Kristallchemie, Struktur und magnetische Eigenschaften von $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$-Mischkristallen

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur
Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs
(Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

eingereicht von
Dipl.-Ing. Björn C. Schwarz
aus Erbach i.Odw.

Referent:	Prof. Dr. Dr. H. Fueß
Korreferent:	Prof. Dr. L. Alff
Tag der Einreichung:	30.03.2007
Tag der mündlichen Prüfung:	01.06.2007

Darmstadt, 2007
D17

Danksagung

Hiermit möchte ich allen Personen danken, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben, insbesondere:

Herrn Prof. Dr. Dr. H. Fueß für die Betreuung dieser Arbeit in seinem Arbeitskreis, den großen Freiraum bei dessen Bearbeitung und für seine Kontaktvermittlung zu anderen Forschungseinrichtungen.

Herrn Dr. H. Ehrenberg für die intensive Betreuung, alle Aspekte der Arbeit betreffend und das sehr angenehme Arbeitsklima mit Ihm.

Herrn Dr. H. Weitzel für die Bereitstellung des interessanten Themas und die fachlichen Diskussionen.

Herrn Dr. A. Senyshyn für die Durchführung der Neutronen-Pulverdiffraktionsmessungen am SPODI (FRMII, München).

Herrn Dr. G. McIntyre für die Unterstützung bei den Laue-Neutronendiffraktionsmessungen am Messplatz VIVALDI (ILL, Grenoble) und für sein Bemühen bei der Extraktion der Reflexintensitäten.

Herrn Dr. C. Baehtz, Dr. M. Knapp und vor allem Herrn D. Trots für die Durchführung der Synchrotron-Diffraktionsmessungen am Messstand B2 (Hasylab, Hamburg).

Frau B. Thybusch für die ESM-Analysen an den Kristallschnittoberflächen.

Frau C. Fasel für die DSC/TG-Messungen.

Frau I. Svoboda und Frau S. Foro für die Unterstützung vor allem bei den Einkristallröntgenmessungen.

Herrn Dr. C. Meingast und Dr. W. Knafo vom Forschungszentrum Karlsruhe für die Wärmekapazitätsmessung an einem Mischkristall.

Dem Land Hessen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Dem ganzen Arbeitskreis für das angenehme Arbeitsklima.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **9**

2 Stand der Forschung **13**

2.1 Überblick 13

2.2 Struktur-Magnetismus-Korrelation 17

2.3 Experimentelle Vorarbeiten 24

3 Theoretische Grundlagen **29**

4 Strukturvergleich der Randglieder **35**

5 Ableitung des Hauptarbeitszieles **45**

6 Synthese der $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$-Mischkristalle **49**

6.1 Pulver 50

6.2 Einkristalle 53

7 Chemische Charakterisierung **57**

7.1 ESMA 57

7.2 TEM-EDX-Analyse an Mischkristallen 78

7.3 Thermische Analyse 83

7.4 Synchrotron-Pulverdiffraktion 86

8 Realstrukturanalyse **99**

8.1 TEM-Realstrukturuntersuchung 99

8.2 Verzwillingung 111
8.3 Röntgenprofilanalyse 118

9 Magnetisierungsmessungen 129
9.1 Pulverproben 133
9.2 Einkristalle 145

10 Neutronendiffraktion 155
10.1 Pulverproben 155
10.2 Laue 163
10.2.1 Magnetisches Strukturmodell für den Übergangsbereich. 176
10.2.2 Magnetisches Strukturmodell und Neutronen-Laue-Diffraktionsdaten 183

11 Einkristall-Strukturuntersuchungen 197
11.1 Einleitung 197
11.2 Experimente 199
11.3 Ergebnisse 202

12 Ableitung eines Erklärungmodells 217

13 Zusammenfassung 229

A Struktur- und Messparameter 233

B Anisotrope Verschiebungsfaktoren 247

Kapitel 1

Einleitung

Mit der Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung wurde das Interesse an der Beziehung zwischen den physikalischen Eigenschaften und der Kristallstruktur, insbesondere den Strukturdetails, von Oxiden verstärkt. Das in dieser Arbeit untersuchte $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$-System mit verzerrter Wolframitstruktur stellt ein Modellsystem dar, mit dem diese Beziehung in besonderer Weise untersucht werden kann: Die Randglieder des Systems, $CuWO_4$ und $CuMoO_4$-III, sind isostrukturell und unterscheiden sich nur in kleinen Strukturdetails. Der für diese Strukturdetails sehr empfindliche magnetische Superaustausch bewirkt jedoch in ersterer Verbindung eine antiferromagnetische Ordnung mit Propagationsvektor $(\frac{1}{2}\ 0\ 0)$ und in letzterer eine mit Propagationsvektor $(0\ 0\ \frac{1}{2})$. Die magnetischen Eigenschaften wirken hier als hochempfindliche Sonde für Unterschiede in den Strukturdetails. Insbesondere das Postulat einer weiteren, von den Randgliedern abweichenden, magnetischen Struktur, die theoretisch aus den Strukturdaten eines Mischkristalls mit x = 0,25 abgeleitet wurde, motivierte im Vorfeld dieser Arbeit zu Untersuchungen hinsichtlich der Beziehung von Kristall- und Magnetstruktur

an Mischkristall-Pulverproben. Die Tatsache, dass die postulierte Struktur experimentell nicht nachgewiesen werden konnte, machte die Besonderheit von Eigenschaftsuntersuchungen in Abhängigkeit der Stöchiometrie deutlich. Während sich intensive Variablen wie Temperatur, Druck oder magnetisches Feld vergleichsweise einfach homogen in einer Probe einstellen und auch variieren lassen, stellt sich dies bei der Stöchiometrie x eines Mischkristalls als erheblich komplexer dar. Für die über Festkörperreaktion hergestellten Pulverproben wurden anhand der Rietveldverfeinerung hochaufgelöster Synchrotrondiffraktionsdaten sehr inhomogene Mo/W-Verteilungen von Kristallit zu Kristallit abgeleitet. Solche Proben sind zur Untersuchung der Korrelation zwischen Struktur und Eigenschaften ungeeignet, da sowohl bei der Strukturanalyse (methodenabhängig) als auch insbesondere bei der Untersuchung der resultierenden Eigenschaften alle von x abhängigen Größen mit dieser Verteilungsfunktion gefaltet werden, was die Interpretation der Daten und die Ableitung der Korrelationsbeziehung erheblich erschwert. Grundlage stöchiometrieabhängiger Untersuchungen bildet demnach die Darstellung homogener Proben mittels anspruchsvoller Methoden und vor allem deren chemische Charakterisierung die Mo/W-Verteilung betreffend.

In der vorliegenden Arbeit werden homogenere $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$-Pulverproben nach der Pechini-Methode hergestellt. Dabei wird die höchst mögliche Homogenität der Mo/W-Verteilung in einer wässrigen Lösung durch einen Polykondensationsprozess „eingefroren“. Die Proben werden anhand hochaufgelöster Synchrotrondiffraktionsmessungen hinsichtlich der Kationenverteilungsfunktion untersucht und durch Magnetisierungsmessungen und Neutronendiffraktion charakterisiert. $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$-Einkristalle werden mittels chemischem Transport synthetisiert. Die Mo/W-Verteilung wird mit der Elektronenstrahlmikrosonde (ESM) und im Transmissionselektronenmikro-

skop (TEM) durch EDX analysiert. Die Realstrukturaufklärung wird mit konventioneller und hochaufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenprofilanalysen mittels eines Vierkreisdiffraktometers betrieben. An einer Vielzahl von Einkristallen der Mischreihe wird eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt und die Strukturinformationen werden zu den durch Magnetisierungsmessungen und Laue-Neutronendiffraktionsmessungen gewonnenen Erkenntnissen über die magnetischen Eigenschaften in Beziehung gesetzt.

Man erhofft sich dadurch auch Aufklärung in grundlegenden Fragen der Mischkristallbildung: Jede Mo/W-Lage ist eindeutig entweder durch ein Wolfram- oder Molybdänatom besetzt. Wird die lokale Geometrie und damit der darauf empfindliche magnetische Superaustausch von der jeweiligen Besetzung durch Wolfram oder Molybdän bestimmt? Oder ergeben sich in einem hochkorrelierten System eines Festkörpers auch die lokale Struktur und die magnetischen Eigenschaften aus dem mittleren Mo-Gehalt?

Kapitel 2

Stand der Forschung

2.1 Überblick

Bisher sind in der Literatur für $CuMoO_4$ fünf verschiedene Modifikationen genannt worden, deren Ausbildung von Druck, Temperatur sowie den Bedingungen der Herstellung abhängen. Bei Umgebungsdruck und Zimmertemperatur ist α-$CuMoO_4$ [1] die stabile Modifikation, während für Temperaturen über 840 K von einer Hochtemperaturmodifikation hexagonaler Symmetrie berichtet wird [2][3], von der jedoch weder Raumgruppe noch Atomparameter bekannt sind. Unterhalb von 190 K kommt es bei Umgebungsdruck zur Umwandlung in die γ-Modifikation [4]. Hochdrucksynthesen führten zur Ausbildung zweier Hochdruckmodifikationen, $CuMoO_4$-II [5] und $CuMoO_4$-III [6], wobei jedoch nur für letztere die Atomparameter bestimmt werden konnten. In allen Modifikationen sind die Kationen von verzerrten Sauerstoffoktaedern umgeben. Lediglich im α-$CuMoO_4$ sind die Molybdänionen tetraedrisch koordiniert. Abbildung 2.1 zeigt die für diese Arbeit relevanten Diagramme der Phasenstabilitätsbereiche. In Abbildung 2.1a ist das experimentell bestimm-

te p-T-Phasendiagramm von $CuMoO_4$ gezeigt [7]. Zwischen 670 und 770 K liegt der notwendige Druck für die Stabilisierung von $CuMoO_4$-III gegenüber α-$CuMoO_4$ innerhalb des Druckauflösungbereiches des Instrumentes, weshalb die Phasengrenze nicht bestimmt werden konnte. Die gestrichelte Linie verdeutlicht, dass α-$CuMoO_4$ in diesem Temperaturbereich stabil ist, sofern kein Druck aufgebracht wird. In Abbildung 2.1b ist das hypothetische x-T-Diagramm der Phasenstabilität für $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$ dargestellt [8]. Mit schwarzen Punkten sind die in diesem System experimentell ermittelten Strukturen und Phasenübergangspunkte markiert. Die Modifikationen $-\gamma$ und -III des $CuMoO_4$ sind somit auch bei Normalbedingungen zumindest metastabil, wenn die richtige Menge der Mo- durch W-Ionen ersetzt wird.

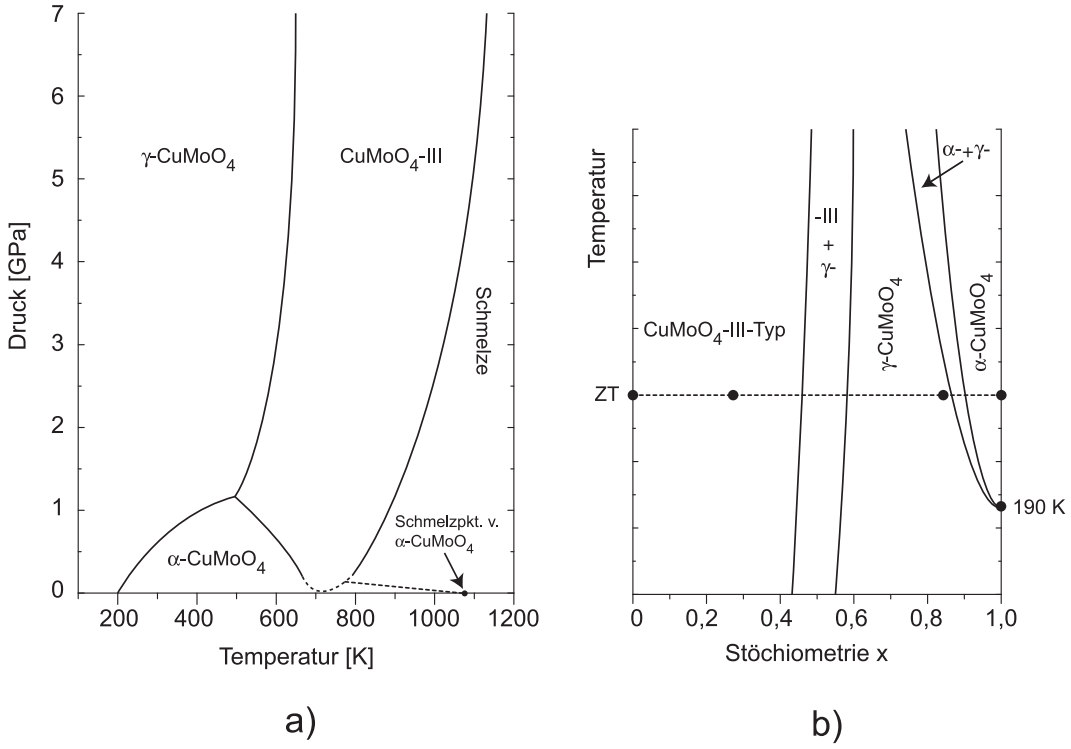

Abbildung 2.1: a) Experimentell bestimmtes p-T-Phasendiagramm von $CuMoO_4$ [7]. b) Hypothetisches x-T-Diagramm der Phasenstabilität für $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$ [8].

Nach den Ausführungen in [8] bildet α-$CuMoO_4$ unter hohem Druck und hoher Temperatur die Modifikation $CuMoO_4$-III aus. Wird unter Beibehaltung des hohen Druckes die Temperatur erniedrigt, bleibt diese Modifikation unter Normalbedingungen lange Zeit metastabil erhalten. Sie besitzt eine triklin verzerrte Wolframitstruktur (P $\bar{1}$) und ist isostrukturell zu $CuWO_4$ [9]. Eine anschauliche, aber stark vereinfachende Sichtweise ordnet dem W^{6+}-Ion in der gegebenen oktaedrischen Koordination einen größeren Ionenradius als dem Mo^{6+}-Ion zu und führt den Begriff eines inneren, „chemischen“ Druckes ein, der das $CuWO_4$ auch unter Normalbedingungen in der verzerrten Wolframitstruktur kristallisieren lässt. CuO_6- und WO_6- bzw. MoO_6-Oktaeder bilden die elementaren Baueinheiten beider Strukturen. Aufgrund des Jahn-Teller-Effektes [10] treten in den CuO_6-Oktaedern zwei verlängerte „axiale“ Cu–O-Bindungen und vier in einer Ebene liegende „äquatoriale“ Cu–O-Bindungen auf. Zwei CuO_6-Oktaeder sind über eine äquatoriale Kante verknüpft. Diese Einheiten bilden durch cis-Kantenverknüpfung an einer verlängerten Oktaederkante unendliche CuO_4-Zickzack-Ketten (Abbildung 2.2), die in der für verzerrte Wolframite üblichen Metrikaufstellung entlang

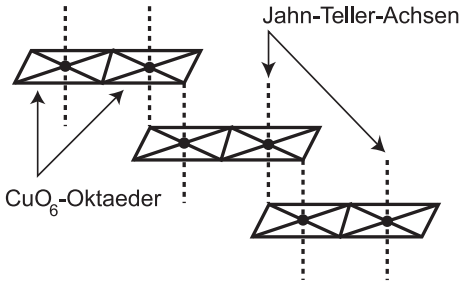

Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines Ausschnittes der cis-kantenverknüpften CuO_4-Kette mit Jahn-Teller-verzerrten CuO_6-Oktaedern.

der c-Richtung verlaufen. Die WO_6 bzw. MoO_6-Oktaeder sind in gleicher Weise cis-kantenverknüpft und bilden unendliche WO_4- bzw. MoO_4-Ketten, die ebenfalls in c-Richtung verlaufen und mit den CuO_4-Ketten eckenver-

knüpft sind [9] (Abbildung 2.3). Sowohl Wolfram ([Xe] $4f^{14}5d^{4}6s^{2}$) als auch

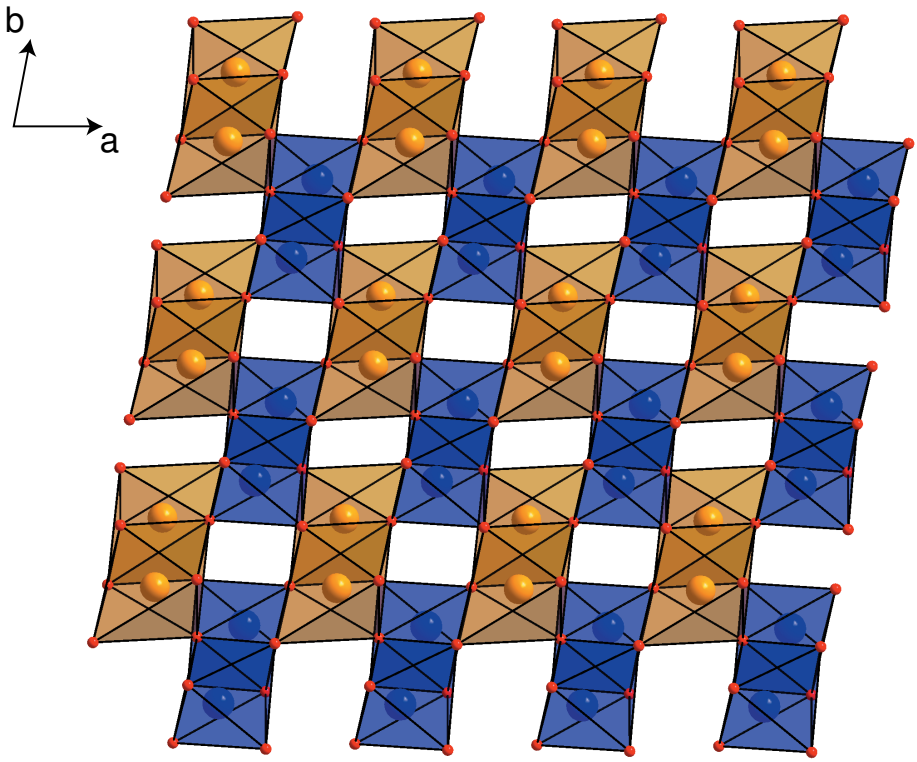

Abbildung 2.3: Ausschnitt der $CuMoO_4$-III Kristallstruktur. Blickrichtung entlang der kristallographischen c-Achse. Kupfer: orange, Molybdän: blau, Sauerstoff: rot.

Molybdän ([Kr] $4d^{5}5s^{1}$) liegen in ihrer oktaedrischen Sauerstoffumgebung in der Oxidationsstufe +VI vor, besitzen also eine abgeschlossene Elektronenschale und somit keine ungepaarten Elektronen. Sie verhalten sich ebenso wie die O^{2-}-Ionen diamagnetisch[1]. Cu ([Ar] $3d^{10}4s^{1}$) liegt dagegen als Cu^{2+} ([Ar] $3d^{9}$) vor und besitzt somit ein ungepaartes Elektron, das zu einem permanenten magnetischen Moment führt. Durch Neutronendiffraktion an Pul-

[1]Tatsächlich ergibt die Auswertung der Einkristall-Diffraktionsexperimente mit unpolarisierten Neutronen, dass zwei der sechs Sauerstoffe, die das Cu^{2+} umgeben, ein transferiertes Moment von 0,06(1) μ_B besitzen [11].

vern konnte Weitzel [12] zeigen, dass $CuWO_4$ bei tiefen Temperaturen eine dreidimensionale antiferromagnetische Ordnung zeigt, und dass die magnetische Einheitszelle im Vergleich zur kristallographischen Einheitszelle in a-Richtung verdoppelt ist. Die Néel-Temperatur, bei der ein Übergang vom paramagnetischen zum antiferromagnetischen Zustand stattfindet, wurde mittels Einkristall-Neutronendiffraktionsmessungen aus dem temperaturabhängigen Intensitätsverlauf des magnetischen $\frac{1}{2}00$-Bragg-Reflexes zu 23,0(2) K [11] und aus dem Verschwinden der EPR-Linie zu 24(1) K [13] bestimmt. Im Gegensatz zum $CuWO_4$ wurde die Magnetstruktur des isostrukturellen $CuMoO_4$-III durch Neutronen-Pulverbeugung (Ehrenberg et al. [14]) in Bezug auf die kristallographische Zelle als in c-Richtung verdoppelt bestimmt, während die Néel-Temperatur, bestimmt aus Magnetisierungsmessungen, mit 32(1) K nur unwesentlich größer als die des $CuWO_4$ ist. Im folgenden Abschnitt werden die Magnetstrukturen und die magnetischen Eigenschaften des $CuWO_4$ und des $CuMoO_4$-III beschrieben und zur kristallographischen Struktur in Beziehung gesetzt.

2.2 Struktur-Magnetismus-Korrelation der beiden Randglieder $CuWO_4$ und $CuMoO_4$-III

Forsyth et al. [11] schlugen vor, dass alternierend antiferromagnetisch koppelnde Ketten entlang der CuO_4-Ketten in c-Richtung verlaufen und untereinander in b-Richtung schwach magnetisch koppeln. Dieses Modell ist stark an kristallstrukturellen Motiven ausgerichtet und konnte durch Lake et al. [15] mittels inelastischer Neutronenbeugung widerlegt werden. Die Untersuchung der magnetischen Anregungsenergien ergab, dass die alternierend an-

tiferromagnetisch koppelnden Ketten nicht durch die CuO_4-Zickzack-Ketten dargestellt werden, sondern entlang der [2 $\bar{1}$ 0]-Richtung verlaufen. Dies impliziert direkt, dass neben den Superaustauschwechselwirkungen [16] innerhalb der CuO_4-Ketten vor allem Super-Superaustauschwechselwirkungen zwischen Cu-Ionen benachbarter CuO_4-Ketten eine entscheidende Rolle spielen müssen. Ehrenberg et al. [14] gingen davon aus, dass in den isostrukturellen Verbindungen $CuWO_4$ und $CuMoO_4$-III die gleichen dominanten Spinaustauschwechselwirkungen existieren und in beiden Verbindungen die alternierend antiferromagnetischen Ketten entlang [2 $\bar{1}$ 0] ausbilden. Grundlage dieser Annahme war, dass die Stärke magnetischer Austauschwechselwirkungen kontinuierlich von geometrischen Details der Austauschpfade abhängt, die sich vom $CuWO_4$ zum $CuMoO_4$-III nur wenig ändern. Unter der Beschränkung, nur (Super)-Superaustauschpfade mit Cu–O-Abständen von weniger als 2,3 Å und Cu–O–Cu-Winkel von mehr als 110° zu berücksichtigen, konnten in beiden Verbindungen nach Anwendung der Kanamori-Goodenough-Regeln [17] drei dominierende Super-Superaustauschpfade bestimmt werden. Es wurde ein Modell abgeleitet, nach dem in beiden Komponenten die Super-Superaustauschpfade J_6(B) und J_9(A) die alternierenden Ketten entlang [2 $\bar{1}$ 0] bilden, die über J_8 zu zweidimensionalen magnetischen Schichten koppeln. Diese Schichten koppeln über den Superaustauschpfad J_1(B) im $CuWO_4$ ferromagnetisch und im $CuMoO_4$-III antiferromagnetisch untereinander. Koo und Whangbo [18] führten eine Spin-Dimer-Analyse der anisotropen Spinaustauschwechselwirkungen, basierend auf erweiterten Hückel-Berechnungen durch, um das von Ehrenberg et al. auf geometrische Betrachtungen beschränkte Modell um eine semi-quantitative Betrachtung zu erweitern. Da dieses Modell die theoretische Grundlage der vorliegenden Arbeit bildet, soll es im folgenden genauer betrachtet werden.

Spin-Dimer-Analyse bedeutet, dass einem Kopplungspfad eine strukturelle Einheit zugeordnet wird, die zwei magnetische Spins, in diesem Fall zwei Cu^{2+}-Ionen, enthält. Für diese Einheit wird im Rahmen der erweiterten Hückel-Theorie die Energiedifferenz Δe zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital berechnet, was als Grundlage der quantitativen Beschreibung der magnetischen Kopplung dient. Für die Einzelheiten der Berechnungen wird auf Kapitel 3 verwiesen, es soll jedoch hier vorweg genommen werden, dass der antiferromagnetisch koppelnde Anteil J_{AF}, und nur dieser ist mit dieser Methode zugänglich, proportional zu $-\Delta e^2$ ist. Die Spin-Monomere von $CuWO_4$ und den isostrukturellen Strukturen sind oktaedrische $(CuO_6)^{10-}$ Cluster, die ein Cu^{2+} Kation enthalten. Die strukturellen Einheiten zur Beschreibung der Superaustauschpfade bestehen aus zwei kantenverbundenen oktaedrischen Monomereinheiten, die ein $(Cu_2O_{10})^{16-}$-Cluster bilden. So wechselwirken die Cu-Ionen über Cu–O–Cu-Pfade. Die Super-Superaustauschpfade werden durch zwei voneinander isolierte $(CuO_6)^{-10}$-Monomereinheiten, die zusammen ein $(Cu_2O_{12})^{20-}$-Cluster bilden, repräsentiert. Damit handelt es sich hier um einen Cu–O$\cdots$O–Cu Kopplungspfad und nicht wie erwartet um einen Cu–O–M–O–Cu (M = W, Mo) Kopplungspfad. Es wird in [18] darauf hingewiesen, dass diese Vereinfachung zu sehr ähnlichen Ergebnissen der Energieberechnungen führt und darüber hinaus den Vorteil besitzt, dass die Δe-Werte schwacher Super-Superaustauschpfade nicht als zu groß berechnet werden. In Übereinstimmung mit Ehrenbergs geometrischen Ableitungen [14] der stärksten Kopplungskonstanten wurden rechnerisch für $CuWO_4$ und $CuMoO_4$-III Δe-Werte bestimmt, die in folgender Reihenfolge kleiner werden, das heißt eine weniger starke antiferromagnetische Kopplungseigenschaft besitzen: $J_9(\mathrm{A}) \gg J_8 > J_6(\mathrm{B})$, $J_1(\mathrm{A}) > J_1(\mathrm{B})$. Erweiternd zu Ehrenbergs Mo-

dell wird hier jedoch auch für den Superaustauschpfad J_1(A) eine mit dem Super-Superaustauschpfad J_6(B) vergleichbare Stärke antiferromagnetischer Kopplung berechnet, so dass dieser Kopplungspfad bei den Betrachtungen berücksichtigt werden muss. Durch die Jahn-Teller-Verzerrung der CuO_6-Oktaeder kommt es zur Ausbildung zweier verschiedener Superaustauschpfade innerhalb einer CuO_4-Kette, die beide eine entscheidende Rolle spielen. J_1(A) koppelt über „äquatoriale“ Sauerstoffionen Cu–O–Cu, J_1(B) dagegen über „axiale“ Sauerstoffionen Cu$\cdots$O–Cu bzw. Cu–O$\cdots$Cu.

Den Berechnungen folgend bilden die beiden Super-Superaustauschpfade J_9(A) und J_8 die am stärksten wechselwirkenden Spineinheiten in Form antiferromagnetischer „Leiterketten“ entlang [1 0 1] aus (Abbildung 2.4). Fluktuierende

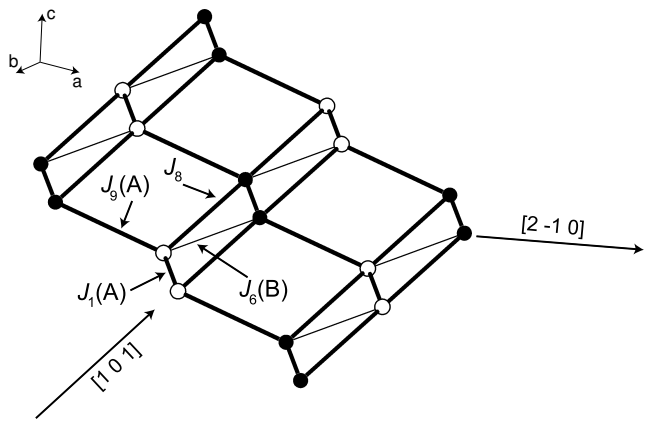

Abbildung 2.4: Perspektivsicht auf eine zweidimensionale magnetisch geordnete Schicht wie sie sowohl im $CuWO_4$ als auch im $CuMoO_4$-III auftritt; die hellen und dunklen Kreise stellen Cu^{2+}-Plätze mit up- bzw. down-Spin dar [18].

magnetische Ordnung innerhalb dieser eindimensionalen Ketten ist nach [18] die Ursache für das breite Suszeptibilitätsmaximum bei T $\approx$ 90 K und nicht die Ketten entlang [2 -1 0]. Diese antiferromagnetischen „Leiterketten“ koppeln untereinander über die Austauschpfade J_6(B) und J_1(A). Beide Pfade bilden mit dem Super-Superaustauschpfad J_8 eine geometrische Drei-

ecksanordnung, was zur teilweisen magnetischen Frustration führt. Die vergleichbare Größe der Δe-Werte von J_6(B) und J_1(A) bedeutet, dass beide eine vergleichbare Stärke antiferromagnetischer Kopplung besitzen. Allerdings handelt es sich bei J_1(A) um einen Superaustauschpfad, dem nach [18] ein nicht zu vernachlässigbarer ferromagnetischer Kopplungsterm aufgrund erhöhter Coulomb-Abstoßung beigemessen wird, so dass dieser Kopplungspfad letztlich ferromagnetisch koppelt. In beiden Endglieder, $CuWO_4$ und $CuMoO_4$-III, sind die in Abbildung 2.4 dargestellten zweidimensionalen antiferromagnetischen (2D AFM) Schichten ausgebildet, die über den Superaustauschpfad J_1(B) im $CuWO_4$ (Abbildung 2.5) untereinander ferromagnetisch (blaue Verbindungslinie) und im $CuMoO_4$-III (Abbildung 2.6) antiferromagnetisch (rote Verbindungslinie) koppeln. Dieser entscheidende

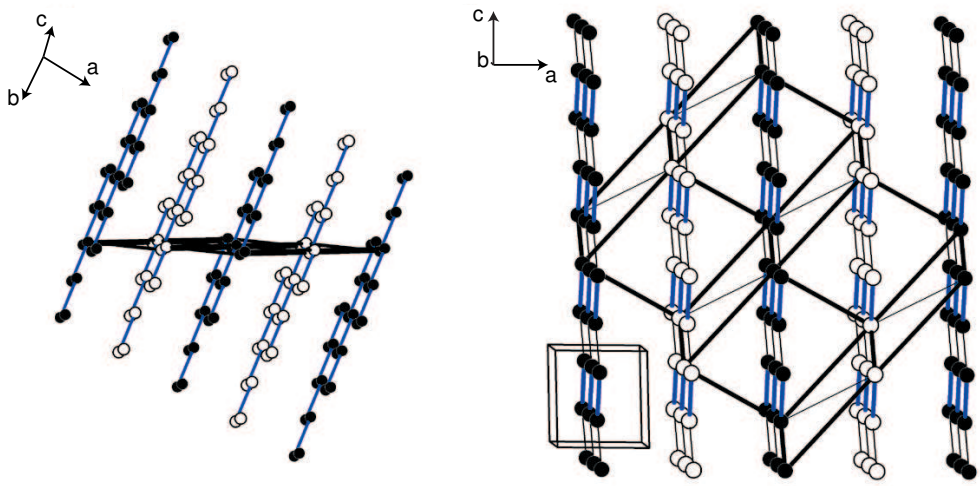

Abbildung 2.5: Cu^{2+}-Ionen Anordnung in $CuWO_4$. Die magnetische Einheitszelle ist in a-Richtung verdoppelt; die hellen und dunklen Kreise stellen Cu^{2+}-Plätze mit up- bzw. down-Spin dar.

Unterschied der Kopplungsart von J_1(B) kann jedoch innerhalb der angewandten Theorie nicht wirklich berechnet werden. Die Berechnungen sind

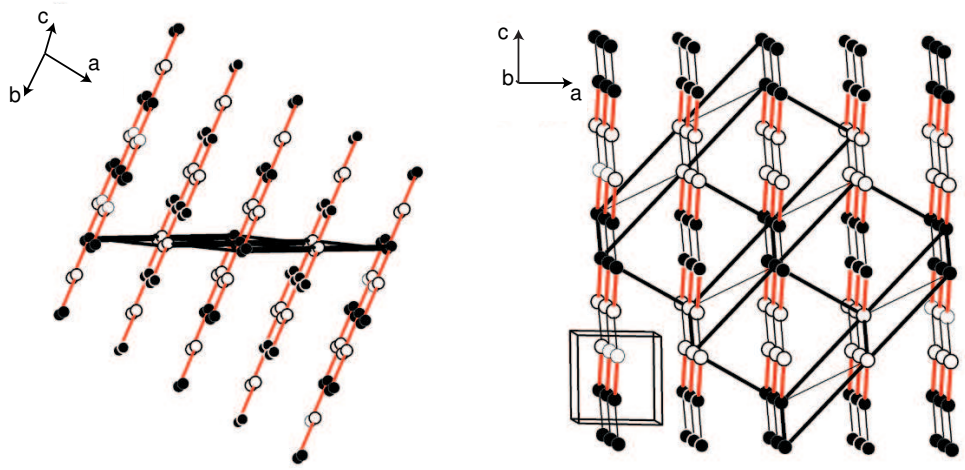

Abbildung 2.6: Cu^{2+}-Ionen Anordnung in $CuMoO_4$-III. Die magnetische Einheitszelle ist in c-Richtung verdoppelt; die hellen und dunklen Kreise stellen Cu^{2+}-Plätze mit up- bzw. down-Spin dar.

mit den experimentell gefundenen Tatsachen lediglich konsistent, indem der J_1(B)-Δe-Wert für $CuMoO_4$-III doppelt so groß ist, die antiferromagnetische Kopplung der Schichten gegenüber $CuWO_4$ also favorisiert ist.

Für $CuWO_4$ wurde von Forsyth et al. [11] aus Neutronenbeugungsexperimenten an einem Einkristall das geordnete magnetische Moment bei 5 K zu 0,67(1) μ_B und dessen Richtung entlang der Jahn-Teller-verlängerten Achse bestimmt. Die Rietveldverfeinerung der Neutronen-Pulverdiffraktionsmessung von $CuMoO_4$-III ergab unter Beibehaltung der gleichen Spinrichtung ein geordnetes magnetisches Moment bei 2 K von 0,67(3) μ_B [14]. Es kann folglich davon ausgegangen werden, dass in beiden magnetischen Strukturen der Randglieder eine kollineare, antiferromagnetische Spinausrichtung entlang der Jahn-Teller-verlängerten Achse mit unterschiedlichen magnetischen Propagationsvektoren ausgebildet ist (siehe auch Abbildung 4.1).

Wiesmann et al. [7] konnten eine Einkristall-Strukturbestimmung an einem Mischkristall mit der Stöchiometrie $Cu(Mo_{0,25}W_{0,75})O_4$ vornehmen, der sich als isostrukturell zu $CuWO_4$ und $CuMoO_4$-III erwies, wenn auch die Atomparameter leicht abweichen. Die Magnetstruktur dieses Kristalls konnte noch nicht experimentell bestimmt werden, wurde aber ebenfalls theoretisch vorhergesagt [18]. Die Besonderheit ist, dass für den verwendeten Atomparametersatz des Mischkristalls der Δe-Wert der J_1(A)-Kopplung relativ groß ist und sich bei der Spinfrustration gegen J_8 und J_6(B) „durchsetzt“, wodurch sich eine neue magnetische Ordnung der zweidimensionalen Schichten einstellen würde. Für diesen Mischkristall wurde eine neue, von den Randgliedern abweichende Magnetstruktur mit in a- und b-Richtung verdoppelter magnetischer Einheitszelle vorhergesagt. Schwarz et al. [19] konnten jedoch durch Berechnungen, die den Einfluss einzelner Strukturparameter auf die Δe-Werte untersuchten, zeigen, dass sich die Vorhersage der neuen magnetischen Struktur für den Mischkristall auf Berechnungen mit inkorrekten Atompostitionen der Cu-z- und W-z-Koordinate [7] stützten. Diese Abweichungen bei den Atompositionen waren jedoch sehr gering, so dass sie durch unphysikalische Bindungslängen oder -winkel nicht aufgefallen waren.

2.3 Experimentelle Vorarbeiten am $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$-Mischsystem

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Experimente sind im wesentlichen in [20] veröffentlicht. Ihre Motivation war in der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen theoretischen Vorhersage einer neuen, von den Randgliedern abweichenden, magnetischen Struktur mit in a- und b-Richtung verdoppelter magnetischer Einheitszelle für Mischkristalle mit <x> = 0,25 begründet. Über den Weg der Festkörperreaktion (FKR) wurden aus CuO, WO_3 und MoO_3 stöchiometriegerecht $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$-Proben für <x> = 0,15, 0,25 und 0,35 hergestellt, mit denen die vorhergesagte magnetische Struktur experimentell bestätigt werden sollte. Die Proben wurden für drei Tage bei 700°C kalziniert und anschließend innerhalb von 5 Stunden auf Zimmertemperatur abgekühlt. Mit einem SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) wurde von allen Proben, inklusive der Randglieder $CuWO_4$ und $CuMoO_4$-III, eine temperaturabhängige Magnetisierungskurve bei einem konstanten Feld von 1.000 Oe erstellt. Diese Messungen sind in Kapitel 9.1 denen der über die Pechini-Methode hergestellten Proben gegenübergestellt. Für die Proben $Cu(Mo_{0,25}W_{0,75})O_4$ und $Cu(Mo_{0,35}W_{0,65})O_4$ misst man in Neutronenbeugungsexperimenten jeweils nebeneinander die Reflexe $\frac{1}{2}00$ und $00\frac{1}{2}$. Es liegt damit sowohl der magnetische Strukturtyp des $CuWO_4$ (magnetische Einheitszelle in a-Richtung verdoppelt) als auch der des $CuMoO_4$-III (magnetische Einheitszelle in c-Richtung verdoppelt) vor. Der Probenanteil, der die magnetische Struktur von $CuMoO_4$-III zeigt, ändert sich von 40 % für <x> = 0,25 zu 70 % für <x> = 0,35 (Abbildung 2.7). Dieses Verhalten wird mit einer Gaußverteilung des Mo/W-Verhältnisses mit einer Breite von $\sigma = 0{,}128$ und einem scharfen Übergang der Magnetstrukturen bei $x_c = 0{,}28$

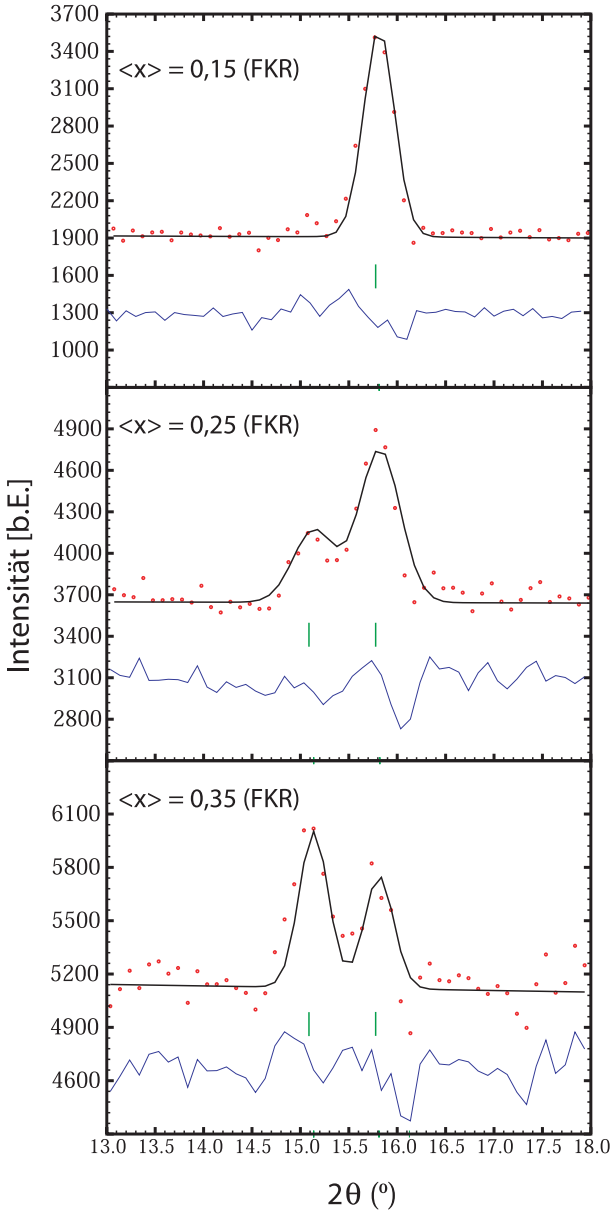

Abbildung 2.7: Ausschnitt des Pulver-Neutronendiffraktogramms, das die stärksten magnetischen Reflexe $\frac{1}{2}00$ der $CuWO_4$-Magnetstruktur (rechte Marke) und $00\frac{1}{2}$ der $CuMoO_4$-III-Magnetstruktur (linke Marke) der über Festkörperreaktion hergestellten Proben zeigt [20]. Gemessen: rote Kreise, Simuliert: schwarze Linie, Differenzplot: blaue Linie.

erklärt. Eine Bestimmung der Kationenverteilung von Molybdän und Wolfram erfolgte durch die Rietveldverfeinerung hochaufgelöster Synchrotron-Röntgendiffraktogramme. Es wurden die Halbwertsbreiten und die Profilparameter einer Referenz-$CuWO_4$-Probe verwendet. 11 fiktive Phasen wurden angenommen, bei denen die Besetzung der W-Lage schrittweise von x = 0 bis x = 0,5 variiert wurde. Die mit der Zusammensetzung des Kristallits einhergehende Veränderung der Gitterparameter wurde aus einer linearen Interpolation der Gitterparameter zwischen $CuWO_4$ und $CuMoO_4$-III erhalten. Dieser Effekt auf die Halbwertsbreiten der Reflexe ist von dem durch Partikelgröße und Dehnungen verursachten separierbar, da letztere eine andere, charakteristische 2θ-Abhängigkeit besitzen. Abbildung 2.8 zeigt Ausschnitte der hochaufgelösten Synchrotron-Diffraktogramme von $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$ für zwei verschiedene gemittelte Mo-Anteile $\langle x \rangle = 0{,}15$ und $\langle x \rangle = 0{,}25$. Während beispielsweise die Position des 020-Reflexes kaum vom Mo-Gehalt abhängt, zeigt die des $1\bar{1}1$-Reflexes eine vergleichsweise starke Abhängigkeit. Die Asymmetrie der Mo-Verteilung für $\langle x \rangle = 0{,}15$ zeigt sich folglich schon deutlich in der anomalen Profilform des $1\bar{1}1$-Reflexes. Abbildung 2.9 zeigt die aus der Rietveldverfeinerung der hochaufgelösten Synchrotrondaten erhaltenen Kationen-Verteilungsfunktionen. Die aus diesen Experimenten gezogenen Schlussfolgerungen sind in Kapitel 5 zur Ableitung des Arbeitszieles wiedergegeben.

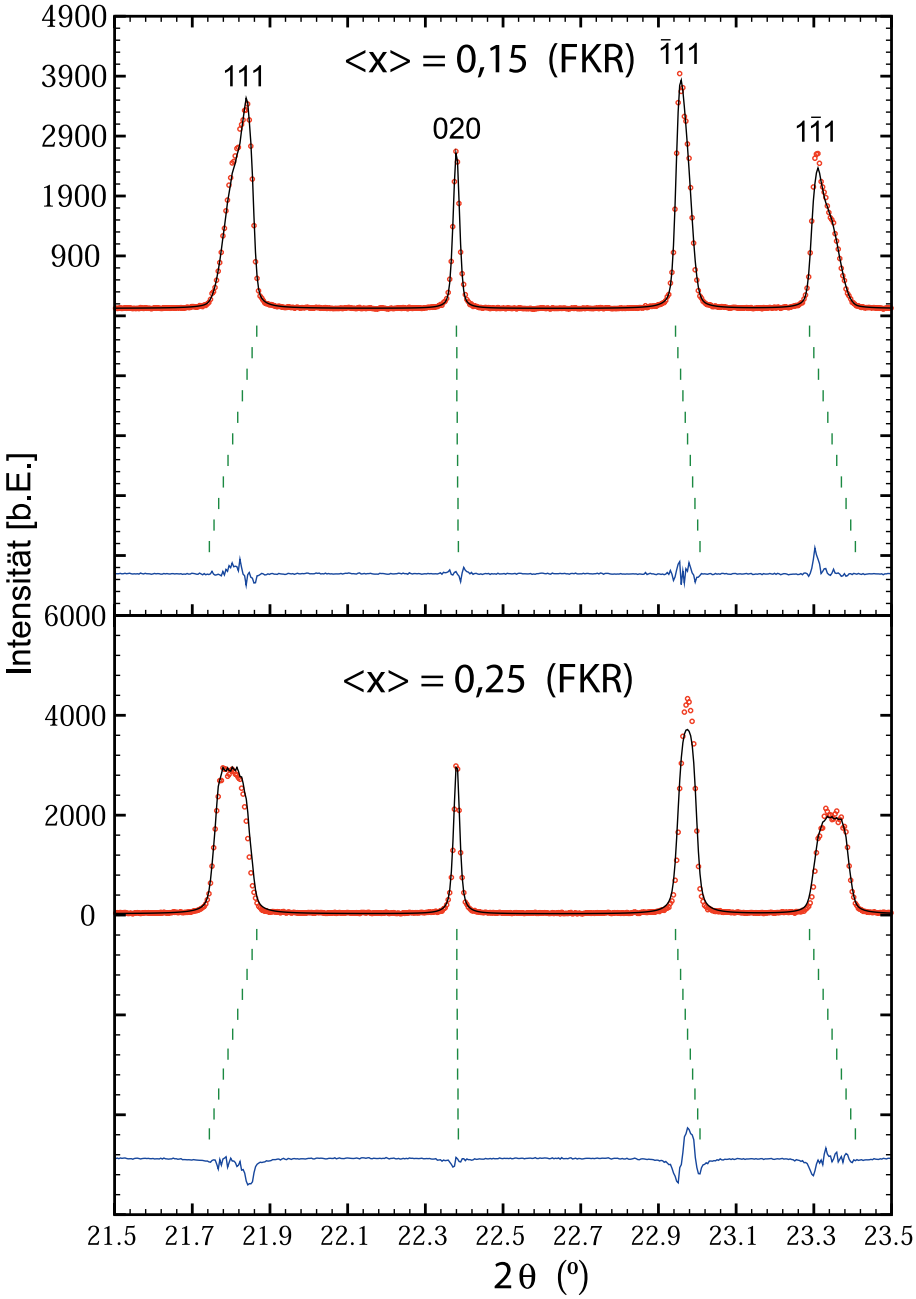

Abbildung 2.8: Ausschnitte hochaufgelöster Synchrotron-Diffraktogramme von $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$ für zwei verschiedene gemittelte Mo-Anteile <x> = 0,15 und <x> = 0,25. Die grünen Marker geben die Reflexpositionen der 11 fiktiven Phasen mit variierender Stöchiometrie x an. Die Asymmetrie der Mo-Verteilung für <x> = 0,15 zeigt sich schon deutlich in der Reflex-Profilform. Die Proben wurden mittels Festkörperreaktion hergestellt. Gemessen: rote Punkte, Simuliert: schwarze Linie, Differenzplot: blaue Linie.

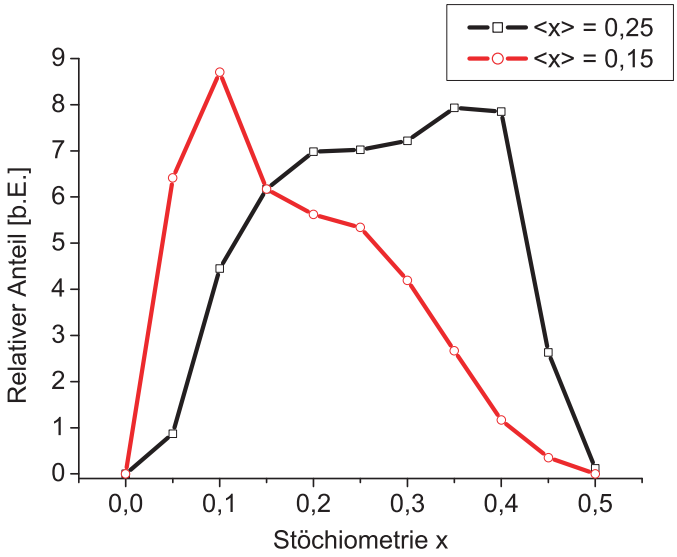

Abbildung 2.9: Kationen-Verteilungsfunktion für zwei Proben (mittels Festkörperreaktion hergestellt) mit der durchschnittlichen Zusammensetzung <x> = 0,15 und <x> = 0,25, die aus der hochaufgelösten Synchrotron-Diffraktionsmessung erhalten werden. Die relativen Anteile sind proportional zu den Skalenfaktoren der 11 konzentrationsdiskreten Phasen, die zur Näherung der kontinuierlichen Verteilungsfunktion verwendet werden.

Kapitel 3

Theoretische Grundlagen

Quantitative First-Principle-Berechnungen elektronischer Strukturen, aus denen Parameter des Spinaustauschs ermittelt werden können, sind, unabhängig von der konkret gewählten Methode, auf ausgedehnte Festkörper mit großen und komplexen Einheitszellen schwierig anwendbar; insbesondere, wenn es sich wie bei dem vorliegenden System um eines mit Mischbesetzung elektronenreicher Kationen handelt, die eine große Rolle beim Super-Superaustausch spielen. Es wurde deshalb in [18] auf die halb-quantitative Methode der erweiterten Hückel-Theorie (EHT) zurückgegriffen, deren Berechnungen nicht von der Anzahl der Elektronen abhängen. Dies ist auf der einen Seite natürlich prinzipiell eine Schwäche, aber bei komplizierten Systemen gleichzeitig auch die Stärke [21]. Ein Spin-Dimer eines ausgedehnten Festkörpers ist definiert als das Cluster, das erhalten wird, wenn alle Bindungen zwischen Cluster und umgebendem Festkörper durchbrochen werden und die gebrochenen Bindungen durch zum Cluster gehörende ungeteilte Elektronenpaare ersetzt werden. Es entsteht dadurch ein hoch negativ geladenes Anionen-Cluster. Während die berechnete elektronische Struktur bei

der EHT von der Elektronenanzahl unabhängig ist, wäre in First-Principle-Methoden dieser unphysikalische Zustand durch entsprechende positiv geladene Punktladungen auszugleichen. Dieses Spin-Dimer repräsentiert einen magnetischen Austauschpfad. Aus der relativen Stärke der antiferromagnetischen Kopplungen dieser Austauschpfade kann dann qualitativ (Kapitel 2.2) eine Ordnung des magnetischen Grundzustandes abgeleitet werden. Zum allgemeinen Verständnis magnetischer Kopplung und um die angewandte Methode, auf der die wesentliche Argumentation in dieser Arbeit basiert, hinsichtlich ihrer Aussagekraft besser einordnen zu können, wird im nächsten Abschnitt auf die grundlegenden magnetischen Wechselwirkungen in Metall-Dimer-Komplexen eingegangen.

Magnetische Wechselwirkung in Metall-Dimer-Komplexen

In $CuWO_4$ und dazu isostrukturellen Kristallphasen sind die Cu^{2+}-Ionen immer oktaedrisch von Sauerstoffionen koordiniert. Betrachtet man ein in dieser Weise koordiniertes Cu-Ion isoliert als Komplex, so spalten unter der Einwirkung der Sauerstoffliganden die fünf Kupfer d-Orbitale in drei entartete nicht-bindende t_{2g}- und in zwei anti-bindende e_g-Komplexorbitale auf [22]. Da das Kupfer(II)-Ion eine d^9 Elektronenkonfiguration besitzt, ist in dieser Umgebung ein $t_{2g}^6 e_g^3$ Grundzustand realisiert. Die anti-bindenden Komplexorbitale gehen aus dem d_{z^2}- und dem $d_{x^2-y^2}$-Orbital des Kupfers hervor. Werden die Entfernungen der Liganden entlang einer vierzähligen Achse vergrößert, so verringert sich der Überlapp des d_{z^2}-Orbitals mit den auf dieser Achse sitzenden Sauerstoffliganden und der anti-bindende Charakter wird geringer. Die

energetische Entartung der anti-bindenden Komplexorbitale wird so aufgehoben und das Defektelektron im Kupferion befindet sich im $d_{x^2-y^2}$-Orbital. Da dadurch eine Minimierung der Gesamtenergie erreicht wird, findet diese Jahn-Teller-Verzerrung in mit Sauerstoff oktaedrisch koordiniertem Cu^{2+} spontan statt [22]. Auch in den Kupferwolframatstrukturen ist dieser Effekt in Form eines kooperativen Jahn-Teller-Effektes sehr deutlich ausgeprägt [10]. Bei schwacher Wechselwirkung zweier d^9-Komplexe, die über ein oder mehrere Atome miteinander verbunden sind, kommt es zu einer weiteren Aufspaltung der überwiegend d-artigen Komplexorbitale, deren Linearkombinationen

$$\Phi_1 \sim d^a_{x^2-y^2} + d^b_{x^2-y^2} \tag{3.1}$$

$$\Phi_2 \sim d^a_{x^2-y^2} - d^b_{x^2-y^2} \tag{3.2}$$

die noch zu besetzenden Molekülorbitale beschreiben [23]. Aus diesen können wiederum orthogonale, lokalisierte Molekülorbitale (LMO) $\Phi_a = 1/\sqrt{2}(\Phi_1 + \Phi_2)$ und $\Phi_b = 1/\sqrt{2}(\Phi_1 - \Phi_2)$ abgeleitet werden. Φ_a enthält sowohl Metall- als auch Ligandencharakter, aber ist im wesentlichen ein d-Orbital am Metall A, während Φ_b das spiegelbildliche am Metall B darstellt. Die folgenden Spin-Konfigurationen mit α und β für Spin up und $d$own sind für die Beschreibung des d^9-Falles erforderlich

$$S_1 : 1/\sqrt{2}(|\Phi_a\alpha\Phi_b\beta| - |\Phi_a\beta\Phi_b\alpha|) \tag{3.3}$$

$$S_{2a} : |\Phi_a\alpha\Phi_a\beta| \tag{3.4}$$

$$S_{2b} : |\Phi_b\alpha\Phi_b\beta| \tag{3.5}$$

$$T : |\Phi_a\alpha\Phi_b\alpha| \tag{3.6}$$

wobei S_1 der „kovalente“ Zustand und S_{2a} und S_{2b} die „ionischen“ Zustände sind. Die entsprechenden Energieausdrücke stellen sich wie folgt dar:

$$E_{S_1} = h_a + h_b + J_{ab} + K_{ab} \tag{3.7}$$

$$E_T = h_a + h_b + J_{ab} - K_{ab} \tag{3.8}$$

$$E_{S_{2a}} = E_{S_{2b}} = 2h_a + J_{aa} \qquad (h_a = h_b). \tag{3.9}$$

h beinhaltet die kinetische Energie der Elektronen und den Potentialterm der Kern-Elektron-Wechselwirkung. J_{ij} steht für das Coulomb-Integral, das die elektrostatische Abstoßung der Elektronenladungsverteilungen beschreibt. K_{ij} ist das Austauschintegral, das rein quantenmechanischen Ursprungs ist und eine Art Korrektur des Coulomb-Integrals darstellt [22]:

$$h_i = \int \Phi_i^*(1)\hat{h}\Phi_i(1)dr_1 \tag{3.10}$$

$$J_{ij} = \int \Phi_i^*(1)\Phi_j^*(2)\frac{1}{r_{12}}\Phi_i(1)\Phi_j(2)dr_1dr_2 \tag{3.11}$$

$$K_{ij} = \int \Phi_i^*(1)\Phi_j^*(2)\frac{1}{r_{12}}\Phi_j(1)\Phi_i(2)dr_1dr_2. \tag{3.12}$$

Ohne Beimischen der ionischen Zustände befände sich der Singulett-Zustand energetisch leicht oberhalb des Triplett-Zustandes:

$$E_T - E_{S_1} = -2K_{ab} < 0. \tag{3.13}$$

Die Konfigurationswechselwirkung der ionischen Zustände erniedrigt aber die Energie des Singulett-Zustandes; ionische Triplett-Zustände sind dagegen nicht möglich. Die ionischen Zustände verändern innerhalb einer störungstheoretischen Betrachtung den Singulett-Energieterm, was zu dem genäher-

ten Ergebnis der Singulett-Triplett-Aufspaltung führt:

$$E_T - E_S = -2K_{ab} + \frac{(2h_{ab})^2}{J_{aa} - J_{ab}} \tag{3.14}$$

$$= -2K_{ab} + \frac{(\Delta e)^2}{J_{aa} - J_{ab}}. \tag{3.15}$$

Lediglich der Δe-Wert ist innerhalb der erweiterten Hückel-Theorie für ein Spin-Dimer berechenbar. Da $K_{ij} > 0$, $(\Delta e)^2 > 0$ und $J_{aa} > J_{ab}$, kann die Kopplungskonstante J in einen ferromagnetischen Anteil J_F und einen antiferromagnetischen Anteil J_{AF} zerlegt werden:

$$J = J_F + J_{AF} \tag{3.16}$$

$$J_F = 2K_{ab} \tag{3.17}$$

$$J_{AF} = -\frac{(\Delta e)^2}{J_{aa} - J_{ab}}. \tag{3.18}$$

Die Ableitung ähnelt Andersons Behandlung des Superaustausches in Isolatoren. Der ferromagnetische Term $-2K_{ab}$ entspricht dem „Potentialaustausch“ in Andersons Modell, der den Triplett-Term favorisiert und h_{ab} entspricht dem „Transferintegral“, das den Singulett-Term favorisiert [16]. Ohne auf die Details des Superaustausches einzugehen, soll in vereinfachter Weise auf die starke Geometrieabhängigkeit desselben hingewiesen werden. Der Superaustausch ist stark antiferromagnetisch, wenn ein gleichzeitiger großer Überlapp beider Cu-$d_{x^2-y^2}$-Orbitale mit einem p-Orbital des vermittelten Sauerstoffs realisiert ist. Dies ist für einen Cu–O–Cu-Winkel um 180° der Fall, bei dem beide Cu-$d_{x^2-y^2}$-Orbitale stark mit dem p_z-Orbital des Sauerstoffs überlappen. Dann gibt es vereinfacht ausgedrückt einen Singulett-Zustand, bei dem die Cu-d-Orbitale über den Sauerstoff eine chemische Bindung ausbilden, für die sich ihre Spins nach der Regel von Pauli notwendigerweise antipar-

allel stellen müssen. Eine über den Sauerstoff getragene Bindung der Cu-d-Orbitale äußert sich ebenfalls in einem starken Aufspalten ihrer Molekülorbitalenergien, sprich einem großen Δe-Wert. Da die Sauerstoffkoordination selbst über die elektronische Struktur des d-artigen Metallorbitals bestimmt und diese in die Berechnung des Δe-Wertes eingeht, ist dieser aussagekräftiger, um die magnetische Kopplung zu charakterisieren als lediglich die Angabe eines Cu–O–Cu-Winkels und eines Cu-Cu-Abstandes. Mit kleiner werdendem Cu–O–Cu-Winkel nimmt der Netto-Überlapp beider Cu-$d_{x^2-y^2}$-Orbitale mit einem gemeinsamen p-Orbital ab und die antiferromagnetische Kopplung wird entsprechend schwächer, bis schließlich bei einem Winkel um 90° kein Nettoüberlapp existiert und sich ein Triplett-Zustand einstellt, bei dem eine verminderte Coulomb-Abstoßung realisiert ist. Diese kann jedoch innerhalb der erweiterten Hückel-Theorie nicht explizit berechnet werden. Es wird davon ausgegangen, dass der ferromagnetische Term 3.17 relativ klein ist und ebenso wie der Nenner in (3.18) nur schwach auf geometrische Änderungen reagiert.

Kapitel 4

Struktureller Vergleich der beiden Randglieder

Die Randglieder $CuWO_4$ und $CuMoO_4$-III sind isostrukturell und unterscheiden sich lediglich durch strukturelle Details. Diese kleinen Unterschiede sind jedoch für die Ausbildung unterschiedlicher magnetischer Strukturen verantwortlich und sollen deshalb in diesem Kapitel genauer betrachtet werden.

Die Einheitszelle der Strukturen wird durch die Metrikparameter $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$ beschrieben. Auf sie beziehen sich die Koordinaten allgemeiner Lage der sechs Atome in der asymmetrischen Einheit[1]: Kupfer, Wolfram bzw. Molybdän und vier Sauerstoffatome. Insbesondere die Tatsache, dass sich alle Atome auf einer allgemeinen Lage befinden, macht einen direkten Vergleich der beiden Strukturen nicht unmittelbar möglich. Für diesen Vergleich wird eine Koordinatentransformation in ein Orthonormalsystem vorgenommen, das an beiden Randgliedern gemeinsamen Strukturmotiven

[1] In diesem Kapitel werden die Strukturdaten aus [9] für $CuWO_4$ und [6] für $CuMoO_4$-III verwendet.

orientiert wird. Abbildung 2.3 zeigt stellvertretend für beide Randglieder einen Ausschnitt der $CuMoO_4$-III Kristallstruktur entlang der c-Achse. Entlang dieser kristallographischen Richtung verlaufen die unendlichen CuO_4- bzw. $(Mo/W)O_4$-Ketten. Ein Ausschnitt dieser Ketten, inklusive schematischer Darstellung der Richtung der magnetischen Momente im $CuMoO_4$-III, ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Jeweils zwei gegenüberliegende Oktaederkanten der äquatorialen Ebene liegen in einem Inversionszentrum. Für die gezeigte CuO_4-Kette sind das die Inversionszentren in $[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{n}{2}]$ und für die $(Mo/W)O_4$-Ketten die Zentren in $[0\ 0\ \frac{n}{2}]$, jeweils $n \in \mathbb{N}$. Da diese Ketten in beiden Randgliedern ein charakteristisches Motiv darstellen, wird die kristallographische c-Achse als c'-Achse des Orthonormalsystems definiert. Die CuO_4- bzw. $(Mo/W)O_4$-Ketten bilden in b-Richtung Schichten. Dieses Strukturmotiv ist ebenfalls charakteristisch für diesen Strukturtyp und der normierte Abstandsvektor dieser Schichten, der parallel zur reziproken a^*-Achse verläuft, wird als zweiter Basisvektor a' des Orthonormalsystems gewählt. Der dritte Basisvektor ergibt sich zwangsläufig aus dem Kreuzprodukt von $\vec{c}'$ und $\vec{a}'$. Tabelle 4.1 stellt die Transformationsvorschrift zusammen. Neben

Kristallsystem	Orthonormalsystem
$a \neq b \neq c$	$a' = b' = c' = 1$
$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	$\alpha' = \beta' = \gamma' = 90°$
	$\vec{c}' \parallel \vec{c}$
	$\vec{a}' \parallel \vec{a}^*$
	$\vec{b}' \perp \vec{a}' \wedge \vec{b}' \perp \vec{c}'$

Tabelle 4.1: Beziehung zwischen trikliner Kristallmetrik der verzerrten Wolframite und an Strukturmotiven ausgerichtetem Orthonormalbasissystem.

der Orientierung des Orthonormalsystems ist die Festlegung des Ursprungs notwendig. Die Vergleichbarkeit der Position äquivalenter Atome in den beiden Randstrukturen nimmt mit zunehmendem Abstand vom Ursprung ab, da

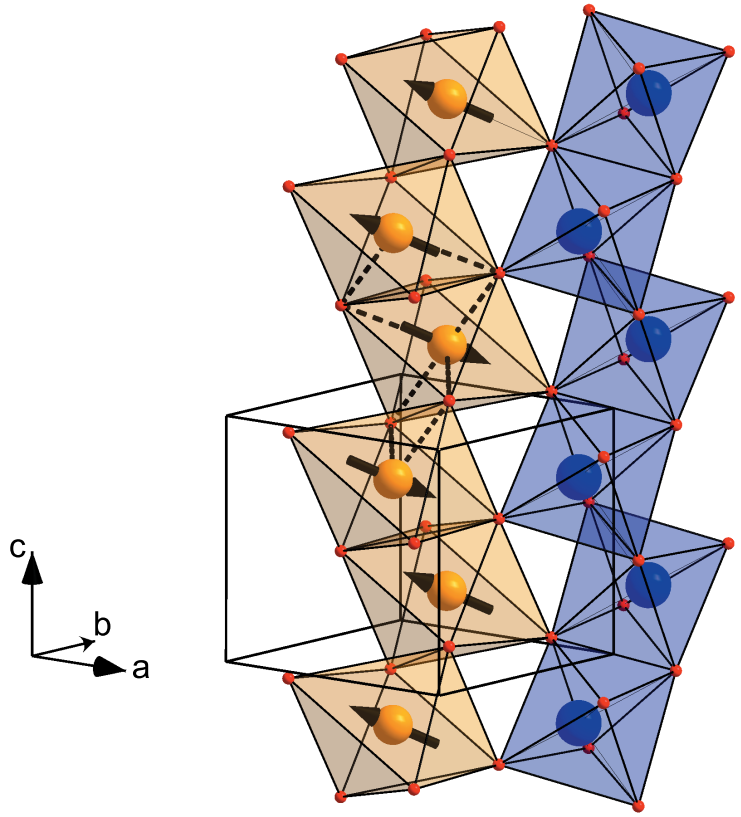

Abbildung 4.1: Ausschnitt einer CuO_4- und $(Mo/W)O_4$-Kette. Die Pfeile geben die Richtung der magnetischen Cu-Momente entlang der verlängerten Jahn-Teller-Achse der $CuMoO_4$-III-Magnetstruktur an. Die gestrichelten Linien repräsentieren die beiden Superaustauschpfade J_1(A) und J_1(B).

die unterschiedlichen Translationseigenschaften beider Strukturen die Atompositionen „auseinander laufen lassen“. Als geeignete Koordinaten für den Ursprung bieten sich die Inversionszentren an, da sie nicht mit Atomkoordinaten zusammen fallen, aber ausgezeichnete Punkte beider Strukturen darstellen. Da die Unterschiede der relativen Atompositionen beider Strukturen relativ klein sind, bietet sich eine Darstellung an, bei der lediglich die Atome der $CuWO_4$-Struktur eingezeichnet sind, und die relativen Verschiebungen der Atome zu den jeweiligen Positionen in der $CuMoO_4$-III-Struktur mit einem um den Faktor 10 hochskalierten Verschiebungsvektor veranschaulicht sind. Abbildung 4.2 zeigt eine solche Darstellung eines Strukturausschnittes, dargestellt im Orthonormalsystem mit dem Ursprung im Inversionszentrum [000] auf der Kantenmitte zweier kantenverknüpfter WO_6-Oktaeder (gekennzeichnet mit einer schwarzen Kugel). Die Sauerstoffatome, deren Positionen zueinander durch Translations- oder Inversionsoperationen in Beziehung stehen, wurden jeweils mit einer Farbe eingefärbt. Die Wahl des Ursprungs eignet sich in erster Linie, um die relativen Atomverschiebungen der Atome dieser kantenverknüpften WO_6-Oktaeder in den beiden Strukturen zu vergleichen. Die Verschiebungen der Atome weiter entfernt vom Ursprung, also vor allem die der dargestellten CuO_6-Kette zeigen deutlich eine Vorzugsrichtung aufgrund der oben erläuterten unterschiedlichen Translationskomponenten. Die aktuelle Wahl des Ursprungs ist deshalb ungeeignet, um die relativen Atompositionen der Cu-Umgebung beider Strukturen zu vergleichen. Abbildung 4.3 zeigt ein verzerrtes WO_6-Oktaeder aus Abbildung 4.2. Die Zahlenwerte geben die relativen Abstände der Atompositionen in 10^{-3} Å an. Ein wesentliches Merkmal ist, dass das Mo-Atom näher an eine Oktaederfläche rückt, und dass sich der Abstand zwischen dem Molybdän- und dem Sauerstoffatom, dessen Verbindungslinie mit einer gestrichelten Li-

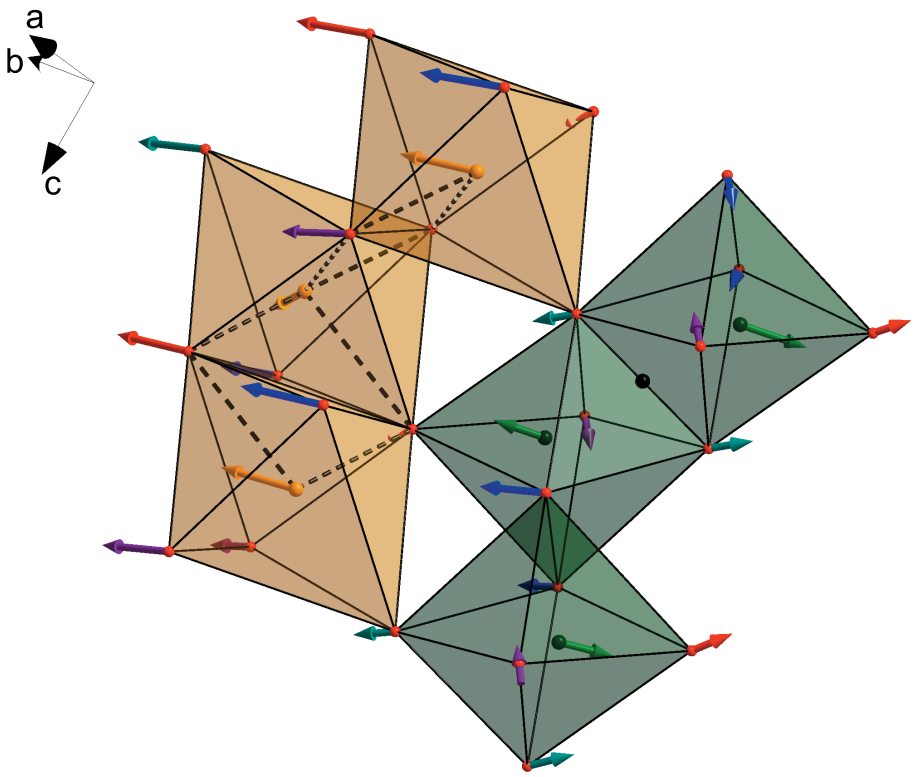

Abbildung 4.2: Ausschnitt aus der $CuWO_4$-Struktur, dargestellt in der Orthonormalbasis. Die Pfeile geben die Richtung der Atomverschiebung des entsprechenden Atoms zur Position in der $CuMoO_4$-III-Struktur an und sind mit einem Faktor 10 hochskaliert. Die schwarze Kugel markiert den Ursprung des Orthonormalsystems. Cu: orange, W: grün, O1: rot, O2: blau, O3: lila, O4: türkis.

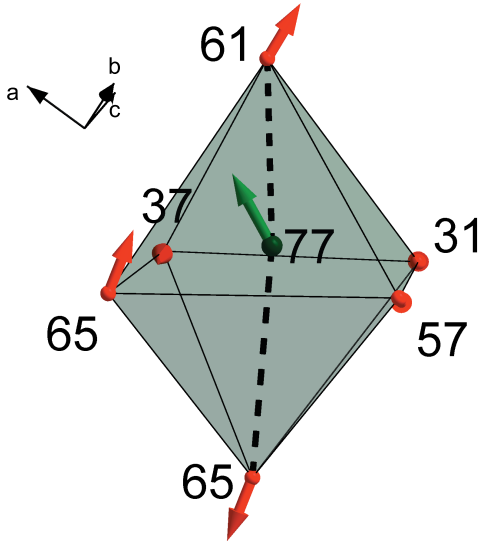

Abbildung 4.3: Verzerrter WO_6-Oktaeder aus Abbildung 4.2. Die Zahlenwerte geben die Verschiebungen der Atompositionen vom $CuMoO_4$-III zum $CuWO_4$ in 10^{-3} Å an.

nie hervorgehoben ist, relativ stark vergrößert hat. Sehr anschaulich ausgedrückt könnte man diese strukturelle Veränderung mit dem kleineren Ionenradius des Mo^{6+} (59 pm verglichen mit 60 pm des W^{6+} in oktaedrischer O-Koordination [24]) deuten. Das kleinere Mo^{6+}-Ion bevorzugt eine tendenziell tetraedrische Koordination und nähert sich einer Oktaederfläche an, während der Abstand zu zwei gegenüberliegenden Sauerstoffatomen vergrößert wird. Die Unterschiede der Koordination von Wolfram und Molybdän in oktaedrischer Umgebung in $CuWO_4$- und $CuMoO_4$-III können auch durch einen direkten Vergleich der Koordinationspolyeder in der jeweiligen Kristallstruktur gesehen werden. Die Darstellung in einem gemeinsamen Koodinatensystem bietet aber die Möglichkeit, die relativen Atompositionen von Wolfram in $CuWO_4$ und Molybdän in $CuMoO_4$-III mit einem kristallographischen Bezug zu bestimmen. So stellt die Bestimmung des Differenzvektors im Orthonormalsystem und die Rücktransformation in eines der triklinen Kristall-

systeme eine Möglichkeit dar, um näherungsweise Informationen darüber zu erhalten, in welcher relativen Lage zum W-Ion ein Mo-Ion zu erwarten wäre, wenn im Mischsystem $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$ das W-Ion einen Koordinationspolyeder gemäß der $CuWO_4$-, das Mo-Ion jedoch einen Koordinationspolyeder gemäß der $CuMoO_4$-III-Struktur vorzöge. Diese Information wird genutzt, um abzuschätzen, in welcher Weise die verfeinerten Verschiebungsfaktoren aus der Röntgenstrukturanalyse mit dieser Art der Beschreibung einer realisierten Mischbesetzung in Beziehung stehen (siehe dazu Kapitel 11.3). Für die Beschreibung der Korrelation von kristallographischer Struktur und magnetischer Struktur steht der strukturelle Vergleich der Cu-O-Polyeder im Vordergrund. Aus dem oben genannten Grund wird dazu eine Koordinatentransformation in ein Orthogonalkoordinatensystem mit dem Ursprung im Inversionszentrum $[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]$, der Kantenmitte zweier kantenverknüpfter CuO_6-Oktaeder, vorgenommen. Abbildung 4.4 zeigt einen herausgegriffenen Bereich der strukturellen Verhältnisse entsprechend den Ausführungen zu Abbildung 4.2, mit verlegtem Koordinatensystemursprung (durch schwarze Kugel markiert). Die gestrichelten Linien markieren die Cu–O–Cu-Superaustauschpfade J_1(B) und J_1(A), die jeweils mit ihrem symmetrieäquivalenten Pfad eine Ebene aufspannen. Die Tatsache, dass sich die Cu- sowie die O-Positionen vom $CuWO_4$ zum $CuMoO_4$-III näherungsweise in einer Richtung verschieben, die in der Ebene liegen, die von den J_1(B)-Kopplungspfaden aufgespannt wird, aber senkrecht zur Ebene, die von den J_1(A)-Kopplungspfaden aufgespannt wird, erklärt die relativ hohe Sensitivität der magnetischen Kopplung des J_1(B)-Kopplungspfades auf die Substitution von Wolfram durch Molybdän. Wie in Abbildung 4.5 schematisch herausgestellt ist, ändern sich im J_1(B)-Pfad sowohl der Cu–O–Cu-Winkel als auch der Cu–Cu-Abstand relativ stark, während es beim J_1(A)-Kopplungspfad lediglich zu einer Art Verkippung der

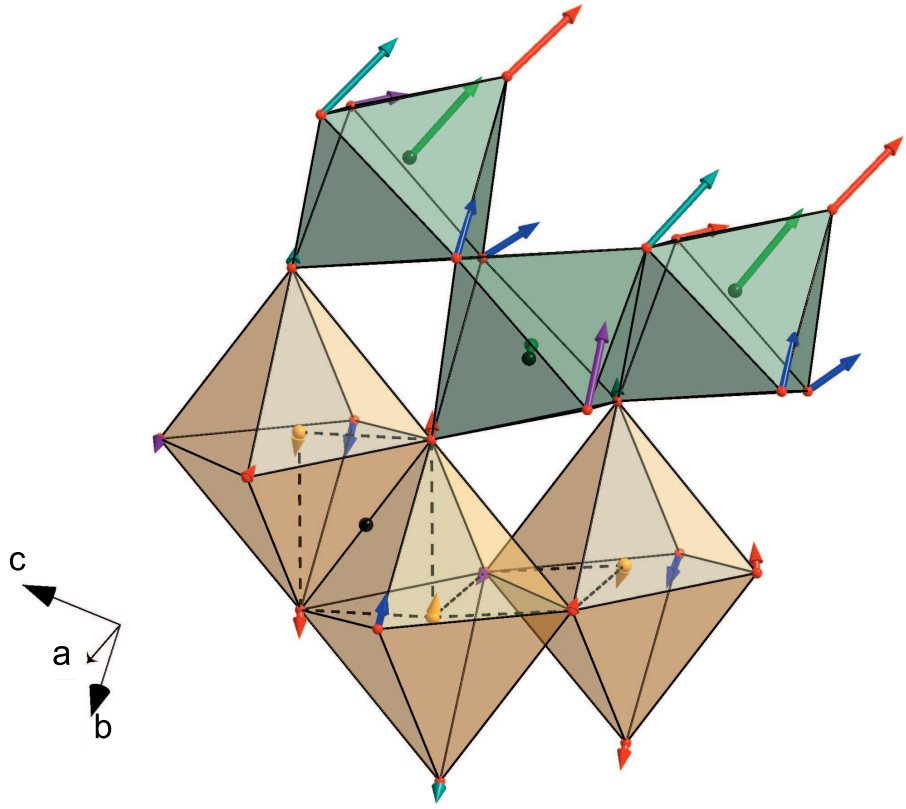

Abbildung 4.4: Strukturausschnitt einer CuO_6-Kette mit zehnfach hochskalierten Verschiebungen der Atompositionen vom $CuMoO_4$-III zum $CuWO_4$ (Ursprung mit schwarzer Kugel markiert). Die gestrichelten Linien repräsentieren den J_1(B)- und J_1(A)-Superaustauschpfad.

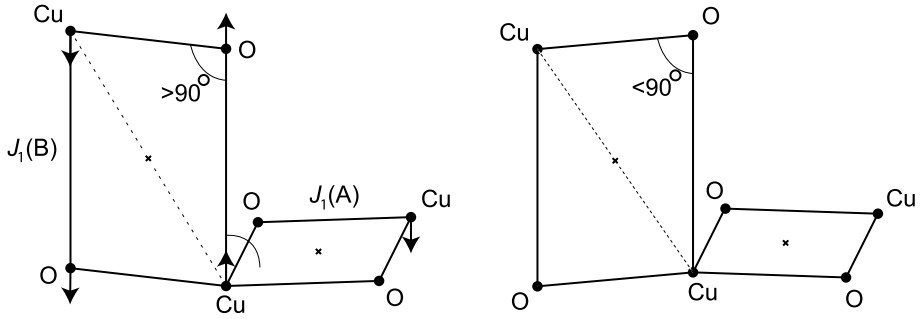

Abbildung 4.5: Schematisierte Darstellung des Strukturausschittes aus Abbildung 4.4 zur Hervorhebung der unterschiedlichen Geometrieänderung des J_1(B)- und J_1(A)-Superaustauschpfades durch die Substitution von Wolfram durch Molybdän. Links: $CuWO_4$. Rechts: $CuMoO_4$-III.

Kopplungsebene kommt. Das Vorzeichen und die Stärke des Superaustausches sind empfindlich auf diese Art geometrischer Parameter. Wie bereits erläutert, sind der Cu–O–Cu-Winkel und der Cu–Cu-Abstand Parameter, mit denen sich Abschätzungen über Stärke aber auch das Vorzeichen des Superaustauschpfads treffen lassen. Abbildung 4.6 zeigt die strukturellen Veränderungen innerhalb des CuO_6-Oktaeders mit Angabe des Verschiebungsbetrages in 10^{-3} Å .

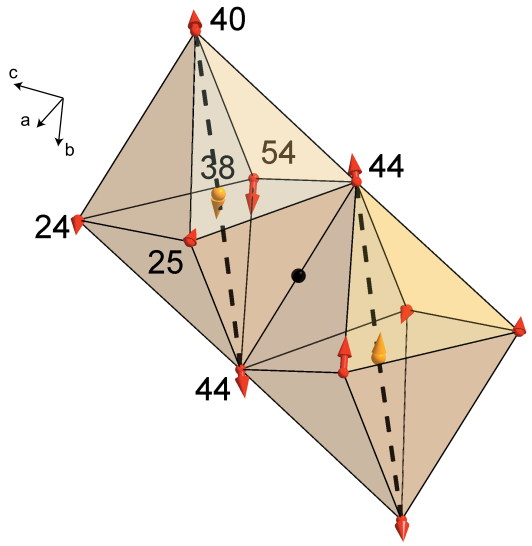

Abbildung 4.6: Verzerrter CuO_6-Oktaeder aus Abbildung 4.4. Die Zahlenwerte geben die Verschiebungen der Atompositionen vom $CuMoO_4$-III zum $CuWO_4$ in 10^{-3} Å an.

Kapitel 5

Ableitung des Hauptarbeitszieles

Die entscheidenden in [20] aus den experimentellen Ergebnissen gezogenen Schlussfolgerungen sind, dass das Mo/W-Verhältnis der über Festkörperreaktion hergestellten Proben über einen breiten Stöchiometriebereich verteilt ist und es bei $x_c = 0{,}28$ zu einem scharfen Übergang zwischen der $CuWO_4$- und der $CuMoO_4$-III-Magnetstruktur kommt. Das entsprechende magnetische Phasendiagramm als Funktion der Stöchiometrie ist in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt. Gemäß dem in Kapitel 2.2 vorgestellten Modell der magnetischen Kopplungspfade sind in beiden Randgliedern identische zweidimensionale antiferromagnetische Schichten ausgebildet, die jedoch über den Superaustauschpfad J_1(B) im $CuWO_4$ ferromagnetisch und im $CuMoO_4$-III antiferromagnetisch untereinander koppeln. Wie in Kapitel 4 detailliert beschrieben sind vor allem die für den magnetischen Superaustausch bedeutenden geometrischen Bindungsverhältnisse des J_1(B)-Kopplungspfades von der Substitution von Wolfram durch Molybdän beeinflusst. Folglich kann das magnetische Phasendiagramm allein durch den stöchiometrieabhängigen Verlauf des J_1(B)-Austauschparameters, der bei der kritischen Stöchio-

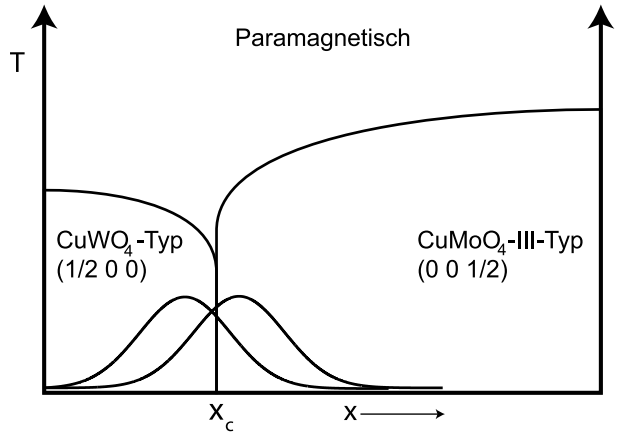

Abbildung 5.1: Schematisches magnetisches Phasendiagramm als Funktion der Stöchiometrie gemäß dem in [20] abgeleitenden Modell.

metrie x_c abrupt sein Vorzeichen wechselt, erklärt werden (Abbildung 5.2). Auf der anderen Seite wurde in der gleichen Arbeit [20] zur Bestimmung der Kationenverteilung aus den hochaufgelösten Synchrotrondaten eine lineare Interpolierbarkeit der Metrikparameter angenommen. Diese Annahme impliziert aber prinzipiell auch zumindest stetig und monoton verlaufende Strukturparameter, in dem Sinne, dass es bei linearem Metrikverlauf nicht zu sprunghaften Änderungen beliebiger lokaler Strukturmotive kommen dürfte. Danach sollten aber auch die den J_1(B)-Austauschparameter bestimmenden Strukturparameter stetig verlaufen, und nach der Annahme einer kontinuierlichen Korrelation zwischen Struktur und magnetischer Kopplung würde dies zumindest prinzipiell einen stöchiometrieabhängigen Verlauf des J_1(B)-Austauschparameters gemäß der Darstellung in Abbildung 5.3 bedingen. Das heißt, dass der J_1(B)-Austauschparameter bei der kritischen Stöchiometrie einen Nulldurchgang besitzen müsste und die 2D-AFM-Schichten folglich untereinander nicht mehr koppeln würden und sich insgesamt keine dreidimensionale magnetische Ordnung ausbilden würde [25]. Die Erklärung der Ergebnisse der Neutronen-Pulverdiffraktionsmessungen durch einen scharfen

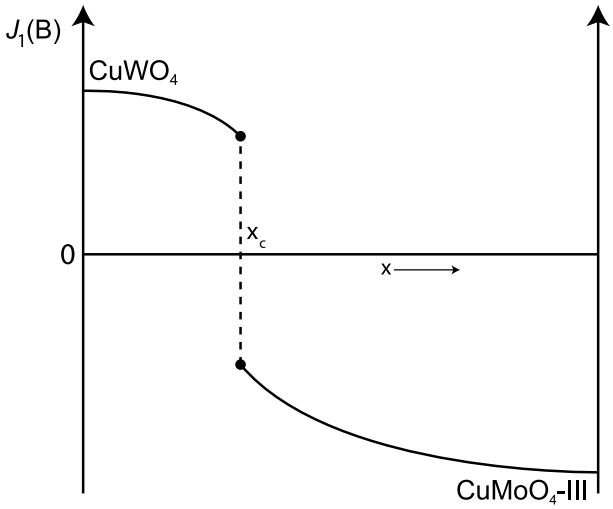

Abbildung 5.2: Verlauf des J_1(B)-Austauschparameters als Funktion der Stöchiometrie unter Annahme eines scharfen Übergangs zwischen den beiden Magnetstrukturen der Randglieder.

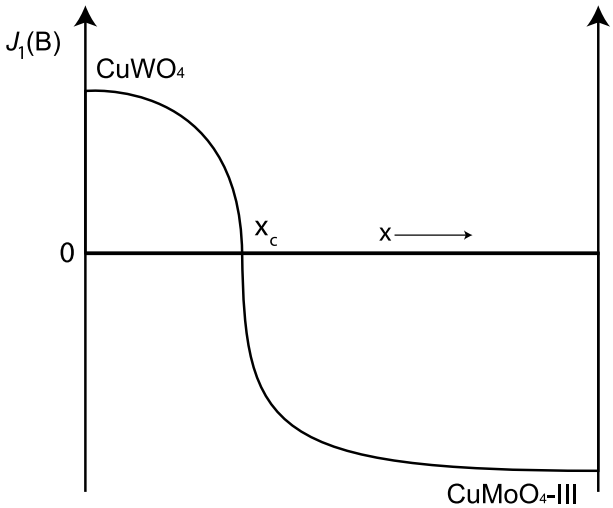

Abbildung 5.3: Verlauf des J_1(B)-Austauschparameters als Funktion der Stöchiometrie unter der Annahme eines kontinuierlichen Strukturverlaufs.

Übergang zwischen den beiden Magnetstrukturen einerseits und das implizite Ausschließen eines begleitenden scharfen strukturellen Übergangs bei gleicher Stöchiometrie durch die Annahme linear interpolierbarer Metrikparameter andererseits stellt in gewisser Weise einen Widerspruch dar.

Hauptziel dieser Arbeit ist die Aufklärung dieses Widerspruchs, indem durch anspruchsvollere Probenherstellung vor allem der kritische Stöchiometriebereich mit höherer stöchiometrischer Auflösung, sprich homogeneren Proben, hinsichtlich der Struktur-Magnetismus-Korrelation genauer untersucht werden soll. Darüber hinaus wird angestrebt, alle Untersuchungen ebenfalls an Einkristallen vorzunehmen.

Kapitel 6

Probenherstellung der $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$-Mischkristalle

Die in [20] mittels Neutronen-Pulverbeugung untersuchten $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$-Proben wurden über den Weg der Festkörperreaktion hergestellt. Dazu wurden die Oxide CuO, WO_3 und MoO_3 im stöchiometrischen Verhältnis eingewogen und in einem Achatmörser durchmischt. Auf der Ebene der Körnerdurchmesser, die im Bereich weniger Zehntel Mikrometer liegen, ist das Pulvergemisch vor Beginn der Kalzinierung absolut inhomogen, in dem Sinne, dass die Körner entweder zu 100 % aus WO_3 oder aus MoO_3 bestehen. Üblicherweise wird in Aceton gemörsert, was bei dem großen Dichteunterschied der Körner sogar dazu führen kann, dass sich die WO_3-Körner vermehrt am Mörserboden absetzten und sich ein grober Mo/W-Verteilungsgradient über die gesamte Pulvermischung einstellen kann. Die aus dem Pulvergemisch hergestellten Presslinge werden unter Sauerstoffstrom drei Tage bei 700°C kalziniert. Die mittels Temperatur erhöhten Diffusionsraten sollen über die Zeit eine Gleichverteilung von Wolfram und Molybdän im $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$ ein-

stellen. Ausgangspunkt der Mischkristall-Synthese ist allerdings ein inhomogenes Pulvergemisch und die Auswertung der hochaufgelösten Synchrotrondaten [20] zeigte, dass auch die kalzinierten Proben immer noch eine starke Inhomogenität bezüglich der Kationenverteilung von Kristallit zu Kristallit besitzen. Die Proben mit <x> = 0,25 und <x> = 0,35 wiesen darüber hinaus Spuren der molybdänreichen γ-$Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$-Phase auf.

6.1 Nasschemische Herstellung von Pulverproben

Bei der Herstellung der Mischkristall-Pulverproben erweisen sich Fällungsreaktionen als nicht sehr geeignet [26]. Beim Zugeben der Lösung, die sowohl die Wolfram- als auch die Molybdänionen in stöchiometrischem Verhältnis enthalten (z.B. gelöstes H_2WO_4 und H_2MoO_4), zu einer Lösung, die die Cu-Ionen (z.B. $CuNO_3$), enthält, könnte es aufgrund unterschiedlichen Lösungsverhaltens zunächst zur Ausfällung einer wolframreichen Verbindung und erst anschließend zur Ausfällung einer molybdänreichen Verbindung kommen. Hinsichtlich der Kationenverteilungshomogenität böte diese Herstellung eines Präkursors keinen entscheidenden Vorteil gegenüber der Synthese direkt aus den Oxiden. Ziel war es stattdessen, in *einer* Lösung kupfer-, wolfram-, molybdän- und sauerstoffhaltige Ionen nebeneinander existieren zu lassen, um die maximale Homogenität einer flüssigen Lösung in einem Prozess „einzufrieren“. Im Rahmen einer Versuchsreihe gelang es schließlich, $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$ nach der Pechini-Methode [27] zu synthetisieren (siehe auch Abbildung 6.1): Ammonium-Wolframoxid $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$ (Puratronic 99,999%) und Ammoniummolybdat-Tetrahydrat $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$

(Fluka >99,0%) werden möglichst hochkonzentriert stöchiometrisch in wässrige Lösung gebracht. Dies kann selbst bei erhöhter Wassertemperatur (≈ 80 °C) etwa 45 Minuten dauern. Diese Lösung wird mit konzentrierter Salpetersäure auf pH 1-2 eingestellt. Anschließend wird überstöchiometrisch Zitronensäure hinzugegeben. Dies ist der entscheidende Schritt der Synthese, denn die W- und Mo-Metallionen werden als Zitrate komplexiert, was verhindert, dass es bei der Zugabe einer wässrigen Lösung von $Cu(NO_3)_2 \cdot 2{,}5\ H_2O$ (Aldrich 99,99+%) zur direkten Ausfällung von Cu(W,Mo)-Verbindungen kommt. Das Lösungsmittel wird anschließend langsam abgedampft. Es kommt dann durch Polykondensation der Zitronensäure zur Ausbildung eines festen Polyesterschaums. Die absolut homogene Verteilung der Elemente in der Lösung geht, ohne voriges Ausfällen, in einen „Festkörper“ über, in dem die Homogenität erhalten bleibt. Beim weiteren Abbrennen des Schaums entsteht ein Metalloxid, das zwar noch von organischer Substanz verunreinigt ist, welche jedoch beim abschließenden Vorkalzinieren rückstandsfrei zersetzt wird. Dieser Präkursor wird in herkömmlicher Weise als Pulver zu Presslingen verarbeitet und zu $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$ in der verzerrten Wolframitmodifikation kalziniert.

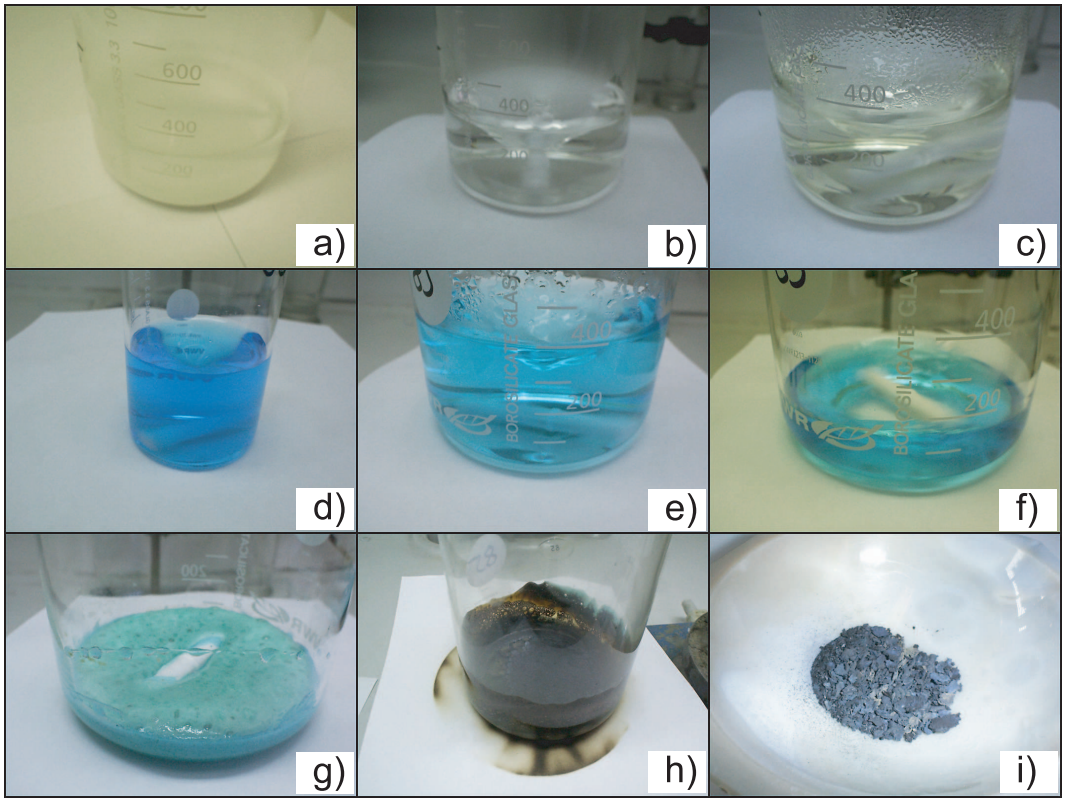

Abbildung 6.1: Schritte der Pechini-Synthese: a) Ammonium-Wolframoxid und Ammoniummolybdat-Tetrahydrat dispergiert in Wasser. b) Ammonium-Wolframoxid und Ammoniummolybdat-Tetrahydrat gelöst in Wasser. c) mit Salpetersäure auf pH 1-2 gebracht und Zitronensäure zugegeben. d) Kupfernitrat-Hemi-pentahydrat gelöst in Wasser. e) Mischung von c) und d). f) Eindampfen des Lösungsmittels. g) Polykondensation der Zitronensäure h) Metalloxid, noch von organischer Substanz verunreinigt i) Vorstufe, die zu $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$ kalziniert werden kann.

6.2 Einkristallsynthese mit chemischem Transport

Die Herstellung von $CuWO_4$-Einkristallen mittels Flussreaktion von $CuCl_2$ und $Na_2W_2O_7$ ist in der Literatur hinreichend beschrieben [28]. Diese Methode lässt sich allerdings nicht direkt auf das Mischsystem $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$ übertragen, da die Zugabe des Eduktes $Na_2Mo_2O_7$ keine nennenswerte Substitution von Wolfram durch Molybdän im Mischkristall bewirkt [29]. Des weiteren weisen die über chemischen Fluss synthetisierten Kristalle oft eine Vielzahl von Verwachsungen auf und bilden keine „schönen“ Kristallflächen aus, was insbesondere die Handhabung bei orientierten Magnetisierungsmessungen erschwert. Es gelang stattdessen, die in [30] beschriebene Synthese von $CuWO_4$ mittels chemischem Transport auf die $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$-Einkristallsynthese zu erweitern. Bei dieser Kristallzuchtmethode wird Wolfram in erheblichem Maße durch Molybdän substituiert (siehe Kapitel 7). Abbildung 6.3 zeigt ein Foto relativ großer $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$-Mischkristalle neben einer Millimeter-Skala. Ihre Größe ist ausreichend, um sie mit Magnetisierungs- (Kapitel 9.2) und Neutronendiffraktionsmessungen (Kapitel 10.2) charakterisieren zu können. Während die in der Abbildung gezeigten Kristalle, der äußeren Erscheinungsform nach beurteilt, vereinzelt von minderer Qualität zu sein scheinen, zeigen die Neutronen-Laue-Diffraktionsmessungen, dass ausgewählte Kristalle von sehr hoher kristalliner Qualität sind. Die Zugabe der molybdänhaltigen Edukte scheint, zumindest für die verwendeten Synthesebedingungen, die Kristallbildung sogar zu begünstigen, da in [30] berichtet wird, dass die transportierten Kristalle sehr klein und nur von schlechter Qualität seien.

Über den Weg der Festkörperreaktion hergestelltes, bereits kalziniertes $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$-Pulver wird als Eduktquelle an das verschlossene Ende einer Quarzglasampulle gebracht, das Transportreagenz $TeCl_4$ wird hinzugegeben und die Ampulle wird bis etwa 10^{-4} mbar evakuiert und am anderen Ende verschließend abgeschmolzen. In einem Mehrzonenofen wird die Quarzampulle so positioniert, dass sich das eine Ende mit dem $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$-Pulver, das als Quelle für den Transport dient, bei etwa 790°C und das andere Ende, in dessen Richtung transportiert wird, bei etwa 690°C bis 750°C befindet. Die während einer Woche Synthesezeit maximal erzielbare Größe der erhaltenen Kristalle hängt in erster Linie von dem in der Ampulle vorhandenen Restgehalt an Wasser ab, das sich aus der Luft an den Quarzglasinnenwänden anlagert. Es dient als Kristallisationskeim und wirkt bei zu hoher Konzentration der Ausbildung weniger, aber dafür großer Kristalle (Fall A in Abbildung 6.2) entgegen und es kommt stattdessen zur Ausbildung sehr vieler kleiner Kristalle (Fall B in Abbildung 6.2). Der Restwassergehalt kann reduziert werden, indem die Ampulle während der Luftevakuierung ausgeheizt und abgeschmolzen wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurden in einer Versuchsreihe weitere Syntheseparameter wie die Form des Ausgangspulvers (gepresst oder gemörsert), die Menge des Transportmittels, die absoluten Temperaturen an den Rohrenden und die Temperaturdifferenz, die Geometrie des Aufbaus (Rohrlänge, Positionierung der zu transportierenden Verbindung u.a.) variiert und mit dem Ziel maximaler Kristallgrößen zu optimieren versucht. Es konnte festgestellt werden, dass große Einkristalle, wenn überhaupt, wie in Abbildung 6.2 dargestellt, im mittleren Drittel der Ampulle wachsen, also nicht in der Zone maximaler Abscheidung am kalten Ende, wo sich lediglich ein schlecht auskristallisierter Niederschlag bildete. Wurde eine Synthese mit möglichst gleichen Parametern einer Synthese, die große Einkristalle her-

vorbrachte, wiederholt, so hieß dies keinesfalls, dass auch das Ergebnis der Synthese reproduziert werden konnte. Es scheint zwar einen für die Synthese großer Einkristalle günstigen Parameterbereich zu geben, dessen Einfluss jedoch von nicht gezielt einzustellenden Gegebenheiten dominiert wird. So könnte es während der Ampullenpräparation dazu kommen, dass vereinzelte Pulverkörner im mittleren Bereich der Ampulle zu liegen kommen und eine gute Voraussetzung bilden, um während der Synthese als Keim für die Ausbildung großer Einkristalle zu dienen. Wurde dagegen vor der Synthese gezielt ein Impfkristall im mittleren Ampullenbereich deponiert, kam es in den meisten Fällen zum Abtransport desselben zum kälteren Bereich hin. Da $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$-Mischkristalle der verzerrten Wolframitstruktur eine rötliche und die der γ-Modifikation eine grünliche Farbe besitzen, konnte direkt aus dem farblichen Verlauf der Kristallite als Funktion der Position in der Ampulle geschlossen werden, dass es entlang des Temperaturgradienten zur Ausbildung eines Stöchiometriegradienten kommt. Zum kälteren Ende hin nimmt der Mo-Gehalt zu. Bei nicht festlegbarer Position der Synthese großer Kristalle ist aus diesem Grunde auch der mittlere Mo-Gehalt nicht exakt einstellbar und im wesentlichen auch relativ unabhängig von der Stöchiometrie der Quelle. Es musste eine große Anzahl von Synthesen durchgeführt werden, um Kristalle gewünschter Größe und Güte zu erhalten. Deren Stöchiometrie kann nicht aus den Syntheseparametern abgeschätzt werden, sondern muss individuell bestimmt werden.

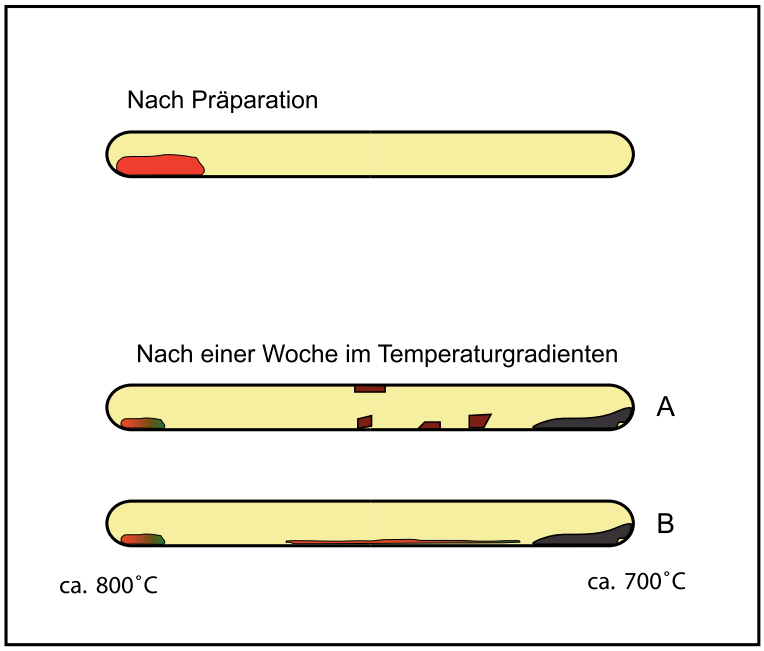

Abbildung 6.2: Schematischer Aufbau einer Synthese mittels chemischem Transport und der Einfluss verschiedener Syntheseparameter auf die erhaltene Form der Kristalle (siehe Text für nähere Erläuterungen).

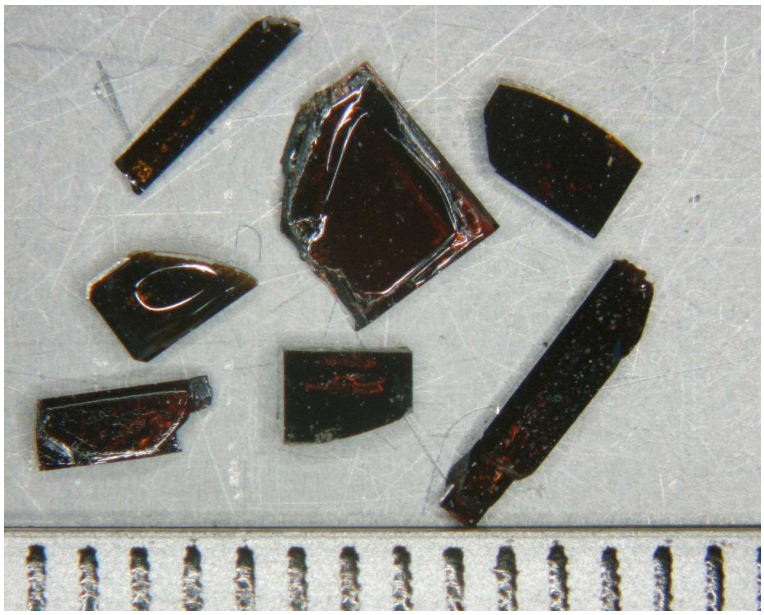

Abbildung 6.3: Über chemischen Transport hergestellte $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$-Mischkristalle mit mm-Skala.