

Feldinduzierte Inversion des magnetoresistiven Effekts in der Zintl-Phase $\text{Eu}_{5+x}\text{Mg}_{18-x}\text{Si}_{13}$ ($x = 2.2$)*

Adam Slabon, Christian Mensing, Christof Kubata, Eduardo Cuervo-Reyes und Reinhard Nesper*

Die Entdeckung des Riesenmagnetowiderstands (GMR-Effekt)^[1] in magnetischen Mehrschichten hat zu einem rasanten technologischen Fortschritt bei metallischen spintronischen Bauelementen geführt, wie z.B. dem magnetoresistiven Direktzugriffsspeicher (MRAM). Das Operationsprinzip basiert auf der Abhängigkeit des elektrischen Widerstands von der Anordnung der Spins in magnetischen Domänen des Materials.^[2] Alle ferromagnetischen Metalle zeigen eine endliche, jedoch kleine Änderung des elektrischen Widerstands nach Anlegen eines Magnetfeldes. Der Magnetowiderstandswert bei einem bestimmten Magnetfeld H ist definiert als $MR = [\rho(H) - \rho(0)] / \rho(0) \times 100\%$ (ρ = elektrischer Widerstand) und kann sowohl negative wie auch positive Werte annehmen. Steht der Widerstandsabfall in Zusammenhang mit kritischen ferromagnetischen Fluktuationen, wird dieses Phänomen als kolossaler Magnetowiderstand (CMR) bezeichnet. Dieser Effekt wurde zuerst für Manganperowskite $\text{SE}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ (SE = Seltenerdmetall; B = divalentes Kation) beobachtet.^[3]

Die Entdeckung des erhöhten MR-Effekts, in der Literatur oft auch als CMR-Effekt bezeichnet, für die ternäre Zintl-Phase^[4] $\text{Eu}_4\text{MnSb}_{11}$ hat zu verstärkten Untersuchungen dieser Verbindungsklasse geführt.^[5] Bisher sind für Zintl-Phasen hohe MR-Werte nur bei niedrigen Temperaturen bekannt, und es wurde noch nicht über Vorzeichenänderung der Magnetoresistivität berichtet. Der MR-Effekt hängt mit der ferromagnetischen Ordnung der ungepaarten 4f-Elektronen der Seltenerdmetalle zusammen. Im Falle von Eu^{2+} -Ionen wird ein hohes magnetisches Moment von $7.94 \mu_B$ induziert.

Hier berichten wir über die Synthese der neuen ternären Zintl-Phase $\text{Eu}_{5+x}\text{Mg}_{18-x}\text{Si}_{13}$ ($x = 2.2$),^[6] die einen ungewöhnlichen MR-Effekt zeigt. Man findet hier kein Maximum bei tiefen Temperaturen und keine Sättigung bis 6 T. Darüber hinaus tritt ein Vorzeichenwechsel des MR-Effekts als Funktion des Magnetfeldes und der Temperatur auf.

Die Kristallstruktur von $\text{Eu}_{5+x}\text{Mg}_{18-x}\text{Si}_{13}$ ist in der Abbildung 1 dargestellt. Tetrelverbindungen der Art $\text{M}_{5+x}\text{Mg}_{18-x}\text{Tt}_{13}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{Tt} = \text{Si}, \text{Ge}$), die in einem eige-

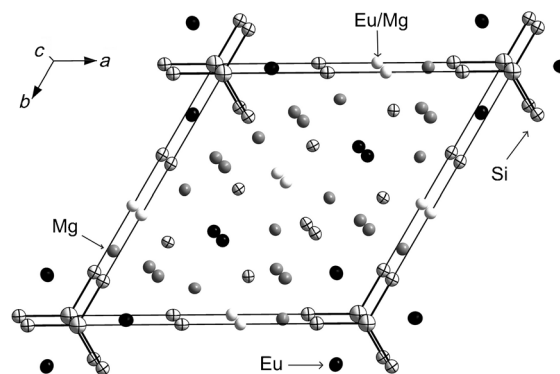


Abbildung 1. Kristallstruktur von $\text{Eu}_{5+x}\text{Mg}_{18-x}\text{Si}_{13}$ ($x = 2.2$). Die mischbesetzte Europium/Magnesium-Lage ist durch weiße Kugeln dargestellt.

nen Strukturtyp kristallisieren, sind bereits seit einiger Zeit bekannt.^[7] Die Struktur enthält in der Regel neben isolierten Si^{4-} -Zintl-Anionen planare Si_4 -Cluster, für die unterschiedliche Valenzelektronenzahlen gefunden wurden.^[7,8] Zudem kann das Tetrel-Zentrum des Tt_4 -Clusters durch ein Metall wie z.B. Li, Mg etc. ersetzt werden, ohne dass sich das geometrische Muster der Struktur verändert. Vor kurzem berichteten wir über die Synthese der Phase $\text{Eu}_{5+x}\text{Mg}_{18-x}\text{Ge}_{13}$ ($x = 0.1$), die isostrukturell mit $\text{Sr}_{6.3}\text{Mg}_{16.7}\text{Si}_{13}$ und isopunktuell mit der Verbindung $\text{Eu}_8\text{Mg}_{16}\text{Ge}_{12}$ ist, bei der durch einen solchen Ersatz die Tt_4 -Einheit zu drei isolierten Tt^{4-} -Anionen zerfällt.^[9] Dies deutet auf die beachtliche Flexibilität des Strukturtyps hin, die wir nun durch systematische Veränderungen der Zusammensetzung getestet und dabei spezielle elektronische Effekte untersucht haben.

Die Verbindung kann nach dem Zintl-Klemm-Konzept als $(\text{Eu}^{2+})_{5+x}(\text{Mg}^{2+})_{18-x}(\text{Si}^{4-})_9(\text{Si}_4^{10-})$ mit neun isolierten Siliciumanionen und einer planaren $[\text{Si}_4]$ -Einheit interpretiert werden.^[6,9] Der anisotrope Auslenkungsparameter des Si -Zentrums ist in $[001]$ -Richtung im Vergleich zu den drei terminalen Si-Atomen deutlich vergrößert, was auf ein Abweichen von der Planarität hinweist. Allerdings ist die Auslenkung des $[\text{Si}_4]^{10-}$ -Ions aus der Ebene nur gering, sodass es geometrisch eher dem Carbonatanion als dem isoelektronischen pyramidalen PCl_3 ähnelt. Die Bindungslängen von 2.56 \AA zwischen terminalem Atom und Zentralatom liegen denn auch im Bereich einer aufgeweiteten Einfachbindung.

[*] A. Slabon, Dipl.-Ing. C. Mensing, Dr. C. Kubata, Dr. E. Cuervo-Reyes, Prof. Dr. R. Nesper
Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH Zürich
Wolfgang-Pauli-Strasse 10, CH-8093 Zürich (Schweiz)
E-Mail: nesper@inorg.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde durch die ETH Zürich und den Schweizerischen Nationalfonds unter der Projektnummer 2-77937-10 finanziell unterstützt. Dr. Frank Krumeich, Hao Wang und Dr. Bodo Hattendorf danken wir für chemische Analysen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201209036> zu finden.

Wie bei vielen Tetrel-Zintl-Phasen sind die Anionen ekliptisch gestapelt,^[7] sodass ihre nicht ganz gefüllten π^* -Orbitale in [001]-Richtung über einen Abstand von etwa 4.4 Å wechselwirken. Die trigonal-prismatische Koordination des zentralen Siliciumatoms durch Europiumatome folgt dem bekannten Muster für Zintl-Phasen mit divalenten Seltenerd- und Erdalkalimetallen.^[10] Die terminalen Atome der Si_4 -Einheit werden von Magnesiumatomen im Abstand von 2.67 Å koordiniert. Auch die Mischbesetzung einer 3f-Lage durch zwei in ihrer Größe sehr unterschiedliche Atome, wie hier Magnesium bzw. Europium, demonstriert die Flexibilität des $\text{Sr}_{6.3}\text{Mg}_{16.7}\text{Si}_{13}$ -Strukturtyps.

Abbildung 2 zeigt die spezifische Wärmekapazität und die magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur für magnetische Felder von 10 und 1000 Oe. Die Abweichung

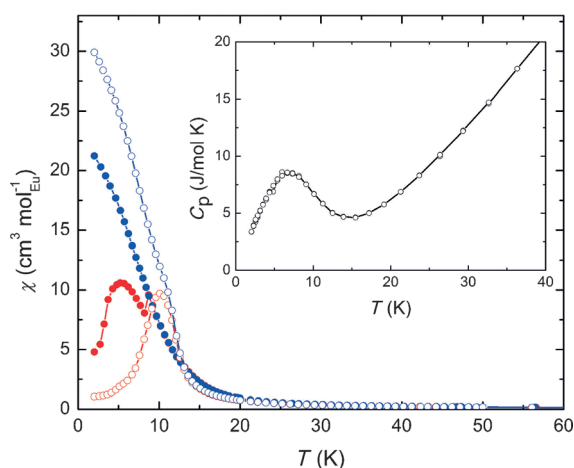


Abbildung 2. Magnetische Suszeptibilität χ pro mol Eu als Funktion der Temperatur für $H = 10$ Oe (leere Kreise) und $H = 1000$ Oe (volle Kreise). Im Nullfeld gekühlte Kurven (ZFC) sind rot und im Feld gekühlte Kurven (FC) blau gekennzeichnet. Der Einschub zeigt den Verlauf der spezifischen Wärmekapazität als Funktion der Temperatur.

zwischen den im Feld (FC) bzw. im Nullfeld gekühlten (ZFC) Suszeptibilitätskurven deutet auf ein magnetisch frustriertes System hin. Ein solches wurde schon häufiger bei ternären SE-EA-Tetraliden (EA = Erdalkalimetall) beobachtet, die metallisches Verhalten und eine trigonale Koordination der Zintl-Anionen durch die Kationen aufweisen.^[9,11] Die magnetische Suszeptibilität kann mit einer Curie-Weiss- und Pauli-Funktion (CWP) $\chi = [C/(T - \Theta)] + \chi_0$ beschrieben werden. χ_0 ist ein temperaturunabhängiger Wert, der den Pauli-Paramagnetismus der Leitungselektronen sowie den diamagnetischen Beitrag gepaarter Elektronen erfasst. Das magnetische Moment von $7.98(1) \mu_B$ pro Eu^{2+} -Ion liegt sehr nahe am theoretischen Wert von $7.94 \mu_B$. Der Verlauf der Suszeptibilitätskurve offenbart einen Übergang von paramagnetischem Verhalten zu einem magnetisch frustrierten System bei 11 K. Diese Temperatur entspricht genau dem Wert von Θ , der eine Linearkombination aller Kopplungsarten darstellt. Diese Phasenumwandlung wird auch durch einen Knick im Verlauf der spezifischen Wärmekapazität sichtbar.

Bandstrukturuntersuchungen mithilfe der Dichtefunktionaltheorie am theoretischen Modell $\text{Eu}_8\text{Mg}_{15}\text{Si}_{13}$ ergaben in Einklang mit der Bandstruktur des isostrukturellen $\text{Ba}_5\text{Mg}_{18}\text{Si}_{13}$ eine Zustandsdichte am Fermi-Niveau (Abbildung 3).^[7] Diese rührt hauptsächlich von p-Zuständen der

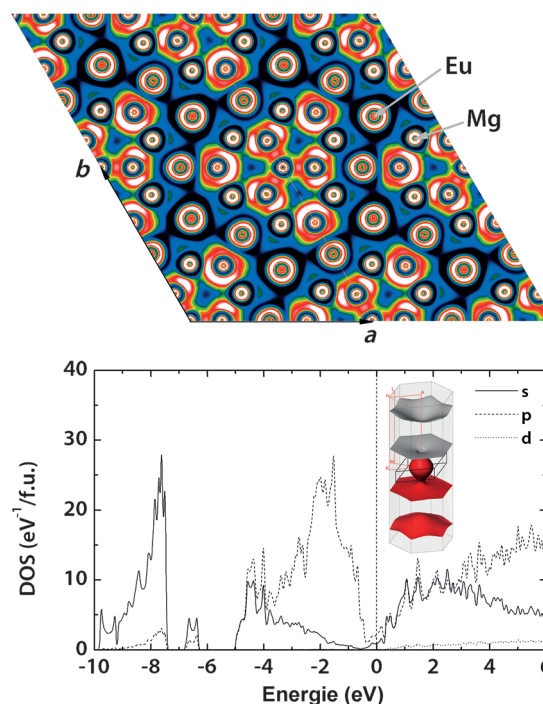


Abbildung 3. Elektronenlokalisierungsfunktion ELF (oben; wie üblich entsprechen helle Bereiche einer hohen Lokalisierung der Elektronen), Zustandsdichte und Fermi-Oberfläche (unten) von $\text{Eu}_8\text{Mg}_{15}\text{Si}_{13}$ unter Annahme einer Vollbesetzung der 3f-Mischlage. Die ELF beinhaltet nicht die Rumpfstände der Atome. Europiumatome wurden in den Rechnungen durch Strontiumatome ersetzt.^[11] f.u. = Formeleinheit.

$[\text{Si}_4]$ -Einheit her. Das daraus resultierende metallische Verhalten ist eine typische Eigenschaft für Zintl-Phasen mit ekliptisch gestapelten planaren Anionen.^[9] Es ist anzunehmen, dass die magnetische Kopplung durch die Austauschwechselwirkung zwischen den lokalen Momenten der Europiumkationen über die Leitungselektronen nach Rudermann, Kittel, Kasuya und Yosida (RKKY) bestimmt ist.^[12]

Die Fermi-Oberfläche in Abbildung 3 deutet auf eine anisotrope elektrische Leitfähigkeit hin. Ein anisotroper Magnetowiderstand ist daher auch für die Titelverbindung anzunehmen. Zur besseren Veranschaulichung der Bindungssituation des Si_4^{10-} -Ions ist in Abbildung 3 die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) dargestellt. Die Si-Si-Bindung zwischen dem zentralen und den drei terminalen Atomen ist klar erkennbar.

Der elektrische Widerstand als Funktion der Temperatur für verschiedene Felder ist in Abbildung 4 dargestellt. Wie im Falle der isostrukturellen Phase $\text{Sr}_{5+x}\text{Mg}_{18-x}\text{Si}_{13}$, weist $\text{Eu}_{5+x}\text{Mg}_{18-x}\text{Si}_{13}$ ($x = 2.2$) bei höheren Temperaturen und Nullfeld metallisches Verhalten auf. Jedoch zeigt die Kurve eine Abweichung von der Linearität im Tieftemperaturbereich, was sich in einem Widerstandsmaximum bei 9 K

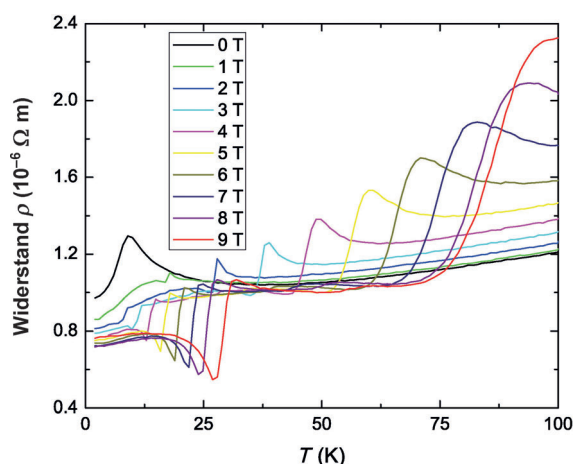


Abbildung 4. Verlauf des elektrischen Widerstands von $\text{Eu}_{5+x}\text{Mg}_{18-x}\text{Si}_{13}$ ($x=2.2$) als Funktion der Temperatur von 0 bis 100 K in unterschiedlichen Magnetfeldern von 0 bis 9 T.

widerspiegelt. Der Widerstandsanstieg ist in Übereinstimmung mit dem Phasenübergang bei 11 K (Abbildung 2). Beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes verkleinert sich das Widerstandsmaximum – wie bei bereits bekannten MR-Materialien –, und der MR-Wert erreicht bis zu -40% bei 9 T und 9 K. Anders als bei üblichen CMR-Materialien nähern sich die Widerstandswerte zwischen Nullfeld und angelegtem Feld zu höheren Temperaturen nicht an. Nachdem der MR-Wert ein erneutes Maximum von -48% bei 27 K und 9 T erreicht hat, folgt ein Vorzeichenwechsel bei 31 K und 9 T. Die MR steigt daraufhin weiter an und erreicht bei 100 K und 9 T einen Wert von 92% .

Suzuki et al.^[13] beobachteten bei anisotropen Leitfähigkeitsmessungen an Einkristallen von Ca_2RuO_4 ebenfalls eine feldabhängige Inversion des Magnetowiderstands, allerdings bei Hochdruckexperimenten von 1.9 GPa. Als Ursprung für diesen großen positiven MR-Wert wird von den Autoren der magnetische Tunnelwiderstand durch die metallischen Domänen im Material aufgeführt.

Eine mögliche Erklärung für das MR-Verhalten von $\text{Eu}_{5+x}\text{Mg}_{18-x}\text{Si}_{13}$ ($x=2.2$) kann in den physikalischen Untersuchungen von Ott et al.^[14] an Einkristallen der binären Zintl-Phase EuB_6 gefunden werden. Diese Verbindung ist ein stark n-dotierter Halbleiter mit B_6 - und Eu-Leerstellen als entsprechende Donoren und Akzeptoren. Die Defekte sind der Ursprung von Ladungsträgern im Leitungsband, dessen Fermi-Energie von der Temperatur und dem angelegten Magnetfeld abhängig ist. Dies könnte auch der Fall für die Titelverbindung sein, da die Labilität des $[\text{Tt}_4]^{10-}$ -Ions ($\text{Tt} = \text{Si}, \text{Ge}$) in einigen Fällen zu metallischem, in anderen zu halbleitendem Verhalten führt.^[7,9]

Wir haben die neue Verbindung $\text{Eu}_{5+x}\text{Mg}_{18-x}\text{Si}_{13}$ ($x=2.2$) hergestellt und ein ungewöhnliches magnetoresistives Verhalten beobachtet. Im Unterschied zu bekannten MR-Materialien weist der Magnetowiderstand dieser Verbindung kein Maximum für tiefe Temperaturen auf. Der MR-Wert zeigt eine Temperatur- und Feldabhängigkeit, die auch das Vorzeichen bestimmt. Man kann in diesem Fall von einer Inversion des magnetoresistiven Effekts sprechen. Die Untersu-

chung des Einflusses der Europiumkonzentration auf den Magnetowiderstand dieses Systems wird ein Ziel weiterer Untersuchungen sein.

Experimentelles

$\text{Eu}_{5+x}\text{Mg}_{18-x}\text{Si}_{13}$ ($x=2.2$) wurde aus reinen Elementen (Magnesium 99.9 Gew.-% ALDRICH; Europium-Stücke 99.9 Gew.-% Smart Elements; Siliciumbrocken 99.9999 Gew.-% Aldrich) in Niobtiegeln unter Inertbedingungen hergestellt. Vor der Reaktion wurden Magnesium und Europium jeweils zweimal unter Hochvakuumbedingungen destilliert. Die Startmaterialien wurden im stöchiometrischen Verhältnis bei 1020°C für 5 min in einem Hochfrequenz-Induktionsofen vorreagiert. Um eine bessere Homogenität zu erreichen, wurde die Probe anschließend im Handschuhkasten gemörsert, zu einer Pille gepresst und in einem Niobtiegel verschlossen. Die Probe wurde daraufhin bei 800°C für 5 Tage erhitzt. Das Reaktionsprodukt hat eine silbern-glänzende Farbe und zersetzt sich bei Kontakt mit Wasser. Röntgenographische Untersuchungen an Pulvern haben jedoch gezeigt, dass die Verbindung an Luft über mehrere Monate stabil ist.

Magnetische Messungen wurden an ungefähr 30 mg der Probe mithilfe eines Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) von Quantum Design durchgeführt.^[15] Jeder Temperaturpunkt eines Scans wurde zehnmal gemessen und das magnetische Moment als Mittelwert von drei Scans bestimmt.

Spezifische Wärmekapazitätsmessungen unter Nullfeld wurden an einem Pulverpressling der Probe mit einem Physical Properties Measurement System QD-PPMS 9 von Quantum Design durchgeführt. Die Standardkonfiguration dieses Systems besitzt eine Auflösung von 10 nJ K^{-1} bei 2 K und kann über einen Temperaturbereich von 1.9–400 K betrieben werden.

Elektrische Leitfähigkeitsmessungen wurden an Pulverpresslingen durchgeführt. Vor der Messung wurde die Probe bei 650°C für 5 Tage unter Inertbedingungen gesintert, um eine Überschätzung des Widerstands durch Korngrenzeneffekte zu vermeiden. Die Messungen erfolgten alle 0.5 K durch die Vier-Punkt-van-der-Pauw-Methode im Temperaturbereich von 2 bis 300 K für magnetische Felder von 0 bis 9 T.

Die chemische Analyse auf Niobverunreinigungen anhand einer LA-ICP-MS-Analyse^[18] ergab eine Konzentration unterhalb 0.005% .

Eingegangen am 12. November 2012

Online veröffentlicht am 10. Januar 2013

Stichwörter: Europium · Magnetismus · Magnetowiderstand · Spintronik · Zintl-Phasen

- [1] a) N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 61, 2472–2475; b) G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Phys. Rev. B* **1989**, 39, 4828–4830.
- [2] R. E. Camley, J. Barnaś, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 63, 664–667.
- [3] a) A. P. Ramirez, R. J. Cava, J. Krajewski, *Nature* **1997**, 386, 156–159; b) M. A. Subramanian, B. H. Toby, A. P. Ramirez, W. J. Marshall, A. W. Sleight, G. H. Kwei, *Science* **1996**, 273, 81–84; c) R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 71, 2331–2333.
- [4] a) E. Zintl, A. Harder, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **1931**, 154, 47; b) E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1932**, 16, 195; c) E. Zintl, *Angew. Chem.* **1939**, 52, 1–6; d) W. Klemm, *Festkörperprobleme*, Vieweg, Braunschweig, **1963**; e) R. Nesper, *Prog. Solid State Chem.* **1990**, 20, 1–45; f) T. F. Faessler, *Zintl Phases*, Springer, Berlin, **2011**.

- [5] a) J. Y. Chan, S. M. Kauzlarich, P. Klavins, R. N. Shelton, D. J. Webb, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 3132–3135; b) J. Y. Chan, S. M. Kauzlarich, P. Klavins, R. N. Shelton, D. J. Webb, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, R8103–R8106; c) A. C. Payne, M. M. Olmstead, S. M. Kauzlarich, D. J. Webb, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1398–1406; d) N. Tsujii, C. A. Uvarov, P. Klavins, T. Yi, S. M. Kauzlarich, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2860–2866; e) H. Hartmann, K. Berggold, S. Jodlauk, I. Klassen, K. Kordonis, T. Fickenscher, R. Poettgen, A. Freimuth, T. Lorenz, *J. Phys. Condens. Matter* **2005**, *17*, 7731–7741.
- [6] Kristallstruktur von $\text{Eu}_{5+x}\text{Mg}_{18-x}\text{Si}_{13}$ ($x=2.2$) bei $T=293\text{ K}$: hexagonal $P6_2m$ (No. 189), $a=14.6356(14)\text{ \AA}$, $c=4.4111(6)\text{ \AA}$, $V=818.3(2)\text{ \AA}^3$, $\rho=3.73\text{ g cm}^{-3}$, $Z=1$, $\theta_{\text{max}}=25.25^\circ$, 45 verfeinerte Parameter, 7323 gemessene Reflexe, davon 606 unabhängig, $R1=0.0088$, $wR2=0.0221$, max./min. Restelektronendichte: $+0.318/-0.369\text{ e \AA}^{-3}$. Diffraktometer: Bruker SMART Platform (MoK $_{\alpha}$ -Strahlung, Graphit-Monochromator); die Daten wurden mit dem SAINT-Programm^[16] integriert; Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur; Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate basierend auf I mit SHELXL97; Die Strukturlösung erfolgte mit der Patterson-Methode.^[17] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-425218 angefordert werden.
- [7] R. Nesper, S. Wengert, F. Zürcher, A. Currao, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3382–3389.
- [8] H. G. von Schnering, R. Nesper, J. Curda, K.-F. Tebbe, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 1070–1070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 1033–1034.
- [9] A. Slabon, E. Cuervo-Reyes, C. Kubata, C. Mensing, R. Nesper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 2020–2028.
- [10] a) F. Weitzer, Y. Prots, W. Schnelle, K. Hiebl, Y. Grin, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 2115–2121; b) A. Slabon, E. Cuervo-Reyes, C. Kubata, M. Wörle, C. Mensing, R. Nesper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1417–1423.
- [11] E. Cuervo-Reyes, A. Slabon-Turski, C. Mensing, R. Nesper, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 1158–1164.
- [12] C. Kittel, *Solid State Phys.* **1969**, *22*, 1.
- [13] F. Nakamura, R. Nakai, T. Takemoto, M. Sakaki, T. Suzuki, P. L. Alireza, S. Nakatsuji, Y. Maeno, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 193103.
- [14] G. A. Wigger, R. Monnier, H. R. Ott, D. P. Young, Z. Fisk, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 125118.
- [15] M. McElfresh, *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements, Featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement System*, Quantum Design, New York, **1994**.
- [16] SAINT Version 4.05. Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison, WI, **1996**.
- [17] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [18] D. Günther, S. E. Jackson, H. P. Longrich, *Spectrochim. Acta Part B* **1999**, *54*, 381.