K	$YIH_{1.02}$
2	$YI_3/YH_2$ (1:2)	6d, 1170 K	$YIH_{0.98}$
3	$Y/YI_3/YH_2$ (19:20:21)	6d, 1170 K	$YIH_{0.81}$
4	$YIH_{0.98}$	20 Std, 1000 K, $10^{-5}$ torr	$YIH_{0.79}$
5	$YIH_{0.81}$	10 Std, 1000 K, $10^{-5}$ torr	$YIH_{0.61}$
6	$YIH_{0.81}$	10 Std, 1070 K, $10^{-5}$ torr	$YIH_{0.59}$
7	$YIH_{0.61}$	10 Std, 1170 K, $10^{-5}$ torr	$YI_3, Y$

\* Der Wasserstoffgehalt in den erhaltenen Proben wurde jeweils analytisch bestimmt.

Die Proben 4-7 wurden in einem „offenen“ System – in einseitig zugeschweißten Ta-Ampullen – solange getempert, bis der im System entstandene Gasdruck von ca.  $10^{-3}$  Torr auf seinen Ausgangswert ( $\sim 10^{-5}$  Torr) gefallen war. Beim Erhitzen auf 1000-1070 K ergaben sich die Proben mit dem niedrigsten H-Gehalt  $x = 0.61(3)$ . Weitere Steigung der Temperatur führte zur Zersetzung der Probe unter Bildung von Y und gasförmigem  $YI_3$ .

### 7.2.2 Phasenbeziehungen zwischen $YIH_x$ und $YIH_2$

Beim Aufheizen unter 1 bar  $H_2$  nehmen die Phasen  $YIH_x$  ( $x \leq 1$ ), analog zu anderen Lanthanoidhydridhalogeniden, weiteren Wasserstoff auf. Die  $H_2$ -Druckverminderung nach der Hydrierungsreaktion entspricht der Bildung von  $YIH_2$ . Im Unterschied zum metallglänzenden Edukt ist das entstandene Produkt hellgrün und durchsichtig. In Tabelle 7.2 sind Details der durchgeführten Hydrierungsversuche zusammengestellt.

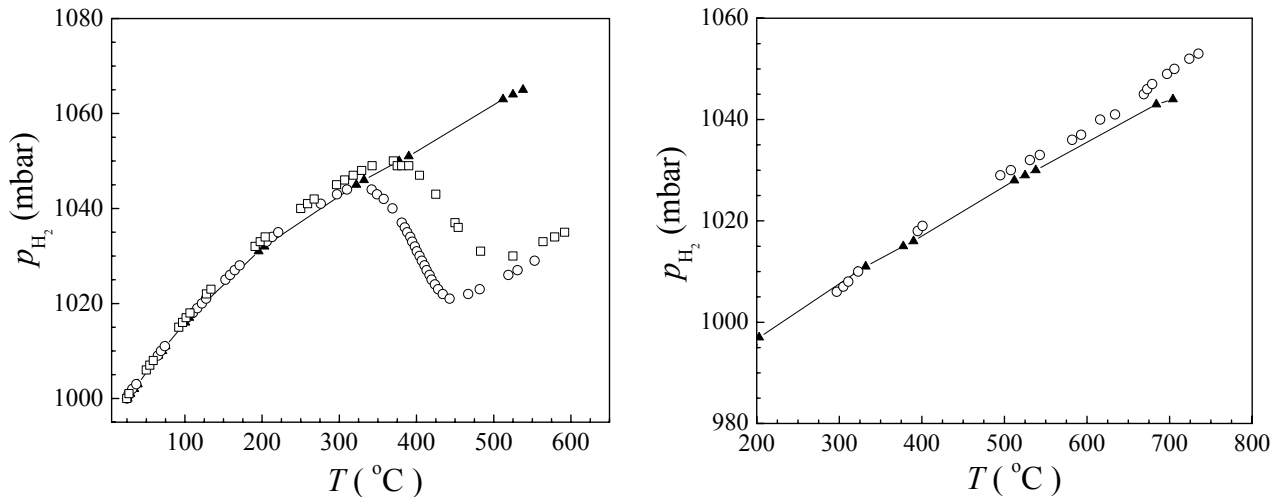
**Tabelle 7.2** Hydrierungs-/Dehydrierungsreaktionen von  $YIH_x$  ( $x = 1, 2$ )

N	Edukt	Aufheizbedingungen	Produkt
8	$YIH$	770 K, 2K/min, 1bar $H_2$	$YIH_{2.0}$
9	$YIH$	820 K, 2K/min, 1bar $H_2$	$YIH_{2.0}$
10	$YIH$	1020 K, 3K/min, 1bar $H_2$	$YI_3, YH_2 + Q$
11	$YIH_2$	1020 K, 2K/min, 960 mbar $H_2$	$YI_3, YH_2 + Q$
12	$YIH_2$	970 K, 1K/min, $10^{-5}$ torr*	$YIH_x$

\* dynamisches Vakuum; Q – unbekannte Phase.

Verfolgt man den Druckanstieg in einer mit  $YIH_x$  beschickten Hydrierapparatur bei steigender Temperatur (Abb. 7.2 links), so lässt sich der Anfang der H-Aufnahme aus einer charakteristischen Druckabnahme bei 600 K erkennen, die bei etwa 750 K vollständig ist. Wie zu erwarten ist, tritt die Wasserstoffaufnahme mit geringerer Aufheizgeschwindigkeit bei tieferen Temperaturen auf.

Sukzessives Erhitzen von  $YIH_x$  bzw.  $YIH_2$  in einer Wasserstoffatmosphäre führt oberhalb 970 K zur Zersetzung der Probe unter Bildung einer unbekanntes schwarzen Substanz (Q), die in Gleichgewicht mit  $YI_2$  und gasförmigem  $YI_3$  steht. Dieser Prozess ist von Wasserstoffentwicklung begleitet, wie man aus der Druckänderung im System oberhalb 970 K schließen kann (Abb. 7.2 rechts). Die H-Druckdifferenz nach der Reaktion entspricht der nominellen Zusammensetzung „ $YIH_{1.33}$ “. Ergebnisse der an einigen Kristallen durchgeführten EDX-Analysen zeigen, dass das Verhältnis I/Y in einem Bereich von 0.95 bis 1.25 variiert.

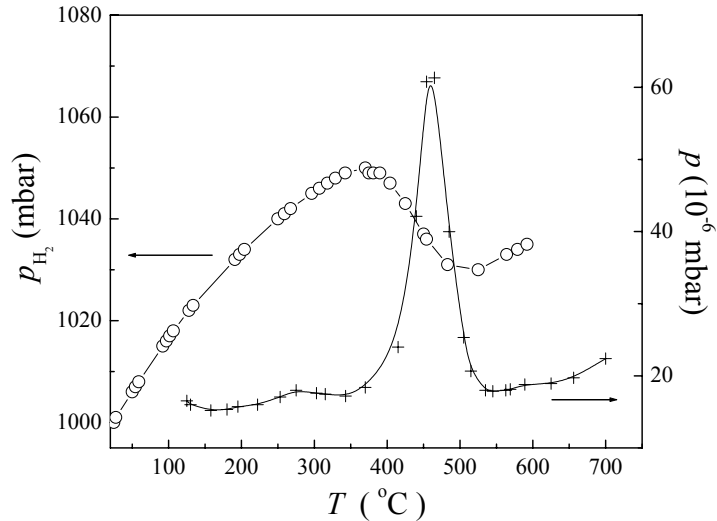


**Abb. 7.2** *Links:* Temperaturabhängigkeit des Wasserstoffdrucks bei der Hydrierung von  $YIH$  mit einer Aufheizgeschwindigkeit von  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  ( $\square$ ) bzw.  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  ( $\circ$ ). Die Punkte ( $\blacktriangle$ ) entsprechen der Druckänderung für eine leere Apparatur (Aufheizgeschwindigkeit:  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ). *Rechts:* Temperaturabhängigkeit von  $p(H_2)$  (Aufheizgeschwindigkeit:  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ) für eine leere ( $\blacktriangle$ ) und eine mit  $YIH_2$  beschickte Apparatur ( $\circ$ ).

Diese Werte stimmen mit den Zusammensetzungen mehrerer metallreicher Ln-Clusterverbindungen überein [4].

Das Röntgendiagramm des erhaltenen Produktes unterscheidet sich deutlich von denen für  $YIH_x$  ( $0.6 \leq x \leq 1$ ) bzw.  $YIH_2$ . Es zeigt zwei Arten von Reflexen, scharfe und charakteristisch verbreiterte Linien. Die beobachteten  $d$ -Werte der scharfen Reflexe sind im kristallografischen Anhang zusammengefasst (S. 163).

Die Abspaltung der H-Atome aus  $YIH_2$  bis zu den ursprünglichen Zusammensetzungen  $YIH_x$  ( $x \leq 1$ ) ist durch Erhitzen im dynamischen Vakuum leicht möglich. Die Hydrierungs-/Dehydrierungsreaktionen laufen im gleichen Temperaturbereich ab, wie in Abb. 7.3 gezeigt ist. Da der Einbau von H in  $YIH_x$  bis zur Grenzzusammensetzung  $YIH_2$  eine wesentliche Änderung der Wirtsstruktur ergibt, kann die Hydrierung von  $YIH_x$  als eine *reversible topochemische* Reaktion bezeichnet werden.



**Abb. 7.3** Gegenüberstellung der H-Druckänderung bei der Hydrierungsreaktion (○) von YIH (Aufheizgeschwindigkeit: 2°C/min) und der Dehydrierungsreaktion (+) von YIH<sub>2</sub> (Aufheizgeschwindigkeit: 1°C/min).

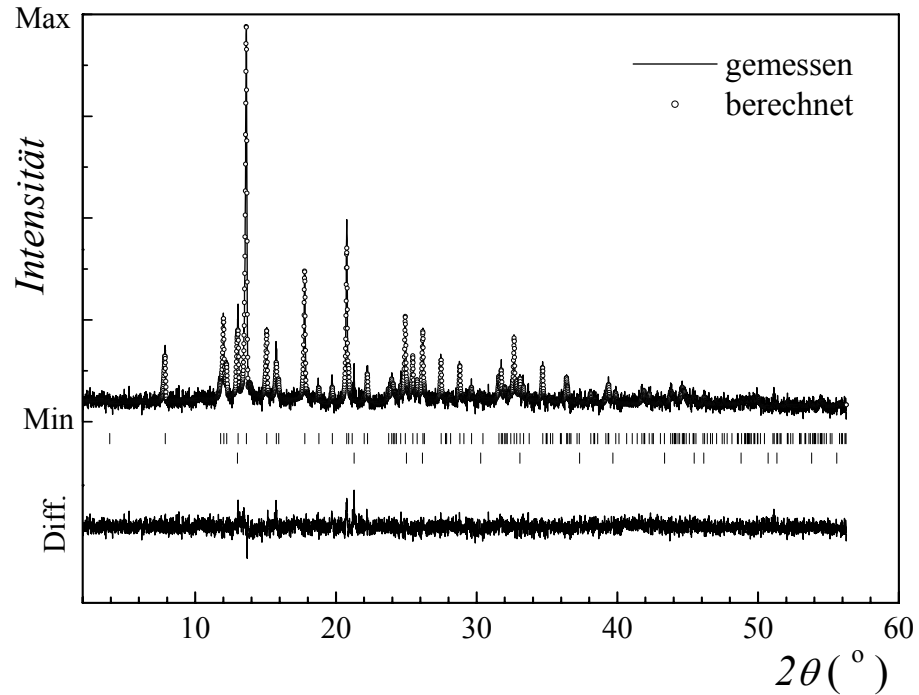
### 7.2.3 Strukturuntersuchung an Pulvern

Da durch Röntgenuntersuchungen die Positionen der H-Atome nicht erkennbar sind, können auf diesem Weg nur die Ortslagen der Y- und I-Atome bestimmt werden.

**YIH<sub>x</sub>**: Röntgenpulverdiagramme von YIH<sub>x</sub> ( $0.6 \leq x \leq 1$ ) zeigen, dass diese Phasen im ganzen Homogenitätsgebiet im ZrBr-Typ (Raumgruppe:  $R\bar{3}m$ ) kristallisieren. Ein typisches Röntgendiagramm für YIH<sub>x</sub> ist in Abb. 7.4 dargestellt. In Tabelle 7.3 sind die durch Indizierung der starken Reflexe bestimmten Gitterparameter von YIH<sub>x</sub> zusammengestellt.

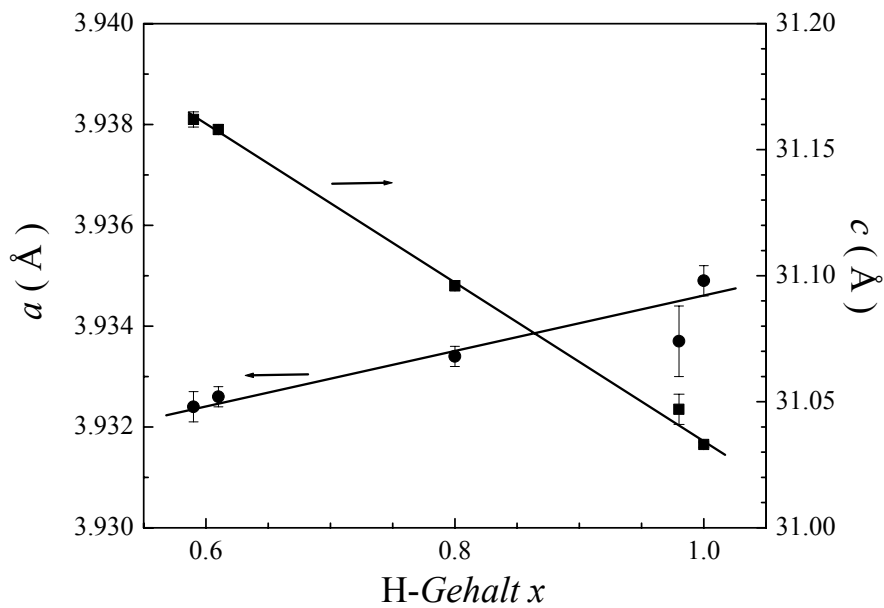
**Tabelle 7.3** Gitterparameter von YIH<sub>x</sub>

N	Probe	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$	Strukturtyp
1	YIH <sub>1.02</sub>	3.9349(3)	31.033(1)	416.23(6)	ZrBr
2	YIH <sub>0.98</sub>	3.9337(7)	31.047(6)	416.1(1)	ZrBr
3	YIH <sub>0.81</sub>	3.9334(2)	31.096(2)	416.58(3)	ZrBr
4	YIH <sub>0.79</sub>	3.9340(7)	31.102(6)	416.85(9)	ZrBr
5	YIH <sub>0.61</sub>	3.9326(3)	31.162(3)	417.36(5)	ZrBr
6	YIH <sub>0.59</sub>	3.9324(2)	31.158(2)	417.27(3)	ZrBr
12	YIH <sub>x</sub>	3.9328(6)	31.094(5)	416.50(6)	ZrBr
8	YIH <sub>2</sub>	3.8579(3)	10.997(1)	141.74(4)	1T
9	YIH <sub>2</sub>	3.8560(6)	11.001(6)	141.64(7)	1T



**Abb. 7.4** Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung für  $\text{YIH}_{1.02}$ . Bragg-Reflexe für  $\text{YIH}_{1.02}$  (ZrBr-Typ) sowie für Si als Referenz sind mit senkrechten Strichen markiert.

In einer Darstellung der Gitterparameter über  $x$  (Abb. 7.5) ist ein linearer Zusammenhang zu erkennen. Mit steigendem Wasserstoffgehalt steht einer Abnahme der Länge der  $c$ -Achse eine geringfügige Zunahme der  $a$ -Achse gegenüber. Es resultiert eine geringe Abnahme des Volumens pro Formeleinheit von etwa  $0.2 \text{ \AA}^3$  auf dem Weg von  $\text{YIH}_{0.61}$  bis  $\text{YIH}_{1.02}$ .



**Abb 7.5** Gitterparameter von  $\text{YIH}_x$  in Abhängigkeit vom H-Gehalt.



Die Variation der Gitterparameter mit dem H-Gehalt lässt sich auf der Basis eines elektrostatischen Modells [23] erklären unter der Annahme, dass die *freien* Elektronen an den eingebauten Wasserstoffatomen unter Bildung von H<sup>-</sup>-Ionen lokalisiert werden. Zunehmende Besetzung der H-Positionen in Metallatomdoppelschichten (Tetraederlücken) führt durch die Y<sup>3+</sup>-H<sup>-</sup>-Anziehung zur Verkleinerung des *c*-Gitterparameters, während der *a*-Gitterparameter durch die H<sup>-</sup>-H<sup>-</sup>-Abstoßung vergrößert wird.

Für die Proben mit den analytischen Zusammensetzungen YIH<sub>0,61</sub> bzw. YIH<sub>1,02</sub> wurde die Schweratomstruktur durch Rietveld-Verfeinerung (s. kristallog. Anhang, S. 160-162) bestimmt. Die kürzesten Abstände zwischen den Metall- und Halogenatomen sind in Tabelle 7.4 zusammengefasst. Wie im ZrBr sind die Abstände der Metallatome zwischen benachbarten Ln-Schichten kürzer als die innerhalb der Schichten. Diese Abstandsdifferenzierung um 0.4 Å weist auf starke Y–Y-Bindung zwischen den benachbarten Metallatomschichten hin, während die schwächere Bindung zwischen den Y-Atomen innerhalb einer Schicht wesentlich vom I–I-Abstand in den dichtgepackten Halogenatomschichten beeinflusst ist.

**Tabelle 7.4** Interatomare Abstände (Å) in YIH<sub>x</sub> (Standardabweichungen in Klammern)

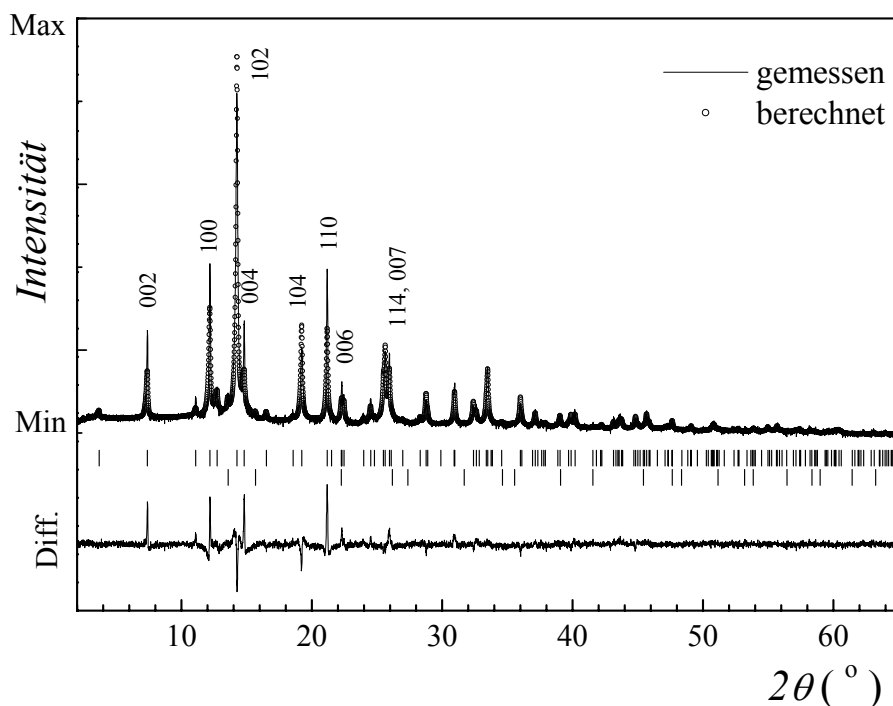
Verbindung	Y – Y	Y – I	I – I *
YIH <sub>0,61</sub>	3.933(1) 3.553(8) <sup>a)</sup>	3.071(6)	4.188(7)
YIH <sub>1,02</sub>	3.935(1) 3.499(5) <sup>a)</sup>	3.082(4)	4.186(4)
YIH <sub>2,0</sub>	3.858(1) 3.851(6) <sup>a)</sup>	3.095(4)	4.198(6)

\* Zwischenschichtabstände

Der Y–I-Abstand (3.08 Å) entspricht der Summe der Ionenradien für die Koordinationszahl 6 ( $r(\text{Y}^{3+}) = 0.90$  und  $r(\text{I}) = 2.20$  Å) [113], wobei die geringfügige Differenz (0.02 Å) auf *Polarisationseffekte* zurückzuführen ist. Der I–I-Abstand zwischen benachbarten Schichten beträgt 4.19 Å. Er ist damit um 0.16 Å kürzer als der I–I-Abstand von 4.35 Å zwischen den Schichten des elementaren Jods [114]. Die vollständige Besetzung aller Tetraederlücken zwischen den Metallatomen mit Wasserstoffatomen (YIH) führt zu einer Verringerung der Y–Y-Zwischenschichtabstände um 0.05 Å, während die anderen Abstände nahezu unverändert bleiben.

**YIH<sub>2</sub>**: Die Proben YIH<sub>2</sub> zeigen überraschend ein Röntgendiffraktogramm (Abb. 6.6), das sich von denen der verwandten Verbindungen LnHalH<sub>2</sub> (Hal = Cl, Br) unterscheidet. Die starken Reflexe werden sämtlich in einer trigonalen primitiven Elementarzelle mit  $a = 3.8579(3)$  Å und  $c = 10.997(1)$  Å indiziert. Aus dem Vergleich der Gitterparameter für YIH<sub>2</sub> und YClH<sub>2</sub>, insbesondere der Länge der  $c$ -Achse (10.997 bzw. 29.346 Å), kann man vermuten, dass anstelle der 3 Schichtpakete Hal-Ln-(H)<sub>4</sub>-Ln-Hal nur 1 Schichtpaket pro Translationsperiode in YIH<sub>2</sub> angeordnet ist.

Die Anordnung der Schweratome in YIH<sub>2</sub> wurde auf Basis eines Strukturmodells mit der Stapelfolge der I- bzw. Y-Schichten Aβ $\alpha$ B (Raumgruppe:  $P\bar{3}m1$ ) durch Rietveld-Verfeinerung der Röntgenpulverdaten bestimmt. Die untersuchte Probe enthielt nach der Profilanalyse der Reflexe ca. 2 Gew.-% YH<sub>2</sub> als Minoritätsphase. Das Ergebnis der Verfeinerung ist in Abb. 7.6 dargestellt. Die Güterwerte betragen  $R_p = 2.01\%$ ,  $R_{wp} = 3.21\%$ ,  $R_{exp} = 1.62\%$ ; die Güte der Anpassung  $G = 1.97$ . Nähere Angaben sind im kristallografischen Anhang (S. 161, 162) zusammengefasst.



**Abb. 7.6** Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von YIH<sub>2</sub> mit Indizierung der starken Reflexe. Bragg-Reflexe für 1T-YIH<sub>2</sub> (oben) sowie für YH<sub>2</sub> (unten) sind mit senkrechten Strichen markiert.

Obwohl die für die Pulveraufnahme verwendete Probe mit Glaspulver verrieben wurde, weisen bestimmte Gruppen von Reflexen eine große Abweichung zwischen gemessener ( $I_{obs}$ ) und berechneter ( $I_{calc}$ ) Intensität auf. Für die Reflexe  $00l$ ,  $hhl$  und  $100$  sind  $I_{obs}$  größer als  $I_{calc}$ ,

während für  $10l$  ( $l = 2n$ ) eine umgekehrte Abhängigkeit vorliegt. Dies ist auf Textureffekte und/oder auf Stapelfehlordnung längs  $[001]$ -Richtung zurückzuführen. Beide Effekte wurden häufig bei Schichtkristallen beobachtet. Das mit modifizierter GUINIER-Technik [37] mit weit geöffneter Blende aufgenommene GUINIER-Diagramm zeigt in der Tat eine unregelmäßige Verteilung der Intensität entlang der DEBYE-Ringe, was ein Fingerabdruck für texturierte Proben ist.

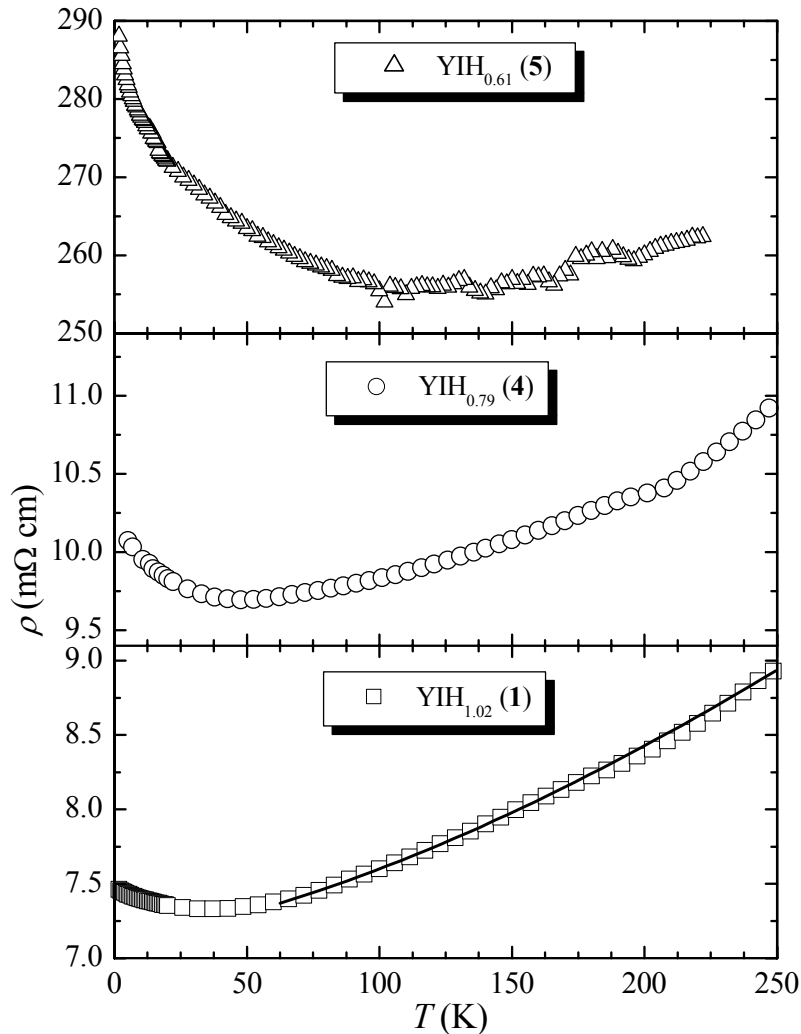
Die Struktur von  $YIH_2$  besitzt dieselbe Schweratomanordnung wie in der Struktur von  $TbBrD_2$  [103]. Im Gegensatz zu allen bekannten Phasen  $LnHalH(D)_2$  entspricht die Translationsperiode in  $YIH_2$  nur einem Viererpaket Hal-Ln-Ln-Hal mit der zentrosymmetrischen Stapelfolge  $A\beta\alpha B$  (1T-Typ), die charakteristisch für  $ZrHalH$  (Hal = Cl, Br) [115] und ternäre Carbidhalogenide  $1T-Ln_2Hal_2C$  [106, 116-117] ist.

Der Einbau der Wasserstoffatome bis zur Grenzzusammensetzung  $YIH_2$  führt zu erheblichen Änderungen der Metall-Metall-Abstände. Die in  $YIH_x$  ( $0.6 \leq x \leq 1$ ) vorhandene Differenzierung der Metall-Metall-Abstände geht bei  $YIH_2$  verloren. Die Y-Y-Abstände zwischen benachbarten Schichten und die innerhalb der Schichten betragen 3.85 bzw. 3.86 Å. Der Y-I-Abstand, 3.095 Å, stimmt sehr gut mit der Summe der Ionenradien (3.10 Å) überein. Die Lokalisierung aller freien Elektronen in der salzartigen Verbindung  $Y^{3+}I(H)_2$  führt also zur Isometrisierung der Struktur (vgl. Tab. 7.4).

#### 7.2.4 Physikalische Eigenschaften

In Abb. 7.7 ist die Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes von  $YIH_x$  ( $0.6 \leq x \leq 1$ ) dargestellt. Bei hohen Temperaturen zeigen alle Proben metallisches Verhalten mit positiver Steigung von  $d\rho/dT$ . Mit sinkender Temperatur findet jedoch ein unscharfer Metall-Halbleiter-Übergang statt, was man aus dem Anstieg des Widerstandes bei tieferen Temperaturen schließen kann. Auffallend ist die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom H-Gehalt. Wasserstoffabnahme bis zur niedrigsten Phasengrenze  $x = 0.6$  führt zur merklichen Erhöhung der  $\rho$ -Absolutwerte und zur Verschiebung des Minimums zu höheren Temperaturen von 35 K für  $x = 1.02$  bis auf ca. 110 K.

Das unscharfe Minimum in der  $\rho(T)$ -Abhängigkeit anstelle einer scharfen Anomalie (Charakteristikum des Phasenübergangs 1. Ordnung) deutet auf die Koexistenz einer elektrisch *leitenden* Phase und einer Phase mit *lokalisierten* Elektronen hin. Die letztere wird vorwiegend mit sinkender Temperatur und bei niedrigen H-Konzentrationen gebildet.



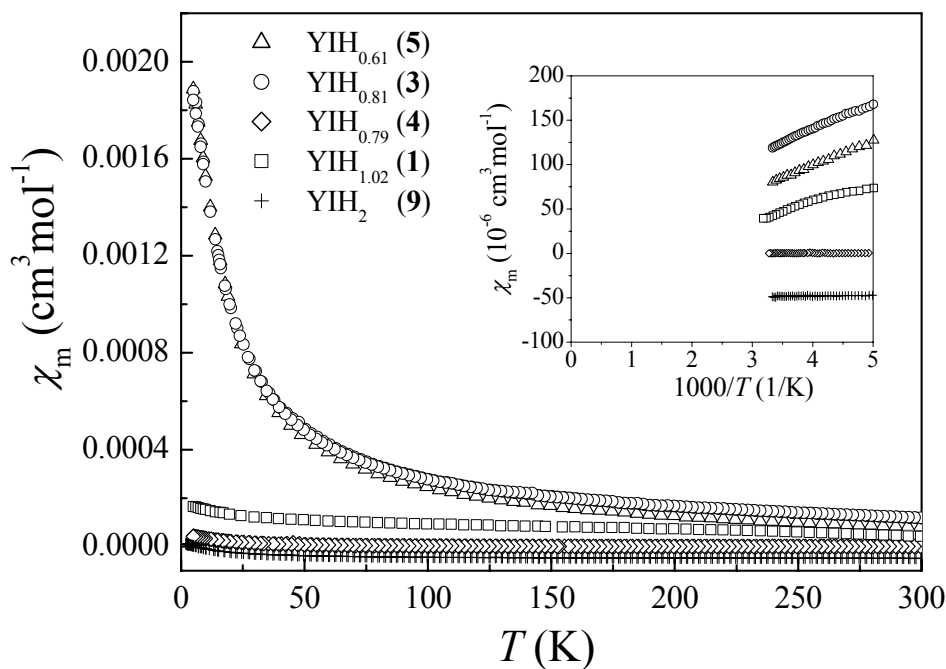
**Abb. 7.7** Elektrischer Widerstand von  $\text{YIH}_x$  ( $0.6 \leq x \leq 1$ ).

Der Temperaturverlauf des Widerstandes gibt eine Information über den elektronischen Zustand. Bei klassischen Metallen – *freies* Elektronengas – zeigt  $\rho$  eine lineare  $T$ -Abhängigkeit in einem weiten Temperaturbereich. In *stark korrelierten* Elektronensystemen, die sich einem Metall-Halbleiter-Übergang nähern, wurde eine Abweichung des Widerstandes vom linearen Verlauf beobachtet [118-121]. *Rivadulla et al.* zeigten, dass in mehreren *stark korrelierten* Elektronensystemen  $\rho(T)$  einem  $T^{3/2}$ -Gesetz folgt [119]

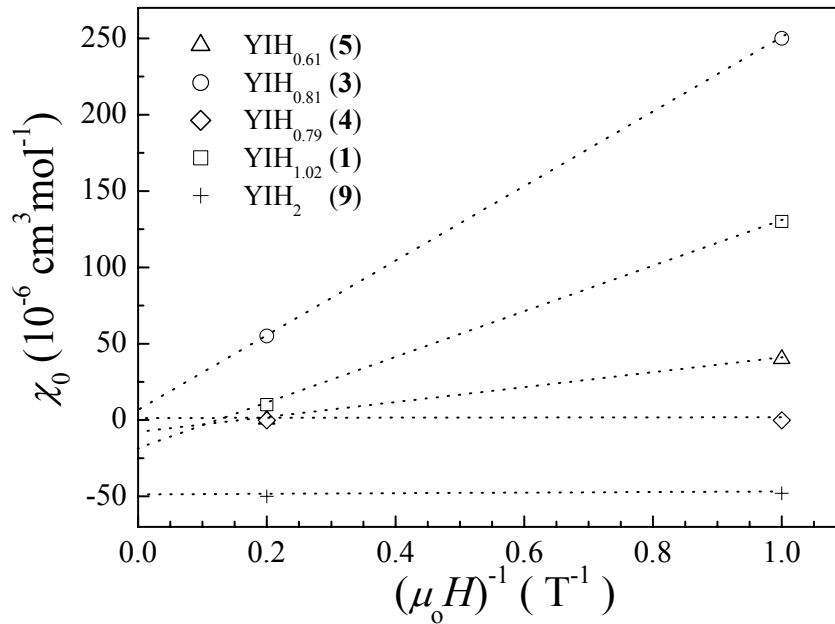
$$\rho = \rho_0 + aT^{3/2}. \quad (7.1)$$

Tatsächlich kann der Widerstand für  $\text{YIH}_{1.02}$  im metallisch leitenden Bereich  $50 \text{ K} \leq T \leq 250 \text{ K}$  mit Gl. (7.1) angepasst werden.

Abbildung 7.8 zeigt die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Molsuszeptibilitäten von  $\text{YIH}_x$  ( $0.6 \leq x \leq 2$ ) bei einer Feldstärke von 50 kOe. Für die Proben  $\text{YIH}_{0.79}$  (4),  $\text{YIH}_{1.02}$  (1) und  $\text{YIH}_2$  (9) ist  $\chi_m(T)$  nahezu temperaturunabhängig, wie es für diamagnetische Verbindungen gefordert wird. Demgegenüber zeigen die Proben mit dem niedrigen H-Gehalt,  $\text{YIH}_{0.81}$  (3) und  $\text{YIH}_{0.61}$  (5), paramagnetisches Verhalten. Überraschend zeigen Proben ähnlicher Zusammensetzung (3 und 4), jedoch dargestellt aus verschiedenen Ausgangssubstanzen, ein unterschiedliches magnetisches Verhalten. Es liegt daher nahe, dass der beobachtete Paramagnetismus von magnetischen Verunreinigungen verursacht ist. Aus der Steigung der Geraden in der  $\chi_m(1/T)$ -Auftragung (Abb. 6.8, inneres Bild) ergibt sich eine Curie-Konstante von  $0.03\text{-}0.04$  [ $\text{cm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ], die etwa 5-10 bzw. 0.4-0.5 Mol.-% paramagnetischer Verunreinigungen (bezogen auf  $S = 1/2$  bzw.  $S = 7/2$ ) entspricht. Für die Proben 1, 3 und 5 ist die Suszeptibilität auch feldabhängig, was auf die Anwesenheit von Spuren ferromagnetischer Verunreinigung hindeutet.



**Abb. 7.8** Temperaturabhängigkeit der magnetischen Molsuszeptibilität von  $\text{YIH}_x$  bei einem angelegten Feld von  $H = 50$  kOe. Die Auftragung von  $\chi_m$  über  $1/T$  ist im inneren Bild gezeigt.



**Abb. 7.9** Temperaturunabhängige Molsuszeptibilität ( $\chi_0$ ) von  $\text{YIH}_x$  als Funktion der reziproken Feldstärke.

Zur Bestimmung der *Pauli*-Suszeptibilität mussten die Meßwerte daher nach dem Verfahren von *Owen* und *Honda* (s. Kap. 2.5.4) korrigiert werden (Abb. 7.9). Die nach der Extrapolation  $\chi_m(T \rightarrow \infty, H_{\text{ext}} \rightarrow \infty)$  erhaltenen Werte  $\chi_0$  und  $\chi_{\text{Pauli}}$  werden in Tabelle 7.5 mit den aus der LMTO-Bandstruktur (s. Kapitel 7.3) berechneten Werten verglichen.

**Tabelle 7.5** Vergleich von gemessenen und berechneten *Pauli*-Suszeptibilitäten von  $\text{YIH}_x$

Probe	$\chi_0$	$\chi_{\text{dia}}$	$\chi_{\text{Pauli}}^{\text{a)}$	$(\chi_{\text{Pauli}})_{\text{LMTO}}^*$
				( $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )
$\text{YIH}_{0.61}$	-10(2)	-66	46	110
$\text{YIH}_{0.79}$	0(1)	-66	66	45
$\text{YIH}_{0.81}$	6(1)	-66	60	45
$\text{YIH}_{1.02}$	-20(3)	-67	37	35
$\text{YIH}_2$	-51(1)	-70		

<sup>a)</sup>  $\chi_{\text{Pauli}} = \chi_0 - \chi_{\text{dia}}$

\*  $(\chi_{\text{Pauli}})_{\text{LMTO}} = 64.5 \cdot 10^{-6} N(E_{\text{F}}) [\text{eV}^{-1} \cdot \text{Spin}^{-1} \cdot \text{F.E.}^{-1}]$

Während sich die experimentellen und berechneten *Pauli*-Suszeptibilitäten für  $\text{YIH}_x$  ( $x < 1$ ) deutlich unterscheiden, ist  $\chi_{\text{Pauli}}$  für die Grenzphase YIH in sehr guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert.

Auffallend ergibt sich eine nichtmonotone Änderung des *Pauli*-Paramagnetismus mit sinkendem Wasserstoffgehalt. Für die Probe  $\text{YIH}_{0.61}$  ist  $\chi_{\text{Pauli}}$  kleiner als für  $\text{YIH}_{0.79}$ . Da die *Pauli*-Suszeptibilität proportional der Zustandsdichte  $N(E_{\text{F}})$  ist, weist die Abnahme von  $\chi_{\text{Pauli}}$  auf die Lokalisierung der freien Elektronen bei Annäherung an die niedrige Phasengrenze hin.

## 7.3 Die Phasen $\text{GdIH}_x$

### 7.3.1 Darstellung

Die Hydriodide  $\text{GdIH}_x$  wurden auf die gleiche Weise wie  $\text{YIH}_x$  hergestellt (Tabelle 7.6). Für die Versuche **1-3** wurden Ta-Ampullen mit den Ausgangsverbindungen in zugeschweißten Stahllampullen getempert. Durch diese Verfahren erhält man Proben mit niedrigerem Wasserstoffgehalt im Vergleich zu den Proben, die in Quarzglasampullen als Schutzmantel erhitzt wurden (vgl. Versuche **3** und **5**). Dies ist auf den unterschiedlichen  $\text{H}_2$ -Gleichgewichtsdruck im System zurückzuführen. Im ersten Fall kann  $\text{H}_2$  sowohl durch die Ta-Ampulle als auch durch die Stahllampulle diffundieren [101], während das Entweichen des Wasserstoffs durch die Quarzglasampulle verhindert wird. Die erhaltenen Produkte sind graphitfarben mit grünlichem Glanz.

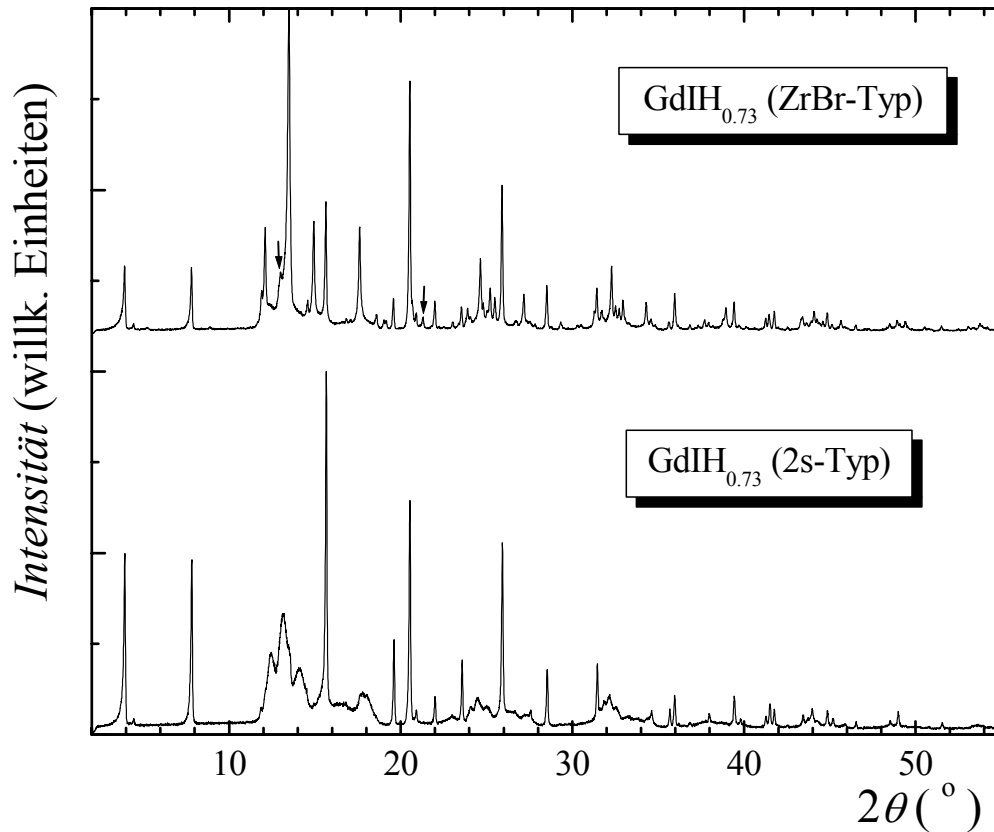
**Tabelle 7.6** Darstellung von  $\text{GdIH}_x$

Versuch	Edukte	Reaktionsbedingungen	Produkt	Strukturtyp
<b>1</b>	$\text{GdI}_3/\text{Gd}/\text{GdH}_2$ (5:4:6)	3d, 1220 K	$\text{GdIH}_{0.71(3)}$	ZrBr
<b>2</b>	$\text{GdI}_3/\text{Gd}/\text{GdH}_2$ (20:19:21)	3d, 1220 K	$\text{GdIH}_{0.73(2)}$	ZrBr
<b>3</b>	$\text{GdI}_3/\text{GdH}_2$ (1:2)	3d, 1220 K	$\text{GdIH}_{0.73(2)}$	2s
<b>4</b>	$\text{GdIH}_{0.73}$ ( <b>3</b> )	5 Std, 970 K, $10^{-5}$ mbar	$\text{GdIH}_{0.70(2)}$	2s
<b>5</b>	$\text{GdI}_3/\text{GdH}_2$ (1:2)	3d, 1220 K	$\text{GdIH}_{0.86(2)}$	2s
<b>6</b>	$\text{GdIH}_{0.86}$ ( <b>5</b> )	10 Std, 1020 K, $10^{-5}$ mbar	$\text{GdIH}_{0.75(2)}$	2s
<b>7</b>	$\text{GdIH}_{0.86}$ ( <b>5</b> )	15 Std, 1120 K	$\text{GdIH}_{0.78(2)}$	2s
<b>8</b>	$\text{GdIH}_{0.75}$ ( <b>6</b> )	7 Std, 970 K, $10^{-5}$ mbar	$\text{GdIH}_{0.69(2)}$	2s
<b>9</b>	$\text{GdIH}_{0.86}$ ( <b>5</b> )	730 K, 2K/min, 1 bar $\text{H}_2$	$\text{GdIH}_2$	1T

### 7.3.2 Kristallografische Eigenschaften

Auffälligerweise zeigen die Proben ähnlicher Zusammensetzung, jedoch dargestellt aus verschiedenen Ausgangsgemengen, deutlich unterschiedliche Röntgenpulverdiagramme (Abb. 7.10). Wie  $\text{YIH}_x$  kristallisieren die aus den drei Komponenten  $\text{Gd}/\text{GdH}_2/\text{GdI}_3$  erhaltenen Proben  $\text{GdIH}_x$  (**1** bzw. **2**) in der Struktur des ZrBr-Typs. In Röntgendiagrammen der Proben, die aus dem Ausgangsgemenge  $\text{GdH}_2/\text{GdI}_3$  (2:1) hergestellt wurden, sind scharfe und diffuse Reflexe zu erkennen. Die scharfen Reflexe lassen sich sämtlich unter Zugrundelegung einer Schweratomanordnung wie im 2s-Typ indizieren. Alle  $hkl$ -Reflexe mit  $h - k \neq 3n$  sind diffus.

Wie bei  $\text{LaI}_2\text{H}$  weist die Verbreiterung dieser Reflexe auf Stapelfehlordnung der Schichtpakete in  $[001]$ -Richtung hin. Die Gitterparameter beider polymorphen Modifikationen von  $\text{GdIH}_x$  sind in Tabelle 7.7 zusammengefasst.



**Abb. 7.10** Gegenüberstellung der Röntgenpulverdiagramme für die verschiedenen Strukturvarianten von  $\text{GdIH}_x$ . Die mit Pfeilen markierten Reflexe kommen vom internen Si-Standard.

**Tabelle 7.7** Gitterparameter von  $\text{GdIH}_x$

N	Probe	Raumgruppe	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$	$V_{\text{mol}}^* / \text{Å}^3$
1	$\text{GdIH}_{0.71(3)}$	$R\bar{3}m$	3.9804(2)	31.315(3)	429.68(4)	143.22(4)
2	$\text{GdIH}_{0.73(2)}$	$R\bar{3}m$	3.9803(9)	31.313(3)	429.62(4)	143.21(4)
3	$\text{GdIH}_{0.73(2)}$	$P6_3mc$	3.9814(6)	20.832(3)	285.99(5)	142.99(5)
4	$\text{GdIH}_{0.70(2)}$	$P6_3mc$	3.9800(4)	20.834(3)	285.81(5)	142.90(5)
5	$\text{GdIH}_{0.86(2)}$	$P6_3mc$	3.9839(6)	20.791(5)	285.77(7)	142.88(7)
6	$\text{GdIH}_{0.75(2)}$	$P6_3mc$	3.9816(4)	20.833(3)	286.02(5)	143.01(5)
7	$\text{GdIH}_{0.78(2)}$	$P6_3mc$	3.9808(5)	20.821(3)	285.74(4)	142.87(4)
8	$\text{GdIH}_{0.69(2)}$	$P6_3mc$	3.9802(5)	20.846(3)	286.06(4)	143.03(4)
9	$\text{GdIH}_2$	$P\bar{3}m1$	3.903(1)	11.071(8)	146.1(1)	146.1(1)

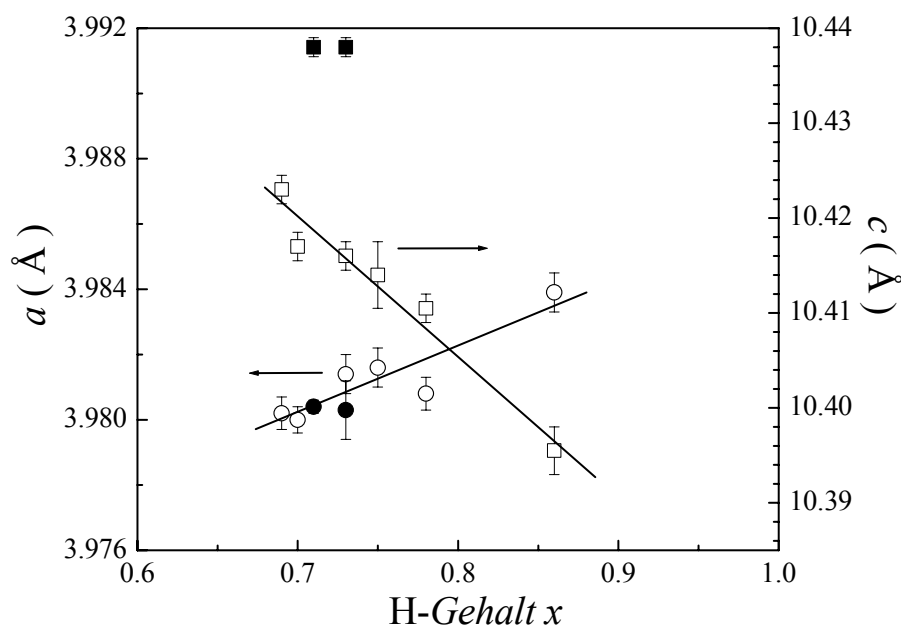
\* Molvolumen (auf eine Formeleinheit  $\text{Gd}_2\text{I}_2\text{H}_{2x}$  bezogen)



Das Auftreten der verschiedenen polytypen Modifikationen ZrBr- bzw. 2s-GdIH<sub>x</sub> in Abhängigkeit vom Ausgangsgemenge (Gd/GdH<sub>2</sub>/GdI<sub>3</sub> bzw. GdH<sub>2</sub>/GdI<sub>3</sub>) hängt offensichtlich mit unterschiedlichen Reaktionsmechanismen zusammen. Im ersten Fall kann die Synthese von GdIH<sub>x</sub> unter Bildung eines Zwischenproduktes, z.B. GdI<sub>2</sub>(H<sub>x</sub>) verlaufen. Auch der entstehende H-Gleichgewichtsdruck bei Verwendung eines Gd/GdH<sub>2</sub>-haltigen Gemenges scheint geringer zu sein, denn bei hohen Temperaturen existieren nichtstöchiometrische Hydride GdH<sub>2-y</sub> in einem breiten Bereich ( $y = 0.6$  bei 1170 K [122]).

Um die Gittermetrik verschiedener Stapelvarianten von GdIH<sub>x</sub> zu vergleichen, wurden die Gitterparameter auf die einem Schichtpaket entsprechenden Werte normiert. Abbildung 7.11 zeigt den Gang der Gitterparameter als Funktion des Wasserstoffgehaltes. Ähnlich zu anderen Hydridhalogeniden steht für die Phasen GdIH<sub>x</sub> bei steigendem  $x$  einer Abnahme des Gitterparameters in  $c$ -Richtung eine Zunahme in  $a$ -Richtung gegenüber. Bei der gleichen Länge der  $a$ -Achse ist die  $c$ -Achse der im ZrBr-Typ kristallisierenden Proben geringfügig vergrößert, um etwa 0.04 Å im Vergleich zu 2s-GdIH<sub>x</sub>. Dies führt zu einer geringen Zunahme des Molvolumens (Tabelle 7.7).

Die nach der Hydrierungsreaktion (Versuch 9) erhaltene hellgrüne Verbindung GdIH<sub>2</sub> kristallisiert wie YIH<sub>2</sub> im 1T-Typ. Der zusätzliche Einbau der Wasserstoffatome in die trigonal antiprismatischen Lücken bedingt die erwartete Zunahme des Molvolumens (vgl. Tabelle 7.7).



**Abb. 7.11** Abhängigkeit der Gitterparameter vom Wasserstoffgehalt in GdIH<sub>x</sub> : ZrBr-Typ (●,■) und 2s-Typ (○,□).

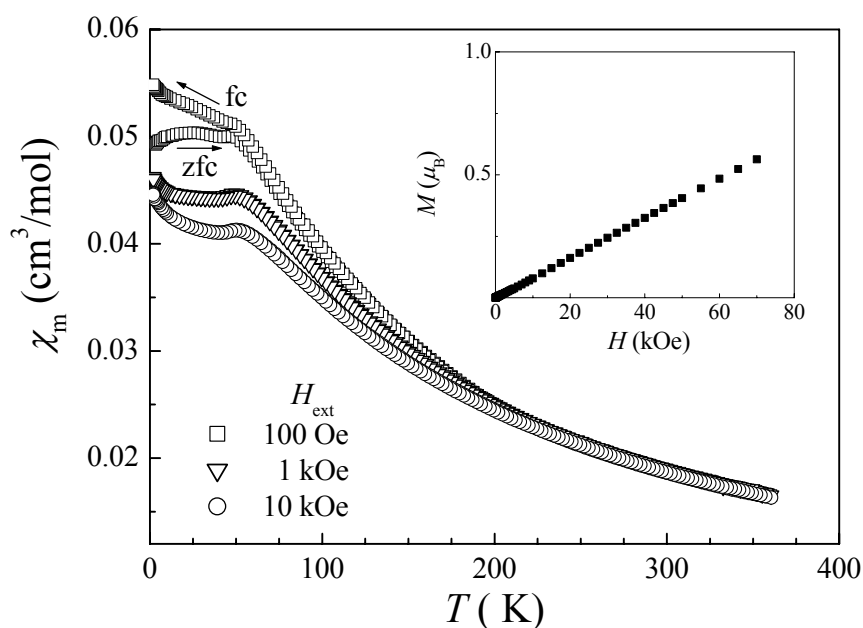
Interessant ist, dass in früheren röntgenografischen Untersuchungen an  $\text{GdID}_2$  [105] eine Strukturvariante mit der Stapelung von drei Schichtpaketen  $\text{I-Gd-(D)}_4\text{-Gd-I}$  gefunden wurde. Offensichtlich existieren für  $\text{GdIH}_2$  zwei Strukturpolymorphe.

### 7.3.3 Magnetische Eigenschaften

#### 7.3.3.1 Untersuchungen in *dc*-Magnetfeldern

Die Verbindungen  $\text{GdIH}_x$  ( $x \leq 1$ ) weisen eine starke Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften vom Wasserstoffgehalt auf. Je nach der H-Konzentration  $x$  lassen sich drei verschiedene Typen von  $\chi(T)$ -Kurven unterscheiden.

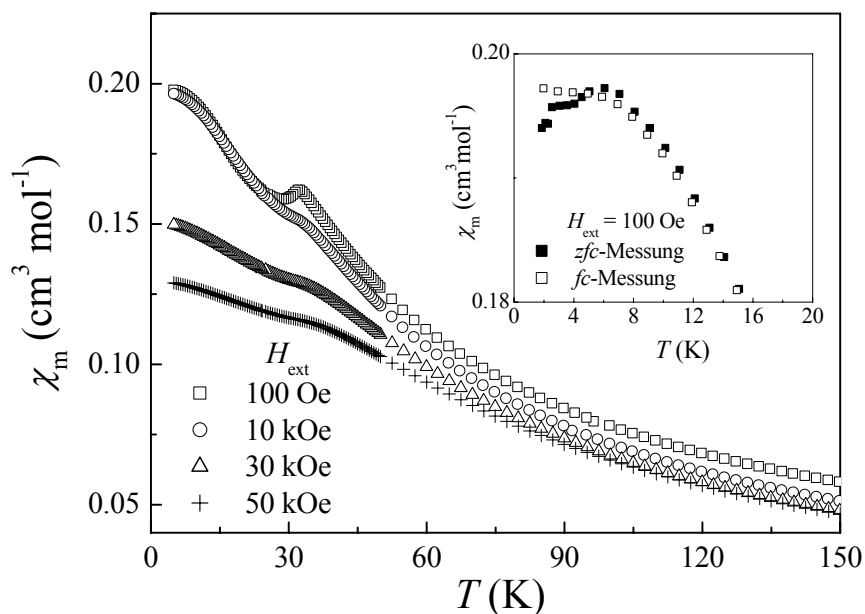
In Abb. 7.12 sind die *zfc*- und *fc*-Molsuszeptibilitäten von  $\text{GdIH}_{0.86}$  dargestellt. Bei kleinem äußerem Feld von  $H = 100$  Oe unterscheiden sich *zfc*- $\chi$  und *fc*- $\chi$  unterhalb 50 K, während diese Werte bei größeren Feldern über den ganzen Temperaturbereich identisch sind. Im Temperaturverlauf der *zfc*-Suszeptibilität ( $H = 100$  Oe) ist bei etwa 25 K ein Buckel zu erkennen. Die bei  $H = 1$  bzw. 10 kOe gemessene Suszeptibilität geht durch ein unscharfes kleines Maximum bei  $T \approx 50$  K und nimmt bei niedrigeren Temperaturen wieder zu.



**Abb. 7.12** Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität bei verschiedenen Feldstärken für  $\text{GdIH}_{0.86}$  (5). Die Messungen wurden nach Abkühlung der Probe im Nullfeld (*zfc*) sowie bei 350 K (*fc*) angelegten Feldern durchgeführt. Im inneren Bild ist die Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei 5 K dargestellt.

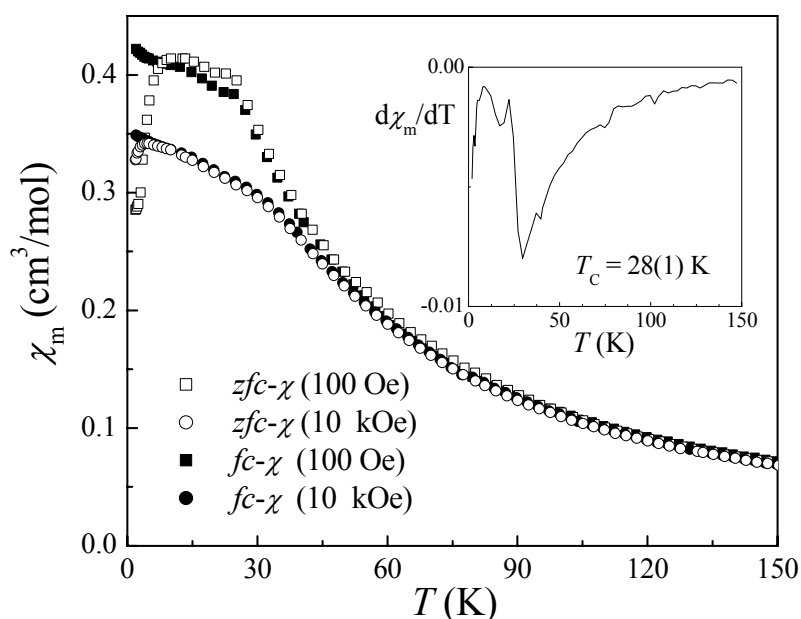
Analog zu  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  ist die Aufspaltung zwischen den im Nullfeld (*zfc*) und bei einem konstanten Magnetfeld (*fc*) abgekühlten  $\chi$ -Werten auf Spinclusterglas-Verhalten zurückzuführen. Allerdings deutet eine charakteristische lineare Feldabhängigkeit der Magnetisierung (Abb. 7.12, inneres Bild) auf eine antiferromagnetische Natur des magnetischen Grundzustands. Es liegt daher nahe, dass bei  $\text{GdIH}_{0,86}$  beide Effekte – langreichweitige antiferromagnetische Anordnung und Spinclusterglas-Verhalten – nebeneinander bestehen. Ähnliche magnetische Effekte wurden in verdünnten antiferromagnetischen Systemen  $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_2$  [123] und  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$  [124] beobachtet.

Die Proben  $\text{GdIH}_x$  ( $0.71 \leq x \leq 0.78$ ) zeigen in sich ähnliche  $\chi(T)$ -Kurven mit einem für Antiferromagneten charakteristischen Maximum. In Abb. 7.13 ist eine  $\chi(T)$ -Kurve für  $x = 0.73$  exemplarisch dargestellt. Im Gegensatz zu typischen Antiferromagneten nimmt die Suszeptibilität bei Abkühlung unterhalb der *Neel*-Temperatur ( $T_N$ ) weiter zu. Zusätzlich ist der Übergang stark feldabhängig. Bei angelegten Magnetfeldern  $H > 10$  kOe wird das Maximum stark unterdrückt und zu höheren Temperaturen verschoben, so dass es sich in Form einer Schulter äußert. Ein weiterer Effekt besteht in einer charakteristischen Aufspaltung zwischen den *zfc*- und *fc*-Suszeptibilitäten bei niedrigen Temperaturen (Abb. 7.13, inneres Bild). Wie bei  $\text{GdIH}_{0,86}$  ist diese Abweichung nur bei kleinen Magnetfeldern erkennbar. Aus diesen Besonderheiten kann man vermuten, dass bei den Phasen  $x = 0.71$ - $0.78$  neben *antiferromagnetischen* auch *ferromagnetische* Wechselwirkungen vorliegen, deren Konkurrenz zu einem labilen antiferromagnetischen Zustand führt.



**Abb. 7.13** Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität bei verschiedenen Feldstärken für  $\text{GdIH}_{0,73}$  (3). Die Aufspaltung zwischen *zfc*- $\chi$  und *fc*- $\chi$  ist im inneren Bild gezeigt.

Die Proben geringer Wasserstoffgehalte  $\text{GdIH}(\text{D})_x$  ( $x < 0.71$ ) zeigen im magnetischen Verhalten spontane Magnetisierung bei niedrigen Temperaturen. Im Temperaturverlauf der  $fc$ -Suszeptibilität für  $\text{GdID}_{0.69}$ <sup>a</sup> (Abb. 7.14) ist unterhalb der Sättigung der  $\chi$ -Werte ein Knick bei etwa 30 K zu erkennen. Aus dem Minimum in der Auftragung von  $d\chi/dT$  über  $T$  wurde eine Curie-Temperatur von 28(1) K bestimmt. Wie bei anderen Proben wird unterhalb  $T_f = 13$  K eine Aufspaltung zwischen  $zfc$ - $\chi$  und  $fc$ - $\chi$  beobachtet. Auffällig bleibt diese Anomalie bei größeren Felder, die allerdings zu tieferen Temperaturen verschoben wird.

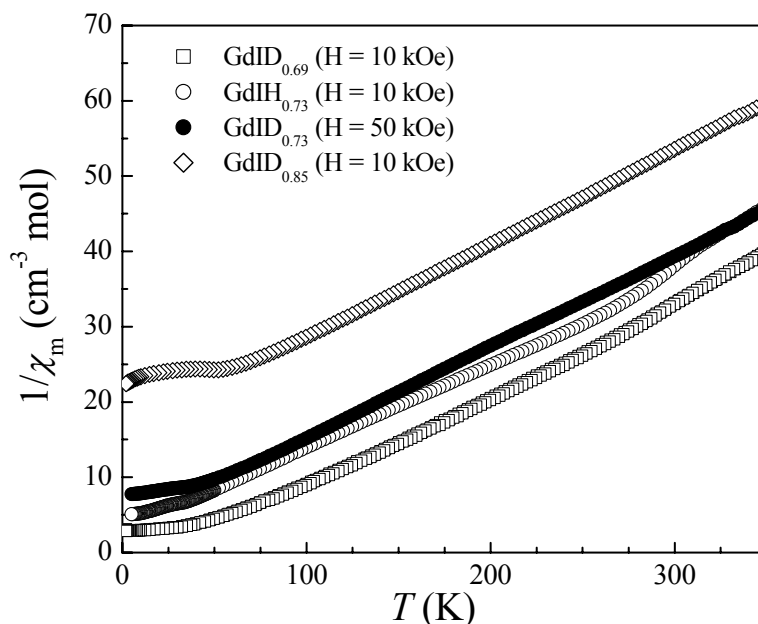


**Abb. 7.14** Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität bei verschiedenen Feldstärken für  $\text{GdID}_{0.69}$ . Das innere Bild zeigt die Auftragung von  $d\chi_m/dT$  gegen  $T$ .

Die stöchiometrische Verbindung  $\text{GdIH}_2$  weist ein typisches paramagnetisches Verhalten mit antiferromagnetischer Ordnung bei  $T_N = 2.5$  K auf.

Im Temperaturbereich von 100 K bis 350 K folgt die  $\chi(T)$ -Abhängigkeit für alle Proben dem CURIE-WEISS-Gesetz (Abb. 7.15). Für geringe Wasserstoffgehalte  $x = 0.69$ -0.75 wird aber eine Stufe bei 280-300 K im linearen Temperaturverlauf der reziproken Suszeptibilität beobachtet. Deren Ursache liegt an geringen Spuren von Gd-Metall ( $T_C = 293$ -295 K) in der untersuchten Probe. Den Beitrag ferromagnetischer Verunreinigung zur Suszeptibilität konnte man durch eine Messung beim äußeren Feld von 50 kOe beseitigen. In Tabelle 7.8 sind die kritischen magnetischen Temperaturen und die aus den linearen Anpassungen an die  $\chi^{-1}(T)$ -Daten ermittelten Werte der magnetischen Momente ( $\mu_{\text{eff}}$ ) und paramagnetischen Curie-Temperaturen ( $\theta$ ) für  $\text{GdIH}_x$  zusammengestellt.

<sup>a</sup> Magnetische Messungen wurden an einer früher dargestellten Probe durchgeführt [125].



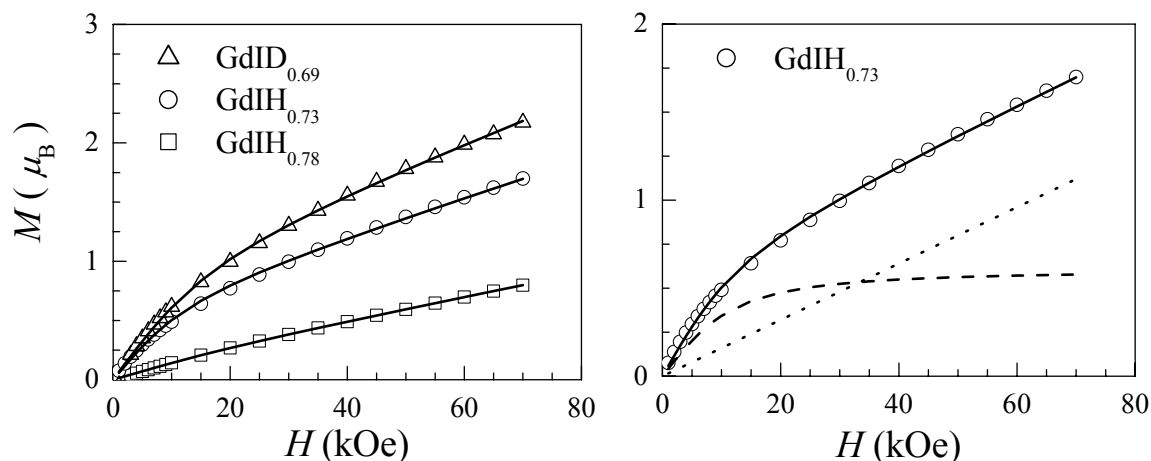
**Abb. 7.15** Temperaturabhängigkeit der reziproken Molsuszeptibilität von  $\text{GdIH}_x$ .

Während die magnetischen Übergangstemperaturen sich mit Variation des Wasserstoffgehalts ( $x$ ) allmählich ändern, nehmen die absoluten Werte der paramagnetischen *Curie*-Temperatur  $\Theta$  mit sinkendem  $x$  steil ab; von -124 K für  $x = 0.86$  auf 25 K für  $x = 0.69$ . Darüber hinaus wechselt das Vorzeichen von  $\Theta$ , was auf vorwiegend ferromagnetische Kopplung bei geringeren H-Konzentrationen hinweist. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit der Annahme, dass bei  $\text{GdIH}_x$  ( $x \leq 1$ ) konkurrierende magnetische Wechselwirkungen vorhanden sind, wie sie in gleicher Form auch für die entsprechenden Tb-Verbindungen gefunden wurden [107, 112].

**Tabelle 7.8** Magnetische Parameter von  $\text{GdIH}_x$

Probe	$T_c$ / K	$T_f^*$ / K	$\mu_{\text{eff}} / \mu_B$	$\Theta$ / K	Bemerkung
$\text{GdID}_{0.69}$ [125]	29	13	8.03(4)	25(3)	Spuren von
$\text{GdIH}_{0.71}$ (1)	30	7	–	–	Gd-Metall
$\text{GdIH}_{0.73}$ (3)	31	6	8.12(2)	-27(1)	(< 3 Mol.-%)
$\text{GdIH}_{0.75}$ (6)	32	5	8.6	-35(1)	– " –
$\text{GdIH}_{0.78}$ (7)	38	2.5	7.6	-98(2)	
$\text{GdIH}_{0.86}$ (5)	48	48	7.96(1)	-124(2)	
$\text{GdIH}_2$ (9)	2.5		7.96(1)	-8.5	

\* Mit  $T_f$  wird die Temperatur bezeichnet, bei der die Aufspaltung zwischen *zfc*- und *fc*- $\chi$ -Werten eintritt.



**Abb. 7.16** Feldabhängigkeit der Magnetisierung (bezogen auf eine Formeleinheit) bei 5 K für  $\text{GdIH}_x$ . Die durchgezogenen Kurven entsprechen der besten Anpassung mit der Funktion (7.2). Gestrichelt bzw. punktiert dargestellt sind Beiträge ferromagnetischer und antiferromagnetischer Komponenten.

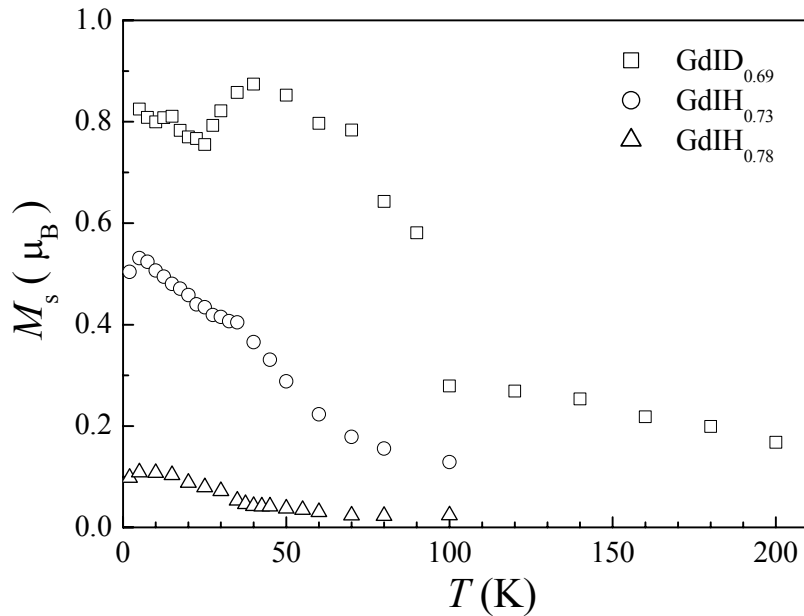
Einen weiteren Beleg für die Koexistenz der ferromagnetischen und antiferromagnetischen Wechselwirkungen liefern die Messungen der Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei 5 K (Abb. 7.16). Unterhalb von  $T_N$  zeigen die Proben mit  $x = 0.71-0.78$  kein exaktes lineares  $M(H)$ -Verhalten, wie es als typisch für antiferromagnetische Verbindungen erwartet wird. Auch die Probe  $\text{GdID}_{0.69}$  weist keine Sättigung bei hohen Feldern bis max. 70 kOe auf. Stattdessen lassen sich die Magnetisierungskurven als Superposition einer linearen antiferromagnetischen Komponente und einer ferromagnetischen Komponente beschreiben. Die  $M(H)$ -Kurven können mit der folgenden Funktion angepasst werden (Abb. 7.16),

$$M(H) = M_s \cdot B(S, T, H) + \alpha \cdot H, \quad (7.2)$$

$$B(S, T, H) = (S + 1/2) \coth\left[(S + 1/2) \frac{g\mu_B H}{k_B T}\right] - 1/2 \coth\left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T}\right),$$

wobei der erste Anteil einem ferromagnetischen Beitrag mit dem Sättigungsmoment  $M_s$  entspricht.

Der ferromagnetische Beitrag zur Magnetisierung kann allerdings durch Spuren von Gd-Metall verursacht sein. In diesem Fall erwartet man keine Temperaturabhängigkeit von  $M_s$  bei Temperaturen weit unterhalb von  $T_C(\text{Gd}) \approx 293$  K. In Abb. 7.17 ist der Temperaturverlauf des aus der Anpassung berechneten Sättigungsmoments für einige Proben dargestellt. In allen Fällen wird  $M_s$  mit sinkender Temperatur größer, wobei bei der magnetischen Übergangstemperatur eine Anomalie zu erkennen ist. Auffallend ist aber, dass die Zunahme von  $M_s$  schon bei höheren Temperaturen auftritt.



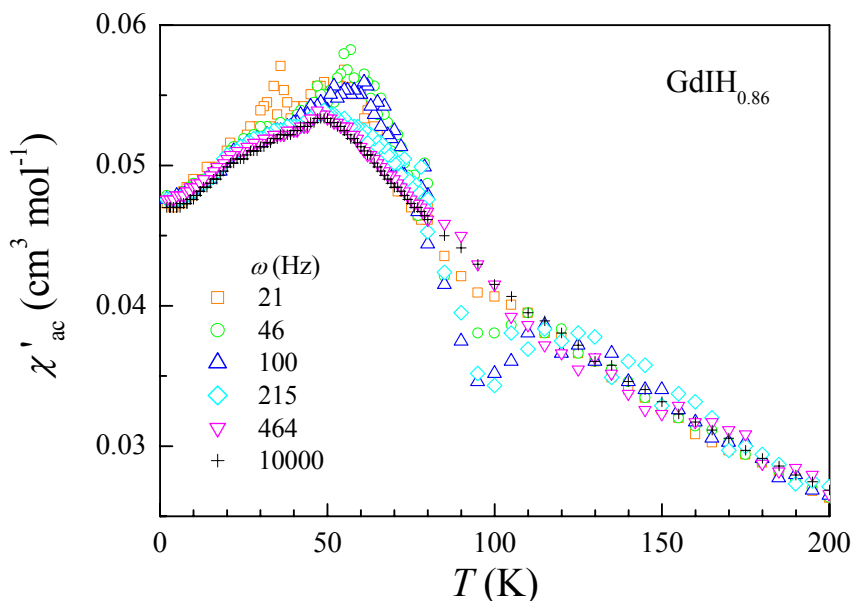
**Abb. 7.17** Sättigungsmagnetisierung als Funktion der Temperatur für  $\text{GdIH}_x$ .

Die nahezu temperaturunabhängigen Werte im paramagnetischen Bereich entsprechen dem Beitrag von ferromagnetischen Verunreinigungen zur Magnetisierung. Daraus kann man schließen, dass die beobachtete Sättigung der Magnetisierung bei kleinen Feldern grundsätzlich auf einen *intrinsic* Effekt zurückzuführen ist.

### 7.3.3.2 Untersuchungen in *ac*-Magnetfeldern

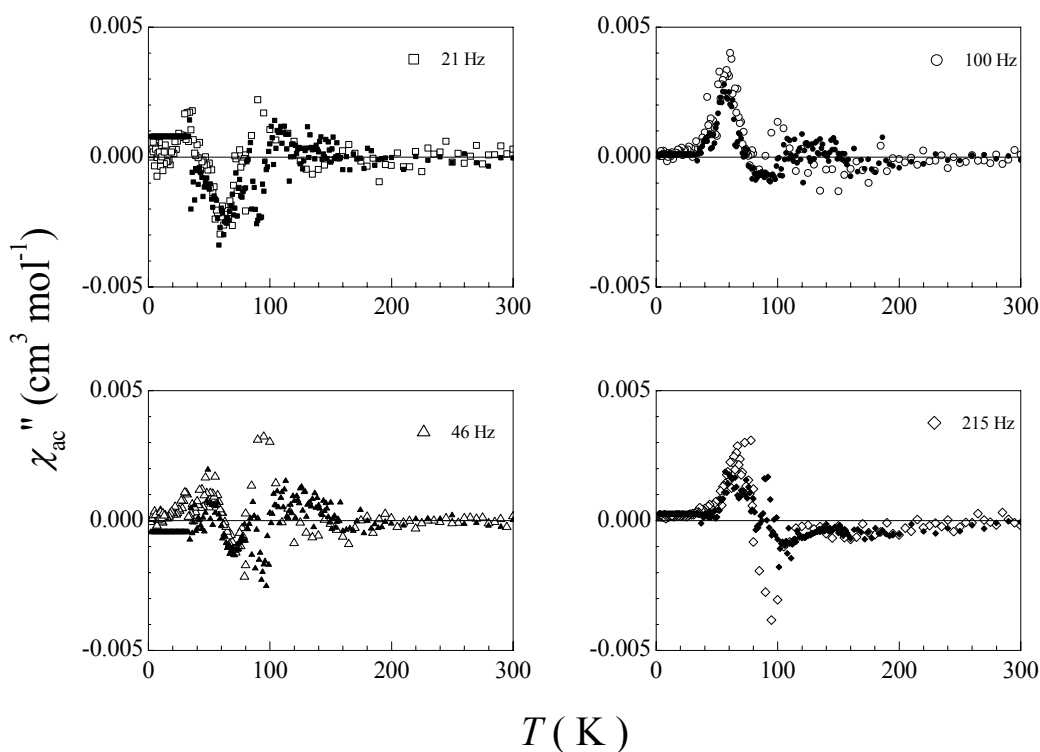
Abbildung 7.18 zeigt den Temperaturverlauf des Realteils der *ac*-Suszeptibilität  $\chi'_{ac}$  für  $\text{GdIH}_{0.86}$  (5), die beim oszillierenden Feld mit einer Amplitude von  $h = 1$  Oe gemessen wurde. Bei  $T \approx 60$  K weist  $\chi'_{ac}$  ein Maximum auf, welches sich mit zunehmender Feldfrequenz  $\omega$  zu niedrigeren Temperaturen (auf 50 K) verschiebt. Im Gegensatz zum charakteristischen Spinclusterglas-Verhalten ist dieser Effekt nur auf kleine Frequenzen  $\omega = 20$ -200 Hz beschränkt. Bei höheren Frequenzen bis max. 100 kHz ergibt sich keine Verschiebung der Anomalie mit der Temperatur. Daneben ist ein zweites Maximum bei 36 K zu erkennen. Es tritt aber nur bei einer Frequenz von 21 Hz auf und scheint damit ein Artefakt zu sein. Ein weiterer auffälliger Effekt besteht in einem induzierten Minimum bei ca. 100 K, das nur in einem Frequenzbereich von 46-215 Hz erkennbar ist.

Der Imaginärteil der Suszeptibilität  $\chi''_{ac}$  zeigt eine oszillierende Temperaturabhängigkeit mit wechselnden Bereichen der positiven und negativen Suszeptibilität (Abb. 7.19). Dieses ungewöhnliche Verhalten könnte von der Messung herrühren, denn ein ähnlicher  $\chi''_{ac}(T)$ -Verlauf wurde für die paramagnetische und nichtleitende Probe  $\text{GdIH}_2$  beobachtet. Aus dem Vergleich der  $\chi''_{ac}(T)$ -Daten für  $\text{GdIH}_{0.86}$  und  $\text{GdIH}_2$  ist eine Anomalie für  $\text{GdIH}_{0.86}$  bei



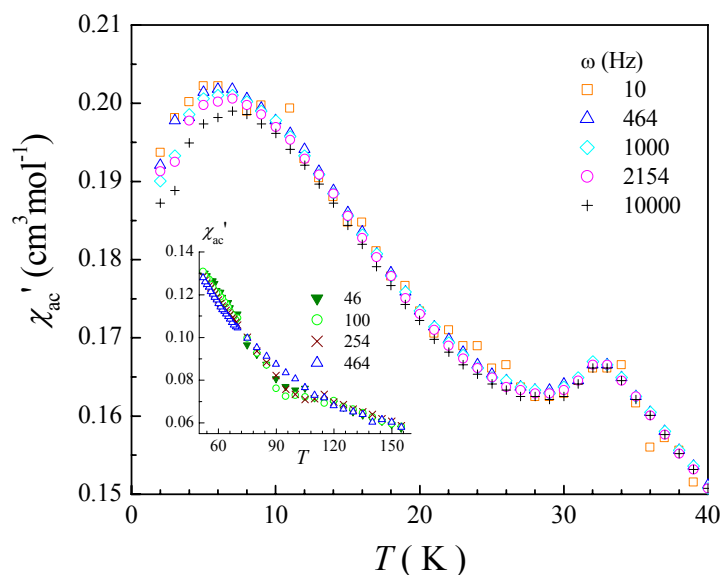
**Abb. 7.18** Temperaturabhängigkeit der  $ac$ -Suszeptibilität  $\chi'_{ac}$  bei verschiedenen Feldfrequenzen  $\omega$  für  $\text{GdIH}_{0.86}$ .

niedrigen Feldfrequenzen (20-215 Hz) um 100 K zu erkennen. Dies weist auf einen Verlauf der Relaxationsprozesse hin, welche analog zu Spingläsern durch frustrierte Spinverteilung verursacht werden können. Besonders auffallend ist, dass dieser Effekt oberhalb von  $T_N = 48$  K beobachtet wird. Es liegt daher nahe, dass die Spinfluktuationen bei bestimmten Magnetfeldfrequenzen schon im paramagnetischen Bereich induziert werden.



**Abb. 7.19** Temperaturverlauf von  $\chi''_{ac}$  für  $\text{GdIH}_{0.86}$  bei niedrigen Feldfrequenzen (offene Symbole) in Gegenüberstellung mit dem für  $\text{GdIH}_2$  (ausgefüllte Symbole).



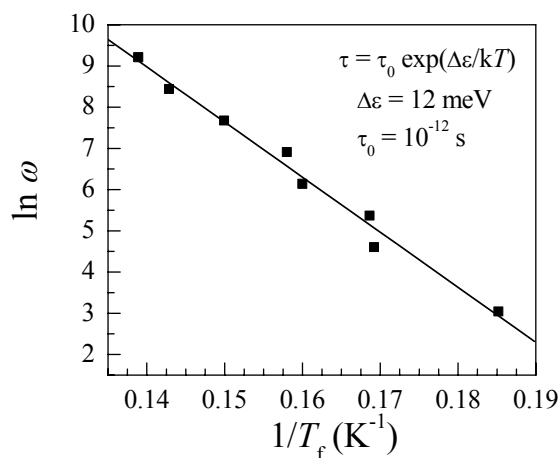


**Abb. 7.20** Temperaturabhängigkeit der  $ac$ -Suszeptibilität  $\chi'_{ac}$  bei verschiedenen Feldfrequenzen  $\omega$  für  $\text{GdIH}_{0.73}$  (**3**). Im inneren Bild ist der  $\chi(T)$ -Verlauf im paramagnetischen Bereich von 50 K bis 150 K gezeigt.

In einer Darstellung von  $\chi'_{ac}$  gegen  $T$  für  $\text{GdIH}_{0.73}$  (**3**) sind zwei Maxima bei 32 und 5 K zu erkennen (Abb. 7.20). Das erste entspricht der antiferromagnetischen Ordnung. Das zweite Maximum liegt in demselben Temperaturbereich, in dem die Aufspaltung zwischen  $zfc$ - $\chi$  und  $fc$ - $\chi$  auftritt und weist eine für *Spinclustergläser* charakteristische Frequenzabhängigkeit auf: Es verschiebt sich mit zunehmendem  $\omega$  zu höheren Temperaturen, z.B.  $T_f = 7$  K bei  $\omega = 10$  kHz. Die Änderung von  $T_f$  mit  $\omega$  (Abb. 7.21) folgt der ARRHENIUS-Gleichung

$$\omega = \omega_0 \exp(-\Delta\varepsilon/k_B T),$$

wobei  $\tau_0 = 1/\omega_0$  und  $\Delta\varepsilon$  der Relaxationszeit bzw. der Aktivierungsenergie entsprechen. Aus der linearen Anpassung an die Daten  $\ln \omega$  ( $1/T_f$ ) erhält man  $\tau_0 \approx 10^{-12}$  s und  $\Delta\varepsilon = 12$  meV.



**Abb. 7.21** Frequenzabhängigkeit von  $T_f$  in der Auftragung von  $\ln \omega$  gegen  $1/T_f$  für  $\text{GdIH}_{0.73}$  (**3**).

Der charakteristische Parameter  $\Delta T_f/[T_f \Delta(\lg \omega)]$  beträgt 0.02, ein typischer Wert für *Spingläser* (vgl. Tab. 6.8, S. 71).

Analog zu  $\text{GdIH}_{0.86}$  (**5**) zeigt  $\chi_{ac}'$  von  $\text{GdIH}_{0.73}$  (**3**) eine Anomalie bei niedrigen Feldfrequenzen (20-200 Hz) im Temperaturbereich 80-100 K. Allerdings ist dieser Effekt für **3** viel weniger ausgeprägt. Der Imaginärteil  $\chi_{ac}''$  von **3** weist den gleichen Temperaturverlauf wie **5** auf, bis auf einen zusätzlichen Anstieg in  $\chi_{ac}''(T)$  bei  $T_f$  verglichen zum ersten Fall.

### 7.3.3.3 Wärmekapazitätsmessungen

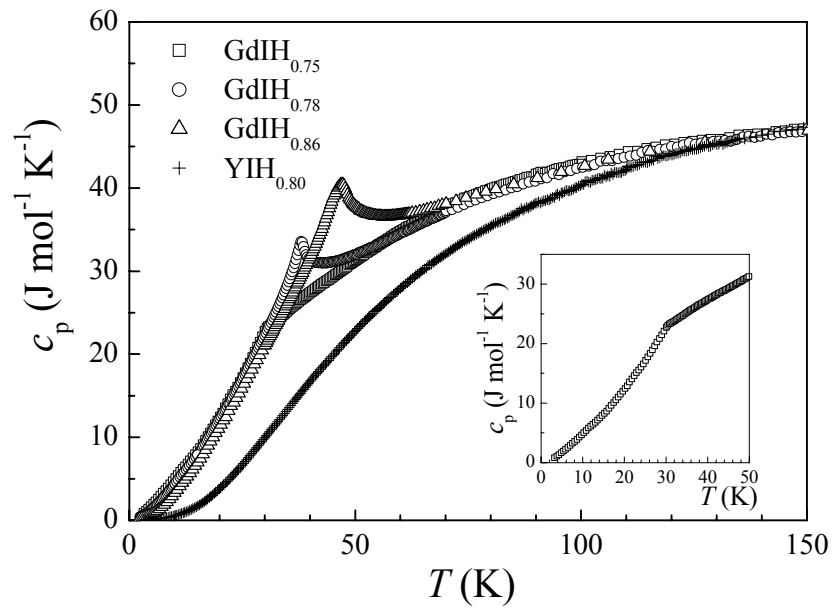
In Abbildung 7.22 ist die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  von  $\text{GdIH}_x$  ( $x = 0.75-0.86$ ) der einer nicht magnetischen Probe  $\text{YIH}_{0.80}$  gegenübergestellt. Für die Proben  $\text{GdIH}_{0.86}$  und  $\text{GdIH}_{0.75}$  ist ein Phasenübergang bei 47 bzw. 38 K als eine scharfe  $\lambda$ -förmige Anomalie zu erkennen. Für die Proben mit  $x = 0.69-0.75$  wird im Kurvenverlauf nur ein Knickpunkt bei 30(1) K beobachtet, wie exemplarisch für  $\text{GdIH}_{0.75}$  gezeigt wird (Abb. 7.22, inneres Bild). Die Unschärfe der Anomalie deutet auf eine Erniedrigung der Periodizität der magnetischen Ordnung hin. Diese Ergebnisse stützen die Vorstellung, dass die Spinverteilung mit sinkendem Wasserstoffgehalt frustriert ist.

Nimmt man an, dass die Beiträge des Gitters ( $C_{ph}$ ) und der Leitungselektronen ( $C_e$ ) zur spezifischen Wärme für die strukturell gleich aufgebauten Verbindungen  $\text{GdIH}_x$  und  $\text{YIH}_x$  identisch sind<sup>1</sup>, kann der magnetische Beitrag  $C_m$  durch die Differenz

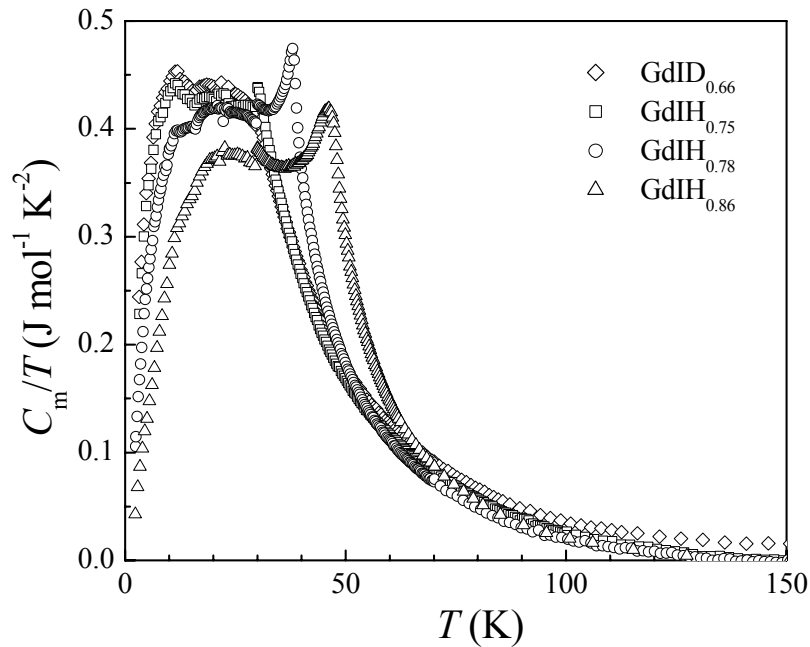
$$C_m(\text{GdIH}_x) = c_p(\text{GdIH}_x) - c_p(\text{YIH}_{0.8})$$

bestimmt werden. Die so gewonnenen Werte sind in der Auftragung von  $C_m/T$  gegen  $T$  in Abb. 7.23 dargestellt. Außer Maxima bei den Phasenübergängen ist für  $x = 0.66$  bzw.  $0.75$  ein zweites Maximum bei 12.0(3) bzw. 11.3(3) K zu erkennen. Dieser Effekt lässt sich dem bei niedrigen Temperaturen beobachteten Spinclusterglas-Verhalten zuschreiben.

<sup>1</sup> Generell ist die Annahme der Gleichheit von  $C_{ph}$  für die Y- und Gd-Verbindungen nicht ganz korrekt wegen deren unterschiedlichen Molmassen. Zur Bewertung des phononischen Beitrages zur spezifischen Wärme für die Gd-Verbindung sollten die  $C_{ph}$ -Werte von Y-Verbindung derart normiert werden, dass die Debye-Temperaturen  $\theta_D(T)$  bei hohen Temperaturen für beide Verbindungen gleich werden ( $\Delta c_p \rightarrow 0$ ). Dieses Verfahren wurde im vorliegenden Fall vernachlässigt, da die experimentellen  $c_p$ -Werte im Hochtemperaturbereich (130-180 K) für  $\text{YIH}_{0.8}$  und  $\text{GdIH}_x$  nahezu identisch waren.



**Abb. 7.22** Spezifische Wärmekapazität von  $\text{GdIH}_x$  in Gegenüberstellung mit der von  $\text{YIH}_{0.8}$ . Im inneren Bild ist der Verlauf  $c_p(T)$  von  $\text{GdIH}_{0.75}$  in vergrößertem Maßstab gezeigt.



**Abb. 7.23** Magnetischer Beitrag  $C_m$  zur spezifischen Wärme von  $\text{GdIH}_x$  in der Auftragung  $C_m/T$  gegen  $T$ .

### 7.3.4 Elektrische Eigenschaften

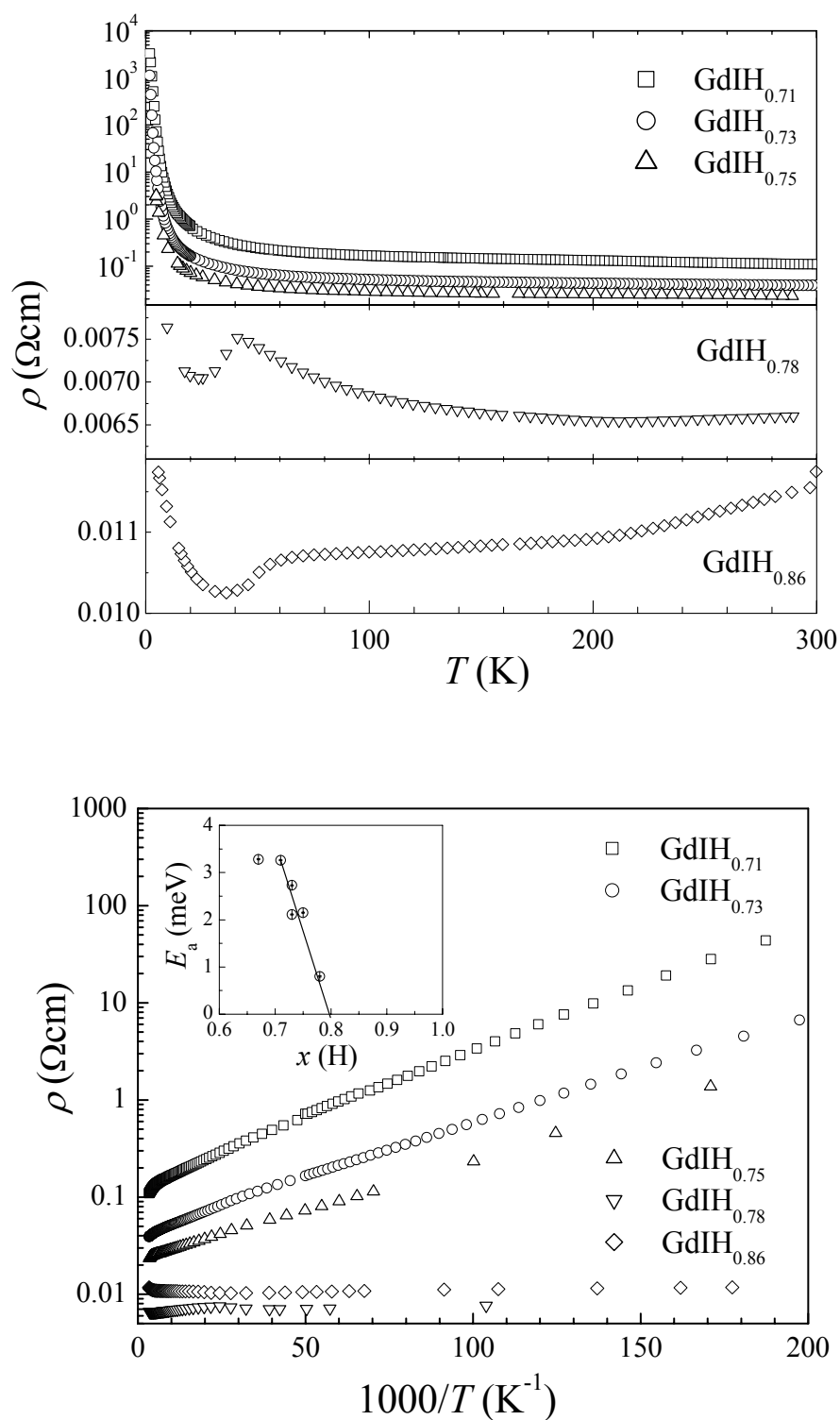
Widerstandsmessungen an  $\text{GdIH}_x$ -Pulverpresslingen ergaben, dass im Unterschied zu  $\text{YIH}_x$  bei der Variation des H-Gehalts eine Widerstandsänderung im Bereich von mehreren Größenordnungen auftritt (Abb. 7.24). Die Probe  $\text{GdIH}_{0.86}$  weist einen für Metalle typischen  $\rho(T)$ -Verlauf mit einem Widerstandsabfall bei der *Neel*-Temperatur, während mit weiter sinkender Temperatur eine Zunahme von  $\rho$  eintritt. Eine ähnliche Anomalie wurde für  $\text{GdIH}_{0.78}$  beobachtet. Die Proben geringer Wasserstoffgehalte mit  $x = 0.66$ - $0.75$  sind Halbleiter. Die  $1/T$ -Abhängigkeit von  $\rho$  (in logarithmischer Aufzeichnung) ist zwischen 10 und 200 K nahezu linear und lässt sich durch die *ARRHENIUS*-Gleichung mit einer Aktivierungsenergie  $E_a$  beschreiben. Auffällig ist, dass sich unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur eine geringfügige Änderung der Steigung ergibt. Damit ist die aus der Steigung ermittelte Aktivierungsenergie im magnetisch geordneten Zustand etwas kleiner (Tabelle 7.9). Eine umgekehrte Tendenz wurde jedoch für die Probe  $\text{GdID}_{0.66}$  beobachtet.

Mit zunehmendem H-Gehalt  $x$  nimmt die Aktivierungsenergie  $E_a$  steil ab (Abb. 7.24, inneres Bild). Aus der Extrapolation der  $E_a(x)$ -Daten auf die Abszisse ( $E_a = 0$ ) lässt sich eine kritische H-Konzentration  $x_c = 0.80(2)$  bestimmen, bei der ein Metall-Halbleiter-Übergang stattfindet.

**Tabelle 7.9** Ergebnisse der Leitfähigkeitsuntersuchungen an  $\text{GdIH}_x$

Probe	$E_a / \text{meV}$		$\rho_0/\rho_H^*$
	$10-T_c \text{ (K)}$	$T_c-200 \text{ (K)}$	2 K
$\text{GdID}_{0.66}$	3.59(4)	3.28(2)	
$\text{GdIH}_{0.71}$ (1)	2.64(1)	3.30(1)	~1000
$\text{GdIH}_{0.73}$ (2)	2.19(3)	2.77(6)	~1000
$\text{GdIH}_{0.73}$ (3)	2.11(2)	1.57(1)	
$\text{GdIH}_{0.75}$ (6)	1.97(1)	2.15(1)	~100
$\text{GdIH}_{0.78}$ (7)	~0.1	0.77(1)	
$\text{GdIH}_{0.86}$ (5)		metallisch	~1.25

\* Das Verhältnis  $\rho_0/\rho_H$  entspricht der Widerstandsänderung bei 2 K mit einem angelegten Feld von  $H = 90 \text{ kOe}$ .



**Abb. 7.24** *Oben:* Temperaturverlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes für  $\text{GdIH}_x$ . *Unten:* Elektrischer Widerstand von  $\text{GdIH}_x$  (in logarithmischer Aufzeichnung) als Funktion der reziproken Temperatur. Das innere Bild zeigt die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Wasserstoffgehalt im paramagnetischen Temperaturbereich.

Die elektrischen Eigenschaften werden vom angelegten Magnetfeld stark beeinflusst. Bei starkem Feld ergibt sich für die halbleitenden Proben eine erhebliche Widerstandsabnahme unterhalb der *Neel*-Temperatur, wie für  $\text{GdIH}_{0.73}$  (**3**) in Abb. 7.25 exemplarisch gezeigt wird. Dies führt zu einem riesigen negativen Magnetwiderstand  $\text{MR}^a$ : Bei 2 K und  $H = 90$  kOe betragen die  $\text{MR}$ -Werte 99.9%, für  $x = 0.71$  bzw. 0.73. Auffallend nimmt der Magnetwiderstand von  $\text{GdIH}_x$  ( $x < 0.8$ ) mit sinkender Temperatur stetig zu. Im Gegensatz zu vielen bekannten CMR-Verbindungen wird jedoch keine Anomalie in der Nähe der magnetischen Ordnungstemperatur beobachtet. Ein weiterer Effekt besteht in einem feldinduzierten Vorzeichenwechsel der  $d\rho/dT$ -Steigung oberhalb  $T \approx 150\text{-}250$  K. Diese Meßergebnisse zeigen, dass die thermisch aktivierte Leitfähigkeit für die Proben  $\text{GdIH}_x$  ( $x < 0.8$ ) im wesentlichen auf einen magnetischen Ursprung zurückzuführen ist.

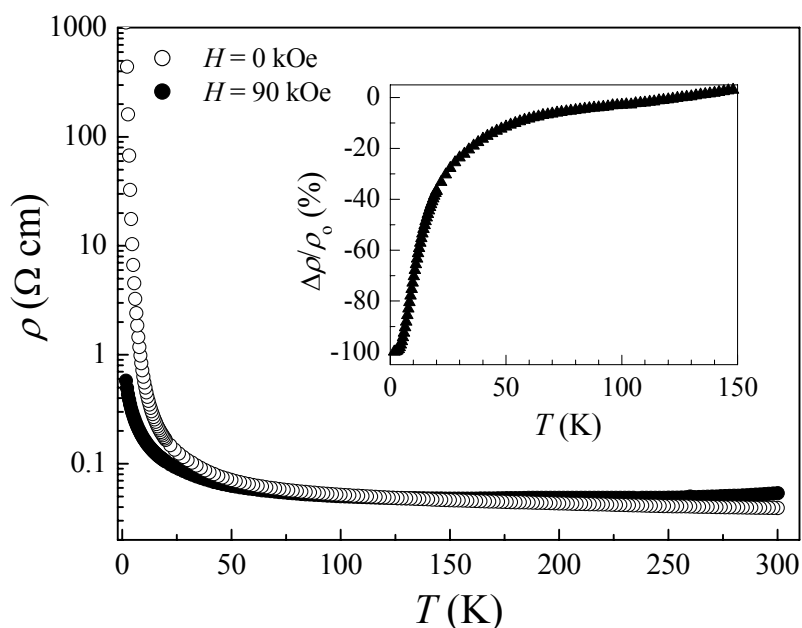
In Abb. 7.26 ist die  $\text{MR}$ - und Widerstandsänderung von  $\text{GdIH}_{0.73}$  (**3**) als Funktion zunehmender Magnetfeldstärke bei einigen Temperaturen unterhalb von  $T_N$  aufgetragen. Bei 2 K weist  $\text{MR}$  einen steilen Anstieg mit Sättigung bei  $H = 40$  kOe auf, während bei höheren Temperaturen (10 und 15 K) keine Sättigung bis zu  $H = 80$  kOe beobachtet wird. Interessant ist, dass die Feldabhängigkeit des Widerstandes bei niedrigen Temperaturen  $T \ll T_N$  sich mit der folgenden exponentiellen Funktion beschreiben lässt

$$\rho(H) = \rho_0 \exp[-(M(H)/M_0)^2], \quad (7.3)$$

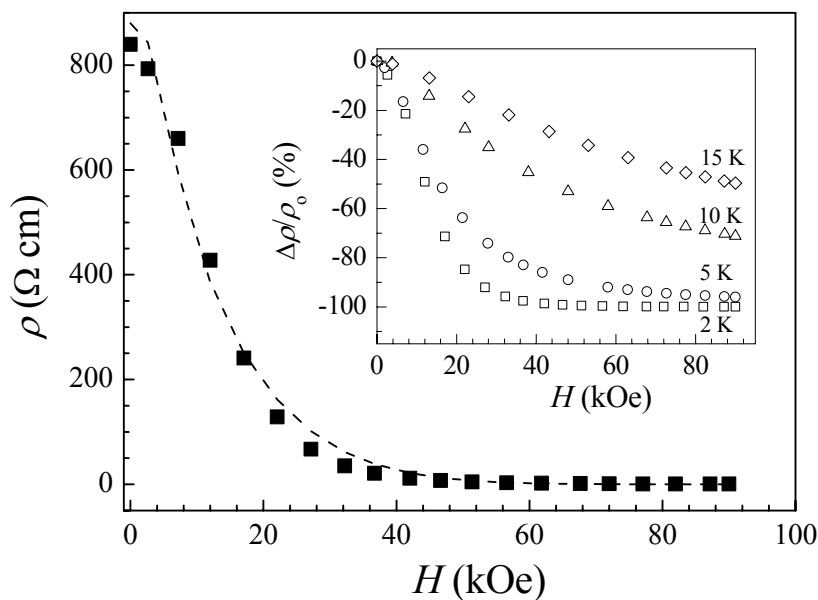
wobei  $M(H)$  einem experimentellen Magnetisierungsverlauf entspricht. Die beste Anpassung von Gl. (7.3) an die bei 2 K gemessenen  $\rho(H)$ -Daten ist in Abb. 7.26 dargestellt. Es resultiert  $\rho_0 = 880(20)$   $\Omega\text{cm}$  und  $M_0 = 0.62(2)$   $\mu_B$ . Der angepasste Wert  $M_0$  stimmt mit dem aus den Magnetisierungsmessungen ermittelten Sättigungsmoment  $M_s = 0.5$   $\mu_B$  gut überein. Es liegt daher nahe, die beobachtete Widerstandsänderung auf die sich bei niedrigen Temperaturen entwickelnden ferromagnetischen Spinfluktuationen zurückzuführen. Dafür spricht auch die Tatsache, dass der Magnetwiderstand eine starke Temperaturabhängigkeit im antiferromagnetischen Bereich zeigt.

---

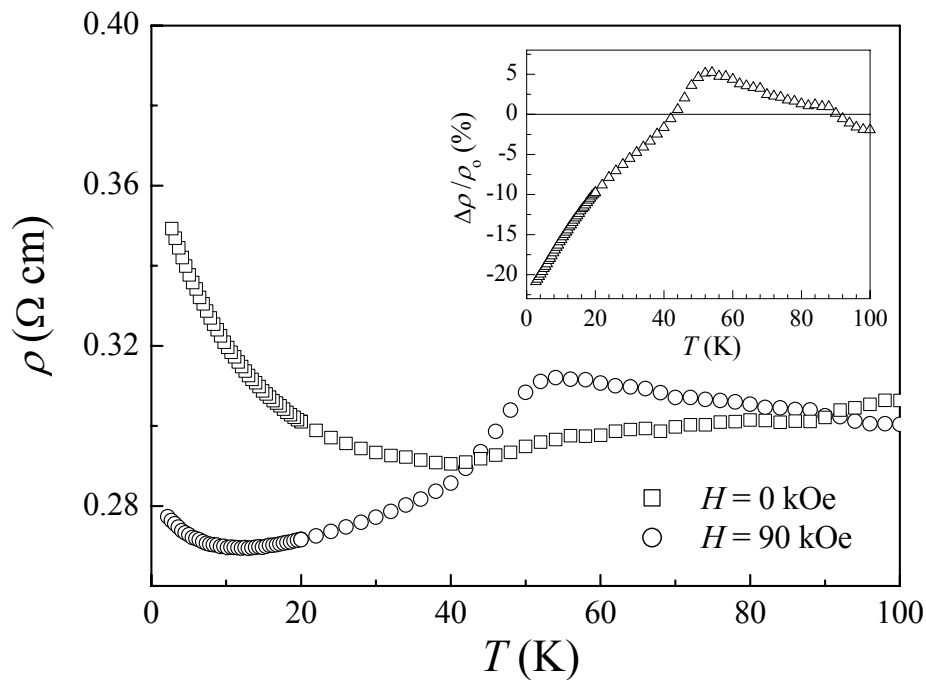
<sup>a</sup>  $\Delta\rho/\rho_0 = [(\rho(H,T) - \rho(0,T))/\rho(0,T)]$



**Abb. 7.25** Änderung des elektrischen Widerstandes von  $\text{GdIH}_{0.73}$  (**2**) bei einem angelegten Feld von  $H = 90$  kOe. Das innere Bild zeigt die Temperaturabhängigkeit des Magnetwiderstandes,  $\Delta\rho/\rho_0 = [(\rho(90 \text{ kOe}, T) - \rho(0, T))/\rho(0, T)]$ .



**Abb. 7.26** Feldabhängigkeit des Widerstandes von  $\text{GdIH}_{0.73}$  (**2**) bei 2 K. Die gestrichelte Linie entspricht der besten Anpassung von Gl. (7.3) an die Meßdaten. Inneres Bild: Magnetwiderstand als Funktion zunehmender Feldstärke bei verschiedenen Temperaturen  $T < T_N$ .



**Abb. 7.27** Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von  $\text{GdIH}_{0.86}$  im Nullfeld bzw. bei  $H = 90 \text{ kOe}$ . Die Magnetwiderstandswerte  $\Delta\rho/\rho_0$  sind im inneren Bild dargestellt.

In Abb. 7.27 ist die Widerstandsänderung mit einem angelegten Feld von  $H = 90 \text{ kOe}$  für die metallisch leitende Probe  $\text{GdIH}_{0.86}$  dargestellt. Der Widerstand wird im antiferromagnetischen Temperaturbereich (weit unterhalb von  $T_N$ ) unterdrückt, MR beträgt ca. (-)25 % bei 2 K. Auffallend ist aber, dass bei Temperaturen um  $T_N$  die feldinduzierten Werte  $\rho(H)$  größer als  $\rho(0)$  sind. Dies ergibt einen kleinen positiven Magnetwiderstand zwischen 40 K und 90 K mit einer Anomalie bei  $T_N$ . Dieser Effekt ist qualitativ in guter Übereinstimmung mit dem Modell der Elektron-Spin-Streuung, da im Rahmen dieses Modells eine Erhöhung der Widerstandswerte mit angelegtem Feld für ein antiferromagnetisches Metall vorausgesagt wurde [126].



## 7.4 Bandstrukturechnungen

Um eine Vorstellung über die Ursache der überraschenden elektrischen Eigenschaften der Phasen  $\text{LnIH}_x$  zu erhalten, wurden *ab initio* Bandstrukturechnungen nach der TB-LMTO-ASA-Methode (TB = tight-binding, LMTO = linear-muffin-tin-orbital, ASA = atomic-sphere-approximation) durchgeführt. Hierzu wurden die von *Andersen et al.* [127, 128] entwickelten Programme verwendet.

Eine ausführliche Beschreibung der TB-LMTO-ASA-Methode und ihrer Näherungen findet sich in der Literatur [129]. Hier sollen nur einige der bei den Rechnungen verwendeten Näherungen erwähnt werden. Die Dichte der Valenzelektronen wird im Rahmen der lokalen Dichtefunktional-Theorie (LDA) selbstkonsistent berechnet. Da für das Muffin-Tin-Potential eine sphärische Symmetrie (Atomic-Sphere-Approximation) angenommen wird, müssen für Verbindungen mit weniger dichtgepackten Kristallstrukturen (z.B. Schichtstrukturen mit van-der-Waals-Lücken) die interatomaren Zwischenräume zum Teil mit Leerkugeln aufgefüllt werden.

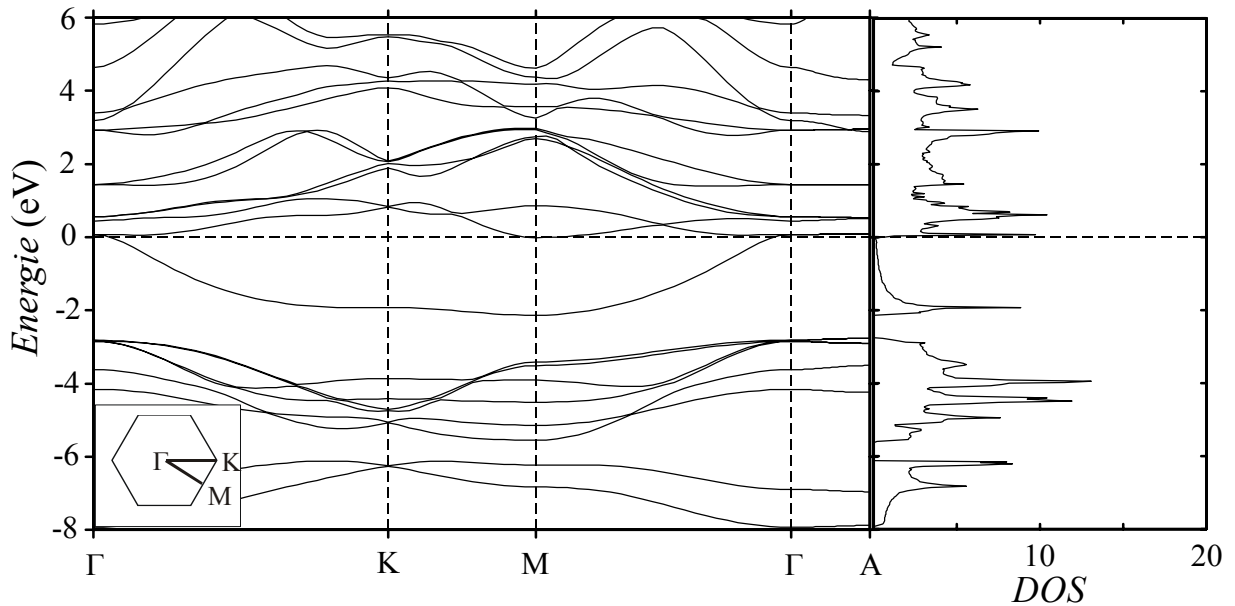
Die im folgenden diskutierten Bandstrukturen werden in der „fat-band“-Darstellung wiedergegeben, in der die vertikalen Striche die Anteile der jeweiligen LMTO-Basisorbitale zu den verschiedenen Bändern angeben.

### 7.4.1 Bandstruktur von YIH

Die Bandstruktur für  $1\text{T-YIH}^a$  wurde für  $k$ -Werte entlang  $\Gamma$  (0,0,0)-A (0, 0,  $\pi/c$ ), -K ( $2\pi/3a$ ,  $2\pi/3b$ , 0) und -M ( $\pi/a$ , 0, 0) der hexagonalen Brillouinzone berechnet. In Abbildung 7.28 ist die Bandstruktur in einem Energiebereich von  $-8$  eV bis  $3$  eV um die Fermienergie  $E_F = 0$  eV mit der zugehörigen Zustandsdichte dargestellt. In der Bandstruktur ist der quasizweidimensionale Charakter der Kristallstruktur zu erkennen. So verlaufen die Bänder entlang  $\Gamma$ -A mit geringer Dispersion, während sie in der  $k_x k_y$ -Ebene vergleichsweise steil verlaufen. Die I-p-Orbitale bilden das Valenzband im Bereich von  $-5$  eV bis  $-3$  eV aus. Zudem enthält es geringe Anteile von Y-(s,p)-Orbitalen, da diese Energiebänder Y-I-bindenden Charakter besitzen. Die zwei H-s-Bänder liegen unterhalb des Valenzbands um  $-7$  eV, was auf stark heteropolaren Charakter der Y-H-Bindung hinweist. Die 5d-Orbitale von Y tragen hauptsächlich zu den Bändern um  $E_F$  bei.

---

<sup>a</sup> Zur Bandstrukturberechnung wurden die verfeinerten Atomkoordinaten aus den Röntgendaten verwendet. Die Wasserstoffatome wurden in die Mittelpunkte der Metalltetraederlücken eingesetzt.



**Abb. 7.28** Bandstruktur und Zustandsdichte für 1T-YIH im Energiebereich von  $-8$  eV bis  $6$  eV um die Fermienergie ( $E_F = 0$  eV).

Die Beiträge der verschiedenen Orbitale werden in der „fat-band“-Darstellung präsentiert (Abb. 7.29). Das direkt unterhalb des Fermienergie verlaufende Band mit geringer Dispersion entlang K-M enthält Anteile von Y- $sp_z$ - und Y-d-Orbitalen, deren Überlappungen der Metall-Metall-Bindung *in* einer Metallatomschicht entspricht. Einen wesentlichen Beitrag zum Band zwischen den Symmetriepunkten K und M leisten die Y- $d_{yz}$ -, Y- $d_{xz}$ -, Y- $d_{xy}$ - und die hybridisierten Y- $sp_z$ -Orbitale. In Richtung  $\Gamma$  wird der Anteil des Y- $d_{xy}$ -Orbitals vorherrschend. In unmittelbarer Nähe der Fermikante findet sich ein breites Leitungsband mit geringer Dispersion bei  $\Gamma$  und M. Das den Metall-Metall-bindenden Zuständen entsprechende voll besetzte Band und das Leitungsband berühren sich am  $\Gamma$ -Punkt, da hier das Y- $d_{xy}$ -Orbital und die zum Leitungsband beitragenden Y- $d_{x^2-y^2}$ - und Y- $d_{xz}$ -Orbitale degeneriert sind. Diesbezüglich ähnelt die Bandstruktur von YIH der Bandstruktur von Graphit, in der die Valenz- und Leitungsbander sich an der Fermikante kreuzen [130]. Die Verbindung YIH lässt sich also als *Halbmetall* beschreiben.

Die berechnete Zustandsdichte für 1T-YIH hat bei der Fermienergie einen Wert von  $N(E_F) = 0.55 \text{ eV}^{-1} \cdot \text{Spin}^{-1} \cdot \text{F.E.}^{-1}$ . Unterhalb von  $E_F = 0$  eV zeigt die Zustandsdichte  $N(E)$  einen monotonen Verlauf mit einer Spitze um  $E = -2$  eV. Unter der Annahme, dass die Bandstruktur bei den nichtstöchiometrischen Proben  $YIH_x$  ( $x < 1$ ) im wesentlichen unverändert bleibt, lassen sich für  $x = 0.8$  bzw.  $0.6$  die folgenden Werte  $N(E_F) = 0.7$  bzw.  $1.7 \text{ eV}^{-1} \cdot \text{Spin}^{-1} \cdot \text{FE}^{-1}$  berechnen.

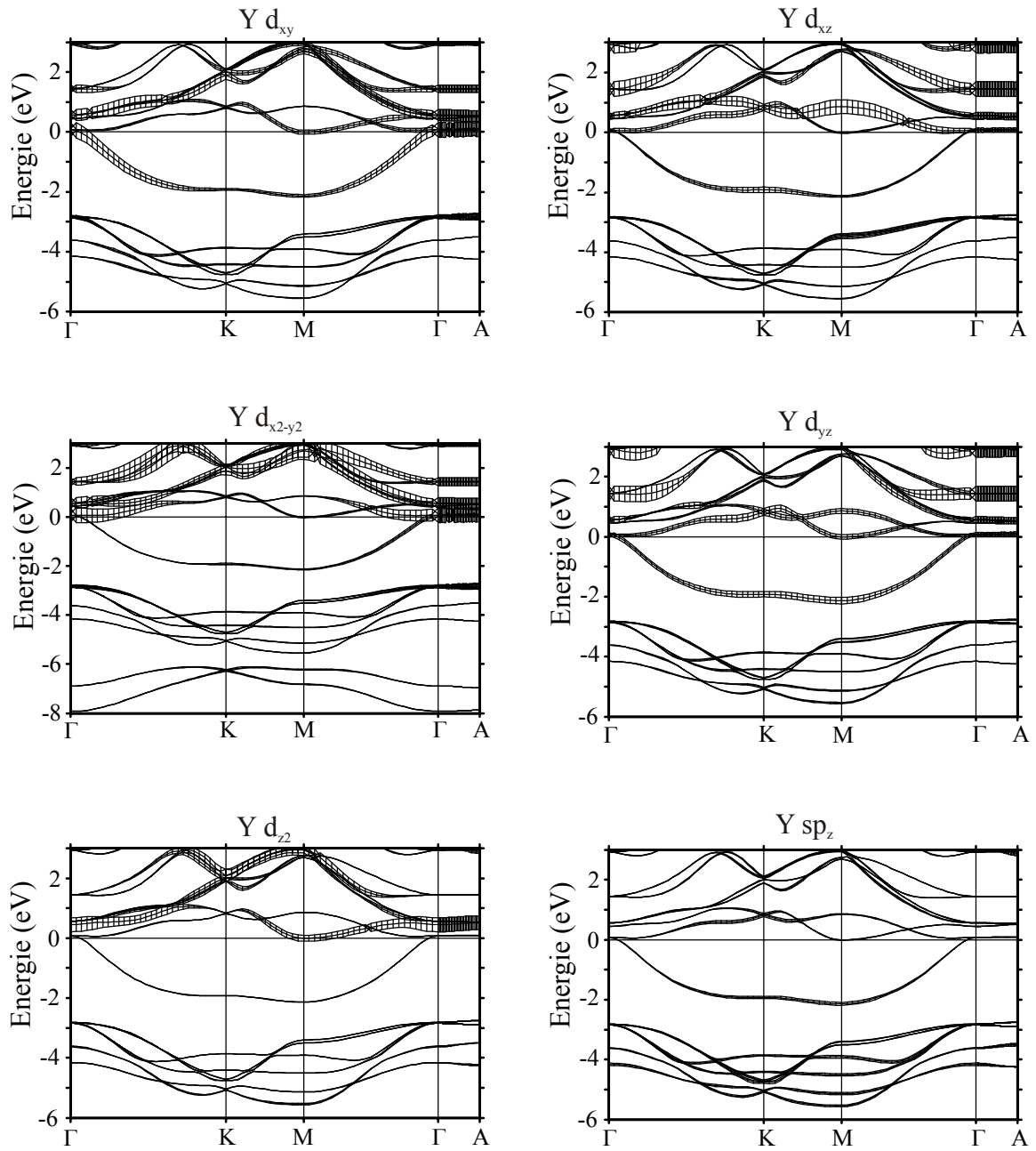


Abb. 7.29 Y-Orbitalbeiträge zur Bandstruktur von 1T-YIH in „fat-band“-Darstellung.

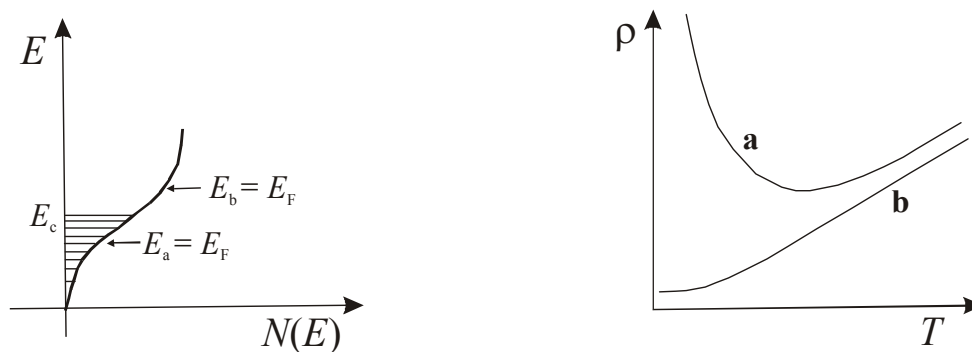
## 7.5 Diskussion der physikalischen Eigenschaften

Den Bandstrukturrechnungen zufolge erwartet man für  $\text{LnIH}_x$  metallisches Verhalten mit zunehmender Leitfähigkeit (proportional zur Zustandsdichte  $N(E_F)$ ), wenn der H-Gehalt zur niedrigsten Grenzzusammensetzung  $x \approx 2/3$  reduziert wird. Demgegenüber zeigen die Widerstandsmessungen an  $\text{YIH}_x$ , dass die Absolutwerte von  $\rho$  mit sinkendem Wasserstoffgehalt erhöht sind. Darüber hinaus weisen die Proben einen diffusen Metall-Halbleiter-Übergang bei niedrigen Temperaturen auf. Auch die aus den magnetischen Messungen abgeleitete *Pauli*-Suszeptibilität von  $\text{YIH}_x$  wird mit sinkendem  $x$  verringert, was auf die Lokalisierung der Leitungselektronen hindeutet. Aus diesen Befunden kann geschlossen werden, dass die interstitiellen Wasserstoffatome sich stark auf die Elektronen-zustandsdichte  $N(E)$  nahe  $E_F$  auswirken.

Die experimentellen Ergebnisse sind in folgender Weise zu verstehen:

In der Probe  $\text{YIH}$  besetzen die Wasserstoffatome alle Tetraederlücken. So kann die Verknüpfung der Metallatomnetze durch Ausbildung von 2Elektronen-5Zentren- oder kurz 2e5c-Bindungen in „gefüllten“  $\text{M}_4\text{H}$ -Tetraedern stabilisiert werden. Durch eine partielle H-Reduktion wird die starke M-H-Bindung durch vergleichsweise schwache M-M-Bindungen in den „leeren“  $\text{M}_4$ -Tetraedern ersetzt und die Bindung in diesen bezüglich der umgebenden  $\text{M}_4\text{H}$ -Polyeder energetisch destabilisiert, zumal die darin bindenden 2e4c-Orbitale nur halb besetzt sind. Zum Ausgleich des Elektronenmangels liegt es nahe, dass ein Anteil der innerhalb einer Metallatomschicht delokalisierten Elektronen in die „leeren“  $\text{M}_4$ -Tetraeder abfließt und lokalisiert wird. Dies führt zur Verringerung der Ladungsträgerkonzentration in den Proben  $\text{YIH}_x$  mit sinkendem H-Gehalt.

Andererseits ergibt sich mit der Wegnahme der Wasserstoffatome eine lokale Verzerrung der trigonalen Symmetrie im H-Teilgitter. Dies führt zur Störung des periodischen elektrischen Potentials, so dass die Leitungsbänder zum Teil unterhalb einer Energiekante in mehrere lokalisierte Zustände aufgespalten werden (Abb. 7.30), und dies entspricht der sogenannten Anderson-Lokalisierung [131, 132]. Das Energieniveau, unter dem die lokalisierten Bänder vorliegen, wird als „mobility edge“  $E_c$  bezeichnet. Der Leitungsmechanismus ist also von der Position der Fermienergie  $E_F(x,T)$  in Bezug auf  $E_c$  abhängig. Falls  $E_F$  oberhalb von  $E_c$  liegt, wird ein metallisches Leitfähigkeitsverhalten beobachtet. In der umgekehrten Situation sind halbleitende Eigenschaften mit einer Aktivierungsenergie  $E_a = (E_c - E_F)$  zu erwarten.



**Abb. 7.30** Links : Schematische Darstellung der Zustandsdichte  $N(E)$  in einem Anderson-Elektronensystem. Der gestrichelte Bereich entspricht lokalisierten Zuständen. Mit  $E_c$  wird die „mobility edge“-Energie bezeichnet. Rechts : Schematischer Temperaturverlauf des elektrischen Widerstandes für (a)  $E_F = E_a$ , (b)  $E_F = E_b$ .

Der beobachtete Widerstandsanstieg bei niedrigen Temperaturen für  $YIH_x$  lässt sich darauf zurückzuführen, dass sich mit sinkendem H-Gehalt die Fermienergie unter die „mobility edge“ verschiebt. Aus dem Minimum in der  $\rho(T)$ -Kurve bei ca. 110 K kann für  $YIH_{0.61}$  eine Energiedifferenz  $E_c - E_F \approx kT$  von ca. 10 meV berechnet werden.

Im Vergleich mit  $YIH_x$  wurden für die Hydriodide mit magnetischen Gd-Ionen in  $GdIH_x$  erheblich unterschiedliche elektrische Eigenschaften beobachtet. Die Proben  $x = 0.66-0.75$  weisen thermisch aktivierte Leitung im ganzen Temperaturbereich zwischen 300 K und 2 K auf. Außerdem ist der Temperaturverlauf des Widerstandes sehr stark vom äußeren Magnetfeld beeinflusst. Bei einem angelegten Magnetfeld von  $H = 90$  kOe wird der Widerstandsanstieg im magnetischen Temperaturbereich wesentlich unterdrückt, so dass ein riesiger negativer Magnetwiderstand  $\Delta\rho/\rho_0$  von über 99 % bei 2 K für  $x = 0.71$  resultiert.

Es gibt zwei grundsätzliche Mechanismen, wie sich Magnetismus auf die elektrischen Eigenschaften auswirkt: Spin-Elektron-Streuung und Lokalisierung der Leitungselektronen unter Bildung ferromagnetischer Cluster, sog. magnetischer Polaronen. Auf den ersten Effekt ist die Widerstandsänderung mit angelegtem Magnetfeld für die metallisch leitende Probe  $GdIH_{0.86}$  zurückzuführen. Indiz für die Spin-Elektron-Streuung ist das Auftreten einer Anomalie bei der magnetischen Übergangstemperatur  $T_c$  im Temperaturverlauf des Magnetwiderstandes  $\Delta\rho/\rho_0$  [133-135].

Die ungewöhnlichen elektrischen und magnetischen Eigenschaften für die Proben  $GdIH_x$  ( $x < 0.8$ ) lassen sich im Rahmen des „magnetischen Polaron“-Modells beschreiben [136, 137]. Die Austauschwechselwirkungen zwischen den Spins der Leitungselektronen und den lokalen magnetischen Momenten führen zur Bildung von magnetischen Polaronen – Cluster von ferromagnetisch gekoppelten Gd-Atome um die „aufgefangenen“ Ladungsträger – in einem

paramagnetischen bzw. antiferromagnetischen System. Es resultiert eine zusätzliche Lokalisierung der Leitungselektronen, so dass sich die „mobility edge“ zu höherer Energie verschiebt. Einen direkten Beweis für die Existenz der ferromagnetischen Phase bei den Proben  $\text{GdIH}_x$  ( $x < 0.8$ ) liefern die Magnetisierungsmessungen (Abb. 7.17, S. 106).

Im Vergleich mit  $\text{YIH}_x$  kann die Aktivierungsenergie für die magnetischen Proben  $\text{GdIH}_x$  in der folgenden Form beschrieben werden

$$E_a = E_c + E_p - E_F,$$

wobei die Bindungsenergie des Polarons  $E_p$  dem magnetischen Beitrag zur “mobility edge“-Energie entspricht. Der Parameter  $E_p$  charakterisiert die Energiedifferenz zwischen dem para- bzw. antiferromagnetischen Zustand der Wirtsgitter und dem ferromagnetischen Zustand des Polarons.

Mit angelegtem Magnetfeld tendieren alle magnetische Momente dazu, sich entlang der Feldrichtung auszurichten, so dass  $E_p$  bei starken Feldern wesentlich unterdrückt wird. Der Leitungsmechanismus wird dann analog zu  $\text{YIH}_x$  von der Differenz  $(E_c - E_F)$  beeinflusst. Daher erwartet man, dass die Aktivierungsenergie  $E_a$  für  $\text{GdIH}_x$  nicht nur eine Funktion des Wasserstoffgehaltes bzw. der Temperatur sondern auch des Magnetfeldes (Magnetisierung) ist. Tatsächlich lässt sich die  $\rho(H)$ -Abhängigkeit für  $\text{GdIH}_{0.73}$  (vgl. Abb. 7.26, S. 114) mit einer charakteristischen Funktion  $\rho(H) \propto \exp(-m)$  [ $m = (M(H)/M_0)^2$ ] beschreiben. Dies erinnert an eine aktivierte Anregung der Ladungsträger mit äußerem Magnetfeld. Der Referenzparameter  $M_0$  scheint in diesem Fall mit dem Sättigungsmoment des magnetischen Polarons verknüpft zu sein. Auffällig stimmt der angepasste Wert  $M_0 = 0.6 \mu_B$  mit dem aus den Magnetisierungsmessungen ermittelten Sättigungsmoment  $M_s = 0.5 \mu_B$  überein. Auch die charakteristische Feldstärke, um den Widerstand im wesentlichen zu unterdrücken, gibt Information über den Leitungsmechanismus. Für die Probe  $\text{GdIH}_{0.73}$  beträgt  $H_{\text{eff}}$  bei 2 K ca. 20 kOe, so dass die entsprechende effektive Aktivierungsenergie  $E_{\text{eff}} \approx 110 \mu\text{eV}$  etwa 25 mal kleiner als die magnetische Energie  $k_B T_N \approx 2.7 \text{ meV}$  ist. Es liegt daher nahe, den beobachteten Wert  $E_{\text{eff}}$  auf die Bindungsenergie  $E_p$  zurückzuführen.

Die Magnetisierungsmessungen  $M(T, H)$  an  $\text{GdIH}_x$  weisen auf Koexistenz der konkurrierenden ferromagnetischen (F) und antiferromagnetischen (AF) Wechselwirkungen hin. Als Folge beobachtet man bei tiefen Temperaturen das für magnetisch frustrierte Systeme charakteristische Spinclusterglas-Verhalten. Die Korrelation zwischen F- und AF-Wechselwirkungen steht offensichtlich mit strukturellen und elektronischen Eigenschaften in Zusammenhang.

Aus dem zweidimensionalen Charakter der Struktur kann geschlossen werden, dass die Austauschwechselwirkungen zwischen den Gd-Atomen in der  $xy$ -Ebene und in der  $z$ -Richtung sehr verschieden sind. Die Kopplung zwischen benachbarten Metallatomdoppelschichten erfolgt durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen bzw. Superaustausch über die Halogenatome. Diese Kopplungsmechanismen sind für die magnetische Ordnung in isolierenden Trihalogeniden  $\text{LnHal}_3$  verantwortlich und führen zu niedrigen Übergangstemperaturen  $T_c$ , typischerweise unterhalb 5 K. Auf die gleichen Mechanismen lässt sich die bei 2.5 K beobachtete antiferromagnetische Ordnung in der salzartigen Verbindung  $\text{GdIH}_2$  zurückführen.

Für die metallischen Leiter  $\text{GdIH}_x$  ( $x > 0.8$ ) wird die magnetische Kopplung zwischen den Gd-Atomen in einer Metallatomdoppelschicht durch Leitungselektronen (RKKY-Austausch) vermittelt. Interessant ist, dass die Atomanordnung in  $\text{Gd}_2\text{H}_{2x}$ -Doppelschichten bei den Grenzzusammensetzungen der von Ausschnitten der Strukturen von Gd ( $x = 0$ ) bzw.  $\text{GdH}_2$  ( $x = 1$ ) entspricht. Gd-Metall ordnet ferromagnetisch bei einer *Curie*-Temperatur  $T_C$  von 292 K [78], während  $\text{GdD}_2$  antiferromagnetische Ordnung mit einer spiralförmigen Spinverteilung bei  $T_N = 15.5$  K [138] aufweist. Dies zeigt, dass die Besetzung der Gd-Tetraederlücken mit H(D)-Atomen starke interplanare antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen verursacht.

Die RKKY-Kopplung kann allerdings nicht für die magnetischen Eigenschaften von *halbleitenden* Proben  $\text{GdIH}_x$  ( $x < 0.8$ ) verantwortlich sein. Die magnetische Kopplung in diesen Verbindungen ist vermutlich von den gleichen Mechanismen beeinflusst, die zum thermisch aktivierten Leitfähigkeitverhalten führen, nämlich der Bildung ferromagnetischer Cluster (magnetische Polaronen) in einer antiferromagnetischen Matrix. Die lokale Spin-Spin-Kopplung zwischen einem lokalisierten Gd-5d-Leitungselektron und 4f-Elektronen der umgebenden Gd-Atome ergibt eine *indirekte* f-f-Kopplung. Aus der Zunahme der Aktivierungsenergie  $E_a$  für  $\text{GdIH}_x$  mit sinkendem  $x$ , die proportional zur d-f-Kopplungsstärke ist, kann man eine Verstärkung der ferromagnetischen Wechselwirkungen bei geringem Wasserstoffgehalt erwarten. Tatsächlich wird mit dem Vorzeichenwechsel der paramagnetischen *Curie*-Temperatur  $\Theta$  eine solche Tendenz beobachtet (vgl. Tabelle 7.8, S. 104).

## 8 Weitere Systeme

### 8.1 Versuche zur Darstellung von $YI_2(H)_x$

Nach *Khoroshenkov et al.* ist die Darstellung von  $YI_{1.86}$  durch eine Hochtemperaturreaktion eines Überschusses von Y-Metall mit Iod möglich [139].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, die Verbindung  $YI_2$  analog zu den Verbindungen von La und Gd durch Reduktion von  $YI_3$  mit Y-Metall herzustellen. Hierfür wurden Gemenge  $YI_3/Y$  (2:1) 7d bei den Temperaturen  $T = 1120, 1170$  und  $1270$  K getempert. Die erhaltenen Produkte sahen in allen Fällen unverändert aus, und die Pulveraufnahmen zeigten keine Veränderung gegenüber den Ausgangsstoffen.

Die Differentialthermoanalyse an einer ungetemperten Probe ( $Y + 2YI_3$ ) ergibt einen endothermen Effekt in der Aufheizkurve bei  $1215$  K. Beim Abkühlen tritt ein exothermer Peak bei derselben Temperatur auf. Diese Effekte entsprechen eindeutig dem Schmelzpunkt des Eutektikums ( $1220$  K) im System Y- $YI_3$  [140].

Es wurde auch versucht, ternäre Phasen  $YI_2H_x$  durch Reaktion von  $YI_3$  mit  $YH_2$  darzustellen. Beim Erhitzen von  $YH_2 + 2YI_3$  findet bei  $1090$  K nach 5d keine Reaktion statt, während eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf  $1170$  K zur Bildung von  $YIH_x$  führt.

### 8.2 Iodidtelluride $Ln_2I_2Te$ von La und Gd

#### 8.2.1 Synthese

Nach Auffinden einer neuen ternären Phase  $La_2I_2Te$  durch Anionenersatzversuche an  $LaI_2$  (Kapitel 4.2) wurde versucht, die Verbindungen  $La_2I_2Te$  und  $Gd_2I_2Te$  durch eine Synproportionierungsreaktion darzustellen. Hierfür wurden Gemenge  $4Ln + 2LnI_3 + 3Te$  (insgesamt 1g) 6d bei  $1100$  K getempert. Röntgenpulverdiagrammen zufolge bestanden die Produkte größtenteils aus  $Ln_2I_2Te$  und enthielten einen kleinen Anteil an  $LnTe$  ( $\approx 15-20\%$ ) und etwas  $LnI_3$ . Die Zusammensetzungen der Hauptprodukte wurde mittels EDX-Analysen bestätigt.

$La_2I_2Te$  ist in kompakter Form kupferfarben, einzelne Kristalle sind als goldglänzende Plättchen im Mikroskop erkennbar. Die Gd-Verbindung wurde in Form eines dunkelbronze gefärbten kristallinen Produktes erhalten.



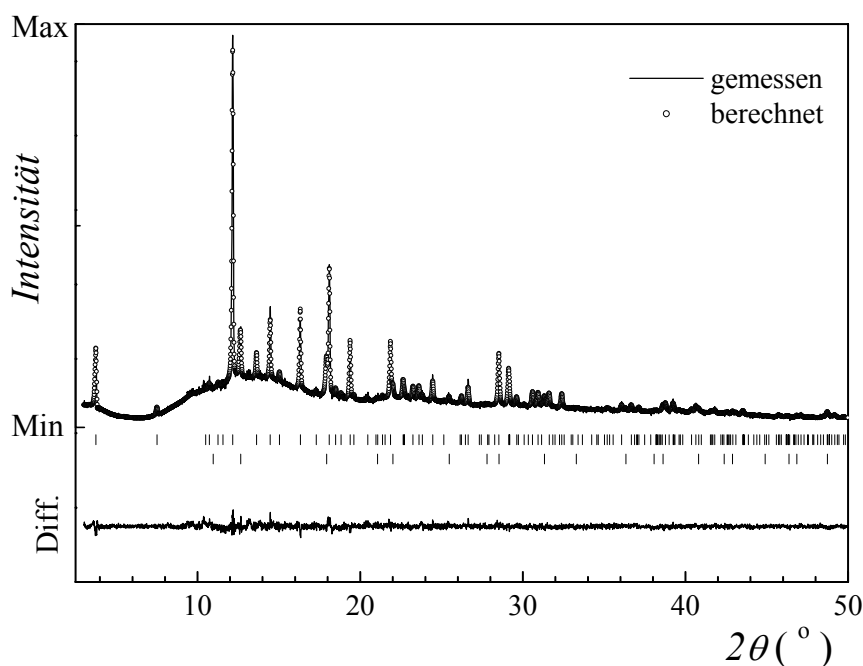
## 8.2.2 Strukturuntersuchung an Pulvern

Beide Verbindungen zeigen ein ähnliches Röntgendiagramm, wie exemplarisch für  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  in Abb. 8.1 dargestellt ist. Alle bis auf die Fremdphasen zuzuordnenden Reflexe lassen sich mit hexagonaler/trigonalen Gittermetrik indizieren. Unter Zugrundelegung einer Schichtstruktur wie in verwandten Verbindungen  $\text{Ln}_2\text{Hal}_2\text{C}$  [4] erhält man die folgenden Gitterparameter (Raumgruppe:  $R\bar{3}m$ ) :

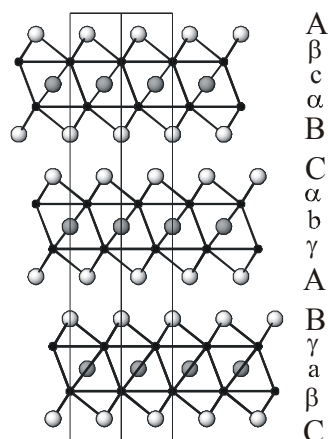
$$\begin{array}{lll} \text{La}_2\text{I}_2\text{Te} & a = 4.5096(2) \text{ \AA} & c = 32.526(2) \text{ \AA} \\ \text{Gd}_2\text{I}_2\text{Te} & a = 4.3240(8) \text{ \AA} & c = 31.739(7) \text{ \AA} \end{array}$$

Die Iodidtelluride  $\text{Ln}_2\text{I}_2\text{Te}$  gehören zur Familie der schichtartig aufgebauten Verbindungen  $3R\text{-Ln}_2\text{Hal}_2\text{Z}$  ( $Z = \text{C}$  [106, 117];  $\text{Ge}$  [141]), die aus dichtgepackten  $\text{Hal-Ln-Z-Ln-Hal}$ -Paketen (drei pro Elementarzelle) aufgebaut sind (Abb. 8.2, S. 125). Die Interstitialatome  $Z$  besetzen die von Metallatomen gebildeten Oktaederlücken.

Die Atompositionen in der Struktur von  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  wurden durch Rietveld-Verfeinerung der Röntgenpulverdaten mit der Schichtabfolge  $A\beta c\alpha B C\alpha\beta\gamma A B\gamma\alpha\beta C$  bestimmt (s. Anhang, S. 164). Nach der Profilanalyse der Reflexe enthielt die Probe ca. 15 Gew.-%  $\text{LaTe}$ . Das Ergebnis der Verfeinerung ist graphisch in Abb. 8.1 dargestellt. Die Güterwerte betragen  $R_p = 4.27\%$ ,  $R_{wp} = 5.44\%$ ,  $R_{exp} = 4.78\%$ ; die Güte der Anpassung  $G = 1.14$ .



**Abb. 8.1** Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung für  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  und  $\text{LaTe}$ . Bragg-Reflexe für  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  (oben) sowie für die Fremdphase  $\text{LaTe}$  (unten) sind mit senkrechten Strichen markiert.



**Abb. 8.2** Projektive Darstellung der Struktur von  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  entlang  $[110]$ . Die Stapelfolge dichtgepackter Schichten ist in der üblichen ABC-Notation wiedergegeben. Es stehen A, B, C für I-; a, b, c für Te- und  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  für La-Schichten.

Bezüglich ihrer Schweratomgerüste ähneln die Verbindungen  $\text{Ln}_2\text{I}_2\text{Te}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$ ) den vorig besprochenen Lanthanoidhydridiodiden  $\text{LnIH}_x$  bis auf die *oktaedrische* Anordnung der I-Atome (statt trigonal prismatischer Anordnung wie im ZrBr- bzw. ZrCl-Typ) innerhalb der einzelnen Schichtpakete im ersten Fall. Die unterschiedliche Anordnung der I-Atome ist zwanglos mit der Besetzung der Tetraederlücken einerseits und der Oktaederlücken andererseits zu erklären.

In Tabelle 8.1 sind die kürzesten interatomaren Abstände zusammengestellt. Wie in  $3\text{R-La}_2\text{I}_2\text{Ge}$  findet man die kürzeren La-La-Abstände zwischen benachbarten Metallatomschichten ( $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  : 4.41 Å,  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Ge}$  : 4.25 Å) verglichen mit den Abständen innerhalb der La-Schichten ( $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  : 4.51 Å,  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Ge}$  : 4.465 Å). Auffälligerweise wird diese Abstandsdifferenzierung bei  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  im Vergleich mit  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Ge}$  (0.1 Å bzw. 0.2 Å) merklich reduziert, während die La-La-Abstände innerhalb einer Metallatomschicht nahezu identisch für beide Verbindungen sind. Die letzteren sind äquivalent zu den Translationsperioden der Struktur und werden damit im wesentlichen von der Größe der Halogenmatrix bestimmt.

**Tabelle 8.1** Interatomare Abstände (Å) in  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  (Standardabweichungen in Klammern)

La-La	4.5096(2)	I-I	4.5096(2)
	4.408(4) *		4.193(4) *
La-I	3.283(3)	Te-Te	4.5096(2)
La-Te	3.153(2)	I-Te	4.588(3) *

\* Zwischenschichtabstände

Der Abstand zwischen den La- und Te-Atomen (3.15 Å) liegt zwischen den berechneten Werten für eine kovalente (3.06 Å) und für eine ionische (3.24 Å) Bindung. Umgekehrt ist der

gefundenen La-I-Abstand (3.28 Å) etwas größer als die Summe der Ionenradien für die Koordinationszahl 6 ( $r(\text{La}^{3+}) = 1.03 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{I}^-) = 2.20 \text{ \AA}$ ). Eine einfache Erklärung für diese Abstandsverhältnisse ergibt sich aus der erhöhten elektrostatischen Anziehung der Kationen durch die hochgeladenen  $\text{Te}^{2-}$ -Anionen der zentralen Schicht.

Der I-I-Abstand zwischen benachbarten Schichtpaketen beträgt 4.19 Å; er ist um 0.21 Å kürzer als aus der van-der-Waals-Bindungslänge (4.40 Å) berechnet. Die gleiche Tendenz wurde auch in den verwandten Verbindungen  $\text{YIH}_x$  beobachtet.

Die Bindungsverhältnisse in  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  werden durch die ionische Formulierung  $\text{Ln}^{3+}_2\text{I}_2\text{Te}^{2-}(\text{e}^-)_2$  plausibel, wobei die überschüssigen Elektronen für Metall-Metall-Bindung zur Verfügung stehen.

Bei Vernachlässigung der Differenzierung zwischen  $\text{I}^-$ - und  $\text{Te}^{2-}$ -Anionen<sup>a</sup>, die die gleichen Ionenradien (2.20 Å bzw. 2.21 Å) besitzen, entspricht die Anordnung der Atome im I-La-Te-La-I-Schichtpaket der A-Form der Seltenerdesquioxide  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Stapelabfolge:  $\text{A}\beta\text{C}\alpha\text{B}$ ) [142]. Die Struktur von  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  kann so als kubisch-dichteste Packung von  $\text{La}_2\text{X}_3$ -Einheiten des A- $\text{La}_2\text{O}_3$ -Typs beschrieben werden.

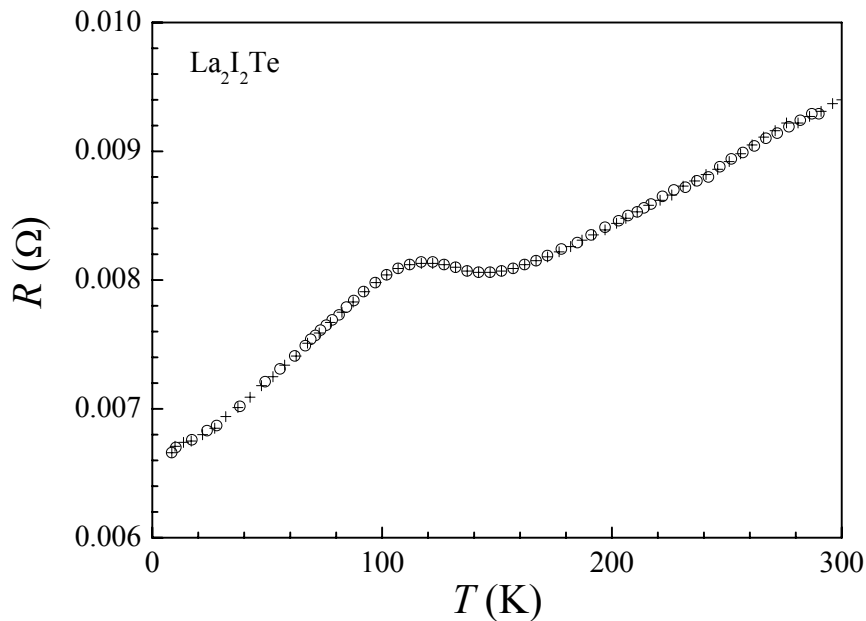
---

<sup>a</sup> Da die  $\text{I}^-$ - und  $\text{Te}^{2-}$ -Anionen isoelektronisch und isometrisch sind, können die Positionen der I- und der Te-Atome röntgenografisch nicht eindeutig unterschieden werden.

### 8.2.3 Physikalische Eigenschaften von $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$

Die magnetischen und elektrischen Messungen wurden an den unter einem Mikroskop ausgewählten und zu Tabletten gepressten Pulvern von  $\text{Ln}_2\text{I}_2\text{Te}$  durchgeführt.

Die Probe  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  zeigt metallische Leitfähigkeit mit einem nahezu linearen Widerstandsabfall bei sinkender Temperatur (Abb. 8.3). Die Widerstandswerte nehmen von  $9 \text{ m}\Omega$  bei  $300 \text{ K}$  bis auf  $6.7 \text{ m}\Omega$  bei  $10 \text{ K}$  ab.



**Abb. 8.3** Elektrischer Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur für  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  („o“ - beim Abkühlen, „+“ – beim Aufheizen).

Im Tieftemperaturbereich ( $80 \text{ K} < T < 140 \text{ K}$ ) ist eine Anomalie der  $R(T)$ -Abhängigkeit zu erkennen. Diese äußert sich in Form eines Maximums bei  $120 \text{ K}$ , das in den Abkühl- und Aufheizkurven reproduzierbar ist. Dieser Effekt scheint intrinsisch für  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  zu sein. Eine mögliche Verunreinigung der Probe mit  $\text{LaTe}$  würde keine Anomalie der Leitfähigkeit hervorrufen, da  $\text{LaTe}$  einen linearen Widerstandsanstieg im Bereich von  $80 \text{ K}$  bis  $460 \text{ K}$  aufweist [143].

Magnetisierungsmessungen<sup>a</sup> an  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  weisen auf schwach paramagnetisches Verhalten der Probe hin. Die Suszeptibilität ist nahezu temperaturunabhängig im Bereich von  $350$  bis  $100 \text{ K}$  ( $\chi_m(300 \text{ K}) = 40 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) und steigt stetig bei weiter sinkender Temperatur bis zu einem Wert von  $0.004 \text{ cm}^3/\text{mol}$  bei  $5 \text{ K}$  an.

<sup>a</sup> Die Messungen wurden bei einem äußeren Feld von  $H = 10 \text{ kOe}$  durchgeführt.

Aus der CURIE-WEISS-Anpassung (Gl. 2.2) an die Daten in der Auftragung von  $\chi_m$  gegen  $1/T$  erhält man folgende Werte des magnetischen Momentes und der temperaturunabhängigen Suszeptibilität:  $\mu_{\text{eff}} = 0.49 \mu_B$  bzw.  $\chi_0 = -60(5) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

Der beobachtete schwache Paramagnetismus wird offensichtlich von Spuren magnetischer Verunreinigungen verursacht. Der gefundene Wert  $\mu_{\text{eff}}$  entspricht dann ca. 8 At.-% einer  $S = 1/2$ -Verunreinigung. Diese Konzentration ist viel größer als bei den Hydridhalogeniden  $\text{LaIH}_x$  (0.6-4 %). Im Gegensatz zu  $\text{LaIH}_x$  wurde keine Feldabhängigkeit der Suszeptibilität bei  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  beobachtet, so dass die Probe mit Sicherheit keine ferromagnetische Verunreinigung enthielt.

Nimmt man an, dass die diamagnetischen PASCAL-Inkrementen<sup>a</sup> für  $\Gamma$  und  $\text{Te}^{2-}$ -Ionen wegen ihrer isoelektronischen Konfiguration identisch sind, kann der *Pauli*-Paramagnetismus für  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$   $\chi_{\text{Pauli}} = \chi_0 - \chi_{\text{dia}} = 135(5) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$  berechnet werden.

Bezüglich der beobachteten Anomalie im Temperaturverlauf des Widerstandes in  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  gibt es einige in der Literatur diskutierte Parallelen. Ähnliche Anomalien wurden in den schichtartig aufgebauten Übergangsmetallchalkogeniden der 5. Nebengruppe [144] sowie in Molybdän- bzw. Wolframbronzen, z.B.  $\text{KM}_6\text{O}_{17}$  [145] und  $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$  [146] beobachtet. Die ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften in diesen Verbindungen sind auf die bei tiefen Temperaturen einsetzende *zweidimensionale* PEIERLS-Verzerrung (das Festkörperanalogon zum Jahn-Teller-Effekt) zurückzuführen [147]. Der Widerstandsanstieg unterhalb der Übergangstemperatur  $T_p$  beruht auf der Abnahme der Ladungsträgerkonzentration aufgrund einer induzierten Bandlücke an der Fermikante. Durch die Verzerrung wird die Dichte der Leitungselektronen moduliert, der resultierende Grundzustand wird als Ladungsdichtewelle CDW (charge density waves) bezeichnet. Als Ergebnis davon ergibt sich eine strukturelle Verzerrung, da die Metallatome durch das modulierte Feld aus ihren Idealpositionen ausgelenkt werden. Die Auslenkung ist meist gering ( $\sim 1\text{\AA}$ ).

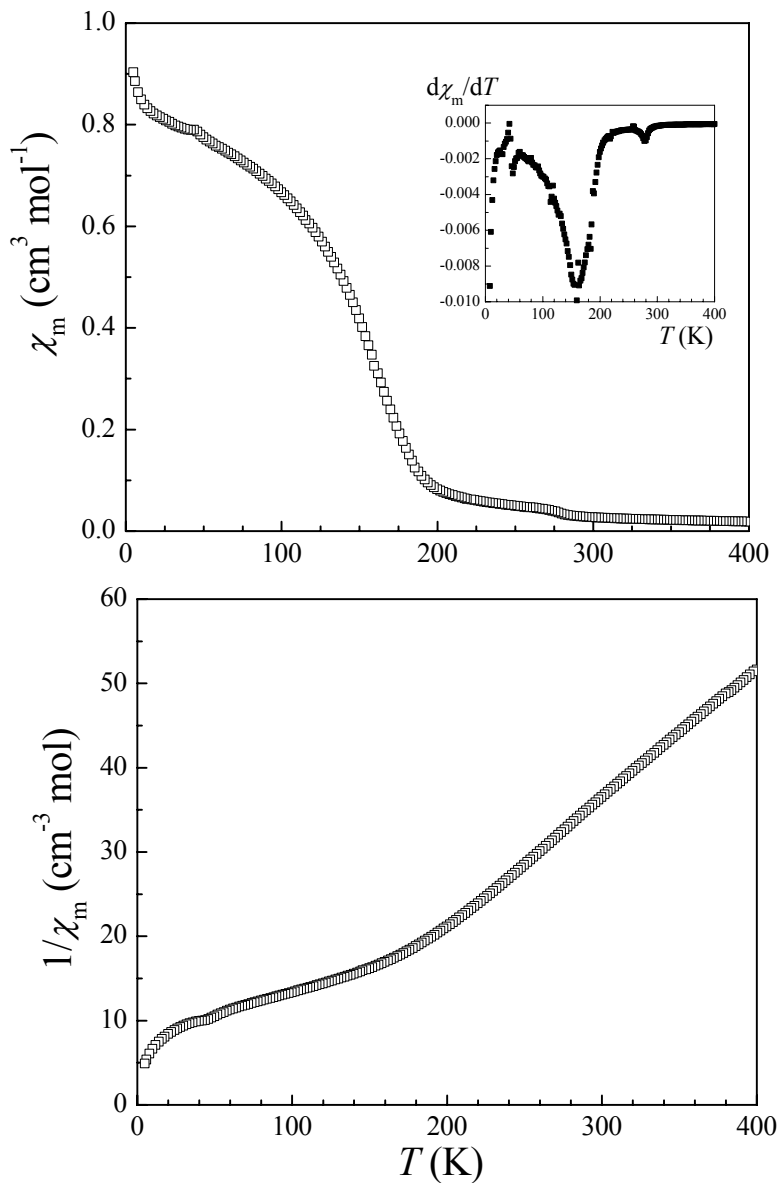
Temperaturabhängige Guinieraufnahmen für  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  zeigen keine deutliche Änderung des Röntgendiagrammes bei Abkühlung der Probe auf 90 K (s. Anhang). Die Frage, ob die beobachtete elektrische Anomalie durch CDW-Verzerrungen verursacht ist, muss noch in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

---

<sup>a</sup> Nach der Summierung der diamagnetischen Ioneninkrementen [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ] ( $\text{La}^{3+} : -20 \cdot 10^{-6}$ ;  $\Gamma : -52 \cdot 10^{-6}$ ) erhält man einen diamagnetischen Beitrag zur Suszeptibilität von  $\chi_{\text{dia}} = -196 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

### 8.2.4 Physikalische Eigenschaften von $\text{Gd}_2\text{I}_2\text{Te}$

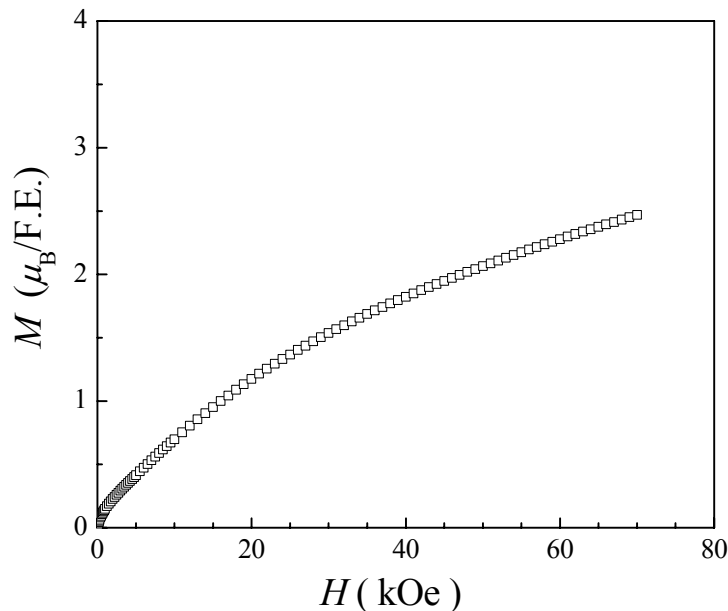
In Abbildung 8.4 ist die Temperaturabhängigkeit der Molsuszeptibilität für  $\text{Gd}_2\text{I}_2\text{Te}$  bei einer Feldstärke von 100 Oe (*fc*-Messung) dargestellt. In der  $\chi(T)$ -Kurve sind drei Anomalien bei 280 K, 200 K und 15 K zu erkennen. Die Stufe bei 280 K ist auf geringste Spuren von  $\text{GdI}_2$  ( $T_C = 280$  K) zurückzuführen. Ein steiler Anstieg der Suszeptibilität unterhalb 200 K mit nachfolgender Sättigung bei tieferen Temperaturen spricht für eine langreichweitige ferromagnetische Ordnung der Probe. Aus dem Minimum in der Auftragung von  $d\chi_m/dT$  gegen  $T$  (inneres Bild) erhält man eine *Curie*-Temperatur von  $T_C = 160(2)$  K.



**Abb. 8.4** *Oben:* Temperaturabhängigkeit der magnetischen Molsuszeptibilität für  $\text{Gd}_2\text{I}_2\text{Te}$ , Feldstärke  $H = 100$  Oe. Im inneren Bild ist die Funktion  $d\chi_m/dT(T)$  aufgetragen. *Unten:* Temperaturabhängigkeit der reziproken Suszeptibilität bei  $H = 10$  kOe.

Auffälligerweise zeigen die  $\chi_m$ -Werte keine Sättigung bei niedrigen Temperaturen ( $T < 15$  K). Sie steigen sukzessive beim Abkühlen bis zu 2 K.

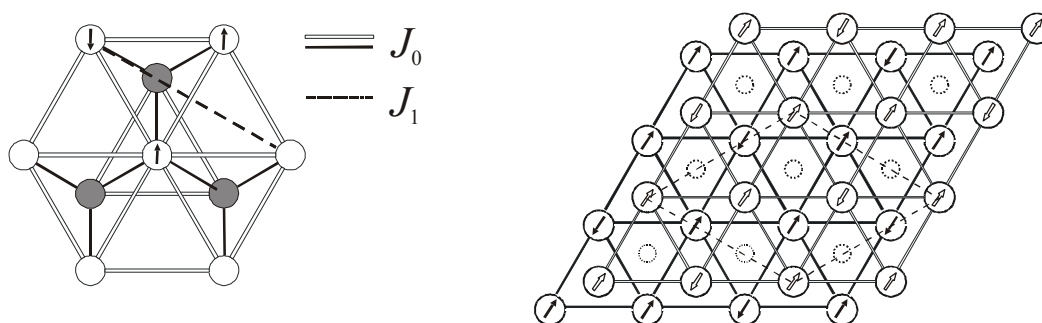
Im paramagnetischen Temperaturbereich zeigt die Probe CURIE-WEISS'sches Verhalten (Abb. 8.4, unten). Aus den Hochtemperaturdaten (300-400 K) erhält man  $\mu_{\text{eff}} = 7.27 \mu_B$  und  $\Theta = 58(1)$  K. Das experimentell ermittelte magnetische Moment ist stark reduziert im Vergleich zum Erwartungswert für freie  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen ( $7.94 \mu_B$ ). Darüber hinaus ist die paramagnetische Curie-Temperatur überraschenderweise viel kleiner als die magnetische Ordnungstemperatur,  $\Theta \approx 1/3 T_C$ . Diese Befunde können so interpretiert werden, dass hier neben ferromagnetischen auch *antiferromagnetische* Wechselwirkungen vorhanden sind. Eine Bestätigung dafür liefern Magnetisierungsmessungen als Funktion eines zunehmenden Magnetfeldes.



**Abb. 8.5** Feldabhängigkeit der Magnetisierung von  $\text{Gd}_2\text{I}_2\text{Te}$  bei 5 K.

Abbildung 8.5 zeigt eine  $M(H)$ -Isotherme, aufgenommen im magnetisch geordneten Bereich ( $T = 5$  K). Mit zunehmender Feldstärke steigt die Magnetisierung allmählich an und erreicht einen Wert von  $2.47 \mu_B$  bei  $H_{\text{max}} = 70$  kOe. Die Sättigungsmagnetisierung liegt also weit unterhalb des erwarteten Wertes  $M_{\text{sat}} = 7 \mu_B$  für die freien bzw. ferromagnetisch gekoppelten  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen ( $S = 7/2$ ). Daraus kann geschlossen werden, dass bei  $T_c = 160$  K *ferrimagnetische* Ordnung auftritt.

Auffälligerweise beträgt der experimentell erhaltene  $M_{\text{sat}}$ -Wert ( $2.47 \mu_{\text{B}}$ ) etwa ein Drittel vom erwarteten Sättigungsmoment für  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen ( $7 \mu_{\text{B}}$ ). Dies ist sehr gut unter der Annahme zu verstehen, dass die magnetischen Momente in jedem der Metallatombdreiecke an zwei Zentren parallel und am dritten antiparallel orientiert sind (Abb. 8.6). Es resultiert ferrimagnetische Ordnung mit einem Gesamtsättigungsmoment  $M_{\text{sat}} = 1/3 M(\text{Gd}^{3+}) \approx 2.33 \mu_{\text{B}}$ .

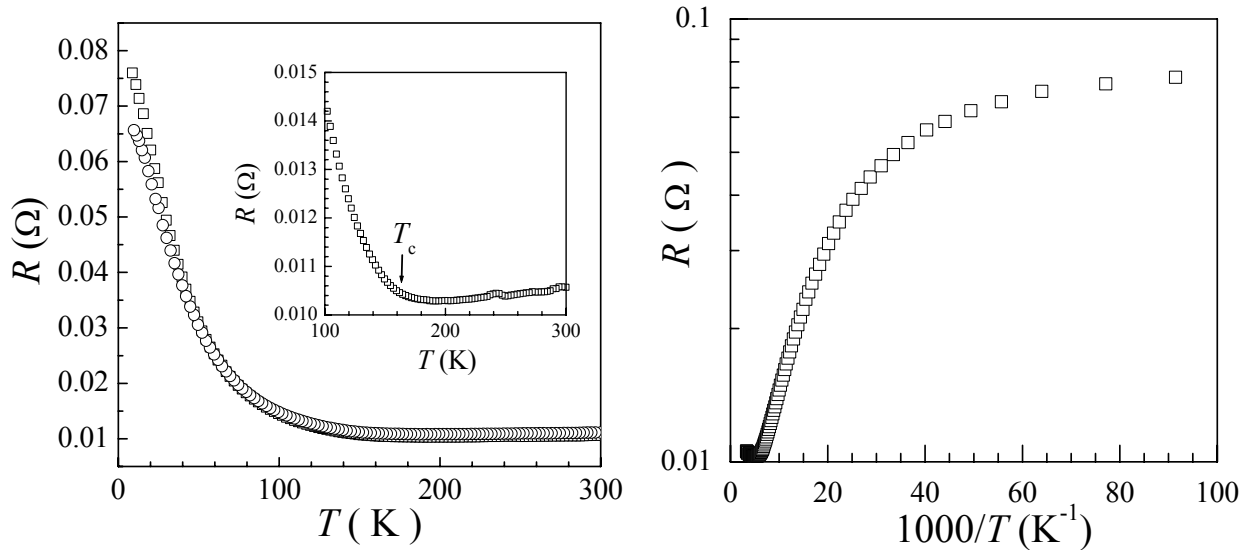


**Abb. 8.6** *Links:* Magnetische Wechselwirkungen innerhalb einer Gd-Doppelschicht in der Struktur von  $\text{Gd}_2\text{I}_2\text{Te}$ . *Rechts:* Schematische Darstellung der Spinverteilung in einer dichtgepackten trigonalen Metallatombdoppelschicht unter Annahme ferromagnetischer Wechselwirkungen übernächster Nachbarn ( $J_1$ ). Die punktierten Kreise stellen die Positionen der Te-Atome dar. Gestrichelt: magnetische Überstrukturzelle.

Eine solche Spinkonfiguration setzt vorwiegend antiferromagnetische Kopplung benachbarter Momente ( $J_0$ ) in Gd-Schichten voraus. Jedoch deutet der positive  $\Theta$ -Wert auf die Dominanz von ferromagnetischen Wechselwirkungen hin. Dieser Befund lässt sich im Rahmen desselben Modells erklären, wenn man ferromagnetische Spin-Spin-Kopplung zwischen *übernächsten* Zentren ( $J_1$ ) in Betracht zieht. Die resultierende Spinstruktur ist schematisch in Abb. 8.6 (rechts) dargestellt. Die magnetische Überstrukturzelle enthält 4 Gd-Atome mit paralleler Spinkonfiguration und 2 Gd-Atome mit antiparalleler Spinkonfiguration, so dass die ferromagnetischen Wechselwirkungen überwiegen [ $(J_0(\text{F}) + J_1(\text{F}) > J_0(\text{AF}))$ ].

Im paramagnetischen Temperaturbereich zeigt  $\text{Gd}_2\text{I}_2\text{Te}$  eine metallische Widerstandscharakteristik mit positiver  $dR/dT$ -Steigung (Abb. 8.7). Bei Abkühlung unter den ferrimagnetischen Bereich nimmt jedoch der Widerstand steil zu. Die Auftragung von  $R$  gegen  $1000/T$  ergibt keine Gerade, wie für einen intrinsischen Halbleiter erwartet wird, sondern führt zur Sättigung bei fallender Temperatur.





**Abb. 8.7** *Links:* Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes für  $\text{Gd}_2\text{I}_2\text{Te}$  im Nullfeld ( $\square$ ) bzw. bei  $H = 70$  kOe ( $\circ$ ). Im inneren Bild ist der  $R(T)$ -Verlauf nahe der magnetischen Übergangstemperatur in vergrößertem Maßstab dargestellt. *Rechts:* Elektrischer Widerstand (logarithmisch) als Funktion der reziproken Temperatur.

Eine ähnliche Krümmung der  $\lg R(1/T)$ -Kurven wurde bei den CMR-Verbindungen  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  ( $x < 0.33$ ) beobachtet. Im Falle von  $\text{Gd}_2\text{I}_2\text{Te}$  wird der elektrische Widerstand allerdings kaum vom äußeren Magnetfeld beeinflusst. Die Messung beim angelegten Feld von  $H = 70$  kOe ergibt eine äußerst geringe Verminderung der Widerstandswerte bei tiefen Temperaturen (5–20 K).

Die beobachtete Übereinstimmung der magnetischen und elektrischen Effekte von  $\text{Gd}_2\text{I}_2\text{Te}$  lässt sich analog zum homologen  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  mit der elektronischen Verzerrung bei  $T_c \approx 160$  K deuten. Hieraus resultiert eine kooperative oszillierende Spinpolarisierung der Leitungselektronen. Die lokale ferromagnetische Spin-Spin-Kopplung zwischen den Gd-5d-Leitungselektronen und den paramagnetischen Gd-4f-Elektronen ergibt eine indirekte f-f-Kopplung, die wegen der langreichweitigen Modulation der Elektronendichte zur dreidimensionalen magnetischen Ordnung führt. Ein solcher elektronischer Grundzustand wird in der Festkörperphysik als Spindichtewelle SDW (spin density wave) bezeichnet [148]. Das Auftreten von SDW beobachtet man in verschiedenen metallischen Systemen, z.B. in metallischem Cr [148] bzw. in den Legierungen CuMn und YGd [149].

## 8.3 Untersuchungen an LaI

### 8.3.1 Darstellung

Nach *Martin* und *Corbett* ist es möglich, das Seltenerdmetallmonohalogenid LaI durch Reduktion von LaI<sub>3</sub> mit La-Metall (in einfachem Überschuß) bei 1020 K über mehrere Wochen (70 d) herzustellen [7]. Die Reaktion läuft allerdings nicht vollständig ab, so dass nach einem Zitat aus der Originalarbeit „die Mengen an einphasigem LaI nicht für verlässliche physikalische Messungen ausreichen“.

Im Verlauf von Versuchen zur Darstellung von Interkalationsverbindungen Na<sub>x</sub>LaI<sub>2</sub> durch Erhitzen von LaI<sub>2</sub> in Na-Schmelzen wurde eine neue Synthesemethode von LaI gefunden. Statt der Interkalation von Alkalimetallen in die Struktur von LaI<sub>2</sub> führt diese Festkörperreaktion zur weiteren Reduktion von LaI<sub>2</sub>.

Die Reduktionsfähigkeit der Alkalimetalle ist wohlbekannt. Bereits 1937 berichteten *Klemm* und *Bommer* über die Reduktion von Seltenerdmetalltrihalogeniden mit Alkalimetallen zu Ln-Metallen [150]. Auf gleichem Weg erhielten *Meyer* und *Schleid* eine Reihe von binären bzw. ternären Halogeniden der zweiwertigen Ln-Ionen [151]. Nach *Beck* [152] gelingt es, die metallreichen Verbindungen Ln<sub>2</sub>Br<sub>3</sub> (Ln = Gd, Tb) durch Umsetzung von LnBr<sub>3</sub> mit Na darzustellen.

Zur Darstellung von LaI wurden die Reduktionsreaktionen sowohl von LaI<sub>2</sub> als auch von LaI<sub>3</sub> mit Natrium durchgeführt.

Ein Gemenge von LaI<sub>2</sub> und Na im Molverhältnis 1:1 (insgesamt 0.5 g) wurde 3d bei 770 K getempert und durch Eintauchen der Ampulle in Wasser abgeschreckt. Das Produkt sah heterogen aus. Zwischen dunkelgrauem Pulver konnte man charakteristische metallglänzende violette Kristallite von LaI<sub>2</sub> erkennen. Die röntgenografische Untersuchung einer Pulverprobe zeigt das Vorliegen von LaI<sub>2</sub>, LaI und NaI.

Umsetzung von LaI<sub>2</sub> mit Na-Metall läuft auch wie die Reaktion von LaI<sub>3</sub> mit La-Metall nicht vollständig ab. Ein Grund für die unvollständige Reaktion liegt vielleicht in zu kurzen Reaktionszeiten oder in der nicht vollständigen Vermischung von LaI<sub>2</sub> mit Na-Schmelze. Dennoch erlaubt die Reduktion von LaI<sub>2</sub> mit Natrium, die für physikalische Messungen hinreichende Menge von einphasigem LaI bei mildereren Reaktionsbedingungen (niedrige Temperatur, kurze Heizzeiten) zu erhalten.

Bei der Umsetzung von  $\text{LaI}_3$  mit Na im Molverhältnis 1:2.2 bei 820 K erhält man nach 3 d ein Gemenge von NaI, LaI und La, dessen Linien deutlich in Pulverdiffraktogrammen beobachtbar sind.

Zur Entfernung von NaI wurden die Proben in einem Schlenk-Rohr unter Argon zweimal mit wasserfreiem Diglyme<sup>a</sup> (99.5%, Fa. ALDRICH) ausgewaschen. Nach der Extraktion wurde das Monohalogenid im Vakuum ( $\sim 10^{-3}$  mbar) bei Raumtemperatur von Spuren Diglyme befreit.

Das reine LaI sieht metallisch aus, mit hellgoldener Schattierung. Vom unreaktierten  $\text{LaI}_2$ , das nach der Extraktion schwarz erscheint, kann das Monoiodid leicht unter dem Mikroskop separiert werden.

Auffälligerweise hatten manche Partikel oberflächlich einen grüngoldenen Schimmer. Auch die zweite Fraktion mit Diglyme war gelbgrün<sup>b</sup> verfärbt. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass LaI teilweise in Diglyme unter Bildung eines metallorganischen Komplexes reagiert.

### 8.3.2 Thermische Untersuchungen

Zur Bestimmung der Temperaturbereiche der Bildung bzw. der Zersetzung von LaI wurden DTA-Untersuchungen an einem Gemenge  $\text{LaI}_2/\text{Na}$  (1:1) in Ta-Ampullen durchgeführt. Hierfür wurde die Probe (100 mg) in einer DTA-Apparatur bis maximal 1300 K erhitzt (die Probe durchlief jeweils zwei Aufheiz- bzw. Abkühlzyklen). Die Ergebnisse sind in Tab. 8.2 zusammengefasst.

**Tabelle 8.2** Thermische Effekte [K] für eine  $\text{LaI}_2/\text{Na}$ -Probe

Aufheizen (400-1300 K)		Abkühlen (1270-450 K)	
1 Zyklus	2 Zyklus	1 Zyklus	2 Zyklus
370			
620	615	620	615
745	740	750	740
770-810*			
855			
890			
960-1015			
1095-1150	1085-1115	1110-1160	1085-1110
1185	1185	1190	1185

\* Exothermer Effekt. Beim Aufheizen sind alle anderen Effekte endotherm, beim Abkühlen exotherm.

<sup>a</sup> Diethylenglykol-dimethylether;

<sup>b</sup> Bei Extraktion von NaI mit Diglyme wird die Lösung gelb bzw. bei Sättigung orange gefärbt.

In der ersten DTA-Aufheizkurve sind mehrere endotherme Effekte zu erkennen. Der erste Effekt entspricht dem Schmelzen von Na. Die thermischen Effekte im Intervall von 770 bis 890 K sind nur auf der 1. Aufheizkurve beobachtbar. Dies deutet auf einen *peritektischen* Zerfall der Probe hin. Das verbreiterte exotherme Minimum bei 770-810 K kann auf die Bildung von LaI zurückgeführt werden, während der ebenso verbreiterte endotherme Effekt im Bereich von 960-1015 K der Zersetzung des Monoiodides zugeordnet wird.

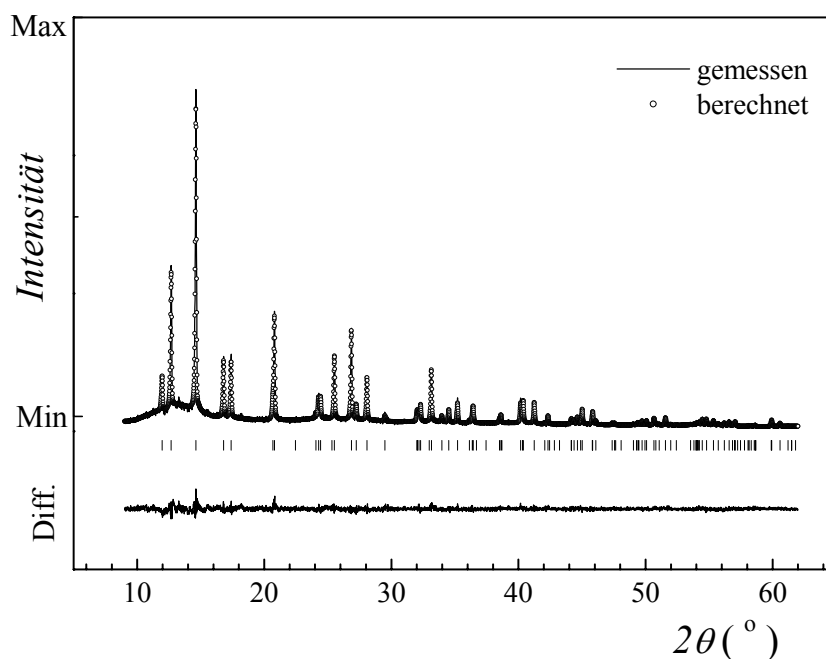
Die Anomalien bei hohen Temperaturen entsprechen dem Schmelzvorgang von  $\text{LaI}_2$  (1110 K) bzw. von La-Metall (1190 K). Der stark ausgeprägte Effekt bei 740-750 K hängt offensichtlich mit dem vollständigen Erstarren der Probe zusammen. Auffälligerweise stimmt diese Temperatur gut mit dem Schmelzpunkt des Eutektikums im System  $\text{LaI}_3\text{-NaI}$  (730 K) überein [153].

Die thermischen Effekte bei 620 K, 855 K und 890 K können nicht eindeutig zugeordnet werden.

### 8.3.3 Röntgenografische Untersuchung

Lanthanmonoiodid kristallisiert im NiAs-Strukturtyp [7]. Die Metallatome besetzen alle Oktaederlücken zwischen den hexagonal dichtgepackten Iodidschichten.

In Abbildung 8.8 ist das Röntgenpulverdiagramm einer ausgewählten LaI-Probe im Vergleich zum berechneten Diagramm dargestellt.



**Abb. 8.8** Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung für LaI. Bragg-Reflexe für LaI sind durch senkrechte Striche markiert.

Da die Atome in einer NiAs-Struktur nur spezielle Positionen besetzen (Raumgruppe:  $P6_3/mmc$ ; La in  $2a$ : 0, 0, 0; I in  $2c$ :  $1/3, 2/3, 1/4$ ), können nur die Gitterparameter bzw. atomaren Auslenkungsparameter variiert werden. Nach der Rietveld-Verfeinerung erhält man die Gitterparameter  $a = 3.9292(1) \text{ \AA}$  und  $c = 9.712(1) \text{ \AA}$ , die in guter Übereinstimmung mit den vorherig bestimmten Werten ( $3.9297(4)/9.710(1) \text{ \AA}$ ) sind [7]. Die Gütwerte der Verfeinerung betragen  $R_p = 8.5\%$ ,  $R_{wp} = 11.1\%$ ,  $R_{exp} = 10.1\%$ ; die Güte der Anpassung  $G = 1.20$ . Nähere Angaben sind im kristallografischen Anhang (S. 165) zusammengestellt.

Da die Bindungsverhältnisse in der Struktur von LaI in [7] ausführlich beschrieben wurden, sollen diese hier nicht wiedergegeben werden.

Es ist interessant, die Metall-Metall-Bindung in den nach der ionischen Formulierung isoelektronischen Verbindungen  $\text{La}^{3+}\text{I}(\text{e}^-)_2$  und  $\text{La}^{3+}_2\text{I}_2\text{Te}^{2-}(\text{e}^-)_2$  zu vergleichen, zumal sich die La-Atome in beiden Strukturen in oktaedrischer Anionenumgebung befinden. Im Gegensatz zu  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  sind bei LaI die La-La-Abstände [ $\text{\AA}$ ] innerhalb einer Metallatomschicht und zwischen benachbarten Schichten sehr verschieden:  $3.93/4.86$  gegen  $4.51/4.41$  für  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$ . Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass die La-La-Wechselwirkung bei LaI in der  $ab$ -Ebene stärker ist als die in der  $c$ -Richtung. In der ternären Phase beobachtet man gegensätzliche Tendenz.

### 8.3.4 Elektronenmikroskopische Untersuchung

#### 8.3.4.1 EDX-Analysen: Zusammensetzung der Kristallite

Das Verhältnis La : I aller untersuchten Kristallite ist nahe 1 (vgl. Tabelle 8.3 für elf Meßpunkte an verschiedenen Kristalliten). Die sorgfältige Analyse der Punktspektren auf weitere nachweisbare Komponenten deutet auf kleinste Spuren Natrium und einen signifikanten Gehalt von Sauerstoff. Dieser ist für stark feuchtigkeitsempfindliche Proben mit geringfügiger Sauerstoff-Kontamination an der Kristallitoberfläche typisch und spricht nicht zwingend für einen definierten Einbau von Sauerstoff in die Kristallstruktur. Die Hydrolyseprodukte aggregieren in derartigen Fällen in einer amorphen Deckschicht der Kristalle.

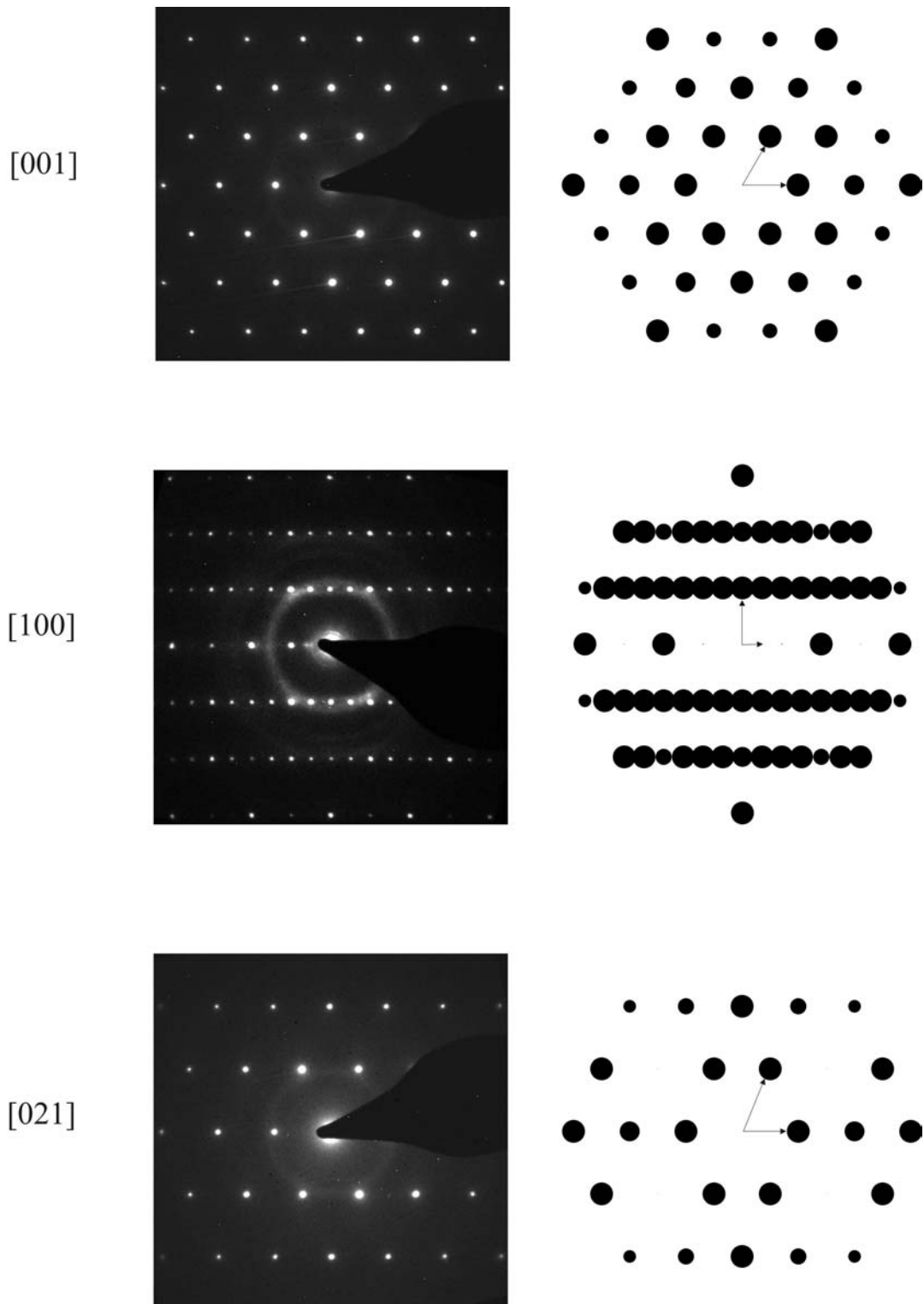
**Tabelle 8.3** Quantifizierung von EDX-Punktanalysen\* an LaI.

Spektrum Nr.	I / At.-%	La / At.-%
1	50.02	49.98
2	51.27	48.73
3	49.85	50.15
4	50.49	49.51
5	51.17	48.83
6	50.87	49.13
7	50.89	49.11
8	49.95	50.05
9	50.83	49.17
10	49.39	50.61
11	51.50	48.50
Mittelwert	50.57	49.43
Standardabweichung	0.57	0.57

\* Die Auswertung erfolgte jeweils anhand der L-Linien von Lanthan und Iod.

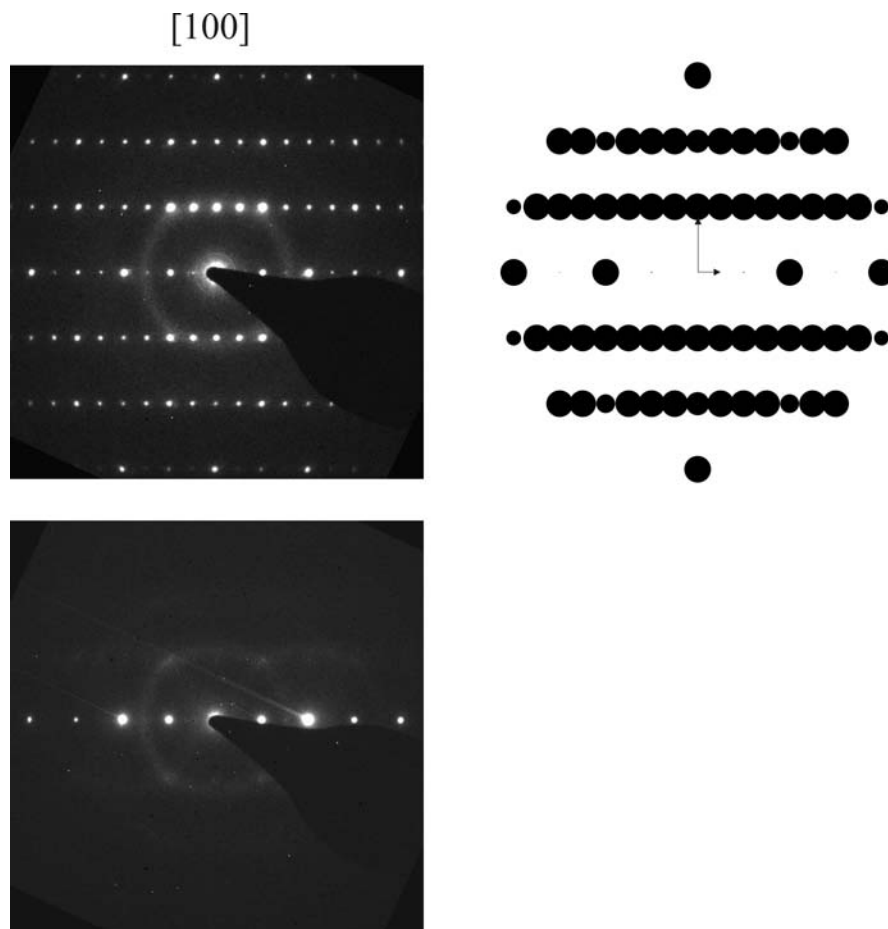
#### 8.3.4.2 Elektronenbeugung

Die experimentell ermittelten und die berechneten  $d$ -Werte sind im Rahmen der üblichen Fehlergrenze der Feinbereichsbeugung (ca. 0.05 Å) identisch (Beispiele mit berechneten  $d$ -Werten in Klammern:  $d(100)_{\text{exp.}} = 3.41 \text{ Å}$  (3.40 Å),  $d(001)_{\text{exp.}} = 9.71 \text{ Å}$  (9.71 Å)). Die Intensitätsabfolge in den Feinbereichsbeugungsdiagrammen von dünnen Kristallbereichen kann anhand berechneter Intensitäten wiedergegeben werden. Die Simulationen erfolgten in kinematischer Näherung auf der Basis des aus den Röntgendaten ermittelten Strukturmodells von LaI, vgl. Abb. 8.9.



**Abb. 8.9** Gegenüberstellung von experimentellen (*links*) und simulierten Feinbereichsbeugungsdiagrammen (*rechts*) für die angegebenen Zonenachsen.

In der Orientierung  $[100]$  wird die serielle Auslöschungsbedingung in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  ( $00l, l \neq 2n$ ) durchbrochen. Um eine Symmetrierniedrigung auszuschließen und um den Einfluß der dynamischen Anregung auf die Intensitäten  $00l$  zu demonstrieren, wurde ein Kristall ausgehend von der exakten Zonenachsenorientierung  $[100]$  um die Achse  $[001]$  stark verkippt (ca.  $20^\circ$ ), vgl. Abb. 8.10. Bei der Verkipfung nimmt die Intensität der kinematisch verbotenen Reflexen  $00l, l \neq 2n$  stark ab, bis diese schließlich nicht mehr signifikant sind. Dies kann als Hinweis auf eine dynamische Anregung gedeutet werden. Für die Reflexe  $00l, l = 2n \neq 4n$  zeigt sich allerdings ein Mißverhältnis zwischen den berechneten und experimentell ermittelten Intensitäten.



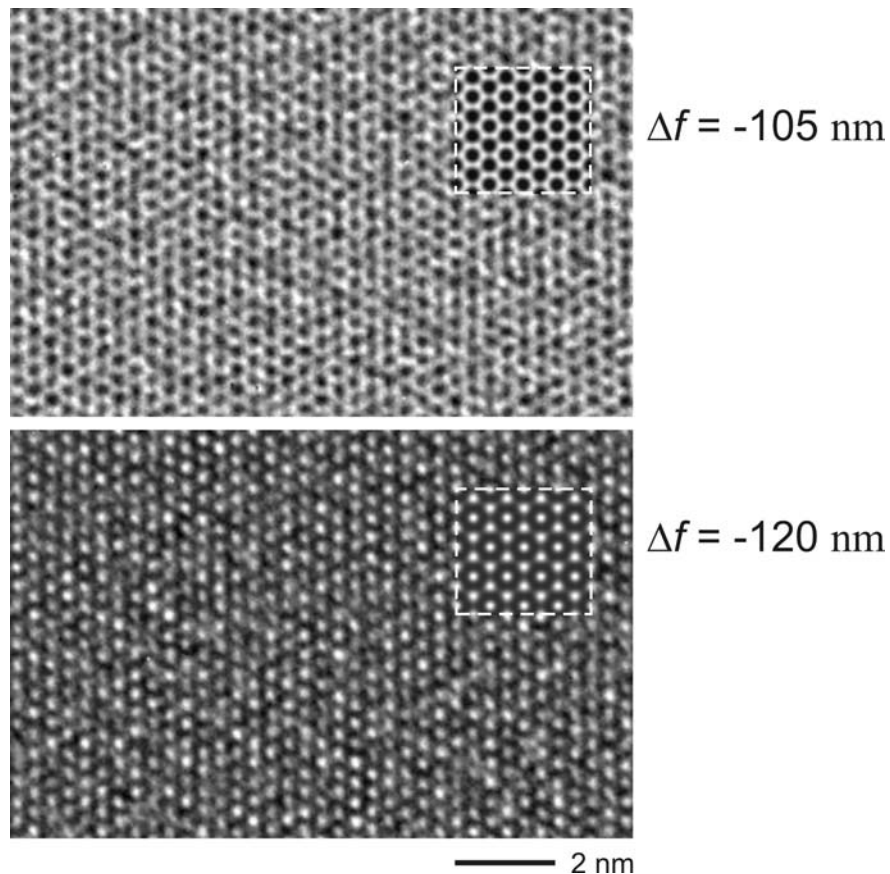
**Abb. 8.10** Verkipfungsexperiment zur Demonstration der dynamischen Anregung von Reflexen  $00l, l \neq 2n$ . Oben: Exakte Zonenachsenorientierung (Experiment: *links*, Simulation: *rechts*). Unten:  $00l$ -Reflexe in stark verkippter Orientierung.



### 8.3.4.2 HRTEM-Untersuchung

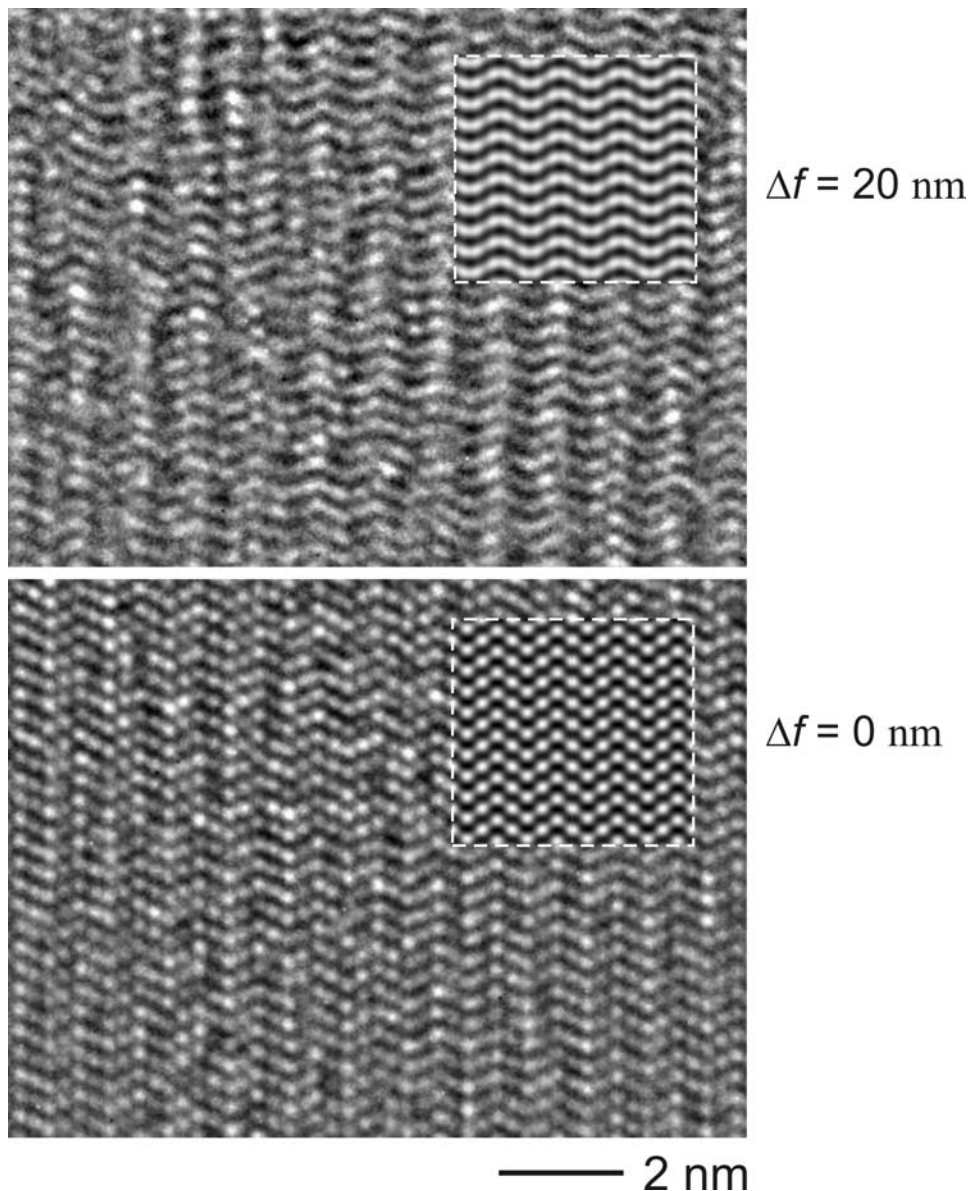
Die Proben sind in unterschiedlichen Kristalliten homogen, und es können auch keinerlei Domänen innerhalb eines Kristallites nachgewiesen werden. Alle untersuchten Kristalle zeigen keine systematischen Kristalldefekte, wie z.B. Antiphasen- oder Zwillingsgrenzflächen.

Hochaufgelöste Abbildungen wurden für die Orientierungen [001] und [100] aufgenommen. In der Zonenachsenorientierung [001] bilden die Kontraste unabhängig vom Fokus ein hexagonales Muster mit der Symmetrie  $6mm$ . Eine Gegenüberstellung von experimentellen hochaufgelösten Kontrasten und Simulationen (NiAs-Typ-Struktur) ist in Abb. 8.11 wiedergegeben. Die schwarzen und weißen Punkte korrelieren aufgrund der starken Defokussierung zwar nicht direkt mit Atomsäulen; trotzdem spricht die gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment für das aus Röntgendaten ermittelte Strukturmodell.



**Abb. 8.11** HRTEM längs [001] für die angegebenen Defokuswerte, mit eingefügten Simulationen (multislice-Verfahren mit drei slices, simuliert für eine Dicke von 1.9 nm).

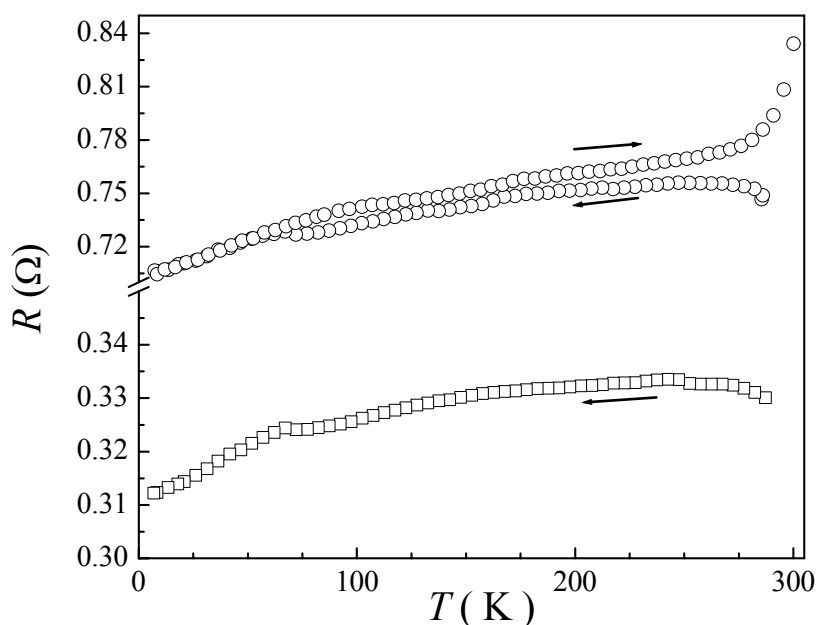
Die hochaufgelösten Abbildungen für die Zonenachse [100] sind in Abb. 8.12 dargestellt. Die Abbildung für  $\Delta f = 0$  nm kann strukturell interpretiert werden. Ein Vergleich mit einer Strukturprojektion (bzw. mit dem projizierten Kristallpotential) zeigt, dass die weißen Punkte in erster Näherung mit Atomsäulen korrespondieren. Die experimentell beobachtete Anordnung der Atomsäulen ist konsistent mit der sich bei den Röntgenuntersuchungen ergebenden NiAs-Typ-Struktur, vgl. auch die Übereinstimmung mit den in die experimentellen Abbildungen eingefügten Simulationen.



**Abb. 8.12** HRTEM längs [100] für die angegebenen Defokuswerte, mit eingefügten Simulationen (multislice-Verfahren mit drei slices, simuliert für eine Dicke von 3.9 nm).

### 8.3.4 Physikalische Eigenschaften

Wie von der ionischen Formulierung  $\text{La}^{3+}\text{I}(\text{e}^-)_2$  zu erwarten, zeigt LaI metallisches Verhalten (Abb. 8.13). Der elektrische Widerstand nimmt mit sinkender Temperatur langsam ab. In der Abkühlkurve ist eine Anomalie als schwaches Maximum bei  $T_{\text{max}} = 67 \text{ K}$  zu erkennen. In zwei unabhängigen Messungen wird dieses Maximum reproduziert. Es verschwindet jedoch beim Aufheizen der Probe. Oberhalb  $T_{\text{max}}$  beobachtet man eine Aufspaltung zwischen den Abkühl- bzw. Aufheizkurven  $R(T)$ , während bei tieferen Temperaturen die  $R$ -Werte identisch sind. Darüber hinaus kommt es zu einer krasserer Änderung des Widerstandes bei  $T < T_{\text{max}}$ , wie aus der größeren Steigung  $dR/dT$  deutlich wird. Dieser Effekt ist bisher nicht geklärt.



**Abb. 8.13** Elektrischer Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur für LaI. Die Messungen wurden an zwei unabhängigen Proben durchgeführt. Die Abkühl- bzw. Aufheizkurven sind mit den entsprechenden Pfeilen bezeichnet.

Messungen der magnetischen Suszeptibilität an einer röntgenografisch einphasigen Probe weisen auf *Pauli*-Paramagnetismus hin. Die Suszeptibilität<sup>a</sup> ist im Bereich  $T = 350\text{-}50 \text{ K}$  nahezu temperatur- bzw. feldunabhängig und beträgt  $\chi_0 = -65(5) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Nach Abzug diamagnetischer Inkremente ( $\chi_{\text{dia}} = -72 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) erhält man die *Pauli*-Suszeptibilität von  $\chi_{\text{Pauli}}(\text{LaI}) = 10(5) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

<sup>a</sup> Die Daten wurden auf den magnetischen Beitrag des Behälters korrigiert.

Diese ist viel kleiner verglichen mit dem in früheren Untersuchungen bestimmten Wert von  $200 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$  [7].

Bei Abkühlung unter ca. 5.5 K zeigt die Probe einen Übergang in den supraleitenden Zustand, jedoch beträgt der supraleitende Anteil nur etwa 0.5%. Es liegt daher nahe, diesen Effekt auf geringe Verunreinigung der Probe mit La zurückzuführen.

## 9 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die phasenreine Darstellung von Verbindungen mit der Zusammensetzung  $\text{LnHal}_n\text{Z}_x$  ( $n \leq 2$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ) und unterschiedlicher Valenzelektronenkonzentration und die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften. Dafür wurde sowohl der Weg des Einbaus von Interstitialwasserstoffatomen in die Kristallstruktur als auch die Möglichkeit der Kationen- bzw. Anionensubstitution besprochen. Die schichtartigen Verbindungen  $\text{LaI}_2$ ,  $\text{LaI}_2\text{H}_x$ ,  $\text{GdI}_2$ ,  $\text{GdI}_2\text{H}_x$ ,  $\text{GdIH}_x$  und  $\text{LaI}$  wurden synthetisiert und charakterisiert. Neben diesen bereits bekannten Phasen wurden auch die neuen metallreichen Verbindungen  $\text{YIH}_x$  und  $\text{Ln}_2\text{I}_2\text{Te}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Gd}$ ) dargestellt.

Die vollhydrierten Phasen  $\text{LnI}_2\text{H}$  erhält man durch Erhitzen der binären Verbindungen  $\text{LnI}_2$  in Wasserstoffatmosphäre (1 atm) bei 920 K. Die nichtstöchiometrischen Phasen  $\text{LnI}_2\text{H}_x$  ( $x < 1$ ) werden durch Tempern von  $\text{LnI}_2/\text{LnI}_2\text{H}$ -Gemengen dargestellt.

Bei der Hydrierung von  $\text{LaI}_2$  erfolgt eine Umordnung der Schweratomstruktur von quadratischen zu trigonalen Netzen. Röntgenografische Untersuchungen an bei 920 K erhaltenen Pulvern von  $\text{LaI}_2\text{H}_{0.95}$  weisen auf eine Stapelfehlordnung in der Struktur hin, die einer polytypen Verwachsung vom 2H-MoS<sub>2</sub>- und 2H-NbS<sub>2</sub>-Strukturtyp entspricht. Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 1000 K führt zu schärferen Pulverdiagrammen, die im wesentlichen im 2H-NbS<sub>2</sub>-Typ beschreibbar sind. Versuche zur Darstellung von Proben mit geringerem Wasserstoffgehalt  $\text{LaI}_2\text{H}_x$  belegen das Vorliegen einer Mischungslücke zwischen  $\text{LaI}_2$  und  $\text{LaI}_2\text{H}_x$  ( $0.5 \leq x \leq 1$ ) in guter Übereinstimmung mit früher ermittelten Werten.

Im Gegensatz zu den La-Verbindungen ist es möglich, isostrukturelle Hydridhalogenide  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  (2H-MoS<sub>2</sub>-Typ) im gesamten H-Bereich,  $0 \leq x \leq 1$ , zu erhalten. Nach elektrischen und magnetischen Messungen erfolgt eine erhebliche Änderung der physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt, besonders bei der Zusammensetzung  $x \approx 1/3$ .  $\text{GdI}_2$  ordnet ferromagnetisch bei  $T_C = 278 \pm 5$  K. Mit zunehmendem  $x$  nimmt die Curie-Temperatur stark ab. Der magnetische Übergang wird hierbei unscharf. Die Magnetisierungskurven sowie die Messungen der magnetischen Suszeptibilität in *ac*-Magnetfeldern deuten auf Koexistenz ferromagnetischer und antiferromagnetischer Wechselwirkungen hin. Dies führt zu einer frustrierten Spinkonfiguration, so dass bei  $x \approx 0.34$  die dreidimensionale ferromagnetische Ordnung verschwunden ist. Im Bereich  $0.42 \leq x \leq 0.69$  tritt Spinclusterglas-Verhalten bei  $T_f = 24$  K bzw. 3 K auf. Die Phasen größeren Wasserstoffgehaltes  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  ( $x = 0.78-0.97$ ) sind oberhalb 2 K paramagnetisch.

Alle beobachteten Effekte in der elektrischen Leitfähigkeit sind mit den magnetischen Übergängen verknüpft. Die H-haltigen Verbindungen  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  ( $x > 0.2$ ) sind Halbleiter. Für die ferromagnetischen Phasen wird der Widerstandsanstieg unterhalb der Übergangstemperatur durch ein angelegtes Magnetfeld stark reduziert. Es resultiert ein riesiger negativer Magnetwiderstand ( $\text{MR} = 90\%$  bei  $170\text{ K}$  und  $H = 70\text{ kOe}$  für  $x = 0.24$ ). Damit können diese Hydridhalogenide mit den besten, bisher bekannten CMR-Verbindungen verglichen werden.

In Analogie zu den bekannten Hydridhalogeniden  $\text{GdIH}_x$  ( $\approx 0.67 \leq x \leq 1.0$ ) werden die Verbindungen  $\text{YIH}_x$  aus  $\text{YH}_2/\text{YI}_3$ - bzw.  $\text{Y}/\text{YH}_2/\text{YI}_3$ -Gemengen hergestellt. Diese Substanzen kristallisieren in der Schweratomstruktur vom  $\text{ZrBr}$ -Typ, in der dichtgepackte Ln-Doppelschichten beidseitig von gleichartigen Netzen aus I-Atomen umgeben sind. Die H-Atome besetzen partiell bzw. völlig ( $x = 1$ ) die Tetraederlücken innerhalb der Metallatomdoppelschichten.

Die nichtmagnetischen Phasen  $\text{YIH}_x$  sind bei  $300\text{ K}$  metallisch. Mit sinkendem Wasserstoffgehalt wird eine Tendenz zur Lokalisierung der Leitungselektronen (Zunahme der Widerstandswerte, Absenkung der *Pauli*-Suszeptibilität) beobachtet. Bei tiefen Temperaturen tritt zudem ein diffuser Metall-Halbleiter-Übergang ein, der bei Annäherung an die untere Phasengrenze  $\text{YIH}_{0.61}$  zu höheren Temperaturen verschoben ist.

Anwesenheit magnetischer Atome führt zur wesentlichen Änderung der elektrischen Eigenschaften. Im System  $\text{GdIH}_x$  wird ein Metall-Halbleiter-Übergang bei  $x \approx 0.80$  beobachtet. Ähnlich wie für  $\text{GdI}_2\text{H}_x$ , allerdings bei tieferen Temperaturen ( $T < 50\text{ K}$ ), kann der elektrische Widerstand von  $\text{GdIH}_x$  ( $x < 0.80$ ) durch ein angelegtes Magnetfeld drastisch unterdrückt werden. Für  $\text{GdIH}_{0.71}$  beträgt der negative Magnetwiderstandswert bei  $2\text{ K}$  und  $H = 70\text{ kOe}$  über  $99\%$ .

Die Hydriodide  $\text{GdIH}_x$  weisen ein kompliziertes magnetisches Verhalten auf. Den spezifischen Wärmekapazitäts- und Suszeptibilitätsmessungen zufolge ordnen die Phasen  $\text{GdIH}_x$  ( $0.71 \leq x \leq 0.86$ ) antiferromagnetisch im Bereich von  $30\text{ K}$  bis  $50\text{ K}$ . Die Verbindungen mit „lokalisierten“ Valenzelektronen ( $x \leq 0.78$ ) zeigen zusätzlich Spinclusterglas-Verhalten bei tieferen Temperaturen.

Die ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften von  $\text{GdIH}_x$  lassen sich im Rahmen des „magnetischen Polaron“-Modells (Bildung ferromagnetischer Cluster in einer antiferromagnetischen Matrix) beschreiben. Das Auftreten der ferromagnetischen Phase mit sinkender Temperatur wurde experimentell durch Magnetisierungsmessungen bestätigt.

Durch Wasserstoffaufnahme entstehen aus  $\text{LnIH}_x$  die salzartigen Verbindungen mit der Zusammensetzung  $\text{LnIH}_2$ . Für  $\text{YIH}_2$  wurde die Anordnung der Schweratome aus Pulverdaten bestimmt. Die Struktur ist analog zu  $\text{TbBrD}_2$  aufgebaut. Sie besteht aus IYYI-Schichtpaketen mit der zentrosymmetrischen Stapelfolge  $A\beta\alpha B$ . Im Gegensatz zu allen bisher bekannten Verbindungen  $\text{LnHalH}_2$ , in deren Elementarzellen 3 Schichtpakete  $\text{HalLnLnHal}$  entlang  $c$  gestapelt sind, entspricht die Translationsperiode in  $\text{YIH}_2$  nur einem Schichtpaket (1T-Typ). Die gleiche Stapelvariante wurde auch für  $\text{GdIH}_2$  gefunden.

Versuche zum partiellen Ionenersatz  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_2$  bzw.  $\text{La}(\text{I}_{1-x}\text{Te}_x)_2$  durch Umsetzung von  $\text{LaI}_2$  mit  $\text{BaI}_2$  bzw. mit  $\text{LaTe}_2$  ergaben keine Mischkristalle. Sie führen zu Redoxreaktionen unter Bildung stöchiometrischer Verbindungen. In Erweiterung der Untersuchungen wurden die neuen ternären Phasen  $\text{Ln}_2\text{I}_2\text{Te}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$ ) erhalten.

Die Struktur von  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  wurde aus Pulverdaten bestimmt. Die Verbindungen  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  und  $\text{Gd}_2\text{I}_2\text{Te}$  kristallisieren im  $3R\text{-Lu}_2\text{Cl}_2\text{C}$ -Typ. Die Metall- und Halogenatome sind wie in den beschriebenen Hydridhalogeniden  $\text{LnIH}_2$  mit 3 Schichtpaketen  $\text{HalLnLnHal}$  pro Translationsperiode angeordnet. Allerdings besetzen die Te-Atome alle Oktaederlücken in der Metallatompäckung.

Im Gegensatz zu den antiferromagnetischen Phasen  $\text{GdIH}_x$  ( $0.71 \leq x \leq 0.86$ ), bei denen die Tetraederlücken der Metallatomdoppelschichten von Wasserstoffatomen besetzt sind, führt die Besetzung der Oktaederlücken in  $\text{Gd}_2\text{I}_2\text{Te}$  zu ferrimagnetischer Ordnung mit  $T_c \approx 160$  K. Die Verbindung  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  zeigt *Pauli*-Paramagnetismus ( $\chi_p = 135(5) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ ).

Bei Raumtemperatur zeigen beide Substanzen metallisches Verhalten. Mit sinkender Temperatur ist im Leitfähigkeitsverhalten von  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  eine Anomalie bei 120 K erkennbar. Für  $\text{Gd}_2\text{I}_2\text{Te}$  tritt ein Widerstandsanstieg im magnetisch geordneten Zustand ein.

Bei den Versuchen zur Darstellung von Interkalationsverbindungen  $\text{Na}_x\text{LaI}_2$  durch Erhitzen von  $\text{LaI}_2$  in Na-Schmelzen wurde eine neue Synthesemethode für das Lanthanmonoiodid  $\text{LaI}$  gefunden. Der wesentliche Aspekt dieser Synthesemethode ist neben der Erniedrigung der Reaktionstemperatur die Verkürzung der Reaktionszeit bei befriedigender Ausbeute von  $\text{LaI}$ . Die Messungen des elektrischen Widerstandes an Pulverproben zeigen, dass die Verbindung metallisch ist. Aus der *Pauli*-Suszeptibilität wurde in der freien Elektronengas-Näherung die Zustandsdichte bei der Fermienergie  $N(E_F) \approx 0.3 \text{ eV}^{-1} \cdot \text{F.E.}^{-1}$  berechnet.

## 10 Summary

### Electrical and magnetic properties of the rare earth metal-rich halides

#### *General Aspects*

The chemistry of the rare earth elements has been restricted for a long time to ionic trivalent lanthanide compounds with the exception of some divalent ( $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$ ) and tetravalent ( $\text{Ce}^{4+}$ ) compounds, whose existence has been associated with the special stability of  $4f^0$ ,  $4f^7$  and  $4f^{14}$  electronic configurations. However, during the past few decades there has been a great progress in the preparation of metal-rich halides of the rare earth metals with a halogen-to-metal ratio  $\text{Hal/Ln} < 3$ . Compared with normal valence ionic compounds, the metal-rich lanthanide halides have extra electrons, which are not localized in the  $4f$  orbitals and involved in metal-metal bonding. Coexistence of well localized magnetic moments and itinerant electrons make these compounds attractive objects to possess interesting physical properties such as colossal negative magnetoresistance (CMR) associated with a field-induced decrease of the electrical resistivity.

Layered reduced iodides  $\text{LnI}_2$  and related ternary compounds  $\text{LnIH}_x$  are of particular interest.  $\text{GdI}_2$  was found to be a colossal magnetoresistive material at room temperature ( $\text{MR} \approx 60\%^*$ ). The results of band structure calculations suggested that an even more dramatic CMR effect might be achieved via *hole doping* of  $\text{GdI}_2$ , while in the case of  $\text{LaI}_2$  it could result in superconductivity. The hydride halides  $\text{GdBr(I)H}_x$  also show a colossal change in the low-temperature resistivity by applying a strong magnetic field, when  $x$  approaches its lower limit of about 0.67.

The purpose of this work was hence the preparation of single phase compounds  $\text{LnI}_n\text{Z}_x$  ( $n \leq 2$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ,  $\text{Ln} = \text{Y, La and Gd}$ ,  $\text{Z} = \text{H, Te}$ ) with a variable valence electron concentration and the study of their physical properties. From a chemist's view, hole doping can be achieved by substitution of  $\text{Ln}^{3+}$  by  $\text{Ba}^{2+}$  or by substitution of  $\text{I}^-$  by  $\text{Te}^{2-}$ , as well as by localization of conduction electrons via hydrogen insertion into the structure.

---

\* The magnetoresistance ratio (MR) is defined as  $\Delta\rho/\rho_0 = \{[\rho(H,T) - \rho(0,T)]/\rho(0,T)\} 100 \%$



*Hydride Halides LnI<sub>2</sub>H<sub>x</sub> (Ln = La, Gd)*

Heating of LaI<sub>2</sub> under 1 bar hydrogen pressure to 650°C leads to light gray LaI<sub>2</sub>H<sub>0.95(3)</sub>, accompanied by a structural rearrangement from square planar nets of La, I atoms to trigonal layers. Sharp reflections in the XRD pattern can be indexed in  $P6_3/mmc$  with  $a = 4.2158(7)$  Å and  $c = 15.508(3)$  Å, however, diffuse reflections indicate the presence of stacking faults in the structure, which correspond to a polytypic intergrowth of MoS<sub>2</sub>- and NbS<sub>2</sub>-type structural fragments. Increasing the reaction temperature to 730°C results in a better defined diffraction pattern with the peak positions close to those of the 2H-NbS<sub>2</sub> structure type. Detailed studies of the pattern profile revealed a statistical intergrowth of 70% MoS<sub>2</sub>- and 30% NbS<sub>2</sub>-type structural fragments for the sample prepared at 650°C, whereas samples prepared at 730-800°C are composed of 10% MoS<sub>2</sub>- and 90% NbS<sub>2</sub>-type stacking.

An X-ray powder study of the samples LaI<sub>2</sub>H<sub>x</sub> proved a miscibility gap between LaI<sub>2</sub> and LaI<sub>2</sub>H<sub>x</sub> ( $0.5 \leq x \leq 1$ ) in good agreement with previous results. With decreasing H-content of the homogeneous phase the lattice parameters change in opposite direction,  $a$  increasing to 4.236(1) Å and  $c$  decreasing to 15.39(2) Å for the lower limit.

In contrast to the lanthanum phases, the homologous hydride halides GdI<sub>2</sub>H<sub>x</sub> can be prepared in the whole H-range,  $0 \leq x \leq 1$ . These phases crystallize with the 2H-MoS<sub>2</sub>-type structure of the heavy atoms. The hydrogen variation is accompanied by a monotonic change in the lattice parameters,  $a$  decreases from 4.074(1) to 4.023(1) Å and  $c$  increases from 15.050(5) to 15.394(5) Å for  $x = 0$  to 0.97. However, the molar volume as a function of the H-content passes through a maximum at  $x \approx 0.35$ , suggesting an ordering of the hydrogen atoms for  $x = 1/3$ .

Magnetization and resistivity measurements indicate a substantial change of the physical properties in GdI<sub>2</sub>H<sub>x</sub> as a function of the hydrogen content, particularly as  $x$  approaches a critical value of 1/3. GdI<sub>2</sub> orders *ferromagnetically* at  $T_C = 278 \pm 5$  K. With increasing  $x$  the Curie temperature is rapidly decreased, while the magnetic transition becomes indistinct. In addition, the magnetization curves as well as measurements of the magnetic ac-susceptibility indicate the coexistence of *ferromagnetic* and *antiferromagnetic* exchange interactions. This leads to a frustrated spin configuration, so that the long-range magnetic ordering disappears for  $x > 0.34$ . The phases GdI<sub>2</sub>H<sub>x</sub> ( $0.42 \leq x \leq 0.69$ ) exhibit *spincluster-glass* behavior below the

magnetic freezing temperature  $T_f = 24\text{K}$  and  $3\text{K}$ , respectively for  $x = 0.42$  and  $0.69$ . For the samples with higher hydrogen content no magnetic anomalies have been observed above  $2\text{K}$ .

The hydride halides  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  ( $x > 0.19$ ) show thermally activated conduction with increasing electrical resistivity upon cooling. For the ferromagnetic compounds, the resistivity increase is also accompanied by a change of the activation energy at the magnetic transition. In a strong magnetic field ( $H$ ) the resistivity drastically decreases below  $T_C$  resulting in an enormous negative magnetoresistance (MR) as large as  $90(50)\%$  for  $x = 0.24$  at  $170(300)\text{K}$  and  $H = 70\text{kOe}$ . The gadolinium hydride halides  $\text{GdI}_2\text{H}_x$  ( $x < 0.33$ ) could thus be compared with the best known CMR materials.

#### *Hydride Halides $\text{LnIH}_x$ ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}$ )*

The graphite-like yttrium hydride halides,  $\text{YIH}_x$  ( $0.8 \leq x \leq 1.0$ ), have been prepared in quantitative yields by heating either  $\text{YI}_3/\text{YH}_2$  (1:2) or stoichiometric  $\text{YI}_3/\text{YH}_2/\text{Y}$  mixtures in sealed Ta ampoules at  $900^\circ\text{C}$ . A lower limit of the homogeneity range,  $x \approx 2/3$ , has been determined from dehydrogenation experiments. All  $\text{YIH}_x$  phases adopt the ZrBr-type heavy-atom structure. The hydrogen variation is accompanied by a change in the  $c$  lattice constant from  $31.162(3)$  to  $31.033(1)\text{Å}$  for  $x = 0.61(3)$  to  $1.02(3)$ . It is striking that the  $\text{GdIH}_x$  phases synthesized under similar conditions crystallize in two polymorphs, depending on the composition of the starting mixtures. Samples obtained from  $\text{GdI}_3/\text{GdH}_2/\text{Gd}$  reagents have the ZrBr-type structure, while those obtained from  $\text{GdI}_3/\text{GdH}_2$  (1:2) adopt the “2s”-type structure.

The  $\text{YIH}_x$  phases reversibly react with hydrogen at  $400\text{-}600^\circ\text{C}$  to form the light green salt-like compound  $\text{YIH}_2$ . However, increasing the reaction temperature above  $700^\circ\text{C}$  causes decomposition to an unidentified phase being in equilibrium with  $\text{YH}_2$  and  $\text{YI}_3$ . The structure of  $\text{YIH}_2$  (space group  $P\bar{3}m1$ ;  $a = 3.8579(3)\text{Å}$ ,  $c = 10.997(1)\text{Å}$ ) has the same heavy atom arrangement as in related  $\text{TbBrD}_2$ , as was found by x-ray powder diffraction data refinement with the Rietveld method. It consists of close-packed bilayers of metal atoms enclosed within two close-packed halide sheets. However, in contrast to all so far known  $\text{LnHalH}_2$  phases, the translation period of  $\text{YIH}_2$  corresponds to one slab I-Y-Y-I with the centrosymmetric stacking sequence AbaB (1T form), which is the characteristic sequence for  $\text{ZrHalH}$  ( $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). The same stacking sequence (1T form) has also been found for  $\text{GdIH}_2$ .

Nonmagnetic samples  $\text{YIH}_x$  ( $x \leq 1.0$ ) show metallic conductivity at room temperature, which changes into semiconducting behavior with decreasing temperature as  $x$  approaches its lower value  $\approx 2/3$ . The reduction of the hydrogen content results in a decrease of the charge carrier concentration as evidenced by (a) an appreciable increase of the electrical resistivity; (b) a shift of the minimum in  $\rho(T)$  towards higher temperatures, from ca. 35 K for  $x = 1.02$  to about 110 K for  $x = 0.61$ ; (c) a decrease of the Pauli susceptibilities from  $66 \text{ cm}^3/\text{mol}$  for  $x = 0.79$  to  $46 \text{ cm}^3/\text{mol}$  for  $x = 0.61$ .

The presence of magnetic Gd ions leads to significant changes in the electrical transport properties and anomalous magnetic behavior. By reducing the hydrogen content in  $\text{GdIH}_x$  ( $0.69 \leq x \leq 0.86$ ) a metal-insulator(MI) transition occurs at the critical concentration  $x \approx 0.80$ . For the semiconducting samples ( $x < 0.80$ ), a colossal negative magnetoresistance as large as 3 orders of magnitude ( $\text{MR} > 99\%$ ) has been observed for  $x \approx 0.7$  at 2 K and  $H = 70 \text{ kOe}$ . On the other hand, the metallic  $\text{GdIH}_{0.86}$  phase exhibits a complex magnetoresistance which is positive around the Néel temperature and becomes negative at temperatures well below  $T_N$ .

The magnetic studies have revealed the presence of competing *antiferromagnetic* and *ferromagnetic* interactions in  $\text{GdIH}_x$  with predominance of the latter at low temperatures when  $x$  approaches its lower limit. These yield unusual antiferromagnetic ordering below  $T_N$ , varying from 50 K for  $x = 0.86$  to 30 K for  $x = 0.71$ . The sample  $\text{GdID}_{0.69}$  shows, in contrast to the other hydride iodides, a spontaneous magnetization below 30 K. Besides cooperative magnetic effects, a spincluster-glass behavior for the  $\text{GdIH}_x$  compounds on the localized electronic side of the MI transition ( $x \leq 0.78$ ) has been observed at low temperatures.

The metal-insulator transition in  $\text{GdIH}_x$  is mainly attributed to strong interaction between itinerant (Gd 5d) electrons and localized (Gd 4f) spins. The negative magnetoresistance and magnetic correlations in the layered hydride halides  $\text{GdIH}_x$  can be described in terms of a mobility edge concept and formation of bound magnetic polarons, clusters of ferromagnetically coupled Gd spins around the trapped electron in an antiferromagnetic host.

#### *Substitution Reactions towards $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_2$ or $\text{La}(\text{I}_{1-x}\text{Te}_x)_2$*

Attempts to substitute La by Ba as well as I by Te via solid state reactions of  $\text{LaI}_2$  with  $\text{BaI}_2$  or with  $\text{LaTe}_2$  have resulted in no mixed  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_2$  or  $\text{La}(\text{I}_{1-x}\text{Te}_x)_2$  phases, respectively. Heating

of  $x\text{BaI}_2/(1-x)\text{LaI}_2$  mixtures ( $x = 0.1, 0.2$ ) at 800-835°C gave  $\text{LaBaI}_4$  and  $\text{LaI}_2$ . The reactions between  $\text{LaI}_2$  and  $\text{LaTe}_2$  at 820°C are accompanied by redox processes with the formation of  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}/\text{La}_2\text{I}_5$  ( $x = 0.1$ ),  $\text{LaI}_3/\text{LaTe}$  ( $x = 0.2$ ) or  $\text{LaI}_3/\text{La}_2\text{Te}_3$  ( $x = 0.5$ ).

In further experiments, the new ternary compounds  $\text{Ln}_2\text{I}_2\text{Te}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Gd}$ ) have been synthesized by heating stoichiometric  $\text{LnI}_3/\text{Ln}/\text{Te}$  mixtures at 825°C. Both compounds crystallize with the  $3R\text{-Lu}_2\text{Cl}_2\text{C}$ -type structure. For  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$ , the arrangement of atoms has been refined with the Rietveld method from X-ray powder data (space group:  $R\bar{3}m$ ;  $a = 4.5096(2)$  Å,  $c = 32.526(2)$  Å). As in  $\text{LnIH}_2$ , close-packed bilayers of the metal atoms are sandwiched between layers of the iodide atoms to form three I-Ln-Ln-I slabs in the hexagonal unit cell. The tellurium atoms occupy all octahedral voids in the metal atom bilayers.

In contrast to the antiferromagnetic phases  $\text{GdIH}_x$  ( $0.71 \leq x \leq 0.86$ ) in which tetrahedral voids in the metal atom substructure are occupied by H atoms, the occupation of octahedral voids in  $\text{Gd}_2\text{I}_2\text{Te}$  leads to a *ferrimagnetic* transition at  $T_c \approx 160$  K. Polycrystalline samples of  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  show a weak paramagnetic behavior which is attributed to a small contamination of samples with a paramagnetic impurity. After corrections for the magnetic impurities the *Pauli* paramagnetism for  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$ ,  $\chi_{\text{Pauli}} = 135(5) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ , has been determined.

$\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  und  $\text{Gd}_2\text{I}_2\text{Te}$  are metallic at room temperature. With decreasing temperature, the electrical resistivity of  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  passes over a characteristic maximum at 120 K, while in  $\text{Gd}_2\text{I}_2\text{Te}$  it rapidly increases upon cooling the sample below the magnetic transition temperature.

During attempts to intercalate  $\text{LaI}_2$  with Na by heating the lanthanum diiodide in Na-melt a new synthetic route for the lanthanum monoiodide  $\text{LaI}$  has been found. The main advantage of this method with respect to a synproportionation reaction of  $\text{LaI}_3$  with La consists in a decrease of the reaction temperature as well as in a considerable reduction of the reaction time, whereas  $\text{LaI}$  can be obtained in good yields. Measurements of the electrical resistivity on polycrystalline samples revealed metallic behavior for  $\text{LaI}$  in the range 10-300 K. Upon cooling, a small maximum in the resistivity has been observed at 67 K. This anomaly disappeared upon heating a sample, however yielding a hysteresis in  $\rho(T)$  above 70 K. From the *Pauli* susceptibility an electron density of states at the Fermi level of about  $0.3 \text{ eV}^{-1} \cdot \text{f.u.}^{-1}$  has been evaluated.

## Literatur

- [1] J.E. Mee, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **4** (1965), 88.
- [2] J.D. Corbett, R.A. Sallach, D.A. Lokken, *Adv. Chem. Ser.* **71** (1967), 56.
- [3] A. Simon, N. Holzer, Hj. Mattausch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **456** (1979), 207.
- [4] A. Simon, Hj. Mattausch, G.J. Miller, W. Bauhofer, R.K. Kremer, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 15, ed. K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring, North-Holland Publisher, Amsterdam-London-New York-Tokyo 1991, p. 191.
- [5] J.D. Corbett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1996), 575.
- [6] G. Meyer, *Chem. Rev.* **88** (1988), 93.
- [7] J.D. Martin, J.D. Corbett, *Angew. Chem.* **107** (1995), 234.
- [8] A. Simon, Hj. Mattausch, R. Eger, R.K. Kremer, *Angew. Chem.* **103** (1991), 1209.
- [9] A. Simon, A. Yoshiasa, M. Bäcker, R.W. Henn, C. Felser, R.K. Kremer, Hj. Mattausch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622** (1996), 123.
- [10] R.W. Henn, W. Schnelle, R.K. Kremer, A. Simon, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996), 374.
- [11] C. Felser, K. Ahn, R.K. Kremer, R. Sheshadri, A. Simon, *J. Solid State Chem.* **147** (1999), 19.
- [12] K. Ahn, C. Felser, R. Sheshadri, R.K. Kremer, A. Simon, *J. Alloys Comp.* **303-304** (2000), 252
- [13] W. Bauhofer, W. Joss, R.K. Kremer, Hj. Mattausch, A. Simon, *J. Magn. Magn. Mater.* **104-107** (1992), 1243.
- [14] A. Simon, *Angew. Chem.* **109** (1997), 1872.
- [15] O.K. Andersen, O. Jepsen, A.I. Liechtenstein, I.I. Mazin, *Phys. Rev. B* **49** (1994), 4145.
- [16] L.N. Bulaevskii, *Sov. Phys. Usp. Engl. Transl.* **18** (1976), 574.
- [17] C. Felser, R. Sheshadri, A. Leist, W. Tremel, *J. Mater. Chem.* **8** (1998), 787
- [18] L. van Hove, *Phys. Rev.* **89** (1953), 1189.
- [19] J.H. Burrow, C.H. Maule, P. Strange, J.N. Tothill, J.A. Wilson, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20** (1987), 4115.
- [20] O. Jepsen, O.K. Andersen, *Z. Phys. B* **97** (1995), 35.

- [21] H. Imoto, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **20** (1981), 630.
- [22] A. Simon, Hj. Mattausch, R. Eger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **550** (1987), 50.
- [23] C. Michaelis, Hj. Mattausch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **610** (1992), 23.
- [24] H.L. Krauss, H. Stach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **366** (1969), 34.
- [25] Hj. Mattausch, W. Schramm, R. Eger, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **530** (1985), 43.
- [26] H.E. Flotow, D.W. Osborne, K. Otto, *J. Chem. Phys.* **36** (1962), 866.
- [27] M.D. Taylor, C.P. Carter, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24** (1962), 387.
- [28] J. Kutscher, A. Schneider, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **7** (1971), 815.
- [29] G. Brauer [Hrsg.], „*Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*“, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 3. Aufl. 1981.
- [30] A.A. Yarovoi, G.E. Revzin, L.M. Petrova, *Neorg. Mat. (Russ.)* **7** (1971), 437.
- [31] C. Michaelis, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1991.
- [32] R. Eger, Hj. Mattausch, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **48** (1993), 48.
- [33] E. Scholz, „*Karl Fischer Titration*“, Springer Verlag, Berlin 1958.
- [34] B.N. Dutta, *Phys. Status Solidi* **2** (1962), 984. (Si : PDF Nr. 27-1402).
- [35] WinXPOW Software, Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt 1998.
- [36] M.M.J. Treacy, J.M. Newsam, M.W. Deem, *Proc. R. Soc. Lond. A* **433** (1991), 499.
- [37] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* **4** (1971), 138.
- [38] M.J. Buerger, „*The precession method in X-ray crystallography*“, John Wiley and Sons, New York, 1. Aufl. 1964.
- [39] H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2** (1969), 65.
- [40] J. Rodriguez-Carvajal, FullProf 2000, Program for the structure refinement with Rietveld analysis, LLB CEA-CNRS 2001.
- [41] R.A. Young, „*The Rietveld Method*“, Oxford University Press, New York 1995.
- [42] W.A. Dollase, *J. Appl. Crystallogr.* **19** (1986), 267.
- [43] P.O. Jeitschko, A. Simon, R. Ramlau, Hj. Mattausch, *Eur. Microsc. Anal.* **2** (1997), 21
- [44] P.A. Stadelman, *Ultramicroscopy* **21** (1987), 131

- [45] K. Honda, *Ann. Phys.* **32** (1910), 1027.
- [46] M. Owen, *Ann. Phys.* **37** (1910), 657.
- [47] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, “*Solid State Physics*”, Saunders College Publishing, Philadelphia 1976, 663.
- [48] P.W. Selwood, “*Magnetochemistry*”, Interscience, New York, 2. Aufl. 1956.
- [49] R.L. Carlin, “*Magnetochemistry*“, Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1986.
- [50] L.J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.* **13** (1958), 1.
- [51] F. Kohlrausch, „*Praktische Physik 2*“, B.G. Teubner Verlag, Stuttgart, 22 Aufl. 1968, 304.
- [52] J.D. Corbett, L.F. Druding, W.J. Burkhard, C.B. Lindahl, *Discuss. Farad. Soc.* **32** (1962), 79.
- [53] E. Warkentin, H. Bärnighausen, *Proc. 3rd European Crystallographic Meeting*, Zürich 1976, 354.
- [54] K. Stöwe, S. Tratzky, H.P. Beck, A. Jungmann, R. Claessen, R. Zimmermann, G. Meng, P. Steiner, S. Hüfner, *J. Alloys Comp.* **246** (1997), 101.
- [55] C. Michaelis, Hj. Mattausch, H. Borrmann, A. Simon, J.K. Cockcroft, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **607** (1992), 29.
- [56] E. Warkentin, H. Bärnighausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **459** (1979), 187.
- [57] M. Bäcker, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1997.
- [58] N. Gerlitzki, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002), 915.
- [59] W. Buckel, „*Supraleitung, Grundlagen und Anwendungen*“, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1994.
- [60] K. Stöwe, *J. Solid State Chem.* **149** (2000), 155.
- [61] E.I. Yarembash, E.S. Vigileva, A.A. Eliseev, *Neorg. Mater. (Russ.)* **1** (1965), 149.
- [62] W. Bronger, in: *Crystallography and Crystal Chemistry of Materials with Layered Structures*, ed. F. Lévy, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht 1976.
- [63] J. Mahy, G.A. Wiegers, F. Vanbolhuis, A. Diederling, R.J. Haange, *Phys. stat. sol. (a)* **107** (1988), 873.
- [64] M.A. Ruderman, C. Kittel, *Phys. Rev.* **96** (1954), 99.
- [65] T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **16** (1956), 45.
- [66] K. Yoshida, *Phys. Rev.* **106** (1957), 893.

- [67] H. Lueken, “*Magnetochemie*”, B.G. Teubner Verlag, Stuttgart, Leipzig 1999.
- [68] V. Canella, J.A. Mydosh, *Phys. Rev. B* **6** (1972), 4220.
- [69] C.A.M. Mulder, A.J. van Duyneveldt, J.A. Mydosh, *Phys. Rev. B* **23** (1981), 1384.
- [70] J. Ferré, J. Rajchenbach, H. Maletta, *J. Appl. Phys.* **52** (1981), 1697.
- [71] J.A. Mydosh, “*Spin Glasses: An Experimental Introduction*”, Taylor and Francis, London 1993.
- [72] E. Warkentin, *Dissertation*, Universität Karlsruhe 1977.
- [73] E. Gladrow, *Diplomarbeit*, Universität Karlsruhe 1977.
- [74] C. Michaelis, W. Bauhofer, H. Buchkremer-Hermanns, R.K. Kremer, A. Simon, G.J. Miller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **618** (1992), 98.
- [75] J.A. Wilson, F.J. Di Salvo, S. Mahajan, *Adv. Phys.* **24** (1975), 117.
- [76] H. Bärnighausen, *private Mitteilung*.
- [77] S. Putilin, E. Antipov, ICDD Grant in Aid, 1995 (GdIO: PDF Datenbank, N 47-1671).
- [78] A. Kasten, P.H. Mueller, M. Schienle, *Solid State Commun.* **51** (1985), 919.
- [79] I. Eremin, P. Thalmeier, P. Fulde, R.K. Kremer, K. Ahn, A. Simon, *Phys. Rev. B* **64** (2001), 064425
- [80] H.E. Stanley, “*Introduction to phase transitions and critical phenomena*”, Oxford University Press, New York, Oxford 1987.
- [81] B. Widom, *J. Chem. Phys.* **43** (1965), 3892.
- [82] V.L. Ginzburg, L.D. Landau, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **20** (1950), 1064.
- [83] J.C. Le Guillou, J. Zinn-Justin, *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977), 95.
- [84] R. Reisser, R.K. Kremer, A. Simon, *Phys. Rev. B* **52** (1995), 3546.
- [85] A. Arrott, J.E. Noakes, *Phys. Rev. Lett.* **19** (1967), 786.
- [86] L.J. de Jongh, A.R. Miedema, *Adv. Phys.* **23** (1974), 1.
- [87] T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **22** (1959), 227.
- [88] K.A. McEwen, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 1, ed. K.A. Gschneidner Jr., North-Holland Publisher, Amsterdam, London, New York 1978, S. 411.
- [89] K. McEwen, G.D. Webber, L.W. Roeland, *Physica B* **86-88** (1977), 531.



- [90] E.M. Levin, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. B* **62** (2000), R14625.
- [91] E.M. Levin, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., *J. Appl. Phys.* **90** (2001), 6255.
- [92] M.F. Hundley, M. Hawley, R.H. Heffner, Q.X. Jia, J.J. Neumeier, J. Tesmer, J.D. Thompson, X.D. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995), 860.
- [93] K. Li, L. Liu, J. Sun, X.J. Xu, J. Fang, X.W. Cao, J.S. Zhu, Y.H. Zhang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** (1996), 14.
- [94] Y. Tian, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **32** (1993), 400.
- [95] D. Stauffer, A. Aharony, “*Introduction to Percolation Theory*”, Taylor and Francis, London 1992.
- [96] J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100** (1955), 654.
- [97] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **10** (1959), 87.
- [98] A.P. Ramirez, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **24** (1994), 453.
- [99] G. Czjzek, V. Oestereich, H. Schmidt, D. Weschenfelder, *unveröffentlichte Ergebnisse*, zitiert in [78].
- [100] G. Meyer, S.-J. Hwu, S. Wijeyesekera, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **25** (1986), 4811.
- [101] Hj. Mattausch, R. Eger, J.D. Corbett, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **616** (1992), 157.
- [102] F. Ueno, K. Ziebeck, Hj. Mattausch, A. Simon, *Rev. Chim. Miner.* **21** (1984), 804.
- [103] Hj. Mattausch, A. Simon, K. Ziebeck, *J. Less-Common Met.* **113** (1985), 149.
- [104] C. Michaelis, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart 1986.
- [105] R. Müller-Käfer, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1988.
- [106] Th. Schleid, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **552** (1987), 90.
- [107] J.K. Cockcroft, W. Bauhofer, Hj. Mattausch, A. Simon, *J. Less-Common Met.* **152** (1989), 227.
- [108] A.S. Izmailovich, S.I. Troyanov, V.I. Tsirelnikov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **19** (1974), 1597.
- [109] D.G. Adolphson, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **15** (1976), 1820.
- [110] R.L. Daake, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **16** (1977), 2029.
- [111] O. Beckmann, H. Boller, H. Nowotny, *Monatsh. Chem.* **101** (1970), 945.

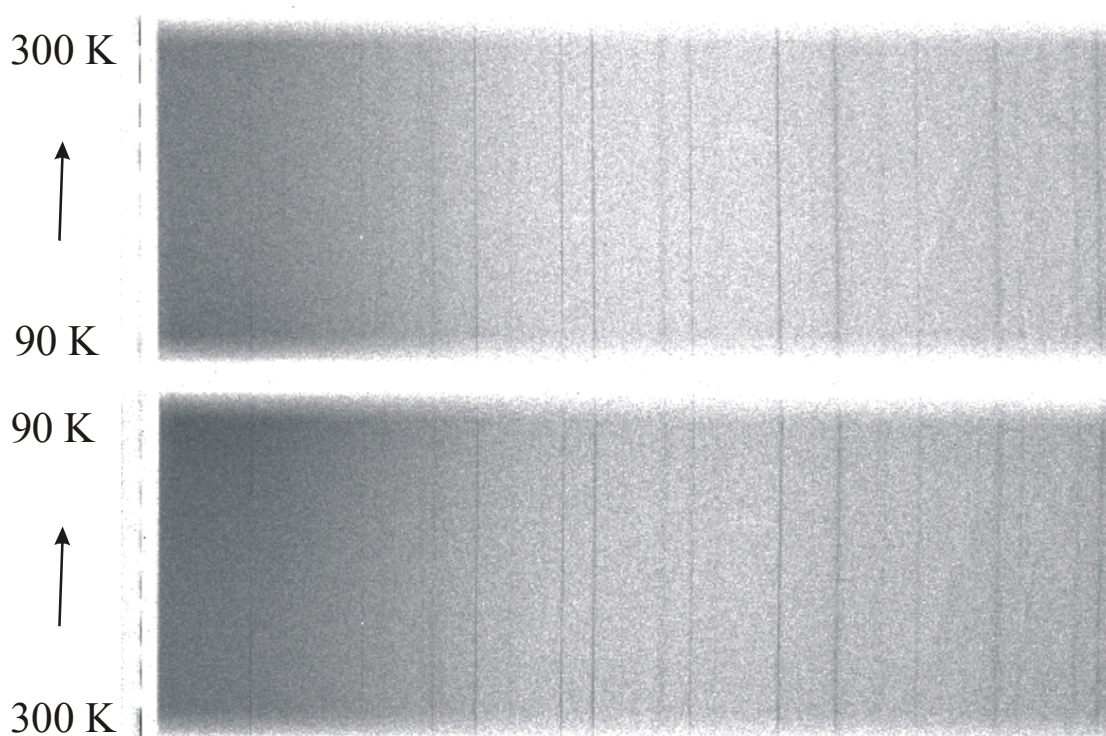
- [112] R.K. Kremer, W. Bauhofer, Hj. Mattausch, W. Brill, A. Simon, *Solid State Commun.* **73** (1990), 281.
- [113] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32** (1976), 751.
- [114] H. Krebs, “*Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie*”, F. Enke Verlag, Stuttgart 1968.
- [115] H.S. Marek, J.D. Corbett, R.L. Daake, *J. Less-Common Met.* **89** (1983), 243.
- [116] U. Schwanitz-Schüller, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **40** (1985), 710.
- [117] S.-J. Hwu, R.P. Ziebarth, J.V. Winbush, J.E. Ford, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **25** (1986), 283.
- [118] J.-S. Zhou, W.J. Zhu, J.B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **64** (2001), 140101.
- [119] J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, B. Dabrowski, P.W. Klamut, Z. Bukowski, *Phys. Rev. B* **61** (2000), 4401.
- [120] F. Rivadulla, J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **67** (2003), 165110.
- [121] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70** (1998), 1039.
- [122] G.G. Libowitz, J.G. Pack, *J. Phys. Chem.* **73** (1969), 2352.
- [123] D. Bertrand, A.R. Fert, M.C. Schmidt, F. Bensamka, S. Lagrand, *J. Phys. C* **15** (1982), L883.
- [124] H. Yoshizawa, S. Mitsuda, H. Aruga, A. Ito, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987), 2364.
- [125] Hj. Mattausch, R.K. Kremer, A. Simon, *unveröffentlicht*.
- [126] H. Yamada, S. Takada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **34** (1973), 51.
- [127] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12** (1975), 3060.
- [128] O.K. Andersen, O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984), 2571.
- [129] O.K. Andersen, O. Jepsen, D. Glötzel, in: *Highlights of Condensed-Matter Theory*, eds. F. Bassami, F. Fumi and M.P. Tosi, North-Holland, New York 1985.
- [130] M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, R.B. Woodward, *Proc. R. Soc. Lond. A* **366** (1979), 23.
- [131] M. Cutler, N.F. Mott, *Phys. Rev.* **181** (1969), 1336.
- [132] N.F. Mott, “*Metal-Insulator Transitions*”, Taylor and Francis, London 1974.
- [133] P.G. de Gennes, J. Friedel, *J. Phys. Chem. Solids* **4** (1958), 71.

- [134] C. Haas, *Phys. Rev.* **168** (1968), 531.
- [135] C.N.R. Rao, A.K. Raychaudhuri, in: *Colossal magnetoresistance, Charge ordering and related properties of Manganese Oxides*, eds. C.N.R. Rao, B. Raveau, World Scientific, Singapore 1998.
- [136] T. Kasuya, *Solid State Commun.* **8** (1970), 1635.
- [137] E.L. Nagaev, *J. Magn. Magn. Mater.* **110** (1992), 39.
- [138] R.R. Arons, J. Schweizer, *J. Appl. Phys.* **53** (1982), 2645.
- [139] G.V. Khoroshenkov, T.V. Petrovskaya, I.L. Fedushkin, M.N. Bochkarev, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002), 699.
- [140] J.D. Corbett, D.L. Pollard, J.E. Mee, *Inorg. Chem.* **5** (1966), 761.
- [141] Hj. Mattausch, Ch. Cheng, M. Ryazanov, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [142] A. Aldebert, J.P. Traverse, *Mater. Res. Bull.* **14** (1979), 303.
- [143] V.V. Gorbachev, V.A. Linskii, S.P. Ionov, O.A. Sadovskaya, A.Y. Aleksandrov, *Neorg. Mater. (Russ.)* **13** (1977), 188.
- [144] J.A. Wilson, F.J. Di Salvo, S. Mahajan, *Adv. Phys.* **24** (1975), 117.
- [145] C. Schlenker, J. Dumas, Escribe-Filippini, H. Guyot, in: *Low dimensional properties of molybdenum bronzes and oxides*, ed. C. Schlenker, Kluwer Acad. Publishers, Dordrecht, New York 1989, S. 15.
- [146] E. Wang, M. Greenblatt, I.E.I. Rachidi, M.-H. Whangbo, *Phys. Rev. B* **39** (1989), 12969.
- [147] C. Schlenker, in: *Physics and Chemistry of Low-Dimensional Inorganic Conductors*, eds. C. Schlenker, J. Dumas, M. Greenblatt and S. van Smaalen, NATO ASI Series, Plenum Press, New York, London 1996, S. 115.
- [148] A.W. Overhauser, *Phys. Rev.* **128** (1962), 1437.
- [149] J.A. Mydosh, *J. Appl. Phys.* **63** (1988), 5415.
- [150] W. Klemm, H. Bommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **231** (1937), 138
- [151] G. Meyer, Th. Schleid, *Inorg. Chem.* **26** (1987), 217.
- [152] U. Beck, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1995.
- [153] J. Kutscher, A. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **386** (1971), 38.

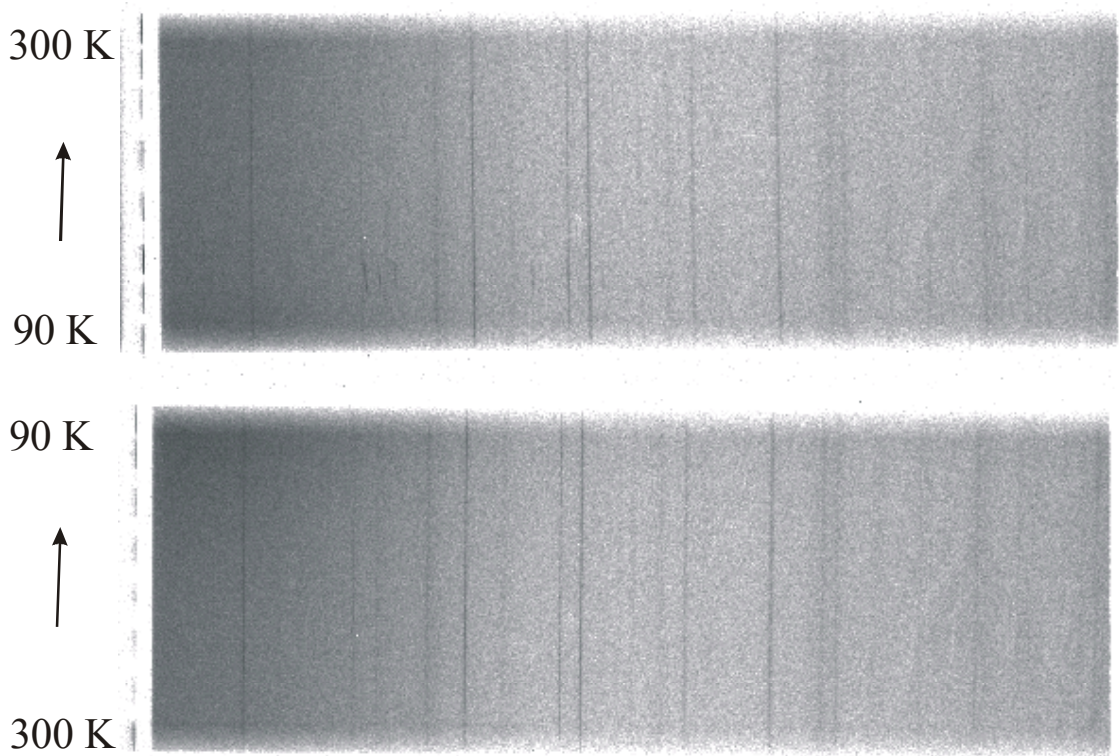
## A. Kristallografischer Anhang



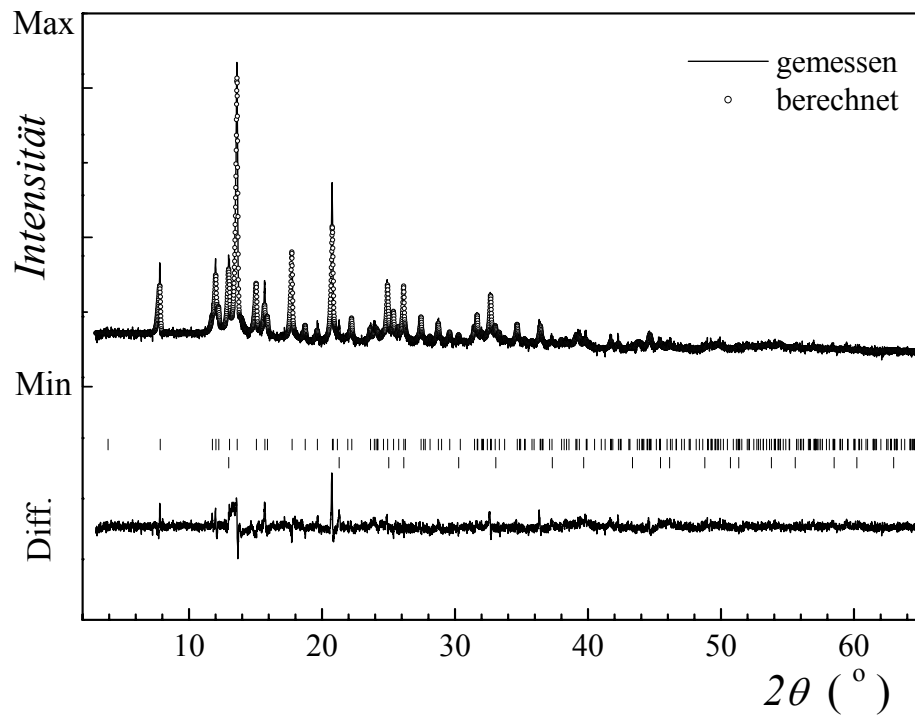
**Abb. A(6.6.2) 1** Guinier-Aufnahmen von  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.28}$  (C4), gemessen bei verschiedenen Temperaturen (Standard: Si).



**Abb. A(6.6.2) 2**  $\Delta T$ -Guinier-Aufnahmen von  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.56}$  (C9).  
(Aufheizrate: 3 K/h, Abkühlrate: -2 K/h)



**Abb. A(6.6.2) 3**  $\Delta T$ -Guinier-Aufnahmen von  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.97}$  (B7). (Aufheizrate: 3 K/h, Abkühlrate: -2 K/h). In der oben gezeigten Aufnahme tritt kurzzeitig das Diagramm von durch Verwirbelung entstandenem Eis auf.



**Abb. A(7.2.3) 4** Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von  $\text{YIH}_{0.61}$ . Bragg-Reflexe für  $\text{YIH}_{0.61}$  (ZrBr-Typ) sowie für Si als Referenz sind mit den senkrechten Strichen markiert.

**Tabelle A(7.2.3) 1** Daten zur Rietveld-Verfeinerung für  $YIH_x$ 

Formel (Fremdphase) :	$YIH_{0.61}$ (Si)	$YIH_{1.02}$ (Si)	$YIH_{2.0}$ ( $YH_2$ )
Raumgruppe :	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$P\bar{3}m1$
Gitterparameter (Å) :	$a = 3.9326(3),$ $c = 31.162(3)$	$a = 3.9349(3),$ $c = 31.029(3)$	$a = 3.8579(3),$ $c = 10.997(1)$
Volumen (Å <sup>3</sup> ), Formeleinheiten :	417.36(5), 6	416.23(6), 6	141.74(4), 2
Berechnete Dichte (g/cm <sup>3</sup> ) :	5.20	5.22	5.10
Wellenlänge (Å) :	MoK <sub>α</sub> , 0.7093	MoK <sub>α</sub> , 0.7093	MoK <sub>α</sub> , 0.7093
Detektor :	PSD	PSD	PSD
Meßbereich (°2θ) :	2-65	2-56.3	2-65
Schrittweite (°2θ) :	0.01	0.01	0.01
Meßgeschwindigkeit pro Schritt (s):	100	100	200
Datenpunkte (N) :	6300	5430	6300
Anzahl der Reflexe :	236	167	246
Anzahl der Parameter (P) :	15	18	20
Profilfunktion :	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt
Mischungsparameter :	1.12(5)	0.93(2)	1.06(1)
Halbwertsparameter (u, v, w) :	0.3(1), -0.18(6), 0.039(6)	0.22(4), -0.12(2), 0.024(2)	0.078(4), -0.05(2), 0.031(2)
Asymmetrie-Parameter :	0.084(7)	0.104(4)	0.044(3)
Bevorzugte Orientierung :	1.05(1)	1.062(6)	1.055(5)
$R_p$ :	0.0257	0.0421	0.0201
$R_{wp}$ :	0.0346	0.0535	0.0321
$R_{exp}$ :	0.0246	0.0513	0.0162
$R_B$ :	0.132	0.132	0.104
G (Güte der Anpassung) :	1.41	1.04	1.97

Der in den Tabellen angegebene äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $B_{\text{iso}}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $B_{ij}$ -Tensors.  $B_{\text{iso}}$  bezieht sich auf einen

Temperaturfaktor der Form  $T = \exp\left(-B_{\text{iso}} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$ .

**Tabelle A(7.2.3) 2** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] in  $\text{YIH}_{0.61}$

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{iso}}$
Y	0	0	0.2119(3)	1.36 <sup>a</sup>
I	0	0	0.3903(2)	1.75 <sup>a</sup>

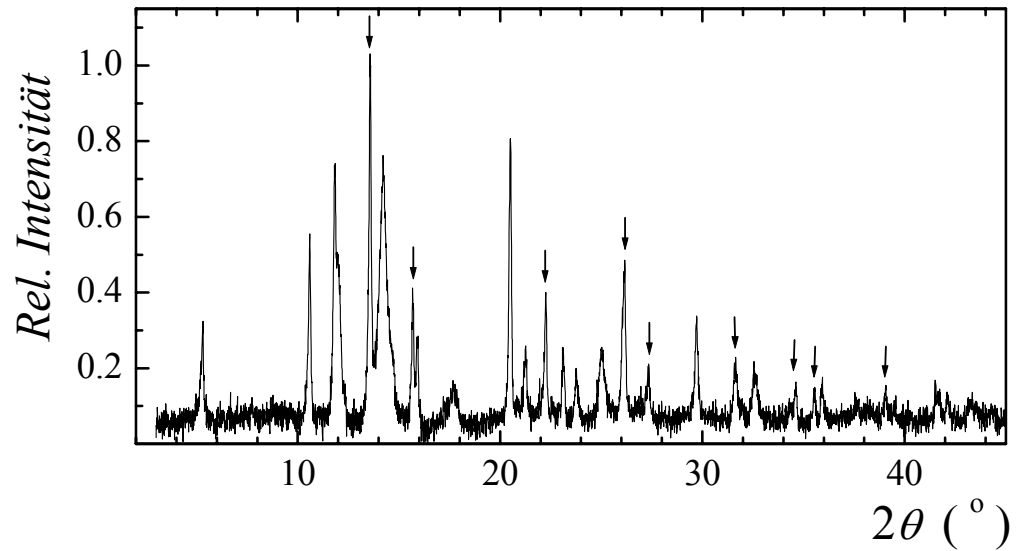
<sup>a</sup> fixiert

**Tabelle A(7.2.3) 3** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] in  $\text{YIH}_{1.02}$

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{iso}}$
Y	0	0	0.2095(2)	1.4(1)
I	0	0	0.3900(1)	1.22(8)

**Tabelle A(7.2.3) 4** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] in  $\text{YIH}_2$

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{iso}}$
Y	2/3	1/3	0.3572(4)	0.7(1)
I	1/3	2/3	0.1618(3)	1.8(1)



**Abb. A(7.2.3) 5** Röntgenpulverdiagramm der unbekannt Phase Q, erhalten beim Aufheizen von YIH in Wasserstoffatmosphäre auf 1020 K (Versuch **10**, siehe S. 88). Die Reflexe von YH<sub>2</sub> sind mit Pfeilen markiert.

**Tabelle A(7.2.3) 5** *d*-Werte und Intensitäten der scharfen Reflexe im Röntgenpulverdiagramm der unbekannt Phase Q

<i>d</i> / Å	<i>I</i> / %	<i>d</i> / Å	<i>I</i> / %
7.676	30	1.9224	30
3.842	60	1.7702	20
3.441	90	1.7230	20
2.5625	30	1.3834	40
1.9925	100		



**Tabelle A(8.2.2) 6** Daten zur Rietveld-Verfeinerung für La<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Te

Formel (Fremdphase) :	La <sub>2</sub> I <sub>2</sub> Te (LaTe)
Raumgruppe :	$R\bar{3}m$
Gitterparameter (Å) :	$a = 4.5096(2), c = 32.526(2)$
Volumen (Å <sup>3</sup> ), Formeleinheiten :	572.84(9), 3
Berechnete Dichte (g/cm <sup>3</sup> ):	5.73
Wellenlänge (Å) :	Mo K <sub>α</sub> , 0.7093
Detektor :	PSD
Meßbereich (°2θ) :	2-50
Schrittweite (°2θ) :	0.01
Meßgeschwindigkeit pro Schritt (s) :	100
Datenpunkte (N) :	4800
Anzahl der Reflexe :	164
Anzahl der Parameter (P) :	15
Profilfunktion :	Pseudo-Voigt
Mischungsparameter :	0.53(1)
Halbwertsparameter (u, v, w) :	0.21(2), -0.048(7), 0.0117(5)
Asymmetrie-Parameter :	0.04(1)
Bevorzugte Orientierung :	
$R_p$ :	0.0424
$R_{wp}$ :	0.0542
$R_{exp}$ :	0.0473
$R_B$ :	0.0931
G (Güte der Anpassung) :	1.31

**Tabelle A(8.2.2) 7** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{Å}^2$ ] in La<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Te

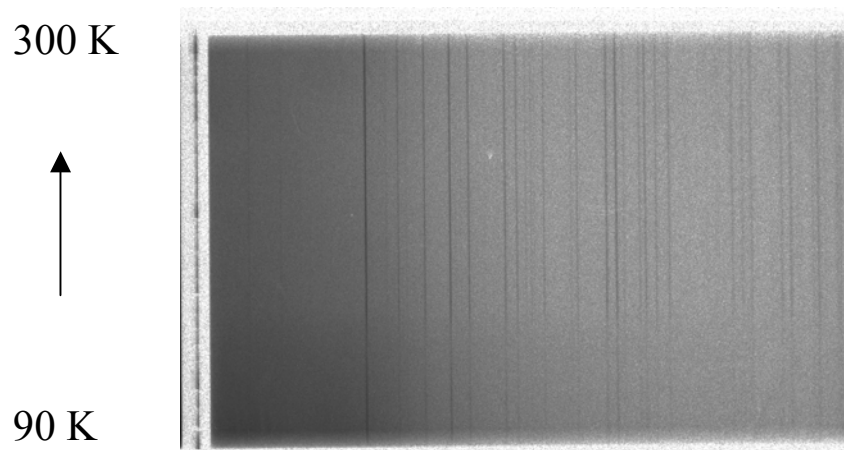
Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{iso}$
La	0	0	0.1120(1)	2.3(1)
I	0	0	0.2828(1)	2.1(1)
Te	0	0	1/2	3.0(2)

**Tabelle A(8.3.3) 8** Daten zur Rietveld-Verfeinerung für LaI

Formel	LaI
Raumgruppe :	$P6_3/mmc$
Gitterparameter (Å) :	$a = 3.9292(1), c = 9.712(1)$
Volumen (Å <sup>3</sup> ), Formeleinheiten :	129.85(2), 2
Berechnete Dichte (g/cm <sup>3</sup> ):	6.80
Wellenlänge (Å) :	Mo K <sub>α</sub> , 0.7093
Detektor :	PSD
Meßbereich (°2θ) :	2-62
Schrittweite (°2θ) :	0.01
Meßgeschwindigkeit pro Schritt (s) :	100
Datenpunkte (N) :	6000
Anzahl der Reflexe :	102
Anzahl der Parameter (P) :	10
Profilfunktion :	Pseudo-Voigt
Mischungsparameter :	0.59(1)
Halbwertsparameter (u, v, w) :	0.04(1), -0.024(6), 0.0144(5)
Asymmetrie-Parameter :	0.057(2)
Bevorzugte Orientierung :	1.025(3)
$R_p$ :	0.0848
$R_{wp}$ :	0.1110
$R_{exp}$ :	0.1011
$R_B$ :	0.0655
G (Güte der Anpassung) :	1.20

**Tabelle A(8.3.3) 9** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å<sup>2</sup>] in LaI

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{iso}$
La	0	0	0	1.03(3)
I	1/3	2/3	1/4	1.24(4)



**Abb. A(8.2.3) 6**  $\Delta T$ -Guinier-Aufnahme von  $\text{La}_2\text{I}_2\text{Te}$  (Aufheizrate: 3 K/h).

## Danksagung

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Arndt Simon, danke ich für die interessante und vielseitige Themenstellung, und sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit. Besonders möchte ich mich für anregende Diskussionen und seine ständige Unterstützung bedanken.

Herrn Prof. Dr. Thomas Schleid danke ich für die Übernahme des Mitberichts.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. Hansjürgen Mattausch für freundschaftliche Unterstützung, viele wertvolle Ratschläge und sein Interesse an meiner Arbeit. Ihm danke ich auch für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Herrn Dr. Reinhard Kremer danke ich für die Unterstützung bei den physikalischen Fragestellungen.

Bei Herrn Prof. Chong Zheng (*Northern Illinois University, USA*) und Herrn Dr. Ole Jepsen möchte ich mich für die Einführung in die Rechenmethoden von Bandstrukturen und ihre Hilfe bei den Rechnungen bedanken.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Lorenz Kienle bin ich für die Auswertung der HRTEM-Experimente und für die anschließende Diskussion dankbar.

Für die Durchführung spezieller Messungen danke ich herzlich allen beteiligten Mitarbeitern, insbesondere

- Frau Eva Brücher für die zahlreichen magnetischen Messungen am SQUID, sowie für die Messungen des Magnetwiderstandes;
- Frau Gisela Siegle möchte ich für Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, der spezifischen Wärmekapazität und der magnetischen Suszeptibilität in *ac*-Feldern danken;
- Frau Viola Duppel für ihre Arbeit am Transmissionselektronenmikroskop;
- Frau Claudia Kamella für die EDX-Analysen;

- Herrn Roland Eger für die DTA-Messungen. Außerdem war die harmonische Laborgemeinschaft mit Frau C. Kamella und Herrn R. Eger sowie ihre stete Hilfsbereitschaft eine wichtige Voraussetzung für das Gelingen dieser Arbeit;
- Herrn Willi Röthenbach für die Aufnahme der temperaturabhängigen Guinier-Filme;
- Herrn Hartmut Gärtling und Herrn Dr. Hiroki Okudera für Messungen am Vierkreisdiffraktometer.

Schließlich möchte ich allen nicht namentlich genannten Mitarbeitern des Arbeitskreises für ihre Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima danken.

Der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften danke ich für die Gewährung eines Stipendiums.

## Lebenslauf

### Persönliches

Name, Vorname : Ryazanov, Mikhail  
 Geboren : 30.01.1979 in Moskau, Russland  
 Eltern : Nadezhda Ryazanova, geb. Yurchenko  
 Wladimir Ryazanov

### Ausbildung

09.1986-06.1989 Besuch der Grundschule N 12 in Moskau  
 09.1989-06.1992 Besuch des Gymnasiums N 67 in Moskau  
 09.1992-05.1996 Besuch des Gymnasiums N 2 in Moskau  
 06.1996 Reifeprüfung  
 09.1996-01.2002 Materialwissenschaftsstudium an der Lomonosow Universität, Moskau  
 09.2001-01.2002 Diplomarbeit bei Priv.-Doz. Dr. N.P. Kuzmina : „Suche nach neuen molekularen magnetischen Materialien zwischen Koordinationsverbindungen der Seltenerdelemente, Mn(II) und Cu(II) mit organischen Liganden“  
 seit 02.2002 Arbeit an der Dissertation im Arbeitskreis von Prof. Dr. A. Simon am Max-Planck Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Dissertation unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel selbständig angefertigt und bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Stuttgart, den 8.10.2004