

Magnetische Korrelationen
und Phasenübergänge
in magnetoresistiven
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Einkristallen

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Physik
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

JENS-UWE HOFFMANN

aus Berlin

2002

Tag der Prüfung: 5. November 2002

Dekan: Prof. Dr. Herbert Müther

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Dietmar Hohlwein

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Oliver Eibl

Abstract

Magnetic interactions and phase transitions in the magneto-resistance (CMR) compounds $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.15$ and 0.2) were investigated by neutron scattering using the Flat-Cone-Diffraktometer E2 (HMI Berlin).

The magnetic long range ordered phases were determined by the intensities of the magnetic Bragg reflections. The paramagnetic short-range ordered phase were investigated by diffuse neutron scattering. An extended mean-field theory for the susceptibility $\chi(\vec{q})$ was fitted to the intensity distribution of a complete reciprocal layer. The magnetic exchange parameters for the double- or super-exchange interaction were determined as a function of temperature and magnetic field. For the analysis of the large amount of data, a software package, *TVtueb*, was developed.

The undoped LaMnO_3 orders antiferromagnetically along the c -axis at low temperature. The exchange parameters determined from the diffuse neutron scattering in the paramagnetic phase corresponded to the long-range phase with $J_c < 0$ and $J_{ab} > 0$.

In $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ at low temperature a canted antiferromagnet (CAF) and charge order was observed. The canted antiferromagnet disappeared at higher temperature transforming to a ferromagnetic order. In the paramagnetic phase ferromagnetic short range order ($0 < J_c \ll J_{ab}$) was determined.

The compound with the largest CMR effect, $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$, was in the low-temperature range a canted antiferromagnetic with charge ordering and at higher temperature a ferromagnet. The paramagnetic phase was analysed by one isotropic ferromagnetic exchange parameter J .

In $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ an isotropic ferromagnetic long and short-range order was found.

The fitted paramagnetic exchange parameters of all compounds increased approximately linear with temperature. This difference to the mean field theory was explained by a strong renormalization. The correlation length ξ was determined.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Neutronenstreuung	3
2.1	Grundlagen	3
2.2	Magnetische Streuung	4
2.3	Quasistatische Näherung	5
2.4	Zusammenfassung	6
3	Molekularfeld-Theorie	7
3.1	Modellbildung	7
3.1.1	Geschichtlicher Ursprung	7
3.1.2	Heisenbergmodell	7
3.2	Neutronen-Streuintensität	9
3.3	Erweiterte Molekularfeld-Theorie	9
3.4	Phasenübergänge	11
3.4.1	Spontane Magnetisierung	12
3.4.2	Phasenübergang und Magnetfeld	14
3.4.3	Freie Enthalpie	15
3.4.4	Korrelationslänge	15
3.5	Wechselwirkungsparameter aus anderen Theorieansätzen	16
3.6	Einschränkungen der MF-Theorie	17
3.7	Dynamische Molekularfeld-Theorie	17
4	Physikalische Eigenschaften	19
4.1	Die $R_{1-x}A_xMnO_3$ -Verbindungen	19
4.2	Kristallstruktur	20
4.3	Jahn-Teller-Effekt	21
4.4	Zwillingbildung	21
4.5	Austauschwechselwirkungen	22
4.5.1	Semikovalenter Austausch	22
4.5.2	Superaustausch	22
4.5.3	Doppelaustausch	24
4.6	Magnetische Ordnung	25
4.6.1	Orbitalordnung	25
4.6.2	Gekantete Ordnung	28
4.6.3	Ladungsordnung	29
4.7	Elektrischer Widerstand	30
4.8	Der magnetoresistive Effekt	32
4.9	Zusammenhänge mit kristallographischen Eigenschaften	32
4.10	Das undotierte $LaMnO_3$	33
4.11	Technische Anwendung	33

5	Experiment	35
5.1	E2 Flat-Cone-Diffraktometer	35
5.2	Probenumgebung	35
5.3	Messungen	37
6	Das Auswertungsprogramm TVtueb	39
6.1	Basis-Programm	39
6.2	Erweiterung: Molekularfeld-Theorie	40
7	LaMnO₃ - Antiferromagnetische Wechselwirkung	41
7.1	Experimentelles	42
7.2	Domänen	42
7.3	Magnetischer Phasenübergang	44
7.4	Diffuse Streuung	46
7.5	Zusammenfassung	47
8	La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃ - Schwachgekoppelte Ebenen	49
8.1	Experimentelles	50
8.2	Domänen	50
8.3	Magnetische Phasenübergänge	52
8.4	Kantungswinkel	54
8.5	Verhalten der Bragg-Reflexe im Magnetfeld	55
8.6	Diffuse Streuung	56
8.7	Verhalten der diffusen Streuung in einem Magnetfeld	62
8.8	Zusammenfassung	62
9	La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃ - Pseudokubisch gekanteter Antiferromagnet	65
9.1	Experimentelles	66
9.2	Kristallographische Eigenschaften	67
9.2.1	Kristallstrukturbestimmung durch eine Pulverprobe . . .	67
9.2.2	Die Güte des Einkristalls	67
9.3	Magnetischer Phasenübergang	69
9.4	Langreichweitige Ordnung in einem externen Magnetfeld	70
9.5	Paramagnetische Nahordnung	73
9.5.1	Diffuse Streuung in der Hauptstreuebene	74
9.5.2	Diffuse Streuung in einer Zwischenebene	76
9.5.3	Diffuse Streuung in einem externen Magnetfeld	76
9.6	Elektrische Leitfähigkeit	77
9.7	Vergleich von Magnetismus und Leitfähigkeit	81
9.8	Zusammenfassung	83
10	La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ - Pseudo-kubischer Ferromagnet	85
10.1	Experimentelles	85
10.2	Magnetische Phasenübergänge	85
10.3	Diffuse Streuung	87
10.4	Zusammenfassung	90

11 Diskussion von Zusammenhängen	93
11.1 Phasenübergänge	93
11.2 Wechselwirkungsparameter	93
11.3 Suszeptibilität	95
11.4 Korrelationslängen	96
11.5 Zusammenfassung	96
12 Zusammenfassung	99
A Abkürzungen	103
A.1 Variablen	103
A.2 Konstanten	104
B Tabellen	105
B.1 Klassifizierung möglicher magnetischer Phasen	105
C Ergänzende Themen	107
C.1 Schnitte durch eine Gauß- und eine Lorentzverteilung	107
C.1.1 Gaußverteilung	107
C.1.2 Lorentzverteilung	108
C.2 Technische Anwendung von Mehrschichtensysteme	108
C.2.1 Leseköpfe für Festplatten	109
C.2.2 MRAM Speicherbausteine in Computern	109
C.2.3 Biochips	110
C.3 Allgemeine TVtueb Version	111
C.3.1 Programmentwicklung	112
C.3.2 Das umgesetzte Programm	113
C.3.3 Zusätzliche Erweiterungen	115

Kapitel 1

Einleitung

Als magnetische Materialien, welche temperaturabhängig ihre elektrischen und magnetischen Eigenschaften ändern, wurden die Manganite, welche eine Perovskitstruktur bilden, bereits in den 50er Jahren untersucht. Mit der Entdeckung des „colossal magnetoresistance“-Effektes (CMR) [JTM⁺94] wurden die Manganite der Zusammensetzung $R_{1-x}A_xMnO_3$ auch für technische Anwendungen interessant. Bei dem CMR-Effekt¹ ändert sich der elektrische Widerstand in Abhängigkeit von einem äußeren Magnetfeld. Für konkrete technische Anwendungen werden bereits die verwandten Effekte des „giant magnetoresistance“-Effekt (GMR) in Dünnschichten und der „tunnel magnetoresistance“-Effekt (TMR) genutzt (Anhang C.2).

Einen wichtigen Beitrag zu dem CMR-Effekt liefert die langreichweitige ferromagnetische Ordnung, die durch ein Magnetfeld stark beeinflussbar ist. Die ferromagnetische Ordnung wird durch einen sogenannten Doppelaustausch [Zen51] zwischen Mn^{3+} und Mn^{4+} -Ionen hervorgerufen, bei denen auch ein Elektron ausgetauscht wird. Dadurch hat die ferromagnetische Ordnung einen großen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit. Die Arbeitsgruppe von Yamada et al. [YHN⁺96] zeigte in ihrer Arbeit einen Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der spontanen Magnetisierung auf.

Für ein genaues Verständnis des großen Magneto-Widerstandseffektes ist nicht nur die makroskopische Magnetisierung und Suszeptibilität $\chi(\vec{0})$ von Bedeutung, sondern die verallgemeinerte, wellenvektorabhängige Suszeptibilität $\chi(\vec{Q})$, die die Korrelationen der Spinnomente umfassend (Nah- und Fernordnung) beschreibt. Diese verallgemeinerte Suszeptibilität kann mittels magnetisch-diffuser Neutronenstreuung (Kap. 2) bestimmt werden, insbesondere im paramagnetischen Bereich. Ziel dieser Arbeit war die genaue Bestimmung der magnetischen Korrelationen in Verbindungen mit verschiedenen großen Magneto-Widerstandseffekten. Die Ergebnisse sind Voraussetzung für einen Test genauer Theorien, die erst im Entstehen sind. Für die Analyse der großen Anzahl von Streudaten sollte eine effektive Auswertungssoftware erstellt werden.

Für unsere Untersuchungen mit Neutronenstreuung standen uns vier verschieden dotierte $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ -Einkristalle mit den Konzentrationen $x = 0, 0.1, 0.15$ und 0.2 zur Verfügung. Diese Zusammensetzungen unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften zum Teil erheblich (Kap. 4). Zwar ist die Gitterstruktur bei allen diesen Konzentrationen orthorhombisch ($O, Pbnm$), doch unterscheiden sie sich stark in den Gitterkonstanten (Abb. 4.2a).

Bei den magnetischen Eigenschaften (Abb. 4.3b) sind folgende drei Phasen zu unterscheiden: Die metallisch ferromagnetische Phase (FM), die Isolator-Phasen des gekanteten Antiferromagneten (CAF) und des Paramagnetismus (PM). Für die Konzentration $x = 0.15$ sind alle Phasen vorhanden. Bei der Zusammensetzung $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ fehlt die ferromagnetische Phase fast voll-

¹CMR-Effekt in Manganiten (Übersicht): [Tok00] [CVM99] [KM99] [Ram97]

ständig. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ besitzt nur die ferromagnetisch geordnete Phase. Im reinen LaMnO_3 wird ein reiner Antiferromagnetismus (AF) beobachtet.

Entsprechend wechseln die elektrischen Eigenschaften vom (gekanteten) antiferromagnetischen Isolator zum ferromagnetischen metallischen Leiter. Der CMR-Effekt tritt am stärksten bei einer Konzentration von $x = 0.15$ auf (Abb. 4.2b) auf.

Mit dem Flat-Cone-Diffraktometer (E2/HMI Berlin) ist es möglich ganze Ebenen des reziproken Raumes eines Einkristalls aufzunehmen. Für die Analyse der diffusen Streuverteilung einer Ebene (ggf. sogar mehrerer) entwickelten wir ein umfangreiches Softwarepaket (*TVtueb*, Kap. 6) unter Verwendung einer erweiterten Molekularfeld-Theorie (Kap. 3).

Die Proben wurden im wesentlichen nach drei Gesichtspunkten untersucht. Die strukturelle Untersuchung lieferte wichtige Erkenntnisse über die Struktur, die Qualität der Einkristalle und über die zum Teil vorhandenen Domänenverteilungen. Die Untersuchung der magnetisch geordneten Phase anhand der magnetischen BRAGGreflexe ermöglichte die Bestimmung der spontanen Magnetisierung und der Phasenübergänge. So wurden die Kantungswinkel und das Verhalten des magnetischen Systems in einem äußeren Magnetfeld analysiert. Die Analyse der paramagnetischen diffusen Streuung lieferte temperaturabhängige, effektive Wechselwirkungsparameter und Korrelationsfunktionen.

Die Ergebnisse für die einzelnen Zusammensetzungen wurden durch die Normierung der Temperatur auf den magnetischen Phasenübergang verglichen (Kap. 11).

Kapitel 2

Neutronenstreuung

Neutronen sind eine ideale Sonde zur Untersuchung von magnetischen Systemen. In diesem Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen für die Durchführung der Neutronenstreuexperimente gelegt werden.

2.1 Grundlagen

Die Neutronenstreuung wird in vielen Bereichen angewendet. Neutronenstrahlung kann durch Kernspaltung in Forschungsreaktoren erzeugt werden. Als Alternative ist die technische Entwicklung der sogenannten *Spallationsquellen* so weit fortgeschritten, dass man diese Technik verstärkt einsetzt. Der Unterschied der beiden Quellen ist, dass durch die Kernspaltung ein kontinuierlicher Neutronenstrom erzeugt wird und bei der Spallationsquelle nur gepulste Strahlung entsteht. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden durch die kontinuierlichen Messmethoden gewonnen.

Man kann im wesentlichen zwei Arten der Streuung unterscheiden. Zum einen die elastische Streuung zur Strukturbestimmung und zum anderen die inelastische Streuung, die Informationen über die Dynamik im Kristall liefert.

Neutronen haben gegenüber anderen Methoden der Strukturbestimmung, wie z.B. der Röntgen- oder der Elektronenbeugung, den Vorteil, dass Neutronen wenig mit der Materie wechselwirken, so dass man relativ dicke Proben durchstrahlen und Oberflächenphänomene vernachlässigen kann. Das Grundprinzip nutzt die Welleneigenschaften des Neutrons, welche sich aus der DE BROGLIE-Wellenlänge $\lambda = \frac{h}{mv}$ ergibt. Für unsere Untersuchungen wurden sogenannte „thermische“ Neutronen mit einer Wellenlänge von $\lambda_{Cu} = 0.9 \text{ \AA}$, $\lambda_{Ge} = 1.21 \text{ \AA}$ und $\lambda_{PG} = 2.49 \text{ \AA}$ benutzt.

Das Neutron besitzt keine elektrische Ladung, aber ein magnetisches Moment. Das Neutron kann auf zwei Arten mit dem Festkörper wechselwirken:

1. Auf Grund der *starken Wechselwirkung* wird das Neutron an den Atomkernen der Probe gestreut. Damit ist die kristallographische Struktur des Festkörpers zu bestimmen.
2. Durch das *magnetische Dipolmoment* kann das Neutron mit dem magnetischen Momenten des Festkörpers wechselwirken, so dass mit Neutronen eine Bestimmung der magnetischen Struktur des Festkörpers möglich ist.

Der allgemeine Ansatz für die Wellen wird definiert:

$$\psi_1 = e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad \text{mit} \quad k = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (2.1)$$

Die gestreute Welle ist dann:

$$\psi_2 = -\frac{b}{r} e^{ik'r}, \quad (2.2)$$

dabei ist r der Abstand zum Streukern, \vec{k} bzw. \vec{k}' der jeweilige Wellenvektor und b ist die Streulänge. Bei dem Streuprozess gelten für den Energie- und Impulsübertrag:

$$\hbar\omega = E - E' = \frac{\hbar^2}{2m_n}(k^2 - k'^2) \quad \text{und} \quad \hbar\vec{Q} = \hbar(\vec{k} - \vec{k}') \quad (2.3)$$

Bei der Streuung geht das System von dem Zustand λ in den Zustand λ' über, wobei dieser Gesamtzustand sich aus dem Zustand des Neutrons und des streuenden Atoms zusammensetzt. Der doppelte differenzielle Streuquerschnitt² mit der ersten BORNschen Näherung (keine Mehrfachstreuung) ist

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar} \right)^2 \left| \langle \vec{k}', \lambda' | V | \vec{k}, \lambda \rangle \right|^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + E - E') \quad (2.4)$$

Für die kurzreichweitige Kernstreuung ist

$$V_j(\vec{x}_j) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b_j \delta(\vec{x}_j). \quad (2.5)$$

2.2 Magnetische Streuung

Das magnetische Streupotential, welches auf der magnetischen Wechselwirkung des Neutron-Dipolmomentes mit dem Magnetfeld \vec{H}_e des Elektrons beruht, ist langreichweitig und nicht radialsymmetrisch.

$$V_j(\vec{x}_j) = -\gamma\mu_n \vec{\sigma} \cdot \vec{H}_e \quad (2.6)$$

Der magnetische Streuquerschnitt ergibt sich mit Hilfe des magnetischen Formfaktors $F_d(\vec{Q})$ wie folgt.

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} &= (\gamma r_0)^2 \frac{k'}{k} \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_\alpha \hat{Q}_\beta) \cdot \sum_{l'd'} \sum_{ld} F_{d'}^*(\vec{Q}) F_d(\vec{Q}) \cdot \\ &\cdot \sum_{\lambda'\lambda} p_\lambda \langle \lambda' | \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{l'd'}) S_{l'd'}^\alpha | \lambda' \rangle \cdot \langle \lambda' | \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{ld}) S_{ld}^\beta | \lambda \rangle \cdot \\ &\cdot \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + E - E') \end{aligned} \quad (2.7)$$

Hierbei ist $\hat{Q} = \vec{Q}/|\vec{Q}|$ der normierte Streuvektor, $|\gamma r_0| = 0.539 \cdot 10^{-14}$ m ist die Kopplungskonstante, α bzw. β sind die Indizes für die kartesischen Komponenten und p_λ die Wahrscheinlichkeit das streuende System im Ausgangszustand λ zu finden. Von der Periodizität eines Kristalls ausgehend, ist es nun möglich eine Elementarzelle einzuführen, die um den Vektor \vec{l} vom Ursprung verschoben ist. Die magnetischen Ionen innerhalb der Zelle werden mit d durchnummeriert. Der Spin des Elektrons ist mit S beschrieben. Diesen kann man zu einem zeitabhängigen FOURIERtransformierten Spinoperator

²Eine ausführlichere Darstellung der Neutronenstreu-Theorie befindet sich in dem Buch *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter* von S.W. Lovesey [Lov84].

$S_{ld}^\beta(t) = \exp(i\mathcal{H}t/\hbar)S_{ld}^\beta \exp(-i\mathcal{H}t/\hbar)$ erweitern. Die Gitterschwingungen werden im weiteren vernachlässigt, so dass die Atompositionen zeitunabhängig werden. Nur der DEBYE-WALLER-Faktor $\exp(-W_d)$ für den magnetischen Streuquerschnitt wird berücksichtigt, in dem die Verschiebung aus der Gleichelage u_d in den Faktor $W_d = \langle (\vec{Q} \cdot \vec{u}_d)^2 \rangle / 2$ eingeht.

Fasst man die Dynamik des Spinsystems mit dem Streugesetz $S_{dd'}^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega)$ und die anderen Faktoren in $\mathcal{A}_{dd'}(\vec{k}, \vec{k}')$ zusammen, erhält man:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{k'}{k} \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_\alpha \hat{Q}_\beta) \sum_{dd'} \mathcal{A}_{dd'}(\vec{k}, \vec{k}') \cdot S_{dd'}^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega) \quad (2.8)$$

mit

$$\mathcal{A}_{dd'}(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{N}{\hbar} (r_0 \gamma)^2 \frac{k'}{k} F_{d'}^*(\vec{Q}) F_d(\vec{Q}) \exp(-W_{d'}) \exp(-W_d) \quad (2.9)$$

$$S_{dd'}^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \sum_l \int dt \exp\left(i[\vec{Q}(\vec{R}_{ld} - \vec{R}_{0d'}) - \omega t]\right) \langle S_{0d'}^\alpha(0) S_{ld}^\beta(t) \rangle \quad (2.10)$$

Jede Störung eines magnetischen Systems kann durch ein räumlich und zeitlich veränderbares Magnetfeld $\vec{H}(\vec{r}, t)$ beschrieben werden. Die Reaktion des Systems ist ein Aufbau einer lokalen Magnetisierung $\vec{M}(\vec{r}, t)$. Die Magnetisierung steht im direkten Zusammenhang mit dem Tensor der verallgemeinerten Suszeptibilität χ , welche auch *Antwortfunktion* genannt werden kann. Diesem Operator wirkt die *Relaxationsfunktion*, welche in unserem Fall folgende Form hat, entgegen.

$$\mathbf{R}^{\alpha\beta}(\vec{K}, t) := \left\{ S^\alpha(-\vec{K}, 0), S^\beta(\vec{K}, t) \right\} \quad (2.11)$$

Wobei die geschweifte Klammer als Verknüpfung definiert ist mit

$$\{A, B\} := \int_0^{1/k_B T} \langle \exp(\lambda\mathcal{H}) A \exp(\lambda\mathcal{H}) B \rangle d\lambda - \frac{1}{k_B T} \langle A \rangle \langle B \rangle. \quad (2.12)$$

Zieht man den elastisch kohärenten BRAGGanteil des Streugesetzes $S_{\text{Bragg}}^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega)$ ab, verbleibt der diffuse und der inelastische Streuanteil unter Berücksichtigung von N magnetischen Elementarzellen.

$$S^{\alpha\beta} - S_{\text{Bragg}}^{\alpha\beta} = N^{-1} \frac{\hbar\omega\beta}{1 - \exp(-\hbar\omega\beta)} \mathbf{R}^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega) \quad (2.13)$$

$$= \frac{k_B T}{g^2 \mu_B^2} \chi^{\alpha\beta}(\vec{Q}) \frac{\hbar\omega\beta}{1 - \exp(-\hbar\omega\beta)} \mathbf{F}^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega) \quad (2.14)$$

Es handelt sich bereits um die statische Näherung für χ , bei der es keinen zeitabhängigen Term mehr gibt. Es wurde ein Frequenzspektrum der Fluktuationen $\mathbf{F}^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega)$ eingeführt.

2.3 Quasistatische Näherung

Eine weitere Näherung kann man durchführen, wenn für das Frequenzspektrum der Fluktuationen $\mathbf{F}^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega)$ der Anteil der betragsmäßig großen Frequenzen

ω vernachlässigbar ist. Ist der Frequenzbereich auf $-k_B T \ll \hbar\omega \ll k_B T$ beschränkt und die Energie im Verhältnis zur Einfallenergie des Neutrons E klein $|\hbar\omega| \ll E$, dann kann der BOSEfaktor $\hbar\omega\beta/(1 - \exp(-\hbar\omega\beta))$ durch 1 approximiert werden. Dadurch ergibt die energieintegrierte Streuung die sogenannte *quasistatische Näherung*.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \left\{ S^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega) - S_{\text{Bragg}}^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega) \right\} = \frac{1}{3} S(S+1) \cdot \frac{\chi^{\alpha\beta}(\vec{Q})}{\chi_0} \quad (2.15)$$

mit $\chi_0 = g^2 \mu_B^2 S(S+1)/3k_B T$ als atomare Suszeptibilität des idealen Paramagneten für schwache Felder. In dieser Näherung wird also die integrale diffuse Streuung direkt durch die statische Antwortfunktion ausgedrückt. Für den Fall $\vec{Q} = \mathbf{0}$ ergibt sich die klassische Suszeptibilität eines Ensembles aus N Spins, die proportional zu der mittleren quadratischen Schwankungen der Magnetisierung pro Atom ist:

$$\chi^{\alpha\alpha}(\mathbf{0}) = N \frac{\langle (M_r^\alpha - \langle M_r^\alpha \rangle)^2 \rangle}{k_B T} \quad (2.16)$$

2.4 Zusammenfassung

Da das Neutron sowohl mit den Atomkernen selbst als auch mit den magnetischen Momenten der Elektronenhülle wechselwirkt, ist man mit Neutronenstrahlung in der Lage neben der der Kristallstruktur und der magnetische Struktur, auch die Dynamik, mögliche Fehlorderungen und magnetische Nahordnung zu untersuchen. Die relativ schwache Interaktion von Neutronen mit fester Materie erlaubt in vielen Fällen selbst bei großen Probenvolumina das Anwenden der BORNschen Näherung. Auch spielen Oberflächeneffekte praktisch keine Rolle. Das macht Neutronen zu einer idealen Sonde zur Untersuchung von Festkörpern.

Kapitel 3

Molekularfeld–Theorie

3.1 Modellbildung

3.1.1 Geschichtlicher Ursprung

Im Jahre 1907 wurde von WEISS³ eine phänomenologische Theorie des Ferromagnetismus entwickelt, dessen Ausgangspunkt der Paramagnetismus ist und lokalisierte magnetische Momente voraussetzt.

Um die Wechselwirkung zwischen den Dipolen zu berücksichtigen, nahm WEISS an, dass der Einfluss sämtlicher Dipole auf einen herausgegriffenen magnetischen Dipol äquivalent zu der Wirkung eines magnetischen Feldes, dem „Molekularfeld“ $\vec{H}_m = \gamma\vec{M}$ ist. Hierbei ist γ eine dimensionslose Proportionalitätskonstante. Die Einführung eines „effektiven Magnetfeldes“

$$\vec{B}_{eff} = \mu_0(\vec{H} + \vec{H}_m) = \mu_0(\vec{H} + \gamma\vec{M}) \quad (3.1)$$

beinhaltet die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten. Aus der Molekularfeldnäherung konnte dann das CURIE–WEISS–Gesetz abgeleitet werden:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta_C} \quad , \quad (3.2)$$

wobei χ_0 der temperaturunabhängige Beitrag zur magnetischen Suszeptibilität ist, C ist die CURIE–Konstante und θ_C ist dann die CURIE–Temperatur.

3.1.2 Heisenbergmodell

Das HEISENBERG–Modell⁴ geht von einer winkelabhängigen Kopplung der Spins S_i aus. Man erhält (Nebenbedingung z.B. Kristallgitter) eine Gesamt-HAMILTONfunktion \mathcal{H} , welche sich aus der HEISENBERG–HAMILTONfunktion und dem ZEEMANN–Term zusammensetzt.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_H + \mathcal{H}_Z = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - g\mu_B H_0 \sum_i S_{iz} \quad (3.3)$$

Hierbei wird aber bereits die Näherung eingeführt, dass man das Feld H_0 in die z –Richtung legt und so bereits die Summe reduziert. Diese Betrachtung kann nur fehlerfrei sein, wenn es keine Vorzugsrichtung im Festkörper gibt, d.h. er muss isotrop sein.

Handelt es sich nicht um einen magnetisch isotropen Kristall oder liegt das Magnetfeld nicht in einer Vorzugsrichtung, so würde die entsprechende Wechselwirkung $\vec{S} \cdot \vec{S}$ die Form $J_x S_{ix} S_{jx} + J_y S_{iy} S_{jy} + J_z S_{iz} S_{jz}$ annehmen.

Wie bereits im vorangehenden Kapitel eingeführt gehen wir von einer periodischen Struktur aus mit einer Elementarzelle, die um den Vektor \vec{l} vom

³Pierre Weiss, J. Phys. Radium 4, 661 (1907)

⁴W. Heisenberg, Z. Physik 38, 411 (1926); 49,619 (1928)

Ursprung verschoben ist. Die magnetischen Ionen innerhalb der Zelle werden mit d durchnummeriert. Die Stärke des Magnetfeldes $H(\vec{R}_{\vec{d}})$ wird nun ionenabhängig betrachtet. Das Gitter ist so vollständig beschrieben und es kann der Erwartungswert $\langle \vec{S}_{\vec{d}'} \rangle$ als Mittelung über das ganze Gitter eingeführt werden.

Durch die Molekularfeldnäherung lässt sich Gl. (3.3) mit diesen Ergänzungen umschreiben zu

$$\mathcal{H} = g\mu_B \sum_{\vec{d}} \vec{S}_{\vec{d}} \vec{H}_m(\vec{R}_{\vec{d}}) \quad (3.4)$$

mit

$$\vec{H}_m(\vec{R}_{\vec{d}}) = \vec{H}(\vec{R}_{\vec{d}}) - \frac{2}{g\mu_B} \sum_{\vec{d}'} J_{\vec{d},\vec{d}'} \langle \vec{S}_{\vec{d}'} \rangle. \quad (3.5)$$

Die Austauschwechselwirkungen werden doppelt gezählt. Für kleine Wechselwirkungen lässt sich die Suszeptibilität eines freien Elektrons annehmen als

$$\chi_0 = g^2 \mu_B^2 \frac{S(S+1)}{3k_B T}. \quad (3.6)$$

Der Erwartungswert der Magnetisierung ergibt sich so zu

$$\vec{M}_{\vec{d}} = \frac{S(S+1)}{3k_B T} \left\{ g^2 \mu_B^2 \vec{H}(\vec{R}_{\vec{d}}) + 2 \sum_{\vec{d}'} J_{\vec{d},\vec{d}'} \vec{M}_{\vec{d}'} \right\}, \quad (3.7)$$

wenn alle Spins den gleichen Betrag haben. Aufgrund der oben angenommenen Periodizität kann man eine Translationsinvarianz für $J_{\vec{d},\vec{d}'}$ annehmen.

$$J_{\vec{d},\vec{d}'} = J_{(\vec{d}-\vec{d}')_d, \vec{0}_{d'}} \quad (3.8)$$

Wendet man eine FOURIERtransformation durch $\sum \exp(i\vec{Q}\vec{R}_{\vec{r}})$ auf Gl. (3.7) an, erhält man

$$\vec{M}_d(\vec{Q}) = \frac{S(S+1)}{3k_B T} \left\{ g^2 \mu_B^2 \vec{H}(\vec{Q}_d) + 2 \sum_{d'} \mathcal{J}_{dd'}(\vec{Q}) \vec{M}_{d'}(\vec{Q}) \right\}, \quad (3.9)$$

wobei

$$\vec{M}_d(\vec{Q}) = \sum_{\vec{r}} e^{i\vec{Q}\vec{R}_{\vec{r}}} \vec{M}_{\vec{d}} \quad \text{und} \quad \mathcal{J}_{dd'}(\vec{Q}) = \sum_{\vec{r}} e^{i\vec{Q}\vec{R}_{\vec{r}}} J_{\vec{d},\vec{0}_{d'}}. \quad (3.10)$$

Bildet man eine N -dimensionale Matrix \mathbf{A} aus den Termen der Magnetisierung \vec{M} mit

$$A_{dd'}(\vec{Q}) = \frac{3k_B T}{S(S+1)} \delta_{dd'} - 2\mathcal{J}_{dd'}(\vec{Q}), \quad (3.11)$$

erhält man:

$$\vec{M}_d(\vec{Q}) = \sum_{d'} \left(\mathbf{A}^{-1}(\vec{Q}) \right)_{dd'} g^2 \mu_B^2 \vec{H}_{d'}(\vec{Q}) = \sum_{d'} \chi_{dd'} \vec{H}_{d'}(\vec{Q}) \quad (3.12)$$

Die Elemente der Matrix χ sind im paramagnetischen Zustand

$$\chi_{dd'}^{\alpha\beta}(\vec{Q}) = \delta_{\alpha\beta} g^2 \mu_B^2 \left(\mathbf{A}^{-1}(\vec{Q}) \right)_{dd'}. \quad (3.13)$$

Dies stellt eine Verallgemeinerung der Relation für das BRAVAISgitter dar, welches im folgenden zur Veranschaulichung genutzt wird:

$$\chi(\vec{Q}) \sim \frac{g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T - 2S(S+1)\mathcal{J}(\vec{Q})} \quad (3.14)$$

Die FOURIERtransformation der Austauschparameter $\mathcal{J}(\vec{Q})$ beinhaltet die einzelnen Austauschparameter, z.B. J (kub.) bzw. J_{ab} und J_c (ortho.) für die nächsten Nachbarn je nach verwendetem Strukturmodell.

3.2 Neutronen-Streuintensität

Im paramagnetischen Bereich ist im allgemeinen die quasistatische Näherung gut erfüllt, so dass sich der Streuquerschnitt für Neutronen durch das Einsetzen in die Gleichung (2.15) schreiben lässt als:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{fluct.}} \propto k_B T \sum_{dd'} F_{d'}^*(\vec{Q}) F_d(\vec{Q}) \left(\mathbf{A}^{-1}(\vec{Q})\right)_{dd'} e^{i\vec{q}(\vec{R}_d - \vec{R}_{d'})} \quad (3.15)$$

Vereinfacht für das BRAVAISgitter ergibt sich für die diffuse Streuung die Intensität nach Gl. (3.14) als

$$I_{\text{diff}}(\vec{Q}) \sim \chi(\vec{Q})T. \quad (3.16)$$

Die Profilform der diffusen Streuung ist bei hohen Temperaturen niedrig und breit. Zum Phasenübergang wird die Form höher und schmaler, was die Trennung von den Kern-Reflexen erschwert. Das Profil kann nahe dem Phasenübergang als LORENTZ-Verteilung beschrieben werden (Abb. 3.2). Bei den durchgeführten Messungen zeigte sich, dass bei allen verwendeten Temperaturen diese Näherung erfüllt ist. Die Halbwertsbreite ist proportional zur reziproken Korrelationslänge ξ . Die Maximalintensität (Amplitude) ist im Ferromagnetischen proportional zur Suszeptibilität $\chi(0)$.

3.3 Erweiterte Molekularfeld-Theorie

Bei der Auswertung der diffusen Streuung zeigt sich ein starker Renormalisierungseffekt. Es gibt eine Reihe von theoretischen Ansätzen für entsprechende Korrekturen. Ein Ansatz ist die dynamische Molekularfeld Theorie, welche in Abschnitt 3.7 umrissen wird.

Zur Auswertung haben wir einen einfacheren Ansatz gewählt. Es ist bekannt, dass man die Suszeptibilität mit einem weiteren temperaturabhängigen Parameter $\lambda(T)$ ergänzen kann.

$$\chi(\vec{Q}) \sim \frac{g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T - 2S(S+1)\mathcal{J}(\vec{Q}) + \lambda(T)} \quad (3.17)$$

So wurde z.B. an MnF_2 eine Ergänzung nach Onsager benutzt um die Renormalisierung zu beschreiben [Hoh02]. Die Temperatur kann mit der Konstanten

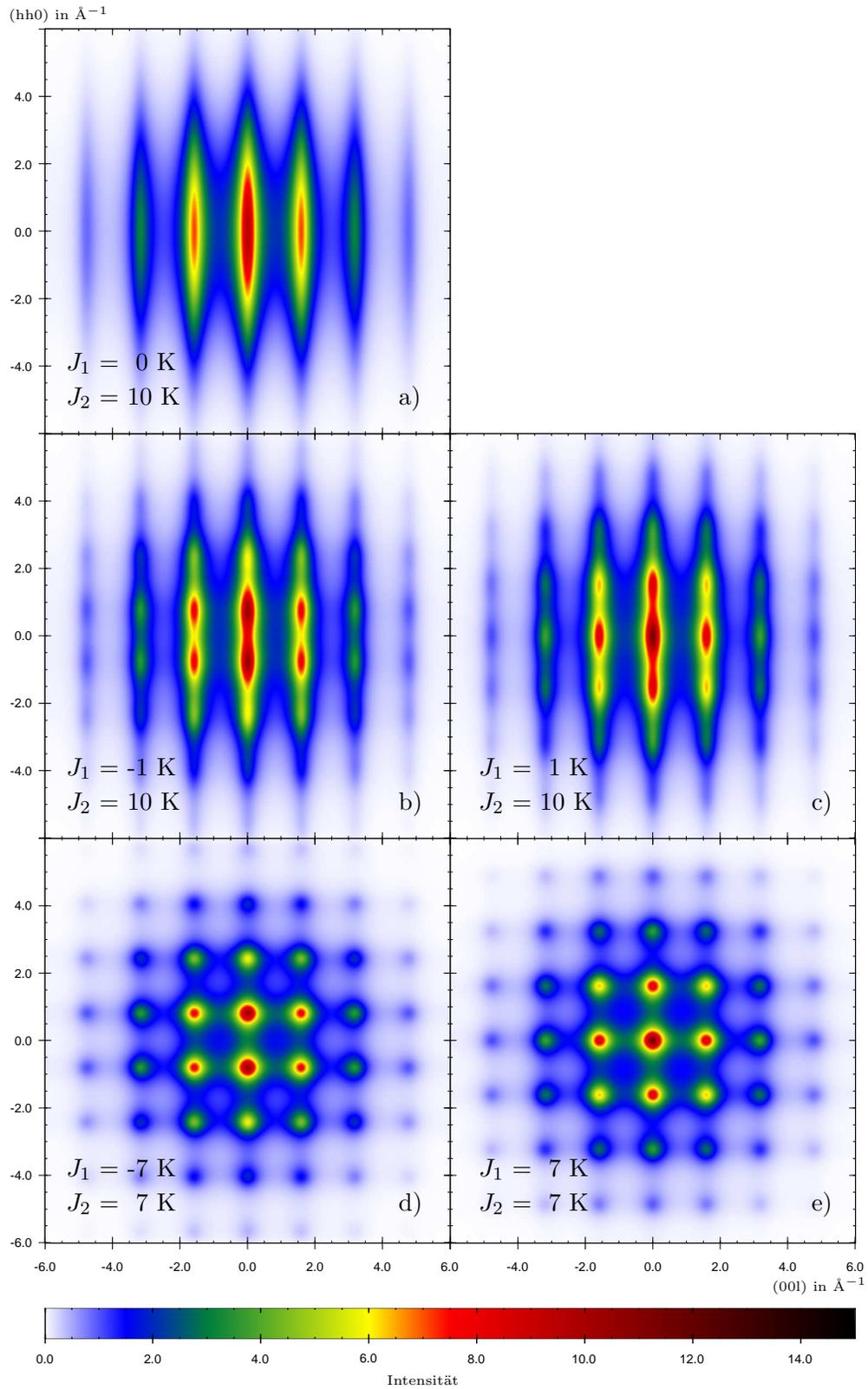


Abbildung 3.1: Modellrechnungen eines Streubildes (reziproker Raum) für $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ bei verschiedenen Wechselwirkungsparametern (J_1 in c -Richtung, J_2 in der ab -Ebene).

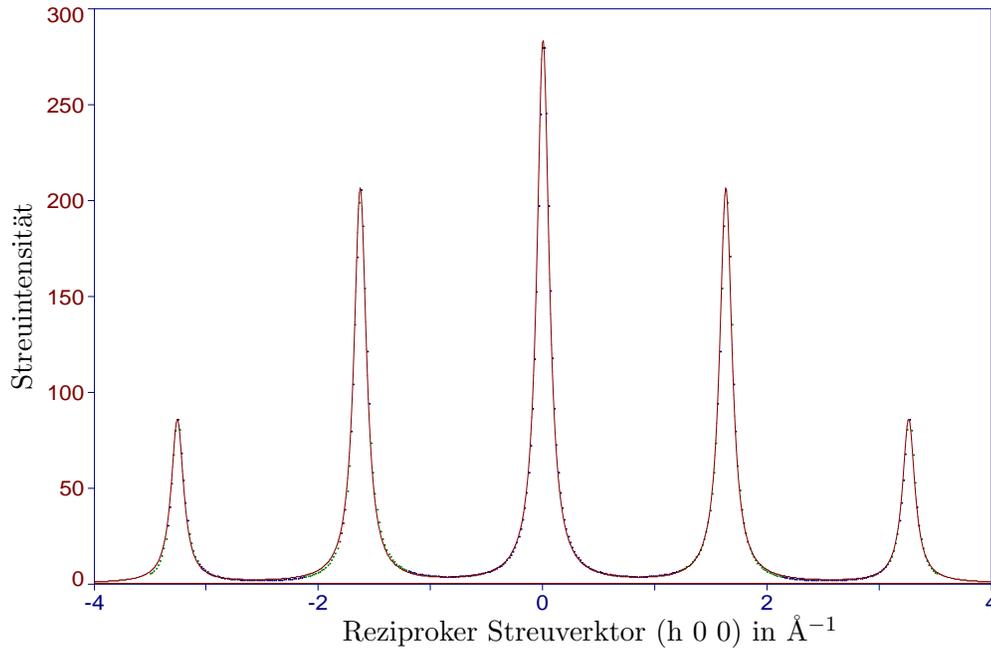


Abbildung 3.2: Nahe dem Phasenübergang, hier das Beispiel eines ferromagnetisch-kubischen Modells, lässt sich die berechnete diffuse Intensität aus der Molekularfeld-Theorie (Punkte) sehr gut mit LORENTZ-Kurven (Linie) darstellen.

λ verknüpft werden, so dass man eine renormalisierte Temperatur [HZ00]

$$T_R = \frac{\lambda(T)}{3k_B} + T, \quad (3.18)$$

erhält. Ein Problem ist bei diesem Ansatz, dass man einen Wechselwirkungsparameter benötigt zu dem das System bei hohen Temperaturen strebt. Dieses war nur bei der Zusammensetzung $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ erfüllt. Bei allen anderen Zusammensetzungen wurde die Renormalisierung durch eine Variation der Wechselwirkungsparameter realisiert. Die renormalisierte Temperatur T_R wurde mit der Proben temperatur T gleich gesetzt. Die Wechselwirkungsparameter haben einen linearen Zusammenhang mit der Temperatur, d.h. die Sättigung bei höheren Temperaturen liegt außerhalb des beobachteten Temperaturbereichs.

Es sei angemerkt, dass der Spin für das System $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mit $S = (4 - x)/2$ berechnet wurde (vergl. z.B. [WWB97]).

3.4 Phasenübergänge

Für die Bestimmung der weiteren Eigenschaften, wie z.B. den Phasenübergängen (Ordnungs-Unordnungs-Übergänge), werden thermodynamische Grundlagen⁵ genutzt. Solche Phasenübergänge sind mit dem Entropiebegriff beschreibbar. Im Normalfall ist die Ordnung bei tiefen Temperaturen höher.

⁵Zur exakten Betrachtung der Phasenübergänge wird auf Literatur verwiesen (z.B. [GK80]).

Ein wichtiger Begriff ist der des „Ordnungsparameter“. Er ist eine charakteristisch extensive Messgröße, die das thermodynamische System beschreibt. So sind z.B. die Dichte, die Spannung, die Magnetisierung und das innere Feld eine solche Größe.

3.4.1 Spontane Magnetisierung

Bis jetzt bezogen sich die Näherungen auf den paramagnetischen Bereich in dem nur kurzreichweitige Ordnung existiert. Im folgenden soll nun darauf hingewiesen werden, dass zum Beispiel bei einem WEISSschen Ferromagneten auch bei der Molekularfeldnäherung spontane Magnetisierung⁶ auftritt.

Wie bereits allgemein erwähnt bilden magnetische Dipole unter dem Einfluss eines äußeren Magnetfeldes $B_0 = \mu_0 H$ die Magnetisierung

$$M = N_V \cdot g \mu_B S B_S(hS), \quad (3.19)$$

wobei N_V die Anzahl der Momente im Volumen V ist, g der LANDÉ–Faktor und B_S die BRILLOUINFunktion ist. Die nach einer TAYLOR–Reihe entwickelte BRILLOUINFunktion ist

$$B_J(\eta) \approx \frac{J+1}{3} \eta - \frac{J+1}{3} \cdot \frac{J^2 + (J+1)^2}{30} \eta^3 \text{ für } |\eta| \ll 1. \quad (3.20)$$

Der allgemeine Parameter η entspricht dem Energiequotienten h des Magnetfeldes H gegen die Temperatur T .

$$h = \frac{g \mu_B H}{k_B T} \quad (3.21)$$

Vergleicht man die Werte mit denen des Paramagnetismus, ergibt das

$$M = \frac{N g^2 \mu_B^2 S(S+1) H}{3 k_B T} = \frac{C H}{T} \quad (3.22)$$

$$\chi = \frac{M}{H_0} = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{mit} \quad \theta = \frac{2nJS(S+1)}{3k_B} \quad (3.23)$$

Wobei θ die paramagnetische CURIETemperatur ist, welche mit der ferromagnetischen CURIETemperatur T_C übereinstimmt. Die spontane Magnetisierung bei $H_0 = 0$ ergibt sich als

$$\sigma = B_S \left(\frac{3S}{S+1} \frac{\sigma}{\tau} \right) \quad \text{mit} \quad \tau = \frac{T}{T_C}. \quad (3.24)$$

Tiefe Temperaturen

Zur Berechnung des Grenzfalles $T \rightarrow 0$ betrachten wir die bereits verwendeten Näherungen für kleine η . Die BRILLOUINFunktion wird dann zu

$$\sigma \approx 1 - \frac{1}{S} \exp \left(-\frac{3}{S+1} \frac{T_C}{T} \right) + \dots \quad \text{für } T \rightarrow 0. \quad (3.25)$$

⁶siehe z.B. [LSH94]

Der Grenzwert ist

$$\lim_{T \rightarrow 0} \sigma = 1. \quad (3.26)$$

Die Steigung wird beliebig klein

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \sigma}{\partial T} = 0. \quad (3.27)$$

Spinwellentheorie bei tiefen Temperaturen

Das Modell der Molekularfeld-Theorie entspricht aber nicht den experimentellen Ergebnissen im Tieftemperaturbereich. Ein besseres Ergebnis liefert die BLOCHSche Spinwellen-Theorie⁷ mit

$$\sigma = 1 - AT^{3/2} - \dots \quad (3.28)$$

Im mittleren und hohen Temperaturbereich liefert die Molekularfeldtheorie gute Ergebnisse. Ein Vergleich von Spinwellen-Theorie und Molekularfeld-Theorie wurde von Smolyaninova und Mitarbeiter [SHG⁺97] an $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mit der Konzentration $x = 0.3$ durchgeführt.

Hohe Temperaturen, nahe der kritischen Temperatur

Im folgenden wird das Verhalten der Magnetisierung bei der Annäherung, von tieferen Temperaturen her kommend, an die CURIE-Temperatur berechnet. Hier kann die Reihenentwicklung für die BRILLOUINFunktion benutzt werden, weil bei nicht zu großen Magnetfeldern η für höhere Temperaturen sehr klein wird. Nach einer Reihenentwicklung von σ um die CURIE-Temperatur T_C , größeren Umformungen und Einsetzen in die BRILLOUINFunktion, erhält man abschließend

$$\sigma = \frac{M(T)}{M(0)} \approx \sqrt{\frac{10}{3} \frac{(J+1)^2}{J^2 + (J+1)^2} \left(1 - \frac{T}{T_C}\right) \left(\frac{T}{T_C}\right)^2} \quad (3.29)$$

$$\approx \sqrt{\frac{10}{3} \frac{(J+1)^2}{J^2 + (J+1)^2} \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)} \quad (3.30)$$

$$\propto (T_C - T)^\alpha \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{1}{2} \quad (3.31)$$

Das ergibt in der ersten Ableitung nach der Temperatur

$$\frac{d\sigma}{dT} \propto -(T_C - T)^{-\alpha} \quad (3.32)$$

⁷F. Bloch, Z. Physik 74, 295 (1932)

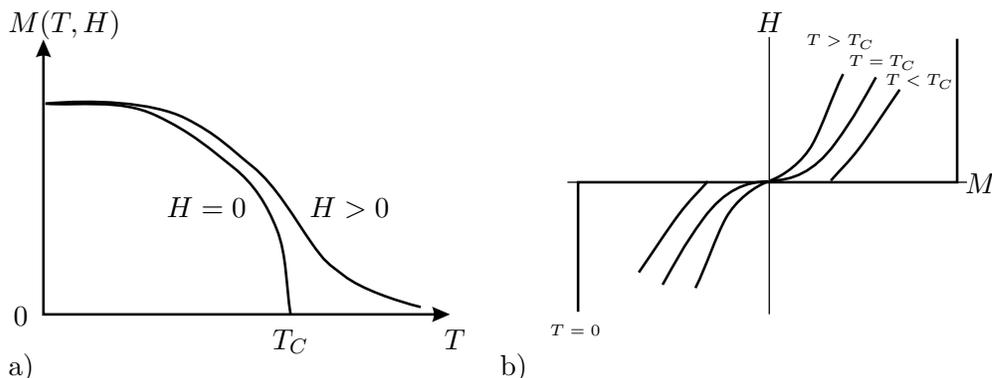


Abbildung 3.3: a) Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung eines Ferromagneten. b) Die Magnetisierung eines idealen Ferromagneten als Funktion der Feldstärke

Phänomenologische Gleichungen

Wenn man die Magnetisierung aus der Neutronenstreuintensität I berechnet, hat sich die folgende Formel als eine gute Beschreibung der Messkurven herausgestellt [HHI⁺99]. Diese ist in der Lage den gesamten Temperaturbereich zu beschreiben.

$$I(T) = C(1 - \tau^d)^e \sim M^2, \quad (3.33)$$

wobei $\tau = T/T_N$, M die Magnetisierung ist und die Kurve durch die Parameter C , d und e vollständig beschrieben werden kann. Der Parameter e entspricht dem doppelten kritischen Exponenten $2\beta = e$. Die Grenzfälle werden richtig wiedergegeben

$$\lim_{T \rightarrow T_C} I(T) = d^e (1 - \tau)^e \quad (3.34)$$

und

$$\lim_{T \rightarrow 0} I(T) = C(1 - d\tau^d) = C. \quad (3.35)$$

3.4.2 Phasenübergang und Magnetfeld

Das Vorhandensein eines äußeren Magnetfeldes H hat direkten Einfluss auf das Temperaturverhalten der Magnetisierung M (siehe Abbildung 3.3a am Beispiel eines isotropen Ferromagneten). Nur ohne ein äußeres Magnetfeld existiert ein definierter Phasenübergang im Temperaturverhalten.

Aus Abbildung 3.3b ist ersichtlich, dass unterhalb der CURIE-Temperatur T_C zwei Phasen existieren. Die Magnetisierung ändert sich sprunghaft. Dabei handelt es sich um einen Phasenübergang erster Ordnung, d.h. die erste Ableitung ist unstetig. Oberhalb von T_C tritt kein Phasenübergang auf.

Die Ableitung der Magnetisierung nach dem inneren Magnetfeld ist gerade die Suszeptibilität χ , welche definiert ist als

$$\chi = \left(\frac{dM}{dH_i} \right)_T \quad (3.36)$$

Aus der Abbildung 3.3 ist ersichtlich, dass es zu einem „Sprung“ kommt. Für $H_i = 0$ wird

$$\chi^{-1} = \left(\frac{dH_i}{dM} \right)_T = 0 \quad \text{bzw.} \quad \chi \rightarrow \infty. \quad (3.37)$$

In der Nähe der kritischen Temperatur kommt es zu starken Fluktuationen, die sich, z.B. bei einigen Phasenübergängen durch intensive Lichtstreuung (kritische Opaleszenz) bemerkbar machen.

3.4.3 Freie Enthalpie

Eine wichtige Größe der Thermodynamik, ist die freie Enthalpie oder auch GIBBSche freie Energie genannt. Wir machen hier den Ansatz als Integral

$$G = \int dV \left\{ A (\nabla\Phi)^2 + r\Phi^2 + u\Phi^4 - h\Phi \right\}, \quad (3.38)$$

wobei $\Phi(\vec{r})$ der Ordnungsparameter ist, $h(\vec{r})$ das „konjugierte“ Feld, und u , A bzw. r Parameter, die das System charakterisieren (nach der Landau-Theorie).

Die Suszeptibilität ergibt sich dann aus

$$M = - \left(\frac{\partial G}{\partial H_i} \right)_T, \quad (3.39)$$

als

$$\chi = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial M_i^2} \right)_T. \quad (3.40)$$

Die Eigenschaften hängen also vom Verlauf der freien Enthalpie über den Parameter h bzw. (besser) dem Ordnungsparameter Φ und der Temperatur T ab. Benutzt man die Minimalbedingung, erhält man für χ

$$\chi = \chi_+ = \frac{1}{2a|T - T_C|} \quad \text{für} \quad T > T_C \quad (3.41)$$

$$\chi = \chi_- = \frac{1}{4a|T - T_C|} \quad \text{für} \quad T < T_C \quad (3.42)$$

Der Sprung am Phasenübergang ist gut zu erkennen.

3.4.4 Korrelationslänge

In einem direkten Zusammenhang zur Suszeptibilität steht die Korrelationslänge ξ . Von daher ist die Form ähnlich

$$\xi = \xi_+ = \left(\frac{A}{a|T - T_C|} \right)^{1/2} \quad \text{für} \quad T > T_C \quad (3.43)$$

$$\xi = \xi_- = \left(\frac{A}{2a|T - T_C|} \right)^{1/2} \quad \text{für} \quad T < T_C \quad (3.44)$$

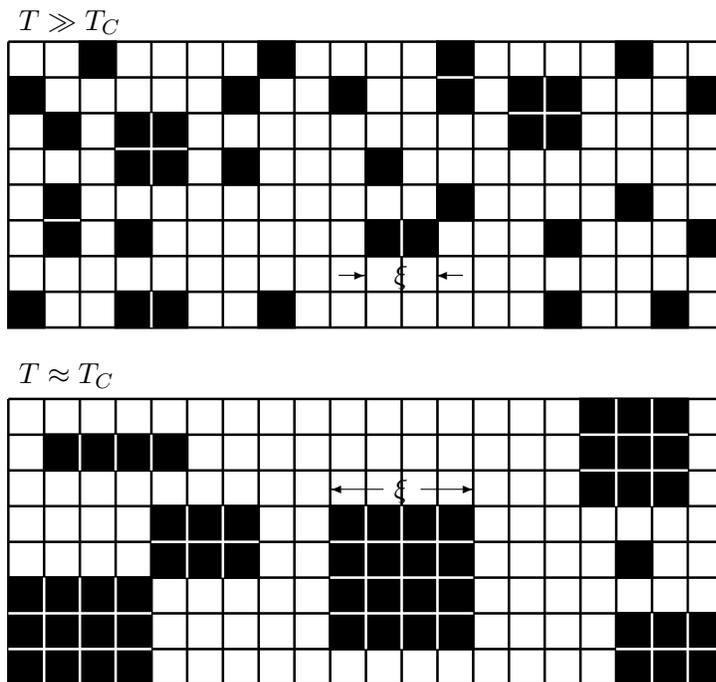


Abbildung 3.4: Das Anwachsen der Korrelationslänge bei Annäherung an T_C .

Magnetische Momente mit Abständen $r \ll \xi$ sind stark korreliert, d.h. die Wahrscheinlichkeit, dass die Momente an irgendeinem vorgegeben Zeitpunkt parallel sind, ist nahezu eins, während umgekehrt für $r \gg \xi$ keine Korrelation auftritt (siehe Abbildung 3.4). Es besteht also ein Zusammenhang zwischen der Fluktuation des Ordnungsparameters Φ und der Suszeptibilität χ .

Neben der hier verwendeten Möglichkeit die magnetische Korrelation aus der diffusen Neutronenstreuung zu bestimmen, kann dieses an ferromagnetischen Materialien auch mit polarisierter Klein-Winkel-Streuung (SANS) bestimmt werden⁸.

3.5 Wechselwirkungsparameter aus anderen Theoriesätzen

Mit inelastischer Neutronenstreuung lässt sich eine Dispersionskurve bestimmen und mit der Spinwellen-Theorie analysieren.

$$E = E_0 + Dq^2. \quad (3.45)$$

Um die Wechselwirkungsparameter der Molekularfeld-Theorie mit den Werten der „spin-wave stiffness“ D aus der Spinwellen-Theorie vergleichen zu können,

⁸An der Zusammensetzung von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mit $x = 0.25$ wurden die Korrelationslänge mit der SANS-Methode von M. Viret und Mitarbeiter [VGC⁺98a][VGC⁺98b] bestimmt. Die dort bestimmten Werte sind um ein vielfaches größer, als die von uns bestimmten Werte ($x = 0.2$).

wird folgende Gleichung⁹ genutzt:

$$D = \frac{S}{3} \sum_n (z_n J_n \rho_n^2), \quad (3.46)$$

dabei ist J_n der n -te Wechselwirkungsparameter, n die Anzahl der Wechselwirkungsparameter, z_n die Anzahl der Nachbarn mit dem n -ten Wechselwirkungsparameter und ρ der Abstand den Nachbarn. Dabei gilt z.B. für das einfach kubisch Gitter mit Wechselwirkungen nur zum nächsten Nachbarn ($n = 1$) $\rho_n^2 = a^2$, $\rho_n^2 = 3a^2/4$ für das raumzentrierte kubische Gitter und $\rho_n^2 = a^2/2$ für flächenzentrierte kubische Gitter. Bei allen Möglichkeiten ist a die Gitterkonstante.

3.6 Einschränkungen der MF-Theorie

Für die Molekularfeld-Theorie gibt es einige Einschränkungen mit zum Teil weitreichenden Folgen.

1. Die Molekularfeld-Theorie ergibt einen Phasenübergang unabhängig von der Dimension des Systems, wobei tatsächlich beim HEISENBERG'schen System auch für $d = 1$ und $d = 2$ kein Phasenübergang auftritt, sofern die Wechselwirkung endliche Reichweite besitzt bzw. stärker als $r^{-(d+2)}$ abklingt.
2. Die Molekularfeld-Theorie unterscheidet nicht zwischen verschiedenen Modellen (z.B. Heisenberg- und Ising-Modell).
3. Die kritische Temperatur fällt wegen der Vernachlässigung der Fluktuationen zu hoch aus.
4. Darüber hinaus sollten nach der MF-Theorie im Falle der Nächsten-Nachbar-Wechselwirkung die kritischen Temperaturen, die Magnetisierung, die Suszeptibilität und viele andere Größen, im Normalfall für das Kubische und das Diamantgitter übereinstimmen, weil die Koordinationszahl $z_n = 4$ in beiden Fällen gleich ist. Beide unterscheiden sich aber im Experiment.
5. Zur Bestimmung des kritischen Exponenten müssen streng gefasste Nebenbedingungen eingehalten werden, so z.B. isotrope und langsam abfallende Wechselwirkung.

3.7 Dynamische Molekularfeld-Theorie

Der Vorteil der Molekularfeld-Theorie ist, dass sie zu einem hohen Maße analytisch lösbar ist. Vorausgreifend sei hier zu bemerken, dass die Molekularfeld-Theorie nicht in der Lage ist, die diffuse Streuung ohne eine Renormalisierung schlüssig zu beschreiben. Ein wesentlicher Grund hierfür ist die fehlende Berücksichtigung der Spin-Fluktuationen. Unter dem Namen „Dynamische

⁹vergl. mit [EH97]

Molekularfeld-Theorie“ wurden eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht, die eine Lösung des Problems dadurch ermöglichen, dass eine zeitlich modellier- te GREENfunktion benutzt wird. Die Lösungen können jedoch nur numerisch ermittelt werden. Eine umfangreiche Zusammenfassung über die Grundlagen der dynamischen Molekularfeld Theorie wurde von Georges und Mitarbeiter [GKKR96] veröffentlicht. Für den Bereich des Doppelaustausches hat N. Furukawa Vergleiche von Theorie mit numerischen Lösungen und verschiedenen experimentellen Ergebnissen der Manganite¹⁰ veröffentlicht. Zur Berechnung der theoretischen Werte stehen zwei mögliche Verfahren zur Verfügung. Zum einen die Quanten-Monte-Carlo (QMC) Methode, welches ein etabliertes Verfahren ist. Als andere Methode steht die Diagonalisierung zur Verfügung, welche ebenfalls numerisch gelöst werden kann.

¹⁰Veröffentlichungen: u.a. [Fur94] [Fur95]; Zusammenfassend in [KM99]

Kapitel 4

Physikalische Eigenschaften

In diesem Kapitel werden die physikalischen Eigenschaften der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Verbindungen aufgezeigt, wie z.B. die strukturellen- und magnetischen Strukturen, die zu Grunde liegenden Wechselwirkungsmechanismen, Besonderheiten einzelner Konzentrationen und der elektrische Widerstand einschließlich des CMR-Effekts. Zusätzlich wird auf technische Anwendungen verwiesen.

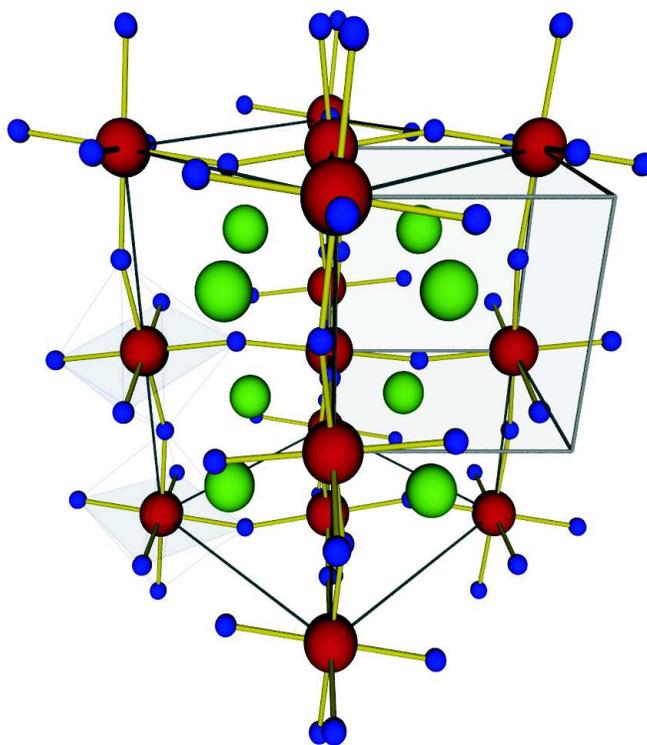


Abbildung 4.1: Die Perovskit-Kristallstruktur von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Die Lanthan/Strontium-Atome sind hier grün, die Mangan-Atome rot und die Sauerstoff-Atome blau dargestellt. Einige gekippte und zum Teil JAHN-TELLER verzerrte Oktaeder sind eingezeichnet. Zusätzlich wurde auch noch eine quasikubische Struktur angedeutet, welcher sich für den Fall $a \approx b \approx c/\sqrt{2}$ bildet. Die Ionengrößen sind nicht maßstabsgerecht.

4.1 Die $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ -Verbindungen

Ein Großteil der strukturellen, aber auch elektrischen und magnetischen Grundeigenschaften der Perovskit-Manganite wurde anhand von polykristallinen keramischen Proben von G.H. Jonker und J.H. van Santen [JS50] [SJ50] [Jon56] bereits in den 50er Jahren untersucht. In diesen Arbeiten wurde auch großer Wert auf die Probenpräparation gelegt, da sie großen Einfluss auf die physi-

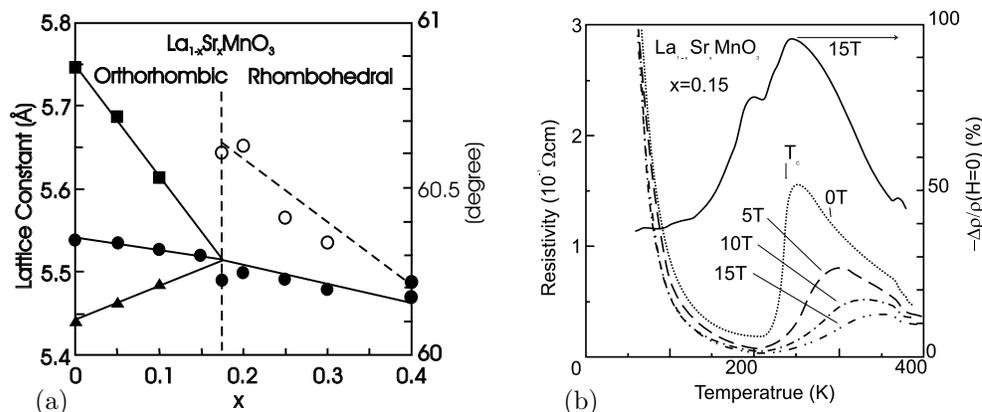


Abbildung 4.2: (a) Gitterabstände und (b) Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [UMA+95]

kalischen Eigenschaften hat. In diesen Arbeiten wurde LaMnO_3 mit Calcium, Strontium, Barium, Cadmium und Blei dotiert.

Die ersten Röntgenstrukturuntersuchungen an LaMnO_3 wurden von H.L. Yakel [YJ55] durchgeführt und die Struktur bei Zimmertemperatur als orthorhombisch bestimmt.

G.H. Jonker und J.H. van Santen untersuchten die Sättigungsmagnetisierung, später die magnetische Ordnung und den elektrischen Widerstand. Die besondere Eigenschaft, der CMR-Effekt, blieb aber unerkannt.

Eine erste Idee über die elektronische Wechselwirkung lieferte Zener [Zen51]. Er ging von einer Wechselwirkung zwischen den nicht vollständig gefüllten 3d-Schalen der Atome aus. Darauf aufbauend entwickelte J.B. Goodenough [GL54] [Goo55] eine Theorie, die die magnetische Wechselwirkung in Perovskiten mit dem sogenannten Doppel- und Superaustausch erklärt. Sie basierte auf den Neutronenstreuungsmessungen von E.O. Wollan und W.C. Koehler [WK55] an den Perovskitverbindungen von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

4.2 Kristallstruktur

Bei den Substanzen $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ bildet sich eine Perovskit-Struktur¹¹ aus (Abb. 4.1). Durch den Jahn-Teller-Effekt kommt es zu einer Verzerrung der Oktaeder, was auch Anhand der Änderung der Gitterkonstanten (siehe Abb. 4.2a) beobachtet werden kann. Die Folge ist, dass sich je nach Dotierung eine orthorhombische Struktur (Pbnm, im folgenden mit O bezeichnet), eine quasikubische (hier als O* gekennzeichnet) oder eine rhombohedrische Struktur ($R\bar{3}c$, R) ausbilden kann (siehe Abb. 4.3a). Die magnetischen Eigenschaften reichen vom antiferromagnetischen bzw. paramagnetischen Isolator bis hin zum ferromagnetischen metallischen Leiter (siehe 4.3b).

¹¹Der Name stammt von dem Mineral CaTiO_3 welches nach einer russischen Stadt benannt ist.

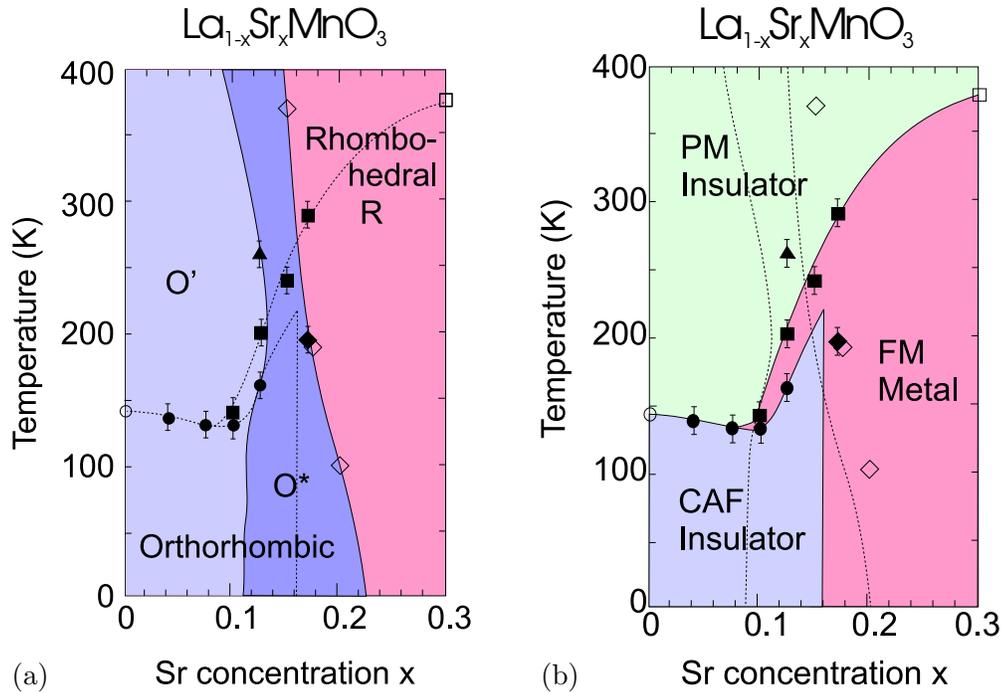


Abbildung 4.3: (a) Strukturelles und (b) magnetisches Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [KKKY96b]

4.3 Jahn-Teller-Effekt

Der kooperative JAHN-TELLER-Effekt ist eine strukturelle Phase, die durch die Wechselwirkung eines entarteten elektronischen Zustands einer Ionensorte mit den anderen Atomen des Kristallgitters entsteht. Bei den Ionen handelt es sich um Übergangsmetalle (hier das Mangan), in denen das Orbital des Grundzustandes entartet und im Kristallfeld des Gitters aufgespalten (e_g Aufspaltung) wird. Nach dem Theorem von Jahn und Teller ist ein solcher Komplex instabil und wird seine Symmetrie soweit verringern, bis die elektronische Entartung aufgehoben ist. Auf Grund der Periodizität des Gitters bewirkt die Wechselwirkung zwischen den Ionen eine Verschiebung der Gitter-Normalkoordinaten, welche durch die makroskopische Symmetrieänderung des Gitters entsteht. Durch die Verzerrung kann sich die Einheitszelle in bestimmte Richtungen verdoppeln.

4.4 Zwillingsbildung

In Einkristallen kann es bei der Herstellung zur Bildung von mehreren Kristalliten kommen. Diese sind unabhängig zueinander. Es gibt aber auch Kristallite die in einem geometrischen, den *Zwillingsgesetzen*¹² gehorchenden, Zusammenhängen stehen. Diese werden in dieser Arbeit als *Zwillinge* bezeichnet, wenn diese sich mit *Zwillingsoperationen* ineinander überführen lassen. Eine Arbeit über die verzwilligte Mikrostruktur in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ wurde von M. Déchamps und

¹²Siehe z.B. International tables for x-ray crystallography

Mitarbeitern[DLGPR00] veröffentlicht¹³. In Abbildung 7.3 in Abschnitt 7.2 sind z.B. die einzelnen Domänen in der reziproken Streuebene eingezeichnet. In der Arbeit von P. Müllner und Mitarbeiter [MK97] wird darauf hingewiesen, dass durch äußere Einflüsse die Domänen verändert werden können.

Im Fall von LaMnO_3 bildet sich bei höheren Temperaturen eine stabile fast-kubische $Pm3m$ Phase. Beim Abkühlen legen kleinste Temperaturgradienten oder innere mechanische Spannungen die Richtung der niedersymmetrischen $Pbnm$ -Phase fest. Durch die unterschiedlichen a und b Gitterabstände ergibt sich ein Drehwinkel von $\Delta\omega = \tan^{-1}((a - b)/\sqrt{a^2 + b^2})$ zwischen den Zwillingen.

4.5 Austauschwechselwirkungen

4.5.1 Semikovalenter Austausch

In $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ -Systemen ist ein volles anionisches p Orbital des Sauerstoffatoms, welches sich mit einem leeren Kation-Orbital überlappt, mit zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt. In normalen homöopolaren Bindungen hat jedes der Elektronen eine gleiche Wahrscheinlichkeit auf die Kationen aufgeteilt zu sein. Besitzt das Kation ein orientiertes magnetisches Gesamtmoment, so ist diese Annahme nicht mehr erfüllt. Das hat zur Folge, dass das Anion-Elektron, welches den Spin parallel zum Kation stellt, länger an diesem Ort verweilt als eins mit antiparallelem Spin. Dieses bestimmt das Erscheinungsbild der Wechselwirkungskräfte. Die HUNDSchen Regeln sind erfüllt, wenn man die d -Schale durch das s und p -Orbital des Sauerstoff-Ions erweitert, so dass im Gitter ein Hybrid-Orbital entsteht. Diese Bindung wird „semikovalent“ genannt.

Das semikovalente Band existiert nur unterhalb der CURIE-Temperatur T_C , wo es ein kationisches orientiertes magnetisches Gesamtmoment gibt. Oberhalb von T_C kommt es zu einer normalen kovalenten Bindung.

4.5.2 Superaustausch

Der Superaustausch wurde erstmals von Kramers [Kra34] 1934 vorgeschlagen. Dabei wird von einem geordneten Zustand ausgegangen, welcher auf der Wechselwirkung zwischen den Mangan-Atomen über die Mn-O-Bindung basiert. In einem Maganit-Perovskit sind drei **Mn-O**-Bindungen möglich. Eine kovalente oder semikovalente Bindung (siehe Abs. 4.5.1), wenn ein leeres Mangan-Orbital in Richtung des O^{2-} ausgerichtet ist. Eine ionische Bindung, wenn ein leeres Mn^{3+} -(dsp^2) Orbital vom O^{2-} -Ion weg zeigt. Als dritte Möglichkeit ergibt sich eine metallische Bindung, wenn sich das O^{2-} -Ion zwischen einem Mn^{3+} und einem Mn^{4+} -Ion in einem Gitter von ungeordneten Mn^{3+} und Mn^{4+} -Ionen befindet. Die erste Bindung ist am stabilsten und ist daher auch die mit dem kürzesten Abstand. Die zweite ist die am wenigsten stabile (größter Abstand). Dieser Bindungstyp ist oberhalb der Übergangstemperatur beigemischt. Der

¹³Basiert auf den Strukturuntersuchungen von L. Pinsard und Mitarbeitern [PRCR97].

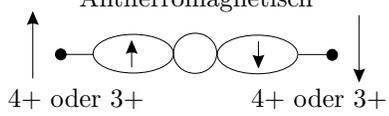
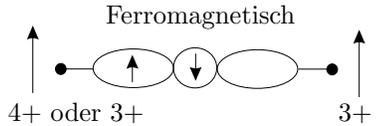
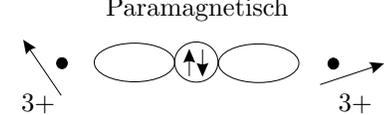
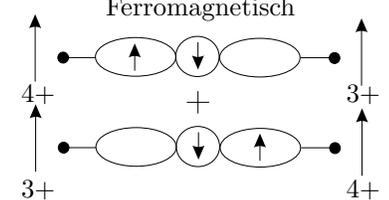
Schematische Elektronen-Spin-Konfiguration	Mn-Mn Separation	Übergangstemperatur	Widerstand	Fallnr.
Geordnetes Gitter				
<p>Antiferromagnetisch</p>  <p>4+ oder 3+ 4+ oder 3+</p>	klein	$T_0 > T_C$	hoch	1
<p>Ferromagnetisch</p>  <p>4+ oder 3+ 3+</p>	groß	$T_0 > T_C$	hoch	2
<p>Paramagnetisch</p>  <p>3+ 3+</p>	größte	$T_0 \simeq T_C$	hoch	3
Ungeordnetes Gitter				
<p>Ferromagnetisch</p>  <p>4+ 3+</p> <p>3+ 4+</p>	klein	$T_0 = T_C$	niedrig	4

Tabelle 4.1: Mögliche Wechselwirkungen über die Mn-O-Mn Bindungen. Im geordneten Gitter findet man den Superaustausch in drei unterschiedlichen Wechselwirkungsarten. In einem ungeordneten Gitter findet man den Doppelaustausch (Fallnummer 4) [Goo55].

Übergang von der kovalenten oder ionischen Bindung zur beigemischten Bindung ist nicht zwingend mit einem magnetischen Phasenübergang verbunden. Kommen mehrere Arten im selben Kristall vor, haben diese oft die gleiche Übergangstemperatur der langreichweitigen magnetischen Ordnungen, da die magnetische Ordnung dies begünstigt.

Es gibt vier mögliche **Mn-O-Mn**-Bindungen mit unterschiedlichen indirekten Kopplungen der magnetischen Momente der Mangan-Atome. Wenn beide Mn-O Bindungen kovalent binden, dann ist die Mn-Mn Separation (magnetische Unabhängigkeit) klein und die Kationen-Kopplung ist antiferromagnetisch unterhalb der CURIE-Temperatur. Das gleiche O^{2-} p -Orbital, welches sich bis zu seinem Nächstennachbarn-Manganion erstreckt, hat oberhalb der CURIE-Temperatur keine kovalente Bindung mehr, da die zwei O^{2-} Elektronen auf die beiden an der Seite befindlichen Mangan-Ionen aufgeteilt werden. Unterhalb der CURIE-Temperatur ist die Bindung semikovalent, jedes der O^{2-} Elektronen befindet sich hauptsächlich an den Seiten des Sauerstoff-Ions. Durch die zwei antiparallelen Elektronen in der semikovalenten Bindung wird die Kopplung der beiden Mangan-Ionen antiferromagnetisch. (Fall 1 nach Tab. 4.1)

Wenn nur eine Mn-O-Bindung kovalent ist, ist unterhalb des kovalenten-ge-mischten Übergangs die eine Bindung ionisch, die andere kovalent. Die Mn-Mn Separation ist größer als in dem Fall, wenn beide Bindungen kovalent sind. Das O^{2-} -Ion ist etwas zum Mangan-Ion mit der kovalenten Bindung hin verschoben. Unterhalb der CURIE-Temperatur werden die kovalenten Bindungen semikovalent, so dass es über das magnetische Gesamtmoment mit dem Sauerstoff-Ion verbunden ist. Das Mangan-Ion ist antiparallel zum Anion-Moment und koppelt zum zweiten Mangan ferromagnetisch (Fall 2 nach Tab. 4.1).

Für den Fall, dass keiner der beiden Bindungen kovalent ist, also beide ionisch binden, ist die Separation zwischen den Manganionen am größten und es kommt zu keiner direkten magnetischen Wechselwirkung zwischen ihnen (Fall 3 nach Tab. 4.1).

4.5.3 Doppelaustausch

Von Zener wurde eine „Doppelaustausch“-Wechselwirkung vorgeschlagen. Wie Abbildung 4.1 als 4. Fall dargestellt, tritt diese bei der Konfiguration $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ auf. Anschaulich ist es ein gleichzeitiger Übergang eines Elektrons vom Mn^{3+} zum O^{2-} und vom O^{2-} zum Mn^{4+} . Die Spinorientierung des wandernden Elektrons bleibt erhalten und so ist auch das magnetische Moment parallel. Der Doppelaustausch ist also immer ferromagnetisch, im Gegensatz zum Superaustausch, bei dem ein virtueller Elektronensprung durchgeführt wird und es zu einer antiferromagnetischen Wechselwirkung kommt.

Wenn die Mangan-Spins nicht parallel sind oder der Mn-O-Mn Übergang verboten ist, dann ist der Elektronenübergang schwerer möglich und die Beweglichkeit verringert. Daraus folgt ein direkter Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit σ und dem Ferromagnetismus. Unterhalb der Curie-Temperatur ist der ferromagnetische Doppelaustausch zwischen den beiden Manganionen möglich, wobei ein Elektron frei ist, um zwischen den Anionen und dem Manganion zu springen. Es wird eine metallische Leitfähigkeit beobachtet.

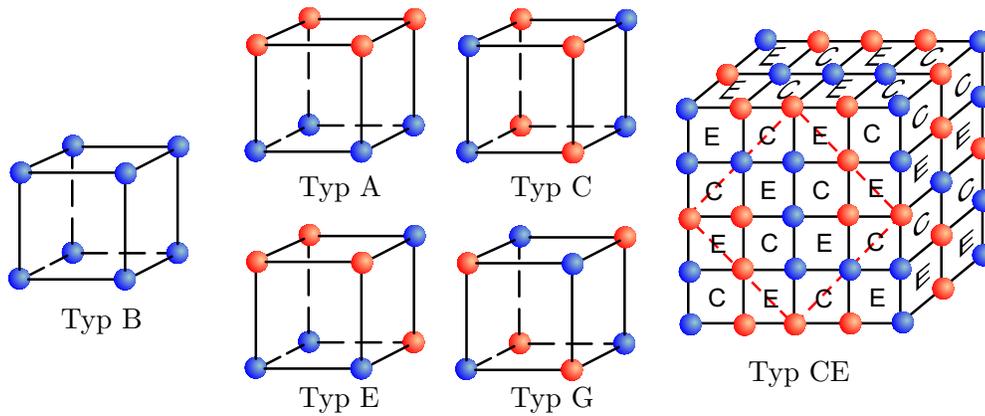


Abbildung 4.4: Einige möglich magnetische Strukturen (magnetic modes) in einem Perovskiten. Die roten und blauen Kugeln entsprechen den zwei ferromagnetischen Untergittern.

Im geordneten Gitter ist der Doppelaustausch durch die fehlende Entartung der Konstellation unterdrückt. Ein Zusammenhang lässt sich quantitativ mit folgender Relation mit der CURIE-Temperatur T_C beschreiben:

$$\sigma = \frac{x e^2 T_C}{a h T}, \quad (4.1)$$

Hierbei ist x die Mn^{4+} -Konzentration, a der Abstand zwischen den zwei Mn -Atomen über das Sauerstoff-Ion und T die Temperatur. Die Gültigkeit dieser Gleichung konnte durch Jonker und Santen nur im Konzentrationsbereich $0.2 < x < 0.4$ nachgewiesen werden.

4.6 Magnetische Ordnung

In Perovskiten können sich unterschiedliche magnetische Strukturen ausbilden (siehe Abb. 4.4). Dabei ist nur die Struktur B ferromagnetisch, alle anderen bilden einen Antiferromagneten. Durch den Antiferromagnetismus kommt es zu einer Vergrößerung der magnetischen Einheitszelle. Die Strukturen A, C und G haben ferromagnetische Ebenen ($[0\ 0\ 1]$, $[1\ 1\ 0]$ und $[1\ 1\ 1]$). Im Fall G ist jedes Ion antiparallel zu seinen sechs Nachbarn. Das kann durch eine negative Wechselwirkung über ein Sauerstoff-Ion erfolgen, dem sogenannten Superaustausch. Die Strukturen C und E haben jeweils vier antiparallele und zwei parallele Nachbarn. Bei der Struktur A dreht sich dieses Verhältnis um und man hat zwei antiparallele und vier parallele Nachbarn. Eine Besonderheit ist die Mischstruktur CE. Dabei wechselt sich eine C und E Struktur, wie bei einem dreidimensionalen Schachbrett ab.

4.6.1 Orbitalordnung

Die Struktur der Orbitalordnung ist von der Anzahl der Mn^{3+} bzw. Mn^{4+} abhängig und damit in unserem Fall auch von der Beimischung des Strontiums

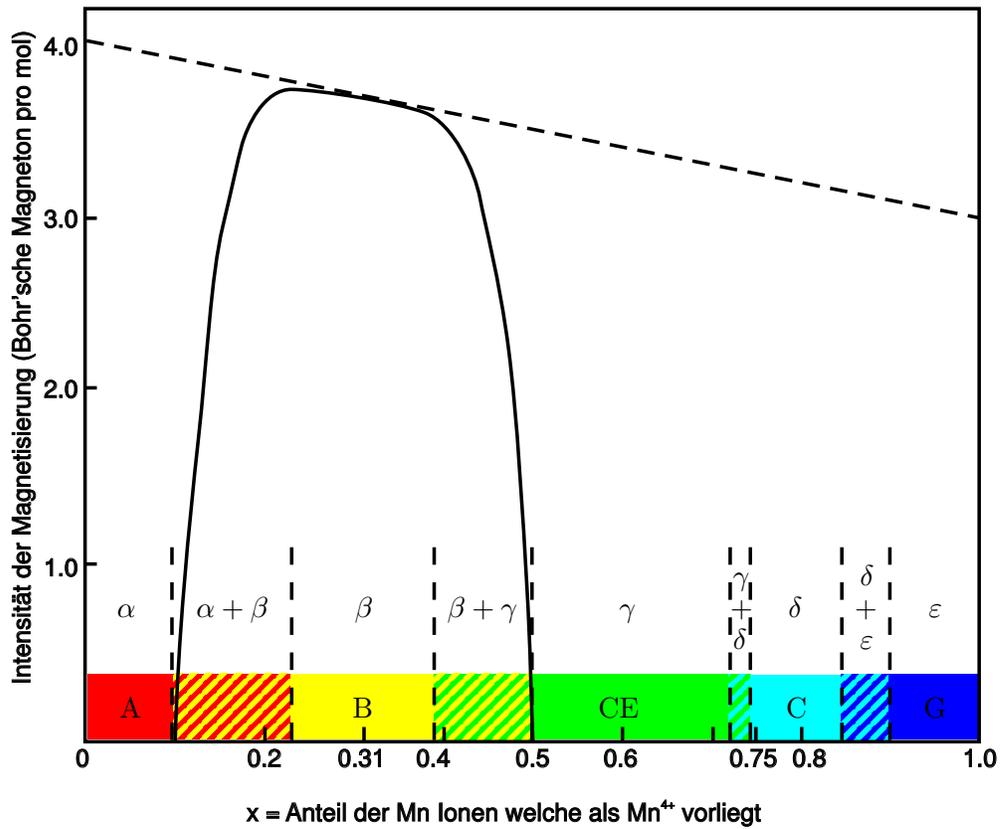


Abbildung 4.5: Vorhergesagte Magnetisierung M_S und Phasendiagramm der magnetischen Ordnung des Systems $[\text{La}, \text{M}(\text{II})]\text{MnO}_3$ nach J.B. Goodenough [Goo55]. Die durchgezogene Linie beschreibt das M_S der semikovalenten Wechselwirkung mit dem Doppelaustausch, die unterbrochene hingegen das M_S welches sich aus dem Super- und Doppelaustausch ergeben würde. Die mit griechischen Buchstaben bezeichneten Phasen sind noch einmal im Anhang B.1 zusammengestellt. Ergänzt wurden hier noch die Ordnungstypen nach der Abb. 4.4 (farbiger Bereich) eingetragen.

zum reinen LaMnO_3 . In dieser Arbeit wurden $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Mischungen mit $x = 0, 0.1, 0.15$ und 0.2 untersucht. Die folgenden Betrachtungen beziehen sich auf theoretische Überlegungen.

$x = 0$

In dieser idealen Mischung mit $x = 0$ sind alle Mangan-Ionen Mn^{3+} und nur $\frac{2}{3}$ der Mn-O Bindungen können kovalent bzw. semikovalent sein. Die kovalenten Bindungen ordnen unterhalb einer Übergangstemperatur. Diese Ordnung produziert eine kooperierende elastische Dehnung im Kristall. Es gibt mehrere Möglichkeiten der Ordnung. Der Typ A ist in Abb. 4.4 (vergleiche auch 7.1) dargestellt. Dabei sind die Mn–O–Mn Bindungen innerhalb der $(1\ 0\ 0)$ Ebene vom Typ 2 (nach Tabelle 4.1) und zwischen den Ebenen vom Typ 1. Diese Substanz gehört in die sogenannte α -Phase (Abb. 4.5 und Anhand B.1). Der Kristall wird im Verhältnis $a_3 < a_1 = a_1$ orthorhombisch verzerrt. Die elektrische Leitfähigkeit ist sehr gering.

$0 < x < 0.1$

Die Hinzunahme von Mn^{4+} Ionen bewirkt eine Reduzierung der Verzerrung des Kristalls und eine Verringerung der Übergangstemperatur der kovalenten Bindung.

Unterhalb der Curie-Temperatur ist der Spin der Mn^{4+} -Ion parallel zu den Mn^{3+} -Ionen. Die Mn^{4+} Ionen sind zufällig über das Gitter verteilt. Die vier Nachbarn in der $(1\ 1\ 0)$ Ebene koppeln durch Doppelaustausch ferromagnetisch. Zwischen den Ebenen ist die Wechselwirkung antiferromagnetisch durch die semikovalente Bindung (Fall 1, Tab. 4.1). Die Elektronen können unterhalb der CURIE-Temperatur zwischen den Ebenen wandern.

Es handelt sich also weiter um einen Typ-A-Antiferromagneten (nach Abb. 4.4). Trotz der Möglichkeit, dass Elektronen vereinzelt wandern können, ist die elektrische Leitfähigkeit nur gering. Die CURIE-Temperatur wird durch die Zumischung der Mn^{4+} herabgesetzt, da es nun Doppelaustauschmöglichkeiten gibt.

Diese Substanz gehört ebenfalls in die α -Phase.

$0.1 < x < 0.25$

In diesem Bereich treten sowohl der antiferromagnetische A-Typ, als auch der ferromagnetische B-Typ auf. Es bildet sich eine kubische oder eine orthorhombische Kristallstruktur aus. Die Bezeichnung ist $\alpha + \beta$ -Phase.

$x \geq 0.25$

Die Zusammensetzungen mit $x \geq 0.25$ wurden in dieser Arbeit nicht untersucht. Dennoch sind die Phasen im Anhang B.1 zusammen gestellt.

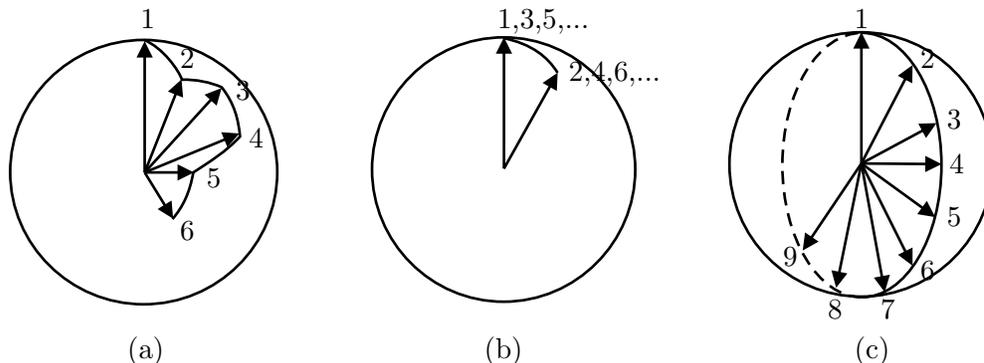


Abbildung 4.6: Mögliche Konfigurationen für die Magnetisierung $\mathbf{I}_1, \mathbf{I}_2, \mathbf{I}_3, \dots, \mathbf{I}_n, \dots$ der wechselwirkenden Schichten. Der Winkel zwischen \mathbf{I}_n und \mathbf{I}_{n+1} ist gleich θ_0 . (a) Ungeordnet; (b) Zwei-Untergitter-System; (c) Spiral Arrangement.

4.6.2 Gekantete Ordnung

Die Arbeit von P.W. Anderson und H. Hasegawa [AH55] aufgreifend, hat P.-G. de Gennes [Gen60] die Effekte des Doppelaustausches in magnetischen Kristallen untersucht. Er benutzte dabei die $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ Reihe für seine Theorie. Im Gegensatz zu $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ sind die Bedingungen für die theoretischen Überlegungen von J.B. Goodenough [Goo55] besser erfüllt. De Gennes stellte dabei fest, dass die Gesamtenergie durch eine Kantung des Untergitters weiter minimiert wird, wenn es sich im reinen Material um einen Antiferromagneten handelte. Dieser Zustand ist stabiler als der des ungekanteten Antiferromagneten. Er macht den gleichen Ansatz mit einem BRAVAISgitter. Es wurden die magnetischen Ionen und auch die Spinordnung von einem „antiferromagnetischen Schicht“-Typ angenommen.

Eine exakte Beschreibung des Problems mit einer Minimalisierungsbedingung der Gesamtenergie und der Verwendung des Kantungswinkels θ als zusätzlichen Freiheitsgrad, liefert eine entartete Lösung (Abb. 4.6a). Geht man nun aber von einem geordneten Zwei-Untergitter-Modell aus, so stabilisiert sich das System für den Winkel θ , wie es in Abb. 4.6b dargestellt ist. Eine dritte Möglichkeit, wenn $\theta = 2\pi/n$ (für kleine $n \in \mathbb{N}$) ist ein Spiralen-Zusammenhang, wie er in Abb. 4.6c dargestellt ist. Ein kleines magnetisches Feld reicht aber aus, um die Zwei-Untergitter-Ordnung wieder herzustellen. Der Fall 4.6b kann nicht durch ein äußeres magnetisches Feld zerstört werden.

Betrachtet man nun ein System bei $T \approx 0$ K, so ergeben sich einige Folgerungen:

1. Eine spontane Magnetisierung M , welche sich aus der Magnetisierung der Untergitter (halbe Gesamtmagnetisierung ohne Kantung) $I/2$ ergibt, wird durch die Kantung zu $M = I \cos(\theta_0/2)$ geschwächt.
2. Die Suszeptibilität ist in hohen magnetischen Feldern und zu tiefen Temperaturen mit $\chi = \frac{I^2}{4|J|zS^2N}$ gegeben. Bis auf eine kleine Änderung in I , ist dieser Wert identisch mit der transversalen Suszeptibilität des reinen Materials.

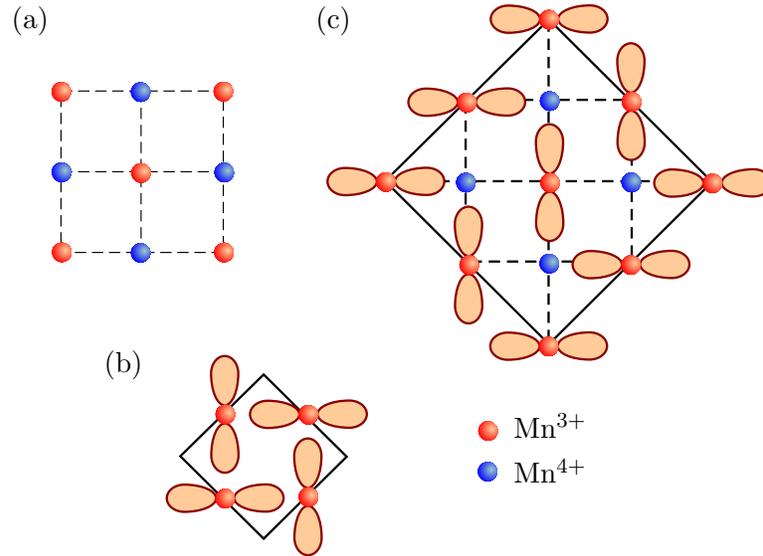


Abbildung 4.7: (a) Ladungsordnung von Mn^{3+} und Mn^{4+} in einem Mischkristall mit $x = 0.5$. (b) Orbitalordnung der d_{z^2} Orbitale von Mn^{3+} für $x = 0$. (c) Kombination von Ladungs- und Orbitalordnung für $x = 0.5$.

3. Aus Neutronenstreudaten lässt sich der Kantungswinkel bestimmen. Als Modellansatz betrachtet man je einen Spin (μ_1 und μ_2) eines jeweiligen Untergitters und $\mu = \mu_1 = \mu_2$. Die Streuintensität ist proportional zum Quadrat von $\mu = (1/k)\vec{k} \times (\mu_1 \pm \mu_2)$, wobei \vec{k} der Streuvektor ist. Daraus ergibt sich

$$\mu_{ferro}^2 = \mu^2 \cos^2(\theta_0/2) \quad (4.2)$$

$$\mu_{antiferro}^2 = \mu^2 \sin^2(\theta_0/2) \quad (4.3)$$

Anknüpfend an diese Überlegungen untersuchte z.B. Z.Jirák und Mitarbeiter¹⁴ $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ und konnte eine entsprechende Kantung feststellen [JKN⁺80].

4.6.3 Ladungsordnung

Die Ladungsordnung, welche auch als WIGNER-Kristallisation bekannt ist, wird durch die COULOMB-Wechselwirkung zwischen den Atomen hervorgerufen. Die ursprünglich beweglichen d Elektronen können sich bei bestimmten Manganionen (Mn^{3+}) befinden, so dass sich ein regelmäßiges Gitter ausbildet¹⁵. Ladungsordnung tritt nur bei tiefen Temperaturen auf, vorzugsweise bei rationalen Atomverhältnissen wie $x = \frac{1}{8}, \frac{1}{2}$ oder $\frac{3}{4}$. Eine solche Ladungsordnung ist in Abb. 4.7a dargestellt.

Erweitern kann man diesen Begriff bei der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Substanzklasse durch Kombination mit der JAHN-TELLER-Ordnung, in dem man bei der orthorhombischen Phase zwischen zwei Arten unterscheidet. Zum einen ist es

¹⁴Im Jahre 1985 veröffentlichte er eine umfassende Arbeit welche sich mit Neutronenstreuung an dieser Substanz-Reihe beschäftigt [JKu⁺85].

¹⁵Ladungsordnung in Manganiten u.a. [CC73]

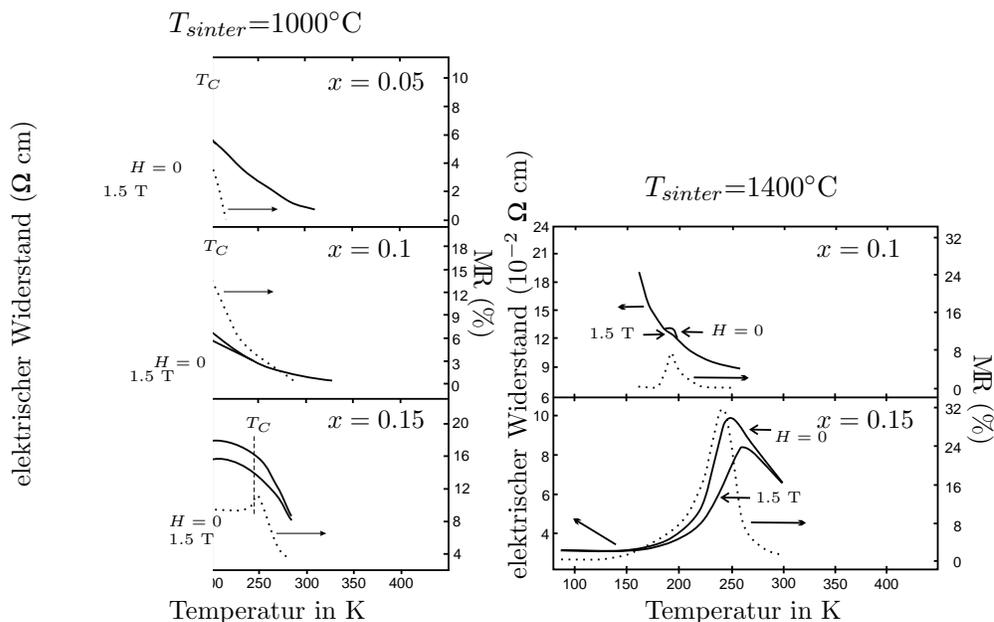


Abbildung 4.8: Elektrischer Widerstand (durchgezogene Linie) in magnetischen Nullfeld ($H = 0$ T) und in einem äußeren Magnetfeld ($H = 1.5$ T) und die Magnetoresistenz $MR = (R(0) - R(H))/R(0)$. Die Probe wurden bei $T_{sinter}=1000^{\circ}\text{C}$ (links) [ZZD99] und bei $T_{sinter}=1400^{\circ}\text{C}$ (rechts) [ZWZD99] gesintert.

die reine orthorhombische (O) und zum anderen die orthorhombisch JAHN-TELLER-geordnete Phase (J). Für die Loch-Konzentration x kann folgende Einteilung festgelegt werden: $J(0 \lesssim x \lesssim 0.1) \rightarrow O(0.1 \lesssim x \lesssim 0.3) \rightarrow J(0.3 \lesssim x)$. Durch die dabei auftretende Verdopplung der Einheitszelle können die Reflexpositionen ($h h l \pm 1/2$) erklärt werden.

4.7 Elektrischer Widerstand

A.J. Millis und Mitarbeiter [MLS95] haben festgestellt, dass für leicht-dotierte Kristalle der elektrische Widerstand oberhalb des Phasenübergangs zu hoch für den angenommenen Doppelaustausch-Mechanismus ist. Die Annahme einer dynamischen JAHN-TELLER-Verzerrung, bei der die JAHN-TELLER-Energie groß ist (in der Größenordnung von 1 eV), reduziert die Ladungsträgerbeweglichkeit durch die aufgelöste Spinordnung oberhalb von T_C . Die Stärke der JAHN-TELLER-Verzerrung wird unterhalb von T_C zu tieferen Temperaturen hin kritisch reduziert¹⁶. Dies ist ein Ergebnis des Übergangs von „small-polaron“ zu „large-polaron“ [RZB96] bei T_C bzw. in einem externen Magnetfeld nahe dem Phasenübergang¹⁷. Die Anwesenheit einer dynamischen JAHN-TELLER-Verzerrung konnte in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ als eine partielle Verringerung der Bandbreite beobachtet werden [RCM⁺95] [DZM⁺96]. Die temperatur- und magnetfeldabhängige Deformierung durch die JAHN-TELLER-Polaronen ist eine wich-

¹⁶Theoretisch von Millis und Mitarbeiter [MMS96] bearbeitet.

¹⁷Diese Beobachtung können durch unsere Messungen bestätigt werden.

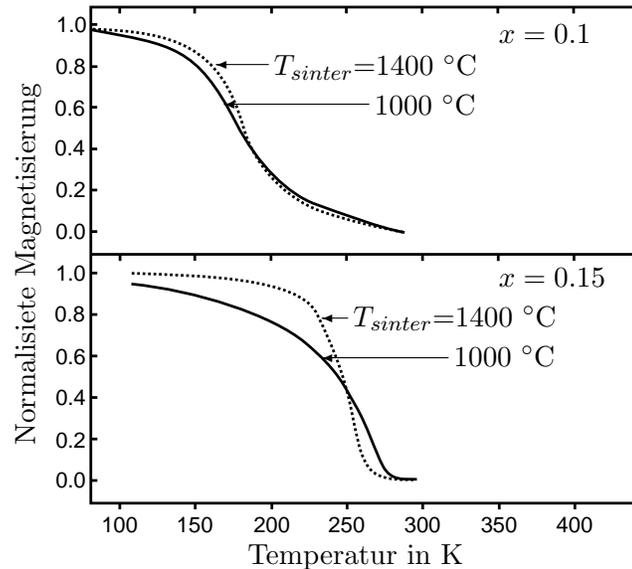


Abbildung 4.9: Normalisierte Magnetisierung über der Temperatur für eine bei 1000° C (durchgezogene Linie) und bei 1400° C (unterbrochene Linie) gesinterten La_{1-x}Sr_xMnO₃-Probe [ZZD99].

tige Eigenschaft der CMR Manganite.

Eine andere Möglichkeit ist es, die Erhöhung des Widerstands nahe des Phasenüberganges T_C und die Abschwächung durch ein externes Magnetfeld, durch die ANDERSON-Lokalisation der Doppelaustausch-Ladungsträger zu erklären, welche sich aus den unvermeidlich vorhandenen zufälligen Potentialen in einem Festkörper [Var96] ergeben oder durch die antiferromagnetische Fluktuation [KT97], die mit dem Doppelaustausch konkurriert.

Für La_{1-x}Sr_xMnO₃ kann man im paramagnetischen Bereich von MOTT-HUBBARDübergängen¹⁸ ausgehen. Diese werden durch den Dotierungsgehalt x bzw. der Füllung des Bandes ($n = 1 - x$) festgelegt. Durch die Dynamik der Ladungsträger ist eine nahezu vollständige Spin-Polarisation zu erreichen. Die erste Sichtweise basiert auf der Annahme, dass der Ursprung der Ladungslücke in der Ausgangszusammensetzung des Isolators LaMnO₃ durch die Elektronenkorrelation dominiert wird. Man nennt dieses auch eine „on-site“ Coulomb-Wechselwirkung des e_g Leitungselektrons.

Die elektrische Leitfähigkeit hat im ferromagnetischen metallischem Bereich einen sehr hohen Wert, also auch einen metallischen Temperaturkoeffizienten. W. Zhang und Mitarbeiter [ZZXM97] schlugen ein „resistor network“ (Widerstandsnetz) mit Spin-Fluktuationen zur Beschreibung des elektrischen Widerstands in GMR-Perovskiten vor.

¹⁸In div. Arbeiten diskutiert: u.a. [GZ00]

4.8 Der magnetoresistive Effekt

Der *giant magnetoresistance* (GMR) Effekt wurde das erste mal an Fe/Cr-Filmen [BBF⁺88] beobachtet. Seit der Entdeckung des negativen magnetoresistiven Effektes in Perovskiten $R_{1-x}A_xMnO_3$ (R = Seltenerdmetall z.B. La, A = Ca, Sr, usw.) durch S. Jin [JTM⁺94] im Jahre 1994 begannen intensive Untersuchungen dieser Substanzgruppen. Bei diesem *colossal magnetoresistance* (CMR) genannte Verhalten, ist eine starke elektrische Widerstandsänderung R_0/R_H zu beobachten, wobei R_0 der elektrische Widerstand ohne Magnetfeld und R_H der Widerstand in einem Magnetfeld ist.

Bei polykristallinen Proben wurde von N. Zhang und Mitarbeiter [ZWZD99] [ZZD99] festgestellt, dass es zu Grenzflächen-Tunnel-Effekten und zu dem „tunnel-type magnetoresistance“ (TMR) kommen kann. Diese Effekte existieren aber nicht im ferromagnetischen Perovskiten, wie die von uns untersuchten Verbindungen $La_{1-x}Sr_xMnO_3$.

Bei der Präparation der Einkristalle ist nicht nur die Homogenität der Zusammensetzung von Bedeutung, sondern im verstärkten Maße auch der Sauerstoffgehalt der Probe [Mat70] [MAP⁺96]. Dabei hängen die magnetischen und die elektrischen Eigenschaften stark von dem Sauerstoff-Gemisch und der Temperatur während der Probenentperung ab (Abb. 4.3b, 4.8 und 4.9).

Bei einem Magnetfeld von 15 T ist der $\Delta\rho/\rho_0$ -Effekt bei $x = 0, 0.1, 0.15$ und 0.2 mit 0% , $\gtrsim 90\%$, 95% und 80% [UMA⁺95].

An denen in meiner Arbeit verwendeten Einkristallen wurden keine chemischen Analysen durchgeführt, weil diese dazu hätten zerstört werden müssen. Dennoch kann man auf Grund der Eigenschaften die Sauerstoffkonzentration verifizieren.

4.9 Zusammenhänge mit kristallographischen Eigenschaften

In der Arbeit von D. Louca und Mitarbeiter [LEB⁺97][LE99] wurde versucht einen Zusammenhang von JAHN-TELLER-Effekt, Polaronenbildung sowie den magnetischen und elektronischen Eigenschaften herzustellen. Dabei wurde die „pair-density-function¹⁹“ (PDF) benutzt. Dabei wurde gezeigt, dass die lokale Struktur in diesem System sich von der vorgeschlagenen Struktur, die sich aus der kristallographischen ergibt, unterscheidet. Die JAHN-TELLER-Verzerrung ist lokal in der metallischen, als auch in der Isolator-Phase vorhanden und deutet einen direkten Zusammenhang zwischen der JAHN-TELLER-Verzerrung und der Polaronen an. Die Bestimmung von Gitter-Polaronen wurde an $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ Pulver von Billinge und Mitarbeiter [BDK⁺96] nachgewiesen. Louca und Mitarbeiter verglichen die Anzahl der nächsten Mn-O Paare. Für Temperaturen nahe am Phasenübergang passte das Gitter-Polaron-Modell genauer. Für tiefere Temperaturen ($T = 10$ K) beschreibt das Doppel-Austausch-Modell die experimentellen Ergebnisse besser.

¹⁹Eine FOURIERtransformation wird auf die Daten eines Pulverdiffraktogramms angewendet. Siehe z.B. [TE92]

Röder und Mitarbeiter [RSZ97] gehen bei ihren theoretischen Überlegungen von einer Molekularfeld-Näherung aus, bei der bei tiefen Temperaturen die Magnetisierung durch die lokalisierten Elektronen sättigt. Zum Phasenübergang wird dann der Entropie-Effekt wichtiger. Die Zunahme der Entropie bewirkt, dass die lokalisierten „Magnetopolaronen“ die Magnetisierung der Nachbarn reduziert. Diese bleiben auch im paramagnetischen zum Teil erhalten.

Ein anderer Aspekt im Zusammenhang mit Manganiten ist die mikroskopische „Phasenseparation“. In der Veröffentlichung von S. Yunoki und Mitarbeiter [YHM⁺98] wurde dieses Konzept vorgestellt. Dabei wechseln sich die Löcher-undotierten antiferromagnetischen Bereiche mit den Löcher-reichen ferromagnetischen ab. L.-J. Zou und H.Q. Lin [ZL99] haben die theoretischen Grenzfälle untersucht. Die Arbeitsgruppe um Y. Endoh [ENK⁺99] nahm diesen Gedanken auf und lieferte erste Hinweise auf die Richtigkeit dieser These. Es ist aber keine makroskopische Separation, wie es von D. Kušcer und Mitarbeiter [KHH⁺00] für $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ -Mischsystem beobachtet wurden.

4.10 Das undotierte LaMnO_3

Das reine $\text{La}^{+3}\text{Mn}^{+3}\text{O}_3$ wurde von vielen Arbeitsgruppen untersucht, da es als Grundlage für die unterschiedlichen Dotierungen dient.

LaMnO_3 bildet ferromagnetische Ebenen aus, welche untereinander antiferromagnetisch ordnen (Typ A)²⁰.

Mit der Entdeckung des CMR-Effekts bei Perovskiten wurde auch die undotierte Verbindung LaMnO_3 noch einmal gründlich von F. Moussa und Mitarbeitern [MHRC⁺96] mit Neutronenstreuungsmethoden untersucht. In keiner Arbeit wurde allerdings die diffuse Streuung zur Bestimmung der Wechselwirkungen im paramagnetischen Bereich genutzt.

Eine neues Untersuchungsfeld ist die Variation der Lanthan-Konzentration²¹ in $\text{La}_{1-\delta}\text{MnO}_3$ und des Sauerstoff-Konzentration²² in $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. Die Analyse wurde durch die Entwicklung neuer chemischer Verfahren erleichtert [LTF96].

4.11 Technische Anwendung

Es gibt eine Reihe von technischen Anwendungen, doch nutzen die meisten davon den GMR-Effekt oder ähnliche Effekte in Schichtsystemen, welche genauer im Anhang C.2 beschrieben werden. Dennoch können auch CMR-Perovskit-Materialien in der Technik Verwendung finden. So zum Beispiel als

- Isolierende Ferromagneten für Hochfrequenzanwendungen
- Feste Elektrolyten, Katalysatoren, Sensoren und neuartige elektrotechnische Materialien

²⁰Z.B. Solovyev und Mitarbeiter [SHT96b] [SHT96a]

²¹Z.B. [BCC⁺99]

²²Z.B. [MS99] oder [PBRC01]

- Ersetzen alter Technik, z.B. das galvanische Trennen von Leiterbahnen wird nicht mehr optisch, sondern magnetisch per CMR-Sensor erfolgen. Aber auch Logikbausteine sind denkbar.
- Mehrschichtsysteme werden bereits umfangreich in der Technik angewendet. Einige Beispiele werden auch hier im Anhang C.2 angeführt.

Kapitel 5

Experiment

Für die Messungen wurde das E2 Flat-Cone-Diffraktometer am HMI Berlin benutzt. In diesem Kapitel soll nun dieses vorgestellt werden. Anschließend wird ein Überblick über die verwendete „Probenumgebung“, d.h. über die verwendeten Kryostaten und Öfen gegeben. Ein kurze Auflistung der wichtigsten Messungen schließt das Kapitel ab.

5.1 E2 Flat-Cone-Diffraktometer

Das E2 Flat-Cone-Diffraktometer der Universität Tübingen am Forschungsreaktor BER II des HMI Berlin (BENSC) ist ein für Einkristall-Diffraktometrie optimiertes Neutronenstreu-Instrument (siehe Abb. 5.1). Es besitzt einen linearen Multidetektor (400 Kanäle) in einem Bereich von $2\theta_0$ bis $2\theta_0 + 80^\circ$ mit $-6^\circ < 2\theta_0 < 27^\circ$. Es stehen durch die drei Monochromatoren folgende Wellenlängen zur Verfügung: Kupfer (220) $\lambda_{\text{Cu}} = 0.91 \text{ \AA}$, Germanium (311) $\lambda_{\text{Ge}} = 1.21 \text{ \AA}$ und Graphit (002) $\lambda_{\text{PG}} = 2.39 \text{ \AA}$. Bei der Wellenlänge von $\lambda_{\text{PG}} = 2.39 \text{ \AA}$ wird zusätzlich eine $\frac{\lambda}{2}$ -Filter benutzt. Es wurde eine horizontale Kollimation von 15' und 30' verwendet. Als Zusatzoptionen besitzt der Detektor Energieanalysekristalle zur Messung von inelastischer Streuung. Der Name des Geräts rührt von der möglichen Flat-Cone-Geometrie [HHP86] her.

Die **Flat-Cone-Technik** ist eine spezielle Form der WEISSENBERG-Technik, welche für Röntgenstrahlungsdiffraktometrie mit photographischen Detektoren entwickelt wurde. Normalerweise nimmt man mit einem Lineardetektor durch Drehung der Probe um die ω -Achse (senkrecht zur beobachtenden Ebene) die Nullte-Ebene auf. Entsprechend der BRAGG-Gleichung kann die nächste Ebene entsprechend der Formel

$$\sin \mu = \frac{m\lambda}{c \cos \nu}, \quad (5.1)$$

eingestellt werden, wobei m die zu beobachtende Schicht, c der Gitterabstand in der gewählten Richtung und λ die verwendete Wellenlänge ist. Der Kippungswinkel μ entspricht der Kippung der Probe in Strahlrichtung, als auch der Kippung des Detektors in der am E2 aufgebauten Geometrie. Der Winkel $\nu = \omega$ dient zur Korrektur, wenn man die Probe mit einer Komponente senkrecht zur Strahlrichtung kippt (also eine Drehung um die ω -Achse unterhalb der Kippungs-Wiege), was einen höheren 2θ Bereich ermöglicht. Für das E2 ergibt sich konstruktionsbedingt für den kleinsten Detektorwinkel $2\theta_0 = -1.5 + \nu$

5.2 Probenumgebung

Für die Experimente wurden die von der BENSC Probenumgebung angebotenen Kryostaten und Öfen benutzt. An dieser Stelle soll die Spezifikation nur

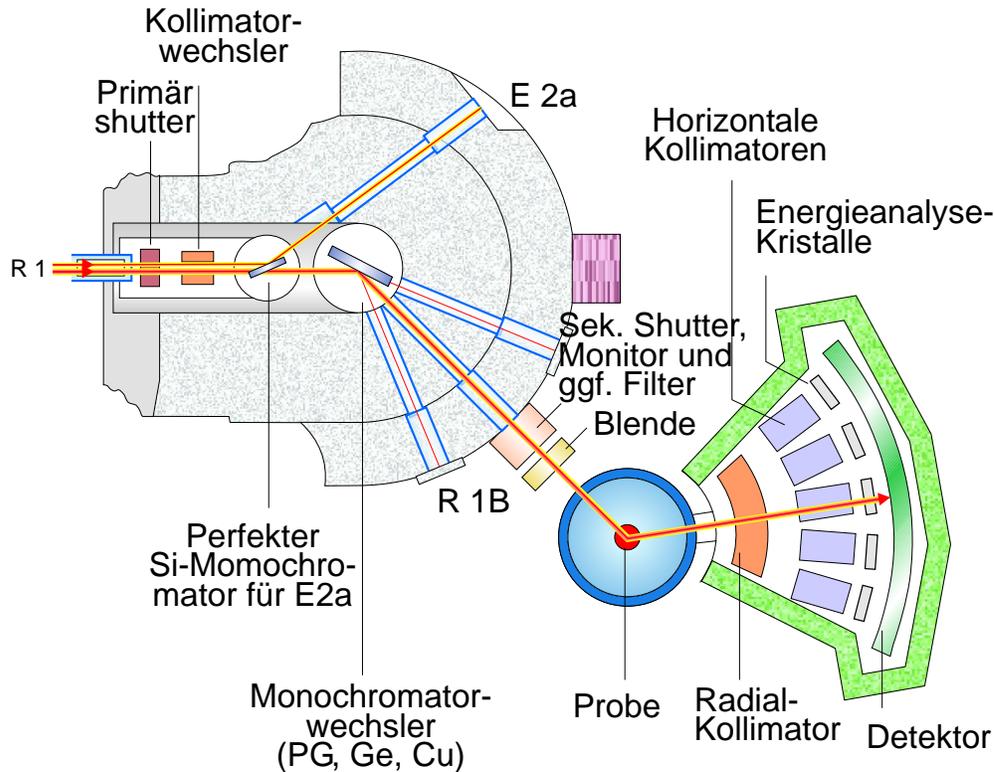


Abbildung 5.1: Aufbau des E2 Flat-Cone-Diffraktometer (HMI Berlin).

kurz umrissen werden. Genauere Informationen sind dem Handbuch²³ [USE00] zu entnehmen.

Standard Orange Kryostat In diesem von der Firma *AS Scientific Products Ltd.* (GB) hergestellten Kryostaten, wird durch Pumpen an flüssigem ^4He eine minimale Temperatur von $T_{min} = 1.5$ K erreicht. Die Maximaltemperatur liegt bei diesem Kryostaten bei $T_{max} = 300$ K. Der am E2 benutzte Kryostat besitzt einen verbreiterten Aluminiumeinsatz (Tail), wodurch die Intensität der störenden Aluminium-Pulver-Linien stark verringert wird.

Kryostat-Ofen OF1 und OF2 Die sogenannten „Orange Cryofurnace“ sind weitgehend baugleich mit den Standard Orange Kryostaten, doch verfügen diese über eine stärkere Heizung, welche eine maximale Temperatur von $T_{max} = 600$ K ermöglicht.

Magnetkryostat VM3 Der Magnetkryostat VM3 wurde von der Firma *AS Scientific Products Ltd.* hergestellt. Er ähnelt einem Standard Kryostaten, doch ist der untere Teil verbreitert um Platz für einen supraleitenden Magneten zu bekommen, der ein symmetrisches vertikales Magnetfeld vom maximal $H_{max} =$

²³Steht auf der BENS-Homepage des HMI Berlin <http://www.hmi.de/BENS> zur Verfügung.

5 T erzeugen kann. Der mögliche Temperaturbereich liegt hier zwischen 1.5 K und 300 K.

Hochtemperaturofen HTF1 Ebenfalls von der Firma *AS Scientific Products Ltd.* wurde der Hochtemperaturofen HTF1 hergestellt. Er ermöglicht Temperaturen bis $T_{max} = 1800^{\circ}\text{C}$.

5.3 Messungen

Nachfolgend einen Überblick über die Messungen, die an allen untersuchten Proben durchgeführt wurden.

Messung von nuklearen Braggreflexen In den verschiedenen kristallographischen Phasen wurden die Reflexverteilungen mit schon bekannten Strukturen verglichen. Durch die Gitterverzerrungen entstehen Zwillinge und magnetische Domänen. Mit dem Flat-Cone Diffraktometer können die Verteilungen systematisch erfasst werden.

Messungen in paramagnetischen Bereich Mehrere Ebenen des reziproken Raumes wurden vollständig gemessen. Dabei wurden die Korrelation zwischen den Spins oder die magnetische Nahordnung mit Korrelationsparametern bestimmt. Eine andere Möglichkeit ist die Anwendung einer renormierbaren (Variation von T_c zur Beschreibung der Abweichung von der MF-Theorie) Molekularfeld-Theorie, mit der die effektiven Austauschwechselwirkungsparameter zwischen benachbarten Spins ermittelt werden können.

Messungen im Bereich der magnetischen Phasenübergänge In der Nähe der Phasenübergänge kann aus der diffusen Streuung die Korrelationslänge bzw. magnetische Clustergröße ermittelt werden. Die Temperaturabhängigkeit der Korrelationslänge erlaubt Rückschlüsse auf die Art des Phasenüberganges. Von Wichtigkeit ist auch das Anwachsen der Fernordnung unterhalb des Phasenübergangs.

Messungen in magnetisch geordneten Phasen In der geordneten Phase wurden die wichtigsten magnetischen Reflexe bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Daraus lassen sich die Sättigung und eventuelle Zwischenphasen bestimmen.

Messung mit Magnetfeld Der Magnetowiderstandseffekt zeigt sein Maximum kurz vor dem ferromagnetischen Übergang. In den Substanzen, in denen der CMR Effekt besonders ausgeprägt ist, wurden die Messungen in den einzelnen Bereichen in Magnetfeldern bis zu 5 Tesla noch einmal wiederholt.

Kapitel 6

Das Auswertungsprogramm TVtueb

In diesem Kapitel soll das Programm *TVtueb*, welches zur Auswertung der Neutronenstreudaten von mir in Zusammenarbeit mit Rainer Schneider entwickelt wurde, vorgestellt werden [HSRH99] [SHH01]. Dieses Programm-Paket wurde für das Betriebssystem *Windows NT/Windows 2000* mit *MS Visual C++* erstellt .

6.1 Basis-Programm

In diesem allgemeinen Programmteil sind alle Funktionen zum Einlesen, Speichern und Bearbeiten der Daten enthalten. Das Programm wird den Experimentatoren an den Neutronenstreuminstrumenten E2, E3 und E6 zur Verfügung gestellt und kann von der Homepage <http://www.flat-cone.de> heruntergeladen werden.

Hier werden einige ausgewählte Möglichkeiten, die im besonderen zur Auswertung genutzt wurden, aufgeführt.

- Die Überstrahlungseffekte hoher Reflexintensitäten in 2θ -Richtung können eliminiert werden.
- Es kann eine Analyse des Untergrundes durchgeführt werden. Datensätze können entsprechend korrigiert werden.
- Mehrere Datensätze können zusammengeführt werden. Die Zuordnung der Daten an die ursprüngliche Messung ist weiterhin möglich.
- Es ist möglich auf einem elliptischen Radius zu integrieren und dieses in einer 2D-Darstellung darzustellen.
- Aus den Datensätzen können ganze Blöcke herausgelöscht werden oder nur die Werte, die einen bestimmten Wert überschreiten.
- Standard Streufunktionen (z.B. GAUSS- und LORENTZfunktion) können 3-dim. angepasst werden.
- Durch Einzelmessschrittvergleich ist eine gute Qualitätskontrolle der Anpassungen möglich.

Zusätzlich ist es möglich die Daten an kommerziellen 2D- und 3D-Fitprogrammen (z.B. *Peakfit*, *TableCurve3D* und *Origin*) oder an Tabellenkalkulationsprogramme (z.B. *MS Excel*) weiter zu geben.

Detaillierte Informationen über die Möglichkeiten des Programms befinden sich im Anhang C.3.

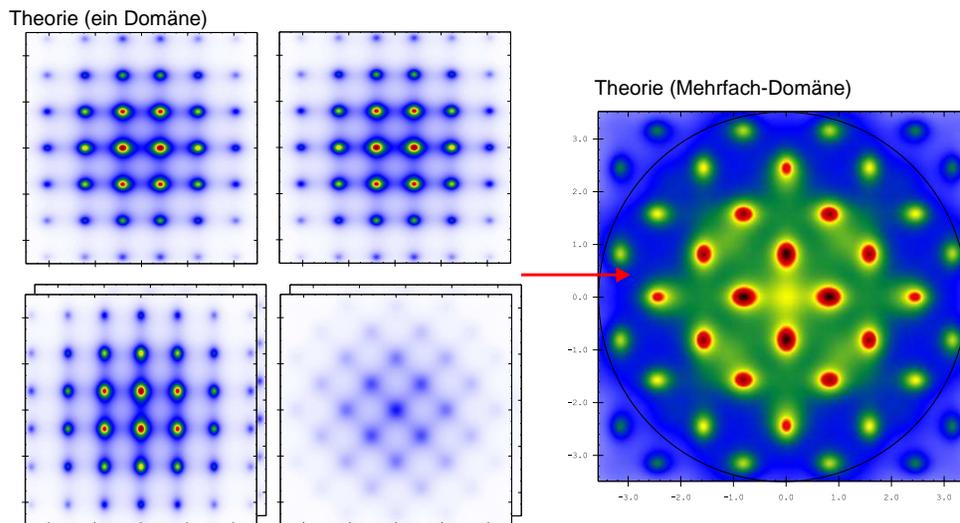


Abbildung 6.1: Modelliertes diffuses Streubild von mehreren Domänen am Beispiel von LaMnO_3 .

6.2 Erweiterung: Molekularfeld-Theorie

Das Basis-Programm wurde mit einem zusätzlichen Modul erweitert, mit dem es möglich wurde komplexere Theorien, wie z.B. die Molekularfeld-Theorie für mehrere Atome pro Elementarzelle, an die Messdaten anzupassen. Es wurde hierbei auf ein hohes Maß an Allgemeingültigkeit und Flexibilität geachtet. Die Gitterstruktur kann durch die Angabe der Atompositionen und der Atomart eingegeben werden. Das Programm ermöglicht es das Streubild mehrerer überlagerter Kristallite bzw. Domänen (siehe Abb. 6.1), mit unterschiedlicher Gewichtung, zu überlagern. Neben einer beliebigen Anzahl an Wechselwirkungsparametern lassen sich auch der Skalenfaktor, div. Offsets, ein inkohärenter Untergrund, Wellenlänge, Anisotropien und die renormalisierte Temperatur, verfeinern. Zusätzlich stehen eine Reihe Optionen zur simulierten Darstellung zur Verfügung. Die Rechnungen können im Winkelraum, als auch im reziproken Raum erfolgen.

Zur Überprüfung der Anpassungen wird in dem Protokoll eine Reihe von Zusatzinformationen festgehalten, z.B. Korrelationsmatrix, Fehler der einzelnen Parameter und auch eine Überprüfung des Minimums der Abweichung $\bar{\chi}^2$.

Um die Güte der Anpassung auch optisch beurteilen zu können, wurden zwei Verfahren zur Verfügung gestellt. Zum einen die farbkodierte Differenz-Flächendarstellung. Diese Darstellung dient zum Auffinden größerer, z.B. durch ein falsches Modell hervorgerufener, Differenzen im resultierenden Streubild. Zum anderen der Vergleich zweidimensionaler Schnitte bzw. sämtlicher Schritte als Wasserfalldiagramm von den Messpunkten mit der gefitteten Kurve.

Abschließend sei bemerkt, dass die Entwicklung eines solch umfangreichen Programms sehr zeitaufwendig war. Erst durch den Vergleich verschiedener Ansätze bei der Analyse der Daten war es möglich, systematische Fehler zu erkennen und zu beheben.

Kapitel 7

LaMnO₃ - Antiferromagnetische Wechselwirkung

Eine erste Betrachtung der magnetischen Ordnung des reinen La⁺³Mn⁺³O₃ wurde bereits in Abschnitt 4.6.1 durchgeführt, welche sich hauptsächlich auf die Klassifizierung durch J.B. Goodenough [Goo55] bezog. LaMnO₃ hat eine antiferromagnetische Ordnung vom Typ A. Es bilden sich ferromagnetische Ebenen aus, welche untereinander antiferromagnetisch ordnen. Die Spins ordnen sich entlang der (1 0 0) Richtung [SHT96a] [SHT96b] an. Das undotierte LaMnO₃ ist unterhalb der Temperatur $T_{JT} \approx 750$ K [RCHM+98] durch den Jahn-Teller-Effekt orthorhombisch zu der Struktur Pbnm verzerrt. LaMnO₃ ist ein MOTT-Isolator (siehe z.B. [ENK+99]).

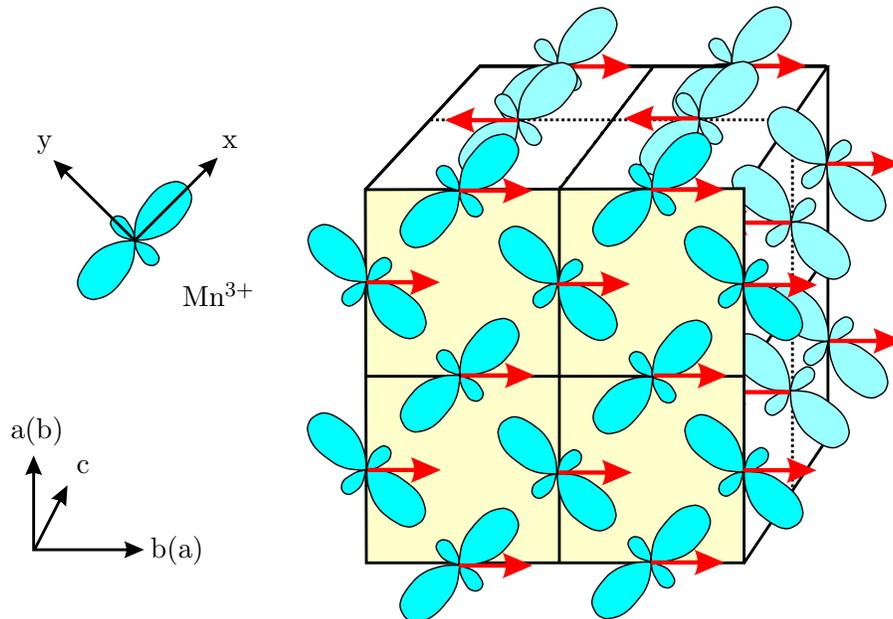


Abbildung 7.1: Magnetisches Gitter für $x = 0$: Typ A_x mit den geordneten e_g -Orbitalen der Mn³⁺-Ionen [Tok00] [TN00].

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse aus den Neutronenstreuungsmessungen an LaMnO₃ vorgestellt. Kristallographische Eigenschaften wie die Domänen sind wichtige Bestandteile der Modellbildung für die Interpretation der magnetisch diffusen Streuung. Die Bestimmung des magnetischen Phasenüberganges ermöglicht einen Vergleich der geordneten Phase mit der zu untersuchenden paramagnetischen Phase. Ziel ist es, die Wechselwirkungen und Korrelationen in der paramagnetischen Phase mit einer erweiterten Molekularfeld-Theorie zu bestimmen und zu interpretieren. Wichtige resultierende Eigenschaften sind die mikroskopische inverse Suszeptibilität in

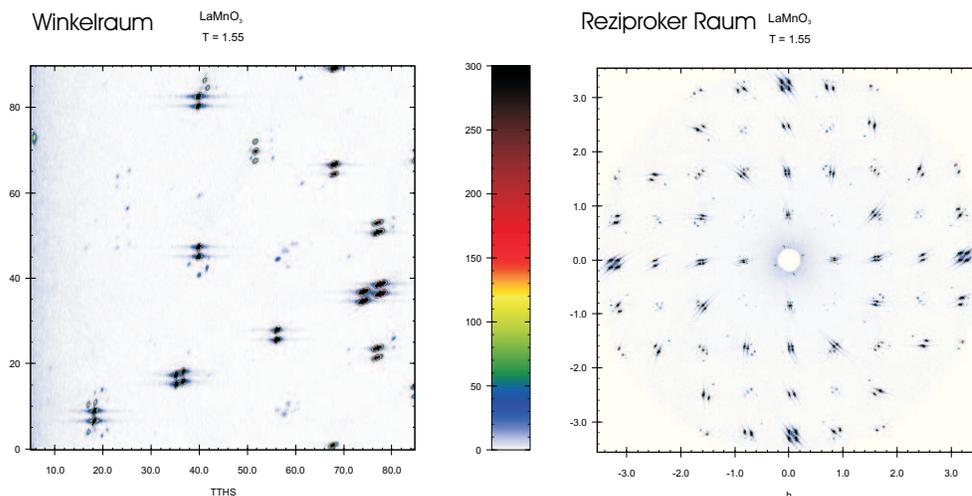


Abbildung 7.2: LaMnO_3 Neutronenstreuungsmessungen im Messraum (Winkelraum) und nach der Transformation in den reziproken Raum.

Abhängigkeit vom Streuvektor \vec{q} und die Korrelationslänge, welche mit anderen Methoden nicht bestimmt werden können.

7.1 Experimentelles

Zur Untersuchung der Neutronenstreuung wurden am E2 Flat-Cone-Diffraktometer des HMI Berlin ganze Streuebenen aufgenommen, wie sie in Abbildung 7.2 dargestellt sind. Danach wurden die Daten in den reziproken Raum transformiert. Bei diesen Messungen wurde eine Wellenlänge von $\lambda = 2.39 \text{ \AA}$ und einer Kollimation von $30'$ benützt. Alle Experimente an LaMnO_3 wurden in einem Standard Orange Kryostaten (siehe Abschn. 5.2) in einem Temperaturbereich von 1.5 K bis 280 K durchgeführt.

Bei dem verwendeten Einkristall handelte es sich um einen Zylinder von 4 mm Durchmesser und einer Länge von 12 mm. Dieser wurde in einer Aluminiumhalterung befestigt. Das ermöglichte eine gute thermische Kontaktierung. Die durch die Halterung erzeugten störenden Aluminium-Linien wurden später vor der Auswertung aus dem Streubild entfernt.

7.2 Domänen

Die Perovskit-Einkristalle neigen zur Zwillings- bzw. Domänenbildung. In Abbildung 7.2 und 7.3 ist dieses gut anhand der starken Reflexaufspaltung der Zwillinge zu erkennen. Durch die sehr unterschiedlichen Gitterkonstanten von LaMnO_3 entstehen insgesamt sechs gut zu trennende Zwillinge bzw. (Mikro)-Domänen. In Abb. 7.3 ist eine reziproke Ebene dargestellt, in welche die verschiedenen Domänen eingezeichnet sind. Die Intensitäten der Reflexe ließen auf eine Gleichverteilung der Domänen schließen. Auch die Verfeinerung der Skalenfaktoren der einzelnen Kristallite bei der Molekularfeldanpassung (Abschnitt

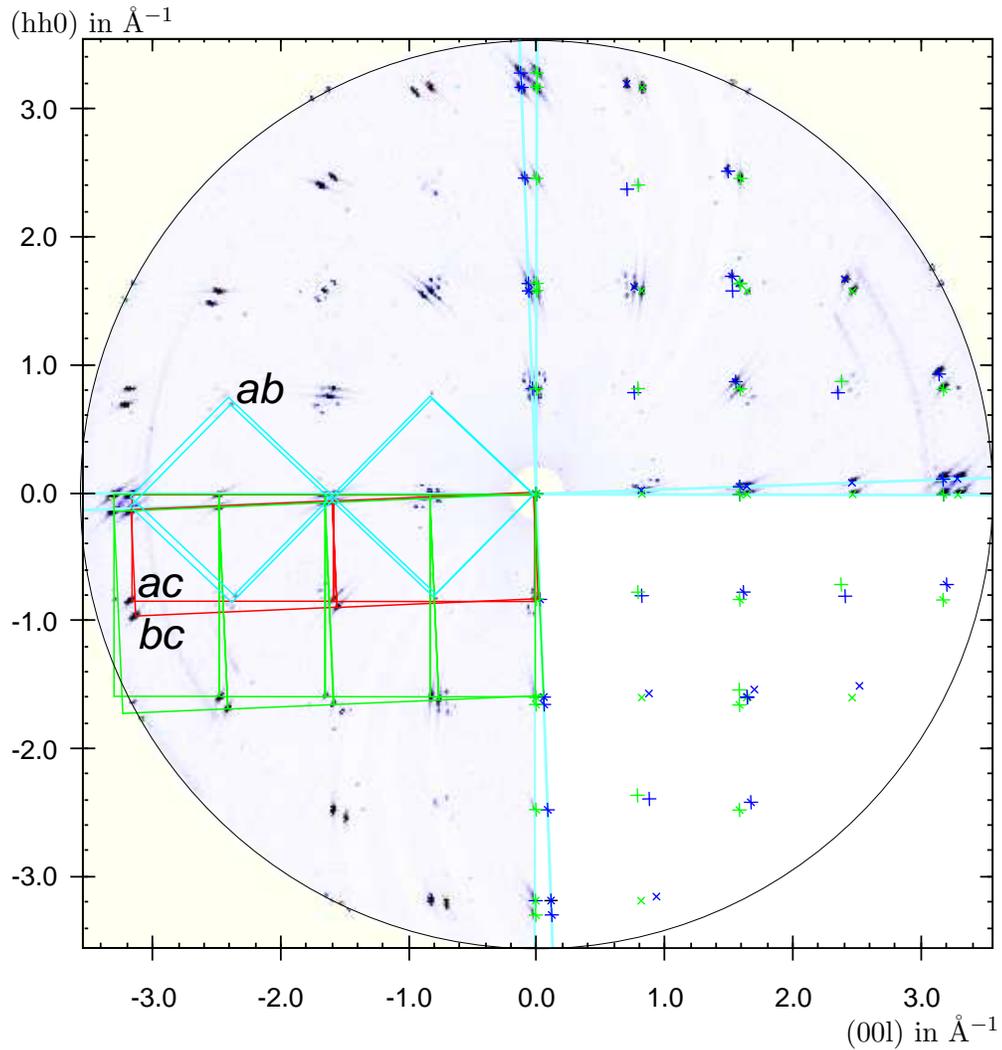


Abbildung 7.3: In der reziproken Streuebene wurden die beobachteten Zwillings-Domänen eingezeichnet (Pbnm). Dabei treten die Hauptorientierungen (h h 0) aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten doppelt auf. Die daraus resultierende Drehung ($\Delta\omega = 1.82^\circ$ für $a = 5.56 \text{ \AA}$, $b = 5.53 \text{ \AA}$ und $c = 7.68 \text{ \AA}$) ist mit den hellblauen Linien angedeutet. In der Literatur werden von der Arbeitsgruppe A.H. Moudren [MVDLG+97] folgende Gitterkonstanten angegeben: $a = 5.60 \text{ \AA}$, $b = 5.55 \text{ \AA}$ und $c = 7.74 \text{ \AA}$. Zusätzlich sind auf der linken Seite die aus der Theorie berechneten Reflexpositionen eingezeichnet. Die Domänen sind mit unterschiedlichen Farben bzw. Kreuzen gekennzeichnet.

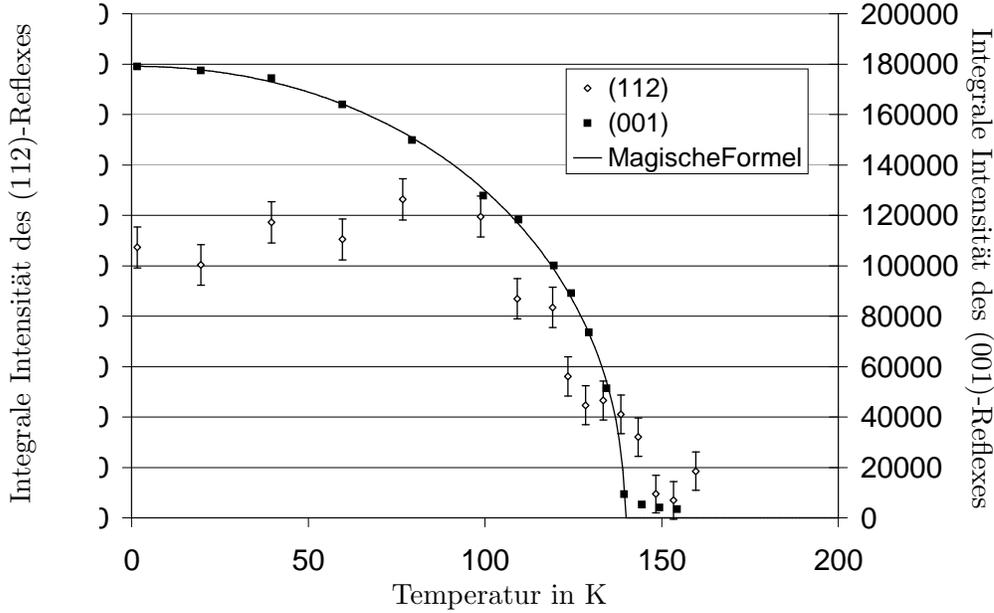


Abbildung 7.4: Die integrale Intensität des (112) und (001)-Reflexes über der Temperatur. Der Phasenübergang liegt bei $T_N = 139.5$ K. Die Anpassung erfolgte mit der phänomenologischen „magischen Formel“ (siehe Gl. (3.33)) mit den Werten $d = 2.1$ und $e = 0.46$.

7.4) lieferte gleiche Teilskalenfaktoren.

7.3 Magnetischer Phasenübergang

Um den Phasenübergang T_N zu bestimmen, wurde der antiferromagnetische (0 0 1)-Reflex untersucht. Es ergab sich ein Wert von $T_N = (139.5 \pm 0.1)$ K. Der kritische Exponent wurde mit $\beta = 0.23$ bestimmt. Beide entsprechen den Literaturwerten²⁴. Der kritische Exponent liegt etwas zu niedrig. Für das reine 3-dim. HEISENBERG-Modell ergibt sich ein theoretischer Wert von $\beta_{theo} = 0.367$. Aber auch das 3-dim. ISING-Modell sagt einen Wert von $\beta = 0.326$ voraus. Als Modell mit einem kleineren kritischen Exponenten käme das 2-dim. ISING-Modell mit einem doch zu kleinen Wert von $\beta = 0.125$ in Frage.

In Abbildung 7.4 sind die Ergebnisse der integralen Intensität über der Temperatur aufgetragen. Zusätzlich untersuchten wir den (1 1 2) Reflex, welcher bedeutend kleiner ist, als der (0 0 1)-Reflex. Der statistische Fehler $\pm\sqrt{I}$ ist in der Graphik eingezeichnet. Auch wenn die Messpunkte des (1 1 2)-Reflexes mit einem hohen statistischen Fehler behaftet sind, ist anfangs ein entsprechendes Verhalten erkennbar. Das Absinken zu tieferen Temperaturen entsteht durch kleine strukturelle Änderungen, der sogenannten Magnetostriktion.

²⁴Für die meisten Mischreihen mit der Zusammensetzung $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ wurden auch Proben mit $x = 0$ angefertigt: $T_N = 143$ K [UMA⁺95], $T_N = 136$ K [KKKY96a], $T_N = 139.5$ K / $\beta = 0.28$ [MHRC⁺96], $T_N = 139.6$ K / $\beta = 0.25$ [HKNE96],[BCC⁺99], [PTV⁺99], [DRACG⁺00]

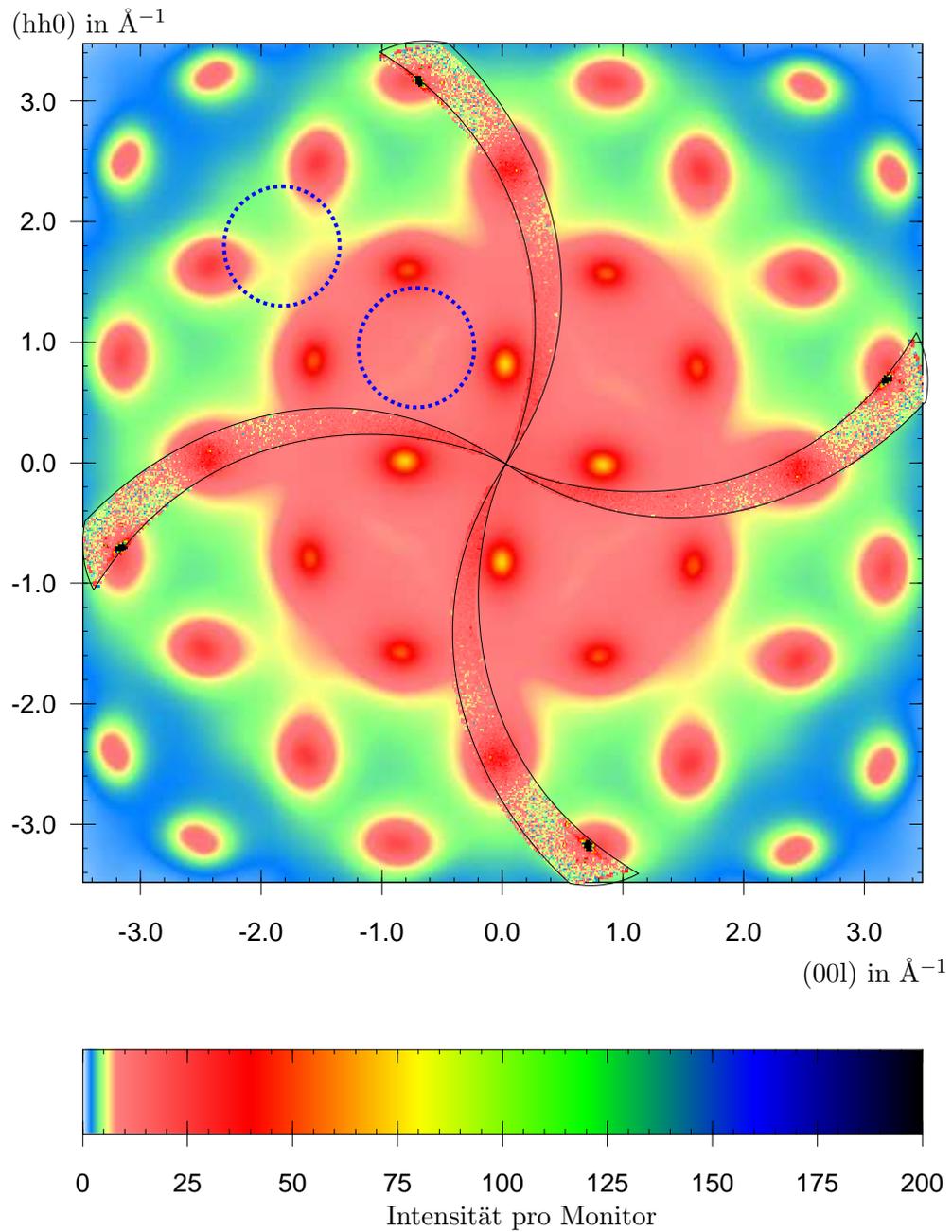


Abbildung 7.5: Messungen um den diffusen Hauptreflex und die theoretische Streuverteilung. Die gestrichelten Kreise weisen auf die Bereiche hin, in denen Zusatzinformationen zur genaueren Bestimmung des Verhältnisses der Wechselwirkungsparameter zu finden sind.

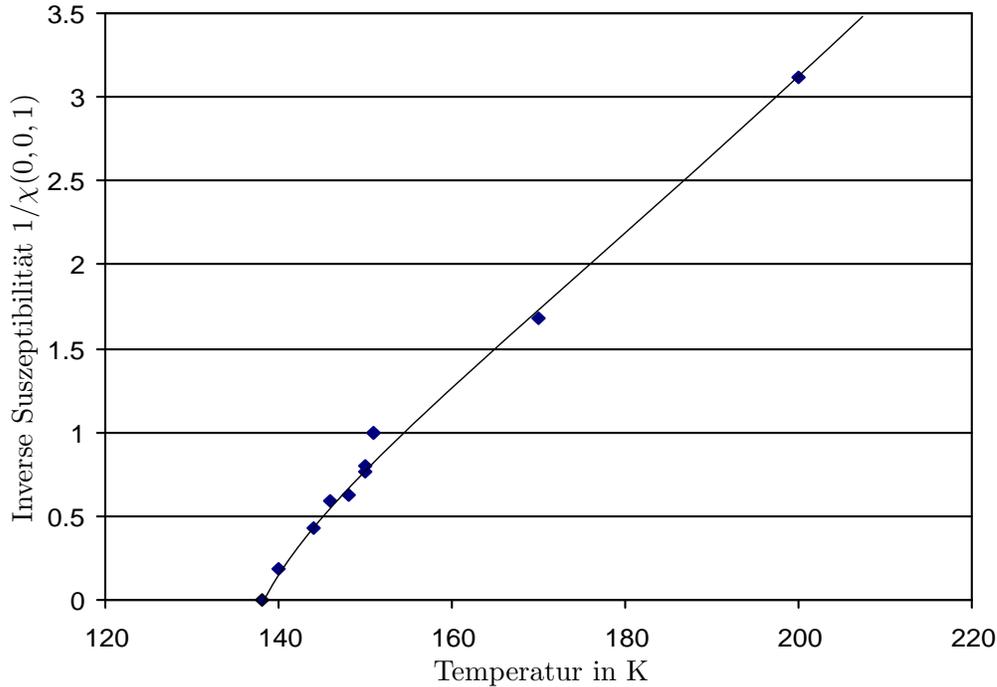


Abbildung 7.6: Inverse Suszeptibilität in LaMnO_3 über der Messtemperatur an der Position des antiferromagnetischen Reflexes $(0\ 0\ 1)$.

7.4 Diffuse Streuung

Um eine Molekularfeld-Theorie anfitzen zu können, müssen die einzelnen Domänen übereinander gelegt werden (Abb. 6.1), also die Intensitäten addiert werden. Modellrechnungen ohne eine Anpassung der diffusen Streuung, auf den Wechselwirkungsparameter von F. Moussa und Mitarbeiter [MHRC⁺96] basierend, zeigten bereits in einer früher Phase dieser Arbeit, eine qualitative Übereinstimmung. Das Fitprogramm *TVtueb* (Kap. 6) wurde entsprechend erweitert, dass es nun möglich war, die Zwillinge als einzelne Kristallite aufzufassen und einen eigenen Skalenfaktor zu zuordnen.

Im ersten Teil der Auswertung wurde die Molekularfeld-Theorie an die Messungen angepasst, bei denen die gesamte Streuebene aufgenommen wurde. Solche Messungen wurden bei drei Temperaturen $T_{Probe} = 150\text{ K}$, $T_{Probe} = 170\text{ K}$ und $T_{Probe} = 200\text{ K}$ durchgeführt. Verfeinert wurden die Wechselwirkungsparameter zu den nächsten Nachbarn in c -Richtung J_c und in der ab -Ebene in der $(1\ 1\ 0)$ -Richtung J_{ab} . Die renormalisierte Temperatur wurde mit der Proben temperatur gleich gesetzt. In der Tabelle 7.1 sind die Ergebnisse zusammengefasst und mit Literaturangaben verglichen. Diese im paramagnetischen Bereich bestimmten Wechselwirkungsparameter unterscheiden sich von den Ergebnissen aus den Spinwellenmessungen in der geordneten Phase.

In einem zweiten Schritt wurden nun die Messungen ausgewertet, welche nur die diffusen Hauptreflexe beinhalteten. In der Abbildung 7.5 ist dieser Bereich (vervierfacht) eingezeichnet. Für diesen kleineren Bereich wurden abweichende

T in K	J_c in K	J_{ab} in K	inv. Susz. $1/\chi(\vec{0})$	inv. Susz. $1/\chi(0\ 0\ 1)$	Quellen
150	-4.31(2)	6.91(4)	10.61	0.763	Diff. n^0 + MFT
170	-4.12(1)	7.89(5)	11.02	1.680	Diff. n^0 + MFT
200	-4.13(2)	9.18(7)	12.37	3.122	Diff. n^0 + MFT
8	-9.5	7			Inelast. n^0 [HKNE96]
20	-6.7	9.6			Inelast. n^0 [MHRC ⁺ 96] Inelast. n^0 [MHB ⁺ 99]
12	-6.9	10.4			Inelast. n^0 [MVDLG ⁺ 97]
8	-6.96	9.64			Inelast. n^0 [HKN ⁺ 97]
-	-15.23	14.58			DMF-Theorie [SHT96a]

Tabelle 7.1: Zusammenstellung der hier mit der Molekularfeld-Theorie (MFT) bestimmten Wechselwirkungsparameter im paramagnetischen Bereich im Vergleich mit den Ergebnissen anderer Methoden in LaMnO_3 .

Wechselwirkungsparameter bestimmt. Ein Vergleich der Anpassungsergebnisse zeigte, dass in den Bereichen, welche in Abb. 7.5 mit unterbrochenen Kreisen gekennzeichnet sind, Informationen über das Verhältnis zwischen den beiden Wechselwirkungsparametern enthalten sind. Für den kleinen Bereich existiert eine große Korrelation zwischen den Parameter, so dass es sich wirklich um fehlende Informationen handelt.

Es wurde nun versucht, die fehlende Information durch die Vorgabe von Wechselwirkungsparametern zu kompensieren. Dazu wurden die Wechselwirkungsparameter $J_c = -9.5$ K und $J_{ab} = 7$ K aus Spinwellen-Messungen der Literatur [HKNE96] entnommen. Die Messungen wurden nun durch die Variation der renormalisierten Temperatur T_R angepasst. Die inverse ferromagnetische Suszeptibilität $(0\ 0\ 0)$ aus diesen Anpassungen konvergieren nicht, d.h. auch die Zusatzinformation der Wechselwirkungsparametern aus inelastischen Messungen waren nicht geeignet, das System zu beschreiben.

Für die inverse Suszeptibilität des Antiferro-Reflexes $(0\ 0\ 1)$ ergibt sich ein schlüssigeres Bild (siehe Abb. 7.6) auch ohne die Vorgabe von Wechselwirkungsparametern. Das Abknicken zum Phasenübergang, der sonst linear verlaufenden Kurve, wird auch an Magnetisierungsmessungen für sehr reines LaMnO_3 [TG97] beobachtet.

7.5 Zusammenfassung

Das undotierte LaMnO_3 hat eine orthorhombische Perovskitstruktur (Pbnm) und ordnet unterhalb der NÉEL-Temperatur $T_N = 139.5$ K als ein Antiferromagnet (AF). Wir beobachten die für Perovskite typische Domänen bzw. Zwillingsstrukturen. Die sechs Zwillingsdomänen hatten den gleichen Volumenanteil.

Um die magnetischen Eigenschaften zu überprüfen wurden die magnetischen BRAGG-Reflexe $(1\ 1\ 2)$ und $(0\ 0\ 1)$ untersucht. Die Streuintensität ist propor-

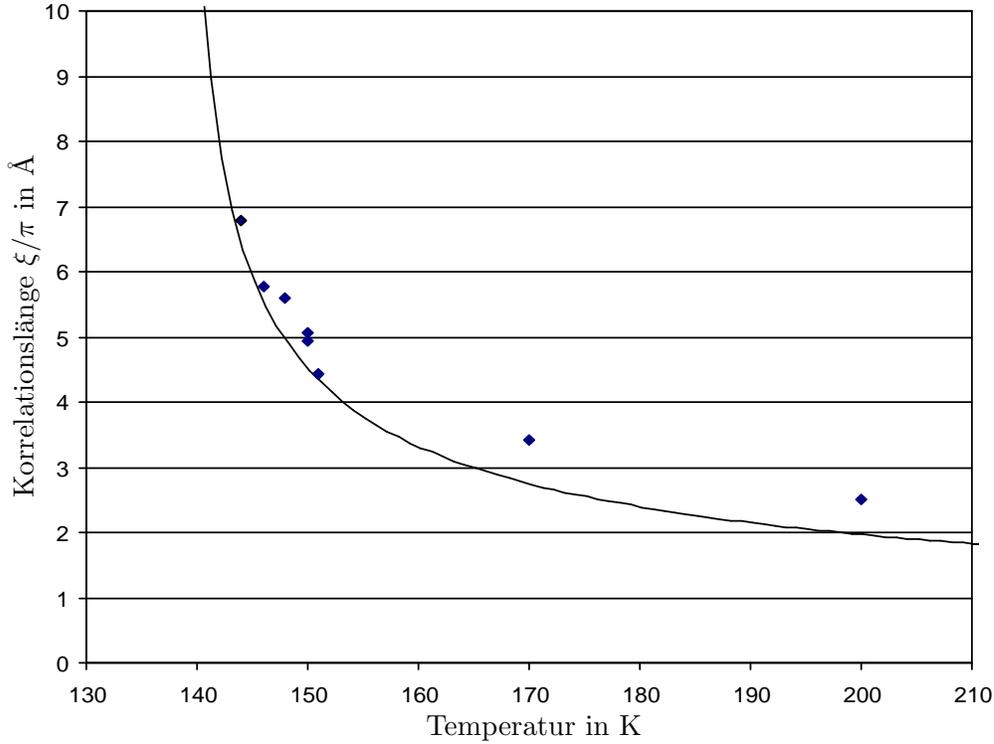


Abbildung 7.7: Korrelationslänge in LaMnO_3 .

tional zum Quadrat der Magnetisierung, so dass sich die NÉEL-Temperatur $T_N = (139.5 \pm 0.1)$ K und der kritische Exponent $\beta = 0.23$ mit der phänomenologischen „magischen Formel“ $I(T) = C(1 - \tau^d)^e \sim M^2$ [HHI+99] anpassen lassen. Der (1 1 2) Reflex hat ein lokales Maximum, was auch an den anderen hier untersuchten Substanzen beobachtet werden konnte.

Die Informationen aus der Domänenverteilung wurde zur Modellierung des diffusen Streubildes genutzt (siehe Prinzip in Abb. 6.1). Mit dem Programm *TVtueb* war es möglich die einzelnen Streubilder zu überlagern und mit einer erweiterten Molekularfeld-Theorie (siehe Abs. 3.1.2) an die Ergebnisse der Neutronenstreuemessungen anzupassen. Es zeigte sich, dass nur ganze Streuebenen genug Informationen für eine solche Anpassung besitzen, Teilbereiche sind nicht ausreichend. Der Wechselwirkungsparameter entlang der c -Richtung blieb für alle untersuchten Temperaturen konstant bei $J_c = -4.1$ K. Hingegen verändert sich der Wechselwirkungsparameter in der ab -Ebene von $J_{ab}(150 \text{ K}) = 6.9$ K auf $J_{ab}(200 \text{ K}) = 9.2$ K. Die antiferromagnetische inverse Suszeptibilität $1/\chi(0 \ 0 \ 1)$ besitzt einen linearen Anstieg, doch fällt der Wert zum Phasenübergang T_N etwas schneller ab. Die Literaturwerte der Wechselwirkungsparameter aus inelastischen Neutronenstreuemessungen sind dem Betrage nach größer, als die hier ermittelten. Die Unterschiede können auf Renormalisierungen durch Fluktuationen oder strukturelle Änderungen (Magnetostriktion) zurückgeführt werden.

Kapitel 8

La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃ - Schwachgekoppelte Ebenen

Die Eigenschaften von LaMnO₃ ändern sich durch das Dotieren mit Strontium. Das schwachdotierte La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃ besitzt genauso wie das undotierte LaMnO₃ eine orthorhombische Kristallstruktur (Pbnm), doch sind die Gitterkonstanten nicht mehr so verschieden (Abb. 4.3a). Von Kawano [KKKY96a] wurde nachgewiesen, dass es sich in der geordneten Phase um einen gekanteten Antiferromagneten (CAF) handelt. Dabei liegen die Spins in der [100] Richtung und eine ferromagnetische Komponente „kantet“ die Spins leicht aus der Ebene in die [001] Richtung. Eine Spiralstruktur wird in der Arbeit als sehr unwahrscheinlich beschrieben. In einem kleinen Temperaturbereich zwischen der CAF und der paramagnetischen Phase ist ein reiner Ferromagnetismus zu finden. Dadurch liegen im Neutronen-Streubild (siehe Abb. 8.2) die Kernreflexe an der gleichen Position wie die Maxima der diffusen magnetischen Streuung. Diese Konzentration hat den Vorteil, dass die Übergangstemperaturen sehr niedrig sind und so die diffuse Streuung über einen großen Temperaturbereich beobachtet werden konnte. Der Magnetowiderstand-Effekt beträgt bei einem Magnetfeld von 15 T über 90%.

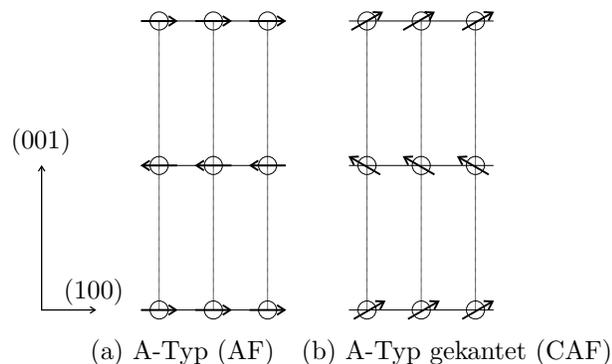


Abbildung 8.1: Die schematische Darstellung einer antiferromagnetischen Struktur des A-Typs (a) ohne und (b) mit Kantung [KKKY96a].

In diesem Kapitel werden entsprechend dem vorhergehenden Kapitel die experimentellen Ergebnisse aus Neutronenstreuungsmessungen dargestellt. Aufgrund der komplizierten magnetischen Struktur (CAF) in der geordneten Phase wurde besonderen Wert auf die verschiedenen Phasenübergänge gelegt. Es wurde die Kantung bestimmt und zusätzlich war es notwendig die Qualität des verwendeten Einkristalls zu überprüfen. Die Veränderungen der magnetischen Eigenschaften durch ein äußeres Magnetfeld wurden sowohl in der geordneten, als auch in der paramagnetischen Phase untersucht.

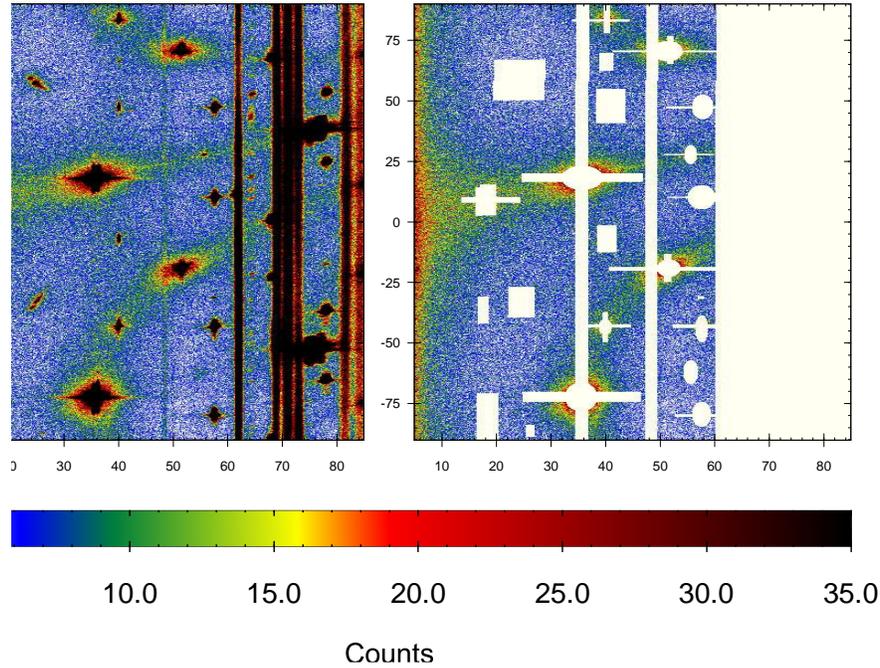


Abbildung 8.2: Neutronenstreuungsmessungen im Winkelraum (Messraum) bei einer Temperatur von 175 K. Die rechte Seite zeigt das Streubild nach dem Entfernen aller störenden und verfälschenden Effekte. Diese „ausgeschnittenen“ Bereiche werden bei einer Anpassung mit der Molekularfeld-Theorie nicht berücksichtigt.

8.1 Experimentelles

Die Untersuchungen erfolgten an einem schwach dotierten $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ -Einkristall. Der Einkristall war zylindrisch mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Länge von 12 mm.

Die Messungen der BRAGG- und diffusen Streuung wurden am E2 Flat-Cone-Diffraktometer des HMI Berlin bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1.21 \text{ \AA}$ und $\lambda = 2.39 \text{ \AA}$ durchgeführt. Die Messungen ohne Magnetfeld wurden in einem Standard Orange Kryostaten (siehe Abs. 5.2) durchgeführt. Bei den Messungen mit einem Magnetfeld (bis 4.5 T) wurde ein Vertikal-Magnet-Kryostat benutzt (VM3, siehe Abs. 5.2).

8.2 Domänen

Aus dem Streubild war ersichtlich, dass es sich um mehrere Domänen handeln muss (vergl. Abb. 8.10). Bei LaMnO_3 in Kap. 7.2 wurden alle 6 Domänen unterschieden. Die Drehung der Domänen entsteht durch die unterschiedlichen Gitterabstände in der a- und in der b-Richtung. Da sich hier die Gitterkonstanten kaum unterscheiden, ist die Drehung sehr klein, so dass es für die Betrachtung der breiten diffusen Streuung ausreichte, wenn man diese Domänen zu insgesamt drei beobachtbaren zusammenfasst. So ergeben sich die (hk0), (hhl) und (h'h'l')-Ebene, welche im folgenden als I, II und III-Domäne bezeichnet wer-

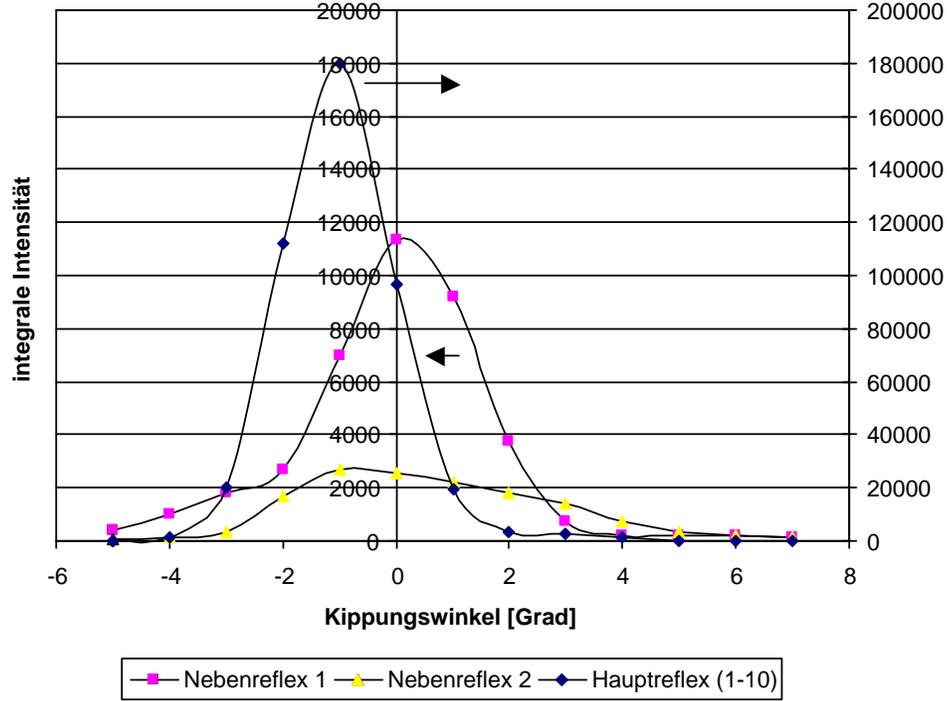


Abbildung 8.3: Intensitätsverteilung verschiedener Kristallite um den $(1 \bar{1} 0)$ -Reflex herum in Abhängigkeit von der Kippung des Einkristalls.

den. In Abbildung 8.10 sind die Domänen eingezeichnet. Bei den $(2 \ 2 \ 0)$ und $(1 \ 1 \ 0)$ -Reflexen überlagern sich jeweils zwei Domänen ($I^{I+II} = I_{(hk0)}^I + I_{(hh0)}^{II}$) und $I^{I+III} = I_{(hk0)}^I + I_{(h'h'0)}^{III}$). Die $(0 \ 0 \ 4)$ - bzw. $(0 \ 0 \ 2)$ -Reflexe sind in der jeweiligen Richtung unabhängig, so dass man eine relative Intensität $R^{II+III} = I_{(00l)}^{II} + I_{(00l')}^{III}$ erhält, aus der man für die gemischten Reflexe folgenden Zusammenhang herstellen kann:

$$\frac{I^{I+II}/I^{I+III}}{1 + R^{II+III}} = I^{III} \quad (8.1)$$

Damit ist die Kristallitverteilung eindeutig gelöst. In Tabelle 8.1 sind die Ergebnisse unter Berücksichtigung der theoretischen Streuintensität-Verhältnisse

Domäne	I (hk0)	II (hhl)	III (h'h'l')
$(2 \ 2 \ 0)_O$	111444	14377	83716
$(2 \bar{2} \ 0)_O / (0 \ 0 \ 4)_O$	82690	16114	93826
$(1 \ 1 \ 0)_O$	24006	10262	32375
$(1 \bar{1} \ 0)_O / (0 \ 0 \ 2)_O$	44530	16346	51568
Relative Verteilung	0.96	0.24	1
Prozentualer Anteil	44%	11%	45%

Tabelle 8.1: Die Domänenverteilung in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$, bestimmt aus den Intensitäten der nuklearen BRAGG-Reflexe bei einer Temperatur von $T = 250 \text{ K}$.

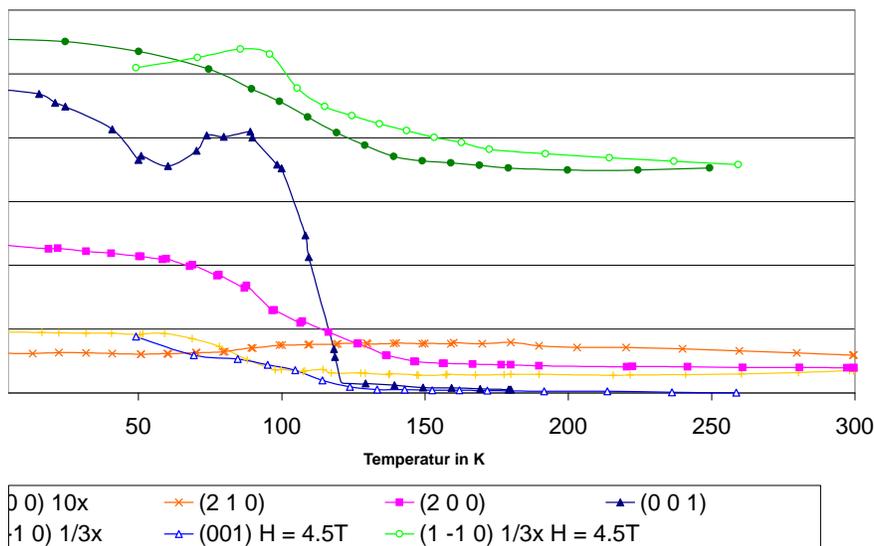


Abbildung 8.4: Intensität-Temperatur-Verlauf einiger magnetischer Reflexe [(1 0 0), (2 1 0), (2 0 0), (0 0 1) und (1 $\bar{1}$ 0)] und der sich daraus ergebenden Phasenübergänge. Die verschiedenen magnetischen Phasenübergänge von $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ konnten bestimmt werden. Die offenen Symbole kennzeichnen Messergebnisse, die bei einem Magnetfeld von $H = 4.5$ T aufgenommen wurden.

zusammengefasst. Abschattungs- oder Extinktionseffekte wurden nicht berücksichtigt.

Um die Kristallqualität zu überprüfen wurde der (1 $\bar{1}$ 0) Reflex auf Aufspaltungen durch Kristallite untersucht. Zwei Nebenreflexe konnten beobachtet werden. Diese sind leicht aus der Ebene herausgekippt und um mindestens ein Zehntel kleiner als der zu untersuchende Reflex (siehe Abb. 8.3). Diese Ergebnisse zeigten, dass es nicht möglich sei, die nuklearen Reflexe durch das Messen in einer Zwischenebene auszublenden, wie es z.B. bei $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ im Abschnitt 9.5.2 möglich war.

8.3 Magnetische Phasenübergänge

Die magnetischen Eigenschaften wurden anhand der Intensitäten der magnetischen Reflexe bestimmt, welche zum Teil auch von nuklearen BRAGG-Reflexen überlagert wurden. Aus den magnetischen Intensitäten lassen sich dann die Phasenübergänge bestimmen und Informationen über die magnetische Struktur gewinnen. Die analysierten Reflexintensitäten sind in Abbildung 8.4 aufgetragen. Folgende Reflexe wurden ausgewertet:

(1 $\bar{1}$ 0) Der (1 $\bar{1}$ 0)-Reflex hat die größte magnetische Intensität der untersuchten Reflexe. Die ferromagnetische Charakteristik dieses Reflexes ist identisch mit dem der makroskopischen Magnetisierungsmessungen, welche von N. Zhang und Mitarbeiter [ZWZD99] veröffentlicht wurden. An die Magnetisierungskurve wurde entsprechend der Hochtemperaturnäherung aus Abschnitt

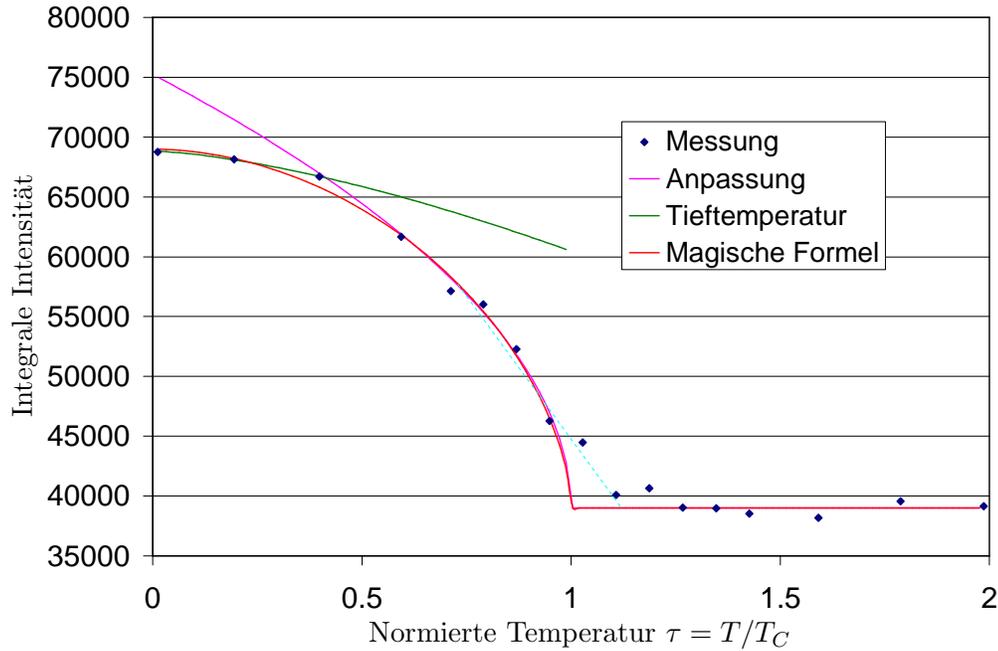


Abbildung 8.5: Die Streuintensität des $(1 \bar{1} 0)$ -Reflexes ist proportional zur ferromagnetischen Magnetisierung. Es wurde eine Anpassung mit der Molekularfeldtheorie in der Nähe des Phasenüberganges durchgeführt. Für tiefe Temperaturen wurde der Spinnwellenansatz genutzt. Der gesamte Bereich kann gut mit der sogenannten „magischen Formel“ (siehe Gl. (3.33)) angepasst werden. Die Phasenübergangstemperatur liegt bei $T_C = 125.5$ K.

3.4.1 die folgende Gleichung abgepasst.

$$\sigma \propto (T_C - T)^\alpha \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{1}{2} \quad (8.2)$$

Bei der Tieftemperaturnäherung wurde der Spinnwellenansatz aus Abschnitt 3.4.1 bis einschließlich des zweiten Gliedes verwendet.

$$\sigma = 1 - AT^{3/2} \quad (8.3)$$

Die Ergebnisse dieser Anpassung, wie sie in Abbildung 8.5 zu sehen sind, einschließlich der Ergebnisse aus der Anpassung mit der phänomenologischen „magischen Formel“ (Gl. (3.33)), wurden in Tabelle 8.2 zusammengefasst. Dabei konnte eine Übergangstemperatur²⁵ von $T_C = 125.5 \pm 3.3$ K bestimmt werden. Die spontane Magnetisierung verschwindet aber erst bei einer etwas höheren Temperatur von $T_M = 140$ K endgültig. Diese Verbreiterung kann durch eine Inhomogenität in der Kristallzusammensetzung erklärt werden. Die Ergebnisse für die kritischen Exponenten scheinen für die „magische Formel“ etwas höher auszufallen als die Werte aus den anderen Anpassungen. Dennoch sind beide kleiner als die des HEISENBERG-Modells.

(2 0 0) Der $(2 0 0)$ Reflex ist ebenfalls ferromagnetisch mit einer Übergangstemperatur von $T_M = 140$ K.

²⁵Literatur: $T_C = 120$ K [YHN⁺96]

Parameter	Spinwellen	MF-Thorie	„magische Formel“
C	29820 ± 58	36200 ± 4800	30000 ± 530
d	1.5^*	-	1.9 ± 0.4
e	-	0.51 ± 0.03	0.59 ± 0.1
a	$(1.99 \pm 0.05) \cdot 10^{-4}$	-	-
β	-	0.255 ± 0.015	0.295 ± 0.05
T_C	125.5^*	125.5^*	125.5 ± 3.3
y_0	39000^*	39000^*	39000^*

Tabelle 8.2: Anpassungsparameter der verschiedenen theoretischen Ansätze zur Beschreibung des Intensitätsverlaufes vom magnetischen $(1 \bar{1} 0)$ -Reflex über der Temperatur. Die mit * gekennzeichneten Werte sind entweder vorgegebne oder wurden von der Anpassung der „magischen Formel“ (Gl. (3.33)) übernommen.

(1 0 0) Der $(1 0 0)$ -Reflex ist ein verbotener Reflex, der von dem $(0.5 0.5 1)$ -Reflex überlagert wird und somit auf der verdoppelten Zellengröße der Ladungsordnung liegt. Die Übergangstemperatur der Ladungsordnung²⁶ liegt bei $T_{co} = 97$ K.

(2 1 0) Ungewöhnlich ist das Verhalten des $(2 1 0)$ -Reflexes, weil er das gegenteilige Verhalten des $(1 0 0)$ -Reflexes zeigt. Der Reflex fällt zu tieferen Temperaturen auf ein Minimum ab. In einer Arbeit von Yamada [YHN⁺96] ist das Verhalten des $(1 0 0)$ und des $(2 1 0)$ genau vertauscht dargestellt²⁷. Die Stufe wird entsprechend beobachtet und kann in einen Zusammenhang mit der Ladungsordnung gebracht werden.

(0 0 1) Der antiferromagnetische $(0 0 1)$ -Reflex hat eine Phasenübergangstemperatur von $T_{AF} = 121 \pm 0.5$ K. Die Intensität hat ein lokales Maximum bei $T = 85$ K. Die Abflachung beginnt mit der Ausbildung der Ladungsordnung bei $T_{co} = 97$ K. Die Intensität besitzt ein lokales Minimum bei $T = 60$ K, was in etwa der Ladungsordnung-Sättigung entspricht. Unterhalb dieser Temperatur strebt die Intensität ebenfalls gegen einen Sättigungswert. In einer groben Näherung ist die Intensität äquivalent zum Kantungswinkel des Spins. Ein genauerer Zusammenhang wird in Abschnitt 8.4 und Abbildung 8.6 aufgezeigt.

8.4 Kantungswinkel

In Abschnitt 4.6.2 wurde bereits auf eine mögliche antiferromagnetische Kantung hingewiesen und die entsprechenden Gleichungen zur Verfügung gestellt. Für die Streuintensität gelten dann folgende Gleichungen.

$$I_{ferro} = \mu_{ferro}^2 = \mu^2 \cos^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (8.4)$$

²⁶Literatur: $T_{co} \approx 100$ K [YHN⁺96]

²⁷Es liegt Nahe, dass gefüllte und offene Symbol vertauscht wurden.

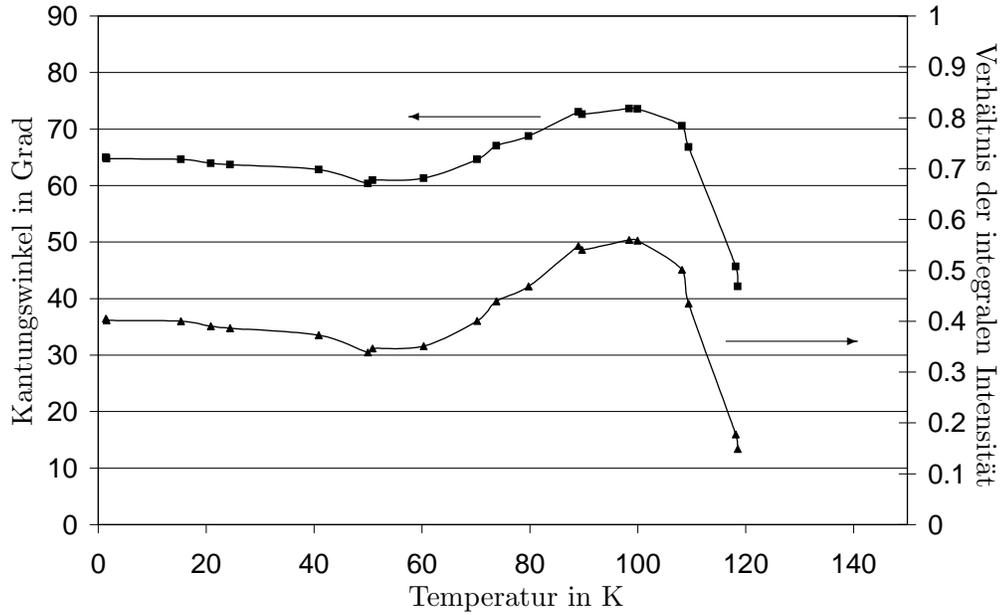


Abbildung 8.6: Die obere Kurve stellt den antiferromagnetischen Kantungswinkel, ausgehend von der antiferromagnetischen Anfangsposition, dar. Die untere Kurve zeigt das Verhältnis von antiferromagnetischer zur ferromagnetischer Reflexintensität über der Temperatur T .

$$I_{antiferro} = \mu_{antiferro}^2 = \mu^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (8.5)$$

Es können natürlich nur die relativen Streuintensitäten bestimmt werden, so dass wir das Verhältnis zwischen der ferro- und antiferromagnetischen Streuintensität bilden:

$$I_{Verhältnis} = \frac{I_{ferro}}{I_{antiferro}} = \frac{\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)} = \cot^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (8.6)$$

Aufgelöst nach dem Kantungswinkel θ ergibt sich

$$\theta = \pi - 2 \arctan\left(\sqrt{I_{Verhältnis}}\right). \quad (8.7)$$

Für $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ ergibt sich ein Tieftemperaturwert von $\theta_{1,5\text{K}} = 65^\circ$. Es gibt, wie aus Abb. 8.6 ersichtlich, ein absolutes Maximum bei ungefähr $T_{max} = 100$ K mit einem Kantungswinkel von $\theta_{max} = \theta_{100\text{K}} = 74^\circ$. Der Verlauf ist dem des Intensitätsverhältnisses der Reflexe sehr ähnlich. Bei der Berechnung der Intensitäten für das Verhältnis wurde der Untergrund und die nukleare BRAGG-Reflex-Intensität abgezogen, die Intensitätsabnahme durch die Reflexposition (LORENTZFaktor) berücksichtigt.

8.5 Verhalten der Bragg-Reflexe im Magnetfeld

Beim Einschalten eines Magnetfeldes bei einer Temperatur von $T = 50$ K nimmt der (0 0 1)-Reflex ab (siehe Abbildung 8.7), d.h. wie theoretisch erwartet, nimmt

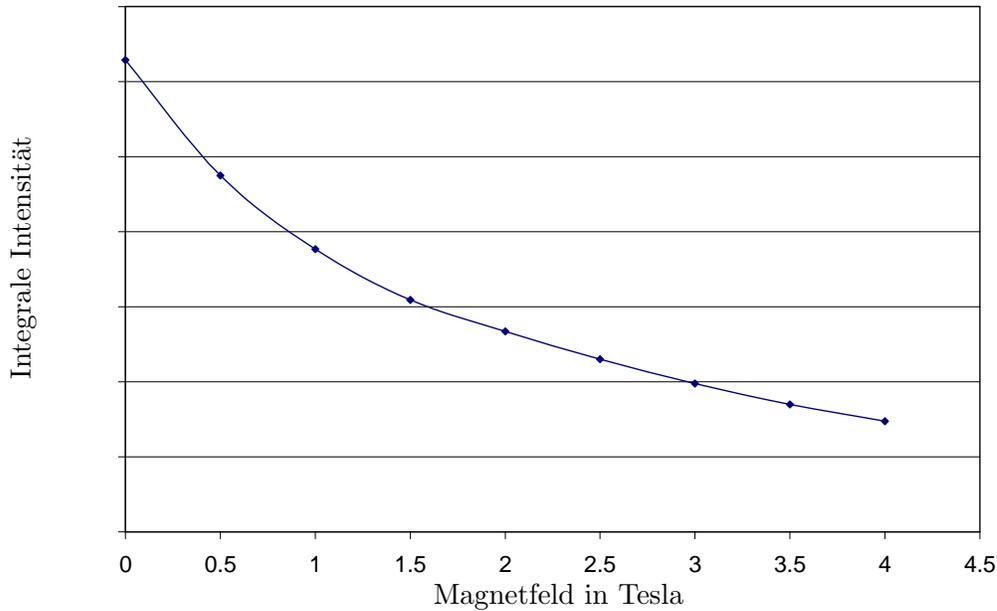


Abbildung 8.7: Intensitätsänderung des (0 0 1) Reflexes bei verschiedenen Magnetfeldern.

die antiferromagnetische Magnetisierung ab. Durch das äußere Magnetfeld wird die Kantung unterbunden. Komplexere Änderungen bewirkt das Magnetfeld beim Temperaturverhalten. In Abbildung 8.4 (offene Symbole mit Magnetfeld) sind die Intensitäten für den (0 0 1) und den $(1 \bar{1} 0)$ -Reflex aufgetragen bei einem äußeren Magnetfeld von $H = 4.5$ T. Bei dem (0 0 1) Reflex werden die Spins durch das Magnetfeld zusätzlich in die ferromagnetische Lage gezwungen. Dadurch ist der Reflex um ein vielfaches schwächer, der starke Kantungseffekt ist nur noch als Schulter zu erkennen. Eine genaue Temperatur für das Kantungsmaximum ist nicht mehr anzugeben, hingegen steigt die Kantung fast kontinuierlich an. Schwerer ist das Verhalten des $(1 \bar{1} 0)$ Reflexes zu erklären. Es bildet sich ein lokales Maximum bei $T \approx 90$ K aus, welches durch die zwar schwache, aber doch stetige Zunahme der antiferromagnetischen Komponente eine vollständige Sättigung des Ferromagnetismus verhindert.

8.6 Diffuse Streuung

Die diffuse Streuung wurde mit einer erweiterten Molekularfeld-Theorie (Abschnitt 3.3) mit Hilfe des Programms *TVtueb* (Kapitel 6) angepasst. Um das Programm zu überprüfen wurde in der Nähe des paramagnetischen Phasenüberganges die diffuse Streuung zusätzlich mit einer LORENTZ-Funktion angepasst. Die sich daraus ergebenden Parameter liefern Informationen über die Korrelationslänge ξ (Cluster-Größe) und über die Suszeptibilität χ (nicht absolut). Die Halbwertsbreite (FWHM) ist proportional zur reziproken Korrelationslänge $1/\xi$. Die Maximalintensität am Ort \vec{Q} ist proportional zur Suszeptibilität $\chi(\vec{Q})$.

Zur Auswertung wurden Schnitte verwendet, die knapp neben dem Zentrum

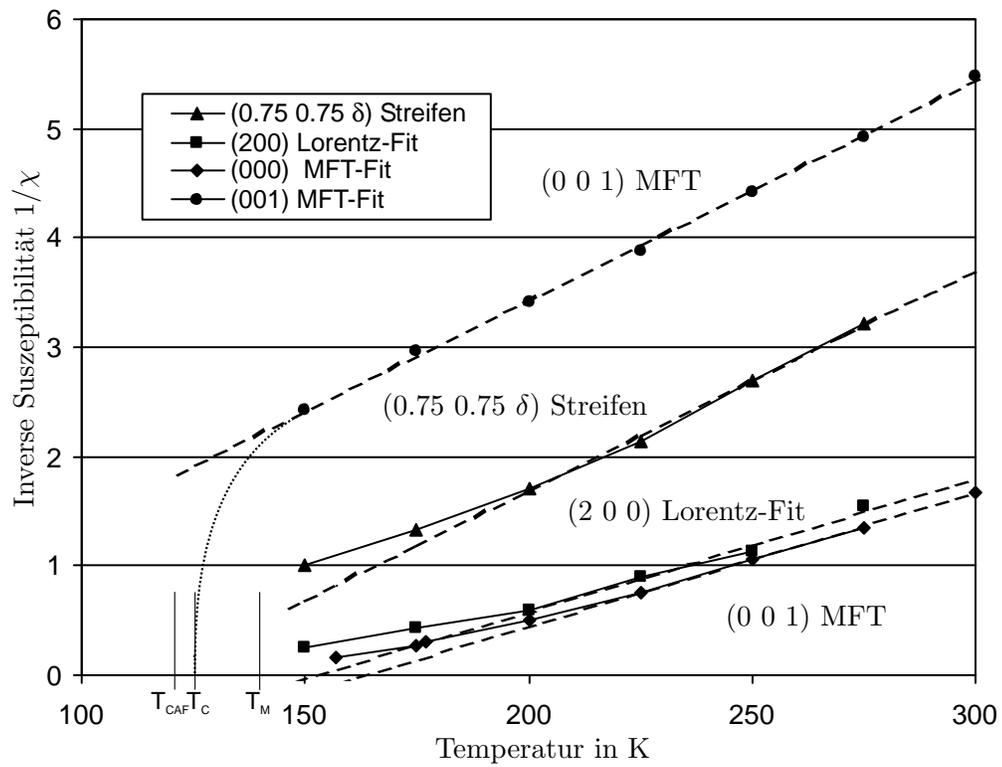


Abbildung 8.8: Die bestimmte inverse Suszeptibilität von $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ mit zwei verschiedenen Verfahren. Die mit der Anpassung an eine LORENTZverteilung berechnete Suszeptibilität ist zu niedrigen Temperaturen verrückt, weil hierbei nur einzelne Komponenten betrachtet werden können.

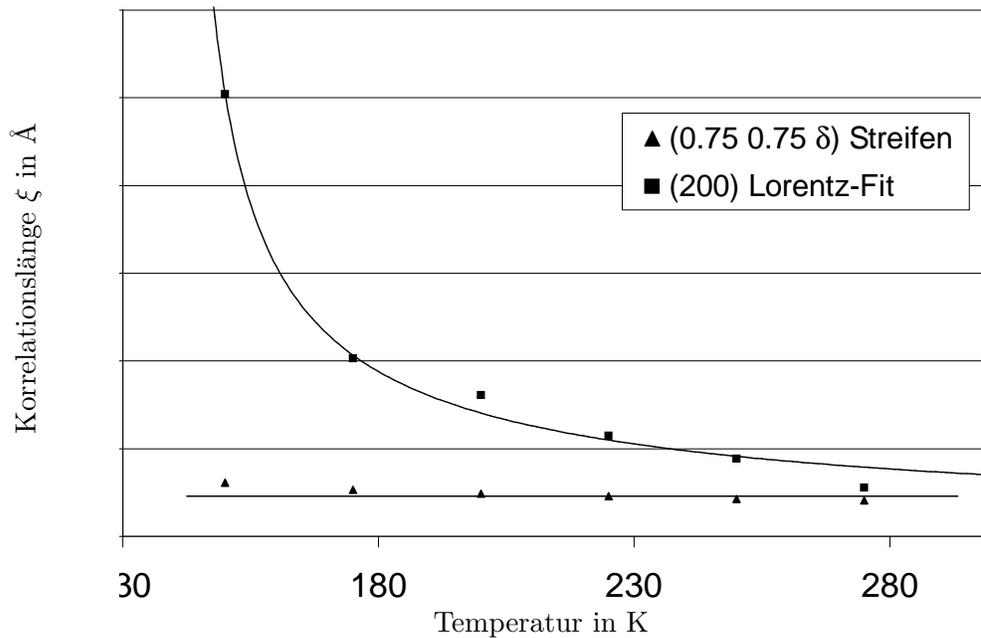


Abbildung 8.9: Darstellung der Korrelationslängen über der Temperatur T . Die obere Kurve stellt die ferromagnetische Korrelationslänge innerhalb der ab -Ebene dar. Die Kurve wurde mit der Gleichung (3.43) angepasst. Die untere Kurve senkrecht zur ab -Ebene zeigt nur eine geringe Korrelation.

der radialsymmetrischen LORENTZ-Verteilung entlang gelegt wurden. Einige Rechnungen, Einschränkungen und Erläuterungen zu den Schnitten entlang von LORENTZ- und GAUSSfunktionen sind im Anhang C.1 zusammengefasst. Zu beachten ist im besonderen die Korrektur der Halbwertsbreite.

Ein großer Nachteil bei der Einzelvermessung ist, dass man nur einzelne Komponenten der Suszeptibilität bestimmen kann. So wurden hier zum einen die diffuse Streuverteilung um den BRAGGreflex (2 0 0) und zum anderen der Mittelbereich der diffusen „Streifen“ (Vergleiche Modellrechnungen Abb. 3.1a) der (hhl)-Ebene (0.75 0.75 δ) mit $\delta \sim 0$ zur Untersuchung herangezogen. Die Anpassung an ein LORENTZ-Profil wurde für alle Temperaturen durchgeführt. Die inverse Suszeptibilität ist in Abb. 8.8 zusammen mit den Ergebnissen aus den Anpassungen mit der Molekularfeld-Theorie dargestellt. Die Ergebnisse der Korrelationslängenbestimmung werden in Abb. 8.9 dargestellt. Die diffuse Streuung der (hhl)-Streifen wird nicht kritisch.

Im zweiten Schritt wurde die gesamte Ebene mit einer erweiterten Molekularfeld-Theorie angepasst. Zuvor mussten alle störenden Teile, wie Überstrahlungseffekte der Detektorkanäle bei starken Reflexintensitäten, „Pulverlinien“ der Probenhalterung und des Kryostaten und schwache Fehlkristallite aus dem Streubild mit Hilfe des Programms *TVtueb* entfernt werden. In Abb. 8.2 ist ein Beispiel für eine solche Bearbeitung dargestellt. Danach wurde an diese Daten die Molekularfeld-Theorie angepasst unter Berücksichtigung, dass es drei Domänen gibt. In der Transformation in den reziproken Raum (hhl) ergibt sich dann das in Abb. 8.10 dargestellte Ergebnis. Der Untergrund (u.a. durch den

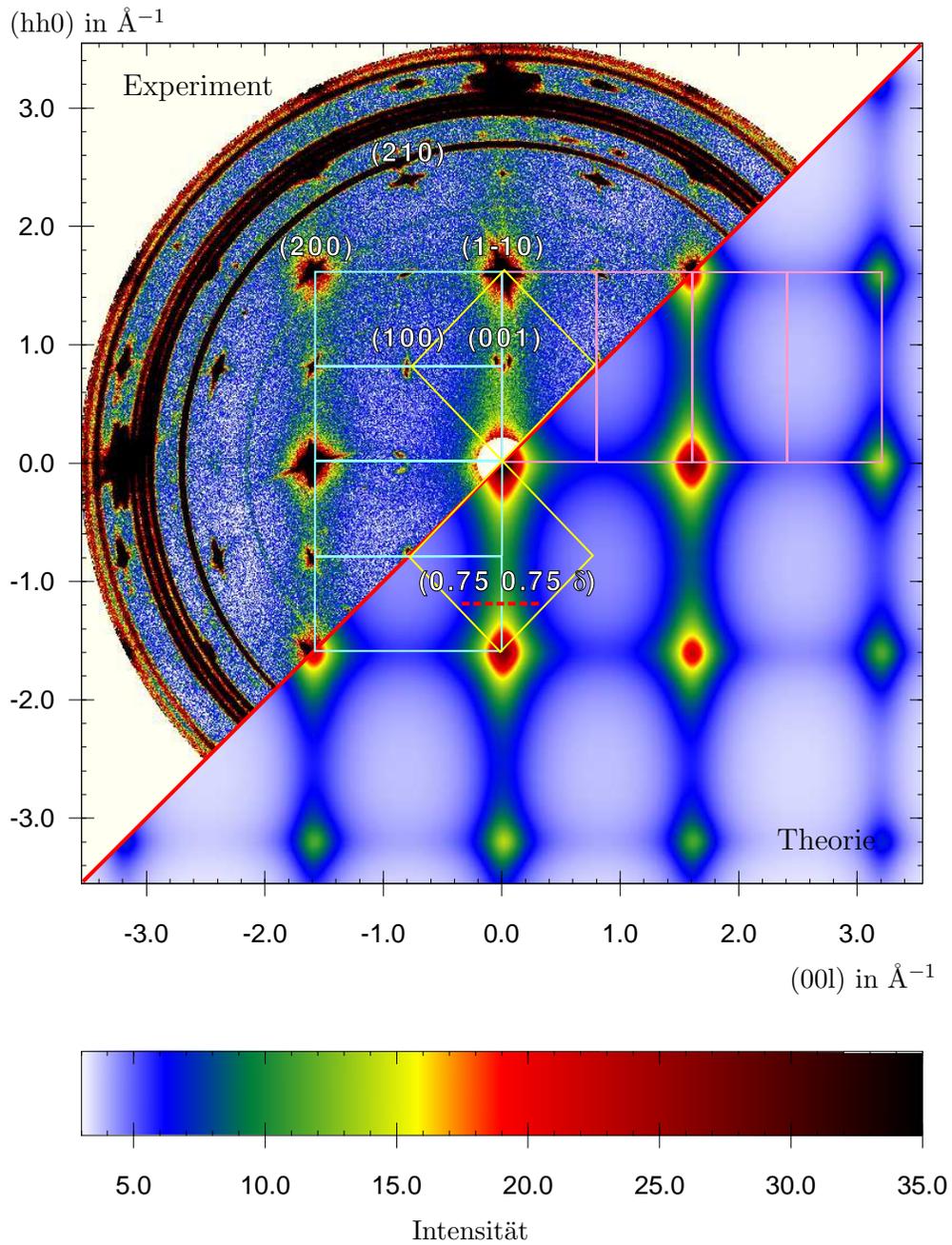


Abbildung 8.10: Ein Beispielfitergebnis bei einer Temperatur $T = 175$ K im Vergleich mit dem gemessenen Streubild. Die Domänen sind wie folgt verzeichnet: Domäne I (hk0) gelb, die Domäne II (hhl) blau und die Domäne III (h'h'l) hellrot.

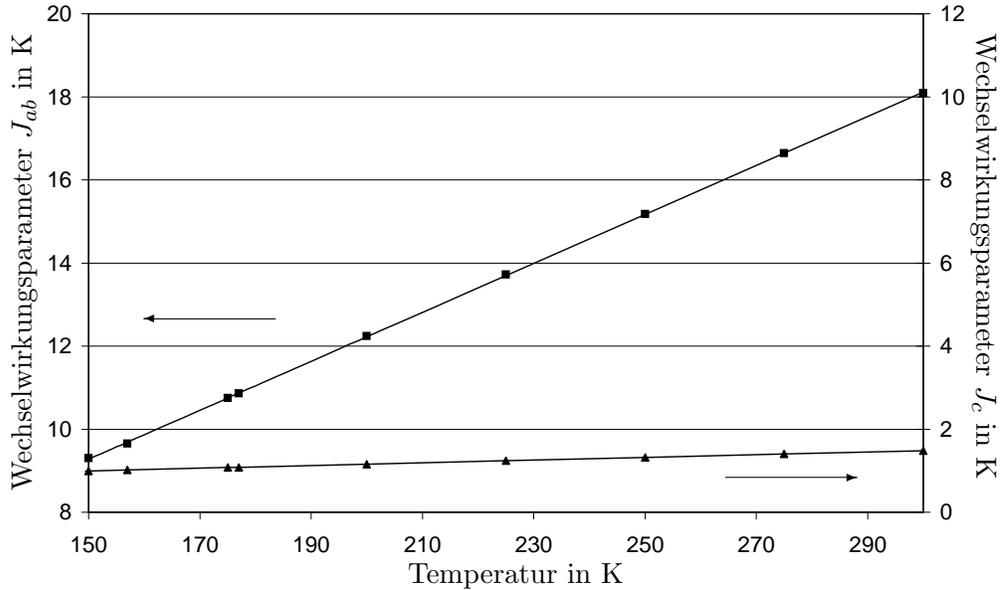


Abbildung 8.11: Temperaturverhalten der Wechselwirkungsparameter J_{ab} und J_c . Es wurden Ausgleichsgeraden unterlegt.

Primärstrahl) wurde mit einer Messung ohne Probe bestimmt und bei allen Messungen entsprechend abgezogen. Der Skalenfaktor wurde für alle Temperaturen konstant gehalten. Des weiteren wurde versucht störende Streueffekte durch das Messen in einer höheren Ebene zu entfernen (siehe Abb. 8.12). Leider zeigt der Kristall noch einige parasitäre Kristallite, welche genauso entfernt werden müssen. Die geringere Intensität der Messung kann nicht durch eine bessere Auswertbarkeit kompensiert werden.

Die Wechselwirkungsparameter zu den nächsten Mangan-Nachbarn wurden für die ab -Ebene mit J_{ab} und die in c -Richtung mit J_c bezeichnet. Die Wechselwirkungsparameter wurden verfeinert und zeigten ein vollständig lineares Verhalten. Die renormalisierte Temperatur T_R wurde auf den Wert der Proben-temperatur T ($\Delta T = T_R - T = 0$) gesetzt. Die Werte für die Wechselwirkung variiert von $J_{ab}(150 \text{ K}) = 9.3 \text{ K}$ bis $J_{ab}(300 \text{ K}) = 18.1 \text{ K}$ und $J_c(150 \text{ K}) = 1 \text{ K}$ bis $J_c(300 \text{ K}) = 1.5 \text{ K}$. Der Vergleich mit Ergebnissen aus Magnonenmessung ergibt einen im gleichen Bereich liegenden Wert von $J_{ab} = 11.9 \text{ K}$ [MVDLG⁺97]. Der andere Wert wird in dieser Arbeit von Moudden und Mitarbeitern als negativ mit $J_c = -2.4 \text{ K}$ bestimmt und wäre somit antiferromagnetisch. Dieses Ergebnis verdeutlicht den Unterschied zwischen der geordneten Phase (Magnonenstreuung) und der paramagnetischen Phase mit der in dieser Arbeit untersuchten diffusen Streuung. In Abbildung 8.11 sind die Wechselwirkungsparameter der paramagnetischen Phase dargestellt. Eine Ausgleichsgerade wurde den Parameterwerten unterlegt. Nimmt man die Wechselwirkung als linear an und berechnet die renormalisierte Temperatur ergibt sich gerade mal eine Abweichung von wenigen Grad, welche auch durch das schmaler werden der Reflexe bedingt sein könnte. Die sich aus den Austauschparametern ergebene makroskopische Suszeptibilität entspricht der Suszeptibilität $\chi(\vec{0})$ der Molekularfeld-Theorie.

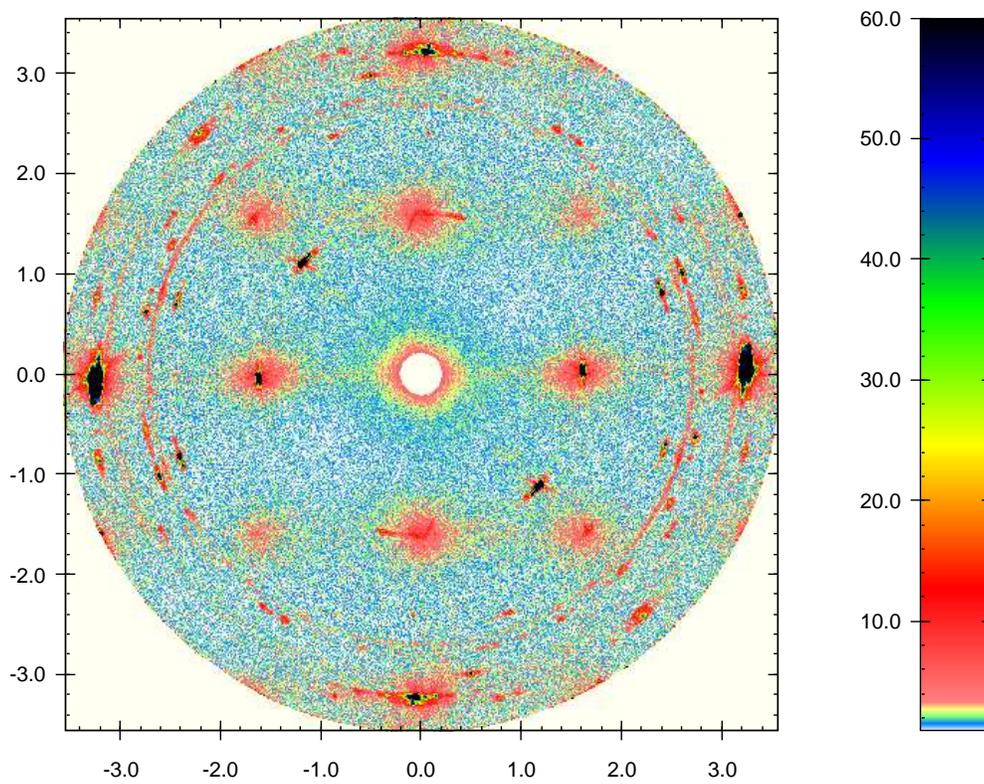


Abbildung 8.12: Zwischenebene bei einem Kippungswinkel von $\mu = 3^\circ$, was der 0.15-Ebene entspricht. Störende Reflexe von Fehlkristalliten bleiben erhalten. Diese sind schwerer zu eliminieren, da sie eine breite Mosaikstruktur zeigen.

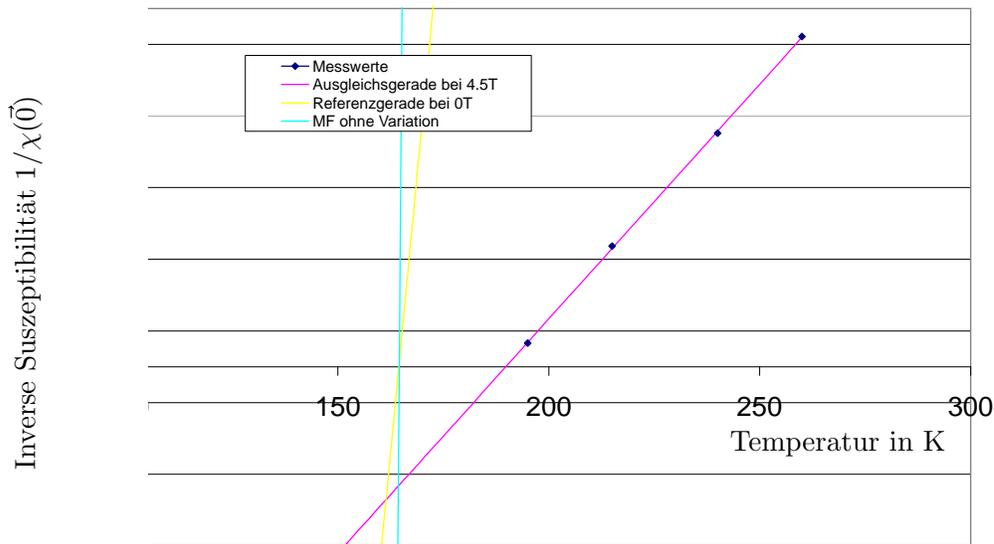


Abbildung 8.13: Inverse Suszeptibilität bei einem Magnetfeld von $H = 4.5$ T. Die aus der MFT bestimmte Ordnungstemperatur im Magnetfeld liegt mit einem Wert von $T = 190$ K höher als die Temperatur des Phasenüberganges zur geordneten Phase bei $T_C \approx 160$.

Die inverse Suszeptibilität ist in Abbildung 8.8 dargestellt.

8.7 Verhalten der diffusen Streuung in einem Magnetfeld

Bedeutend kleinere Werte für die inverse Suszeptibilität wurden bei der Messung in einem äußeren Magnetfeld ($H = 4.5$ T in dem Vertikalmagnet VM-3, siehe Abs. 5.2) festgestellt. Die inverse Suszeptibilität aus einer Molekularfeld-Theorie-Anpassung ist in Abbildung 8.13 dargestellt. Aus der inversen Suszeptibilität ergibt sich ein „Phasenübergang“ bei $T_C = 190$ K, welcher höher liegt als ohne Magnetfeld ($T_C = 125.5$ K). Bei der Suszeptibilität ist kein „Aus-schmieren“ zum „Phasenübergang“ erkennbar. Durch den vom äußeren Magnetfeld künstlich induzierten Phasenübergang wird ein schärferer Übergang hervorgerufen, als im Nullfeld. Bei höheren Temperaturen existiert durch das äußere Magnetfeld eine Vorzugsrichtung für die Spins, welche sich auf die inverse Suszeptibilität auswirkt.

Die Wechselwirkungsparameter variieren hier von $J_{ab}(195 \text{ K}) = 12$ K bis $J_{ab}(260 \text{ K}) = 16.1$ K und $J_c(195 \text{ K}) = 1.49$ K bis $J_c(260 \text{ K}) = 1.54$ K.

8.8 Zusammenfassung

Die Zusammensetzung $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ besitzt eine orthorhombische Kristallstruktur (Pbnm) und ordnet als ein gekanteter Antiferromagnet (CAF).

Es konnten drei Domänen unterschieden und deren Anteil am Gesamtstreubild bestimmt werden. Die Domäne I (hk0) hatte einen prozentuellen Anteil von 44%, Domäne II (hhl) von 11%, und Domäne III (h'h'l') von 45%. Die Domänenbildung ist also nicht gleichverteilt, wie bei den anderen untersuchten Substanzen.

Wir haben mehrere Phasenübergänge aus den Intensitäten der magnetischen Neutronenstreuung bestimmt. Von hohen Temperaturen zu den tiefen, bildet sich zuerst eine ferromagnetische Ordnung bei $T_C = (125.5 \pm 3.3)$ K heraus. Bei einer Temperatur unterhalb von $T_{AF} = (121 \pm 0.5)$ K ist ein Antiferro-Peak zu beobachten. Schließlich bildet sich unterhalb von $T_{CO} = 97$ K eine Ladungsordnung aus. Bemerkenswert ist das Absinken des (2 1 0)-Reflexes bzw. auf gleiche Art und Weise das Ansteigen des (1 0 0)-Reflexes, zu tieferen Temperaturen²⁸ hin. Die ferromagnetische Ordnung ist in einer stark geschwächten Form noch ca. 15 K oberhalb von T_C zu beobachten. Aus der Anpassung des Intensitätsverlaufes an den (1 $\bar{1}$ 0)-Reflex wurde der kritische Exponent $\beta = 0.295 \pm 0.05$ bestimmt. Dieser liegt unterhalb des von der Molekularfeld-Theorie vorhergesagten Wertes für das HEISENBERG-Modell von $\beta_{theo} = 0.36$.

Aus dem Verhältnis von der Intensität des antiferromagnetischen Reflexes zu dem ferromagnetischen Reflex ließ sich der Kantungswinkel bestimmen. So erhielten wir für die Temperatur $T = 1.5$ K eine Kantung von $\theta_{1.5K} = 65^\circ$. Die Kantung hat ein lokales Maximum bei $T = 100$ K mit $\theta_{100K} = 74^\circ$.

Durch ein externes Magnetfeld wird der antiferromagnetische Reflex geschwächt, d.h. die Kantung unterdrückt. Eine Verschiebung des antiferromagnetischen Phasenüberganges ist nicht zu beobachten. Die ferromagnetische Ordnung wurde durch das Magnetfeld verstärkt und bis zu einer Temperatur von 190 K beobachtet.

Die Informationen über die Domänenverteilung wurden bei der Modellierung des diffusen Streubildes, welches aus einer erweiterten Molekularfeld-Theorie berechnet wurde, benutzt. Mit dem Programm *TVtueb* bestimmten wir die Wechselwirkungsparameter J_c entlang der c -Achse und J_{ab} in der ab -Ebene. Dabei wurde eine lineare Temperaturabhängigkeit beobachtet. Der Wert innerhalb der Ebene änderte sich in dem untersuchten Temperaturbereich um fast das Doppelte von $J_{ab}(150 \text{ K}) = 9.3$ K auf $J_{ab}(300 \text{ K}) = 18.1$ K. Entlang der c -Achse war die Änderung mit 50% um die Hälfte kleiner ($J_c(195 \text{ K}) = 1.49$ K bis $J_c(260 \text{ K}) = 1.54$ K). Mit diesen Austauschparametern lassen sich die inverse Suszeptibilität und die Korrelationslänge bestimmen. Um die Richtigkeit der Ergebnisse zu überprüfen, wurden zwei-dimensionale Schnitte der diffusen Streuung mit einer LORENTZkurve angepasst. Die Ergebnisse stimmten überein.

In einem externen Magnetfeld wird die ferromagnetisch-diffuse Streuung erhöht. Die Wechselwirkungsparameter ändern sich mit der Temperatur nicht so stark wie ohne Magnetfeld. Die Wechselwirkungsparameter variieren von $J_{ab}(195K) = 12$ K bis von $J_{ab}(260K) = 16.1$ K und von $J_c(195K) = 1.49$ K bis von $J_{ab}(260K) = 1.54$ K. Die daraus resultierende inverse Suszeptibilität verläuft bedeutend flacher, als ohne Magnetfeld.

²⁸Entsprechendes wurde an anderen Reflexen von T. Inami und Mitarbeiter [IHN⁺98] festgestellt.

Kapitel 9

$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ - Pseudokubisch gekanteter Antiferromagnet

In der Zusammensetzung $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ ($x = 0.15$) wird der größte CMR Effekt der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Reihe, mit einer 95% Widerstandsänderung bei 15 T, beobachtet. Um die Wechselwirkungsmechanismen studieren zu können wurden diese Zusammensetzung sehr gründlich untersucht.

Im allgemeinen Teil wird darauf hingewiesen, dass bei Variation des Sauerstoffgehaltes in Perovskiten sich die Eigenschaften ändern können. Durch den Vergleich mit der Veröffentlichung von De Léon-Guevara und Mitarbeiter [DGBB⁺97], welche sich mit den Eigenschaften in $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ Einkristallen beschäftigt haben, war es möglich festzustellen, dass der hier verwendete Einkristall kein Sauerstoffdefizit aufweist. Der festgestellte Phasenübergang deutet darauf hin, dass eine mögliche Sauerstoffabweichung weit unter $\delta < 0.01$ liegt. Mit abweichendem Sauerstoffgehalt würde der Phasenübergang zu tieferen Temperaturen hin verschoben. Aus den Gitterkonstanten konnte auch die Zusammensetzung verifiziert werden.

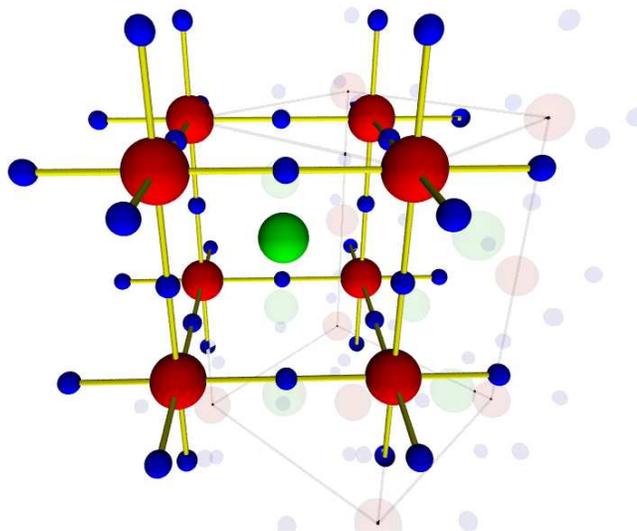


Abbildung 9.1: Pseudo-kubische Struktur von $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ in dem ursprünglichen orthorombischen Gitter (Nicht maßstäblich: Mn rot, O blau, La/Sr grün).

$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ ist, im Gegensatz zu LaMnO_3 und $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$, pseudo-kubisch, d.h. die Gitterabstände sind in allen Richtungen etwa gleich groß. In Abbildung 9.1 ist diese Struktur eingezeichnet. Die magnetische Struktur ist erst ferromagnetisch und geht an in einen gekanteten Antiferromagneten (CAF) über.

Im diesem Kapitel werden nun die strukturellen Eigenschaften in dem Einkristall, als auch in einer (polykristallinen) Pulver-Probe untersucht. Durch

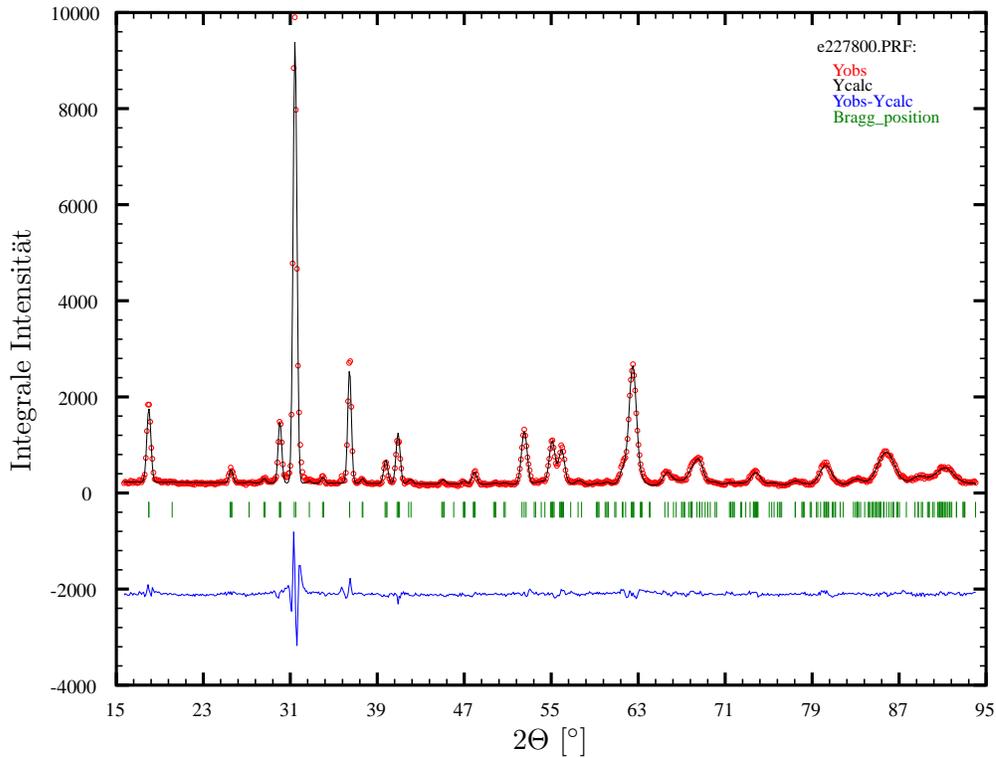


Abbildung 9.2: Ein Diffraktogramm mit einer RIETVELD-Verfeinerung von einer bei $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ -Pulverprobe mit einer Temperatur von $T_{Probe} = 238$ K.

die Bestimmung der Phasenübergänge zum Ferromagnetismus, zum gekanteten Antiferromagnetismus und zur Ladungsordnung werden die magnetische Eigenschaften in den geordneten Phasen untersucht. Der Einfluss eines äußeren Magnetfeldes auf die Phasenübergänge und die Magnetisierung wird aufgezeigt. In der paramagnetischen Phase wird in unterschiedlichen Streuebenen die diffuse Neutronenstreuung untersucht und mit dem theoretischen Ansatz einer erweiterten Molekularfeld-Theorie beschrieben. Der Einfluss eines externen Magnetfeldes wird auch hier analysiert. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit des Einkristalls waren nicht erfolgreich. Die magnetischen Ergebnisse werden mit Literaturwerten des Magnetowiderstandes verglichen.

9.1 Experimentelles

Die Messungen wurden mit einem $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ Einkristall durchgeführt, der uns von A.H. Moudden überlassen wurde. Der $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ -Einkristall ist ein Zylinder mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Länge von 15 mm. Die $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ -Pulver-Probe wurde von Herrn Hagdorn (Universität Tübingen) hergestellt.

Die Untersuchung erfolgte am Flat-Cone-Diffraktometer E2 bei einer Wellenlänge von $\lambda = 0.91$ Å, $\lambda = 1.21$ Å und $\lambda = 2.39$ Å. Zur Verbesserung der Auflösung, welche durch den Detektorabstand auf $\Delta 2\theta = 0.2^\circ$ beschränkt ist,

wurde in einigen Fällen der Detektor um 0.1° verfahren und die beiden Schritte in einem Diffraktogramm mit dem Programm *TVtueb* zusammengefasst.

Die Messungen wurden in einem Standard Orange Kryostat, in dem Orange Cryofurnace OF2 und in dem vertikal Magnetkryostaten VM3 durchgeführt (siehe Probenumgebung: Abschnitt 5.2).

9.2 Kristallographische Eigenschaften

9.2.1 Kristallstrukturbestimmung durch eine Pulverprobe

Die Pulver-Neutronendiffraktogramme wurden mit dem RIETVELD-Programm *Fullprof* an ein orthorhombisches Modell angepasst. In Abbildung 9.2 ist eine solche Verfeinerung dargestellt. Die Bestimmung der Gitterkonstanten ergab, dass in dem untersuchten paramagnetischen Temperaturbereich die Gitterabstände nahezu konstant bleiben. Es musste keine Gitterkonstantenveränderung in der Anpassung der Molekularfeld-Theorie berücksichtigt werden. In Tabelle 9.1 sind die Werte zusammengestellt.

Gitterparameter	Pulver (eigene)	kub. Einkristall (eigene)	Einkristall [VDLM ⁺ 97]	Pulver [KKKY96b]
a	5.47	5.50	5.512	5.479
b	5.44	5.50	5.648	5.511
c	7.72	7.78	7.779	7.802
$c/\sqrt{2}$	5.46	5.50	5.501	5.517

Tabelle 9.1: Die Gitterkonstanten von $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ oberhalb des Phasenüberganges bei $T = 240$ K im Vergleich mit ausgewählten Werten aus der Literatur.

Ein struktureller Phasenübergang wurde von Vasiliu-Doloc und Mitarbeiter [VDLM⁺98a] von der orthorhombischen $Pbnm$ zu einer rhombohedrischen $R\bar{3}c$ Struktur bei $T_S = 360$ K beobachtet.

9.2.2 Die Güte des Einkristalls

Um zu überprüfen, ob die quasi-kubische Annahme auch auf den hier verwendeten Einkristall übertragbar ist, wurden sieben Reflexe mit der bestmöglichen Auflösung ($\Delta\omega = 0.1^\circ$, $\Delta 2\theta = 0.1^\circ$, Kollimation $15'$) bei einer Temperatur von $T = 1.5$ K vermessen. Zu diesen Reflexen gehörte der $(\bar{1} \bar{1} 3)$, $(\bar{1} \bar{1} 4)$, $(0 0 4)$, $(2 2 4)$, $(0 0 3)$, $(\bar{4} \bar{4} 1)$, $(0 0 2)$ und der $(2 2 2)$ -Reflex. Es wird hier weiter die orthorhombische Indizierung benutzt, um den Vergleich mit den anderen Konzentrationen und die Orientierung zu erleichtern. Diese Messungen sind in Abbildung 9.3 separat dargestellt. Die Positionen wurden in einer Übersicht vermerkt. Es ist keine Aufspaltung zu erkennen. Nur ein $(2 2 4)$ -Reflex zeigt eine leichte Verbreiterung. Das bedeutet für die weitere Auswertung, dass die diffuse Streuung an eine kubische Struktur mit nur einem Austauschparameter angepasst werden kann.

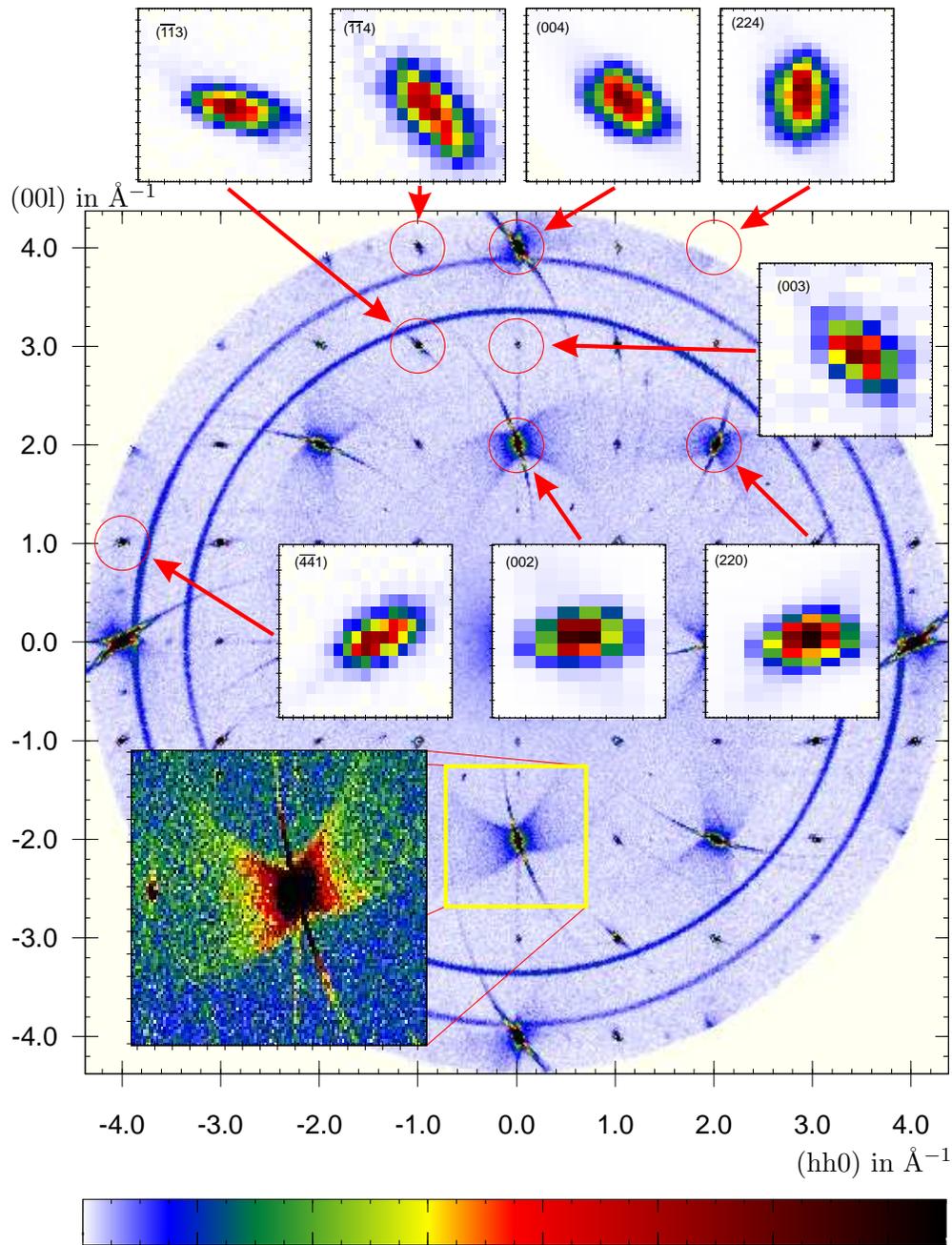


Abbildung 9.3: Die reziproke Streuebene von $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ bei einer Temperatur von $T = 1.5$ K. Die Ausschnitte (rote Kreise) zeigen zusätzliche Messungen an bestimmten Reflexen mit bestmöglicher Instrument-Auflösung. Die Farbskala wurde für jede Messung optimal angepasst. Das gelbe Quadrat markiert einen Ausschnitt mit optimierter Farbskalaer für die Darstellung von Magnonen. Die Magnonendispersion wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht (vgl. [PAH⁺97]).

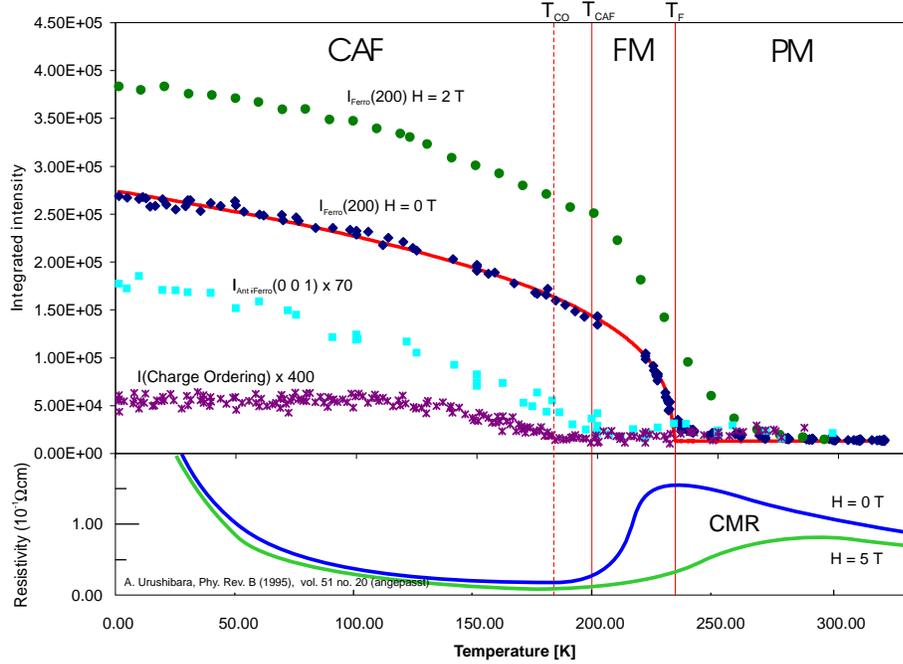


Abbildung 9.4: Integrale Intensitäten des ferromagnetischen (2 0 0)-Reflexes von $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ (\bullet und \blacklozenge), anti-ferromagnetischen (0 0 1)-Reflex (\blacksquare) und des Ladungsordnungs-Überstruktur-Reflexes ($\frac{7}{4} \frac{9}{4} 0$) (\ast). Im unteren Teil ist zum Vergleich der Widerstandsverlauf dargestellt.

9.3 Magnetischer Phasenübergang

Dass diese Struktur eine starke magnetische Ordnung zeigt, ist bereits aus der Magnonenstreuung (Spinwellen) zu erkennen, welche in Abbildung 9.3 (gelbes Quadrat) hervorgehoben ist. In der magnetisch ferngeordneten Phase ist die diffuse Streuung von der Streuung der Magnonen überlagert.

Unterhalb des Phasenüberganges wurde die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Reflexintensitäten untersucht, welche auch von nuklearen BRAGG-Reflexen überlagert sein können. Daraus lassen sich die Übergangstemperaturen der einzelnen Phasen bestimmen. In Abbildung 9.4 sind die Ergebnisse der Intensitätsmessungen charakteristischer Reflexe aufgetragen. Die Intensität der magnetischen Reflexe ist proportional zum Quadrat der Magnetisierung. Die Übergangstemperaturen sind im Nullfeld für den ferromagnetischen Übergang²⁹ $T_F = 231$ K, die zum gekanteten Antiferromagnetismus liegt bei $T_{CAF} = 200$ K. Entsprechende Messungen wurden von Kawano [KKKY96a] an anderen Zusammensetzungen durchgeführt. L. Vasiliu-Doloc und Mitarbeiter [VDLM⁺98a] haben für $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ eine Phasenübergangstemperatur für den gekanteten Antiferromagnetismus von $T_{CAF} \sim 205$ K festgestellt. Der Kantungswinkel wurde von dieser Arbeitsgruppe mit $9.4^\circ \pm 0.8^\circ$ bestimmt. Diese Kantung entsteht durch den Super-Austausch, der trotz des metallischen Ferromagnetismus erhalten bleibt. Die Schichten entlang [001] wechseln sich in ihrer

²⁹Literatur: $T_C = 240$ K [YHN⁺96], $T_C = 235$ K [VDLM⁺97][VDLM⁺98a]

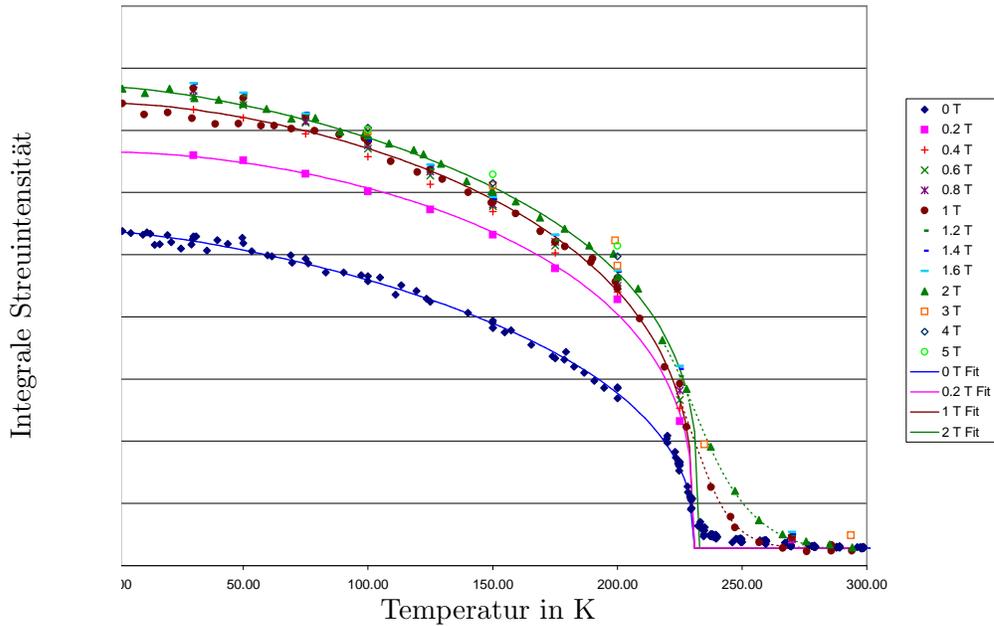


Abbildung 9.5: Integrale Streuintensität des (2 0 0)-Reflexes in $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ bei verschiedenen äußeren Magnetfeldern. Es wurden die Werte bei einem Magnetfeld von $H = 0$ T, 0.2 T, 1 T und 2 T mit der phänomenologischen Formel (3.33) unterhalb von T_C angepasst. Nahe dem Phasenübergang wurde, für die Messungen in einem Magnetfeld, die Kurve nur mit einer unterbrochenen Kurve weitergeführt, da sie dort stark von dem angepassten Verlauf abweicht.

Kippung (recht/links) ab. Dies entspricht auch dem Ergebnis in Kapitel 8. Starke Veränderung der Gitterkonstanten oder die Auflösung der pseudo-kubischen Symmetrie wurde bei dem in dieser Arbeit verwendeten Kristall nicht beobachtet.

An dem sehr schwachen $(\frac{7}{4} \frac{9}{4} 0)$ -Reflex wurde der Übergang zur Landungsordnung³⁰ bei einer Temperatur von $T_{CO} = 185$ K bestimmt. Der Wert stimmt mit denen der Literatur gut überein.

9.4 Langreichweitige Ordnung in einem externen Magnetfeld

Um Fehler durch Hysterese zu vermeiden und um die Neutronen-Messzeit effektiv nutzen zu können, wurde die Temperatur konstant gehalten und das Magnetfeld verändert (ansteigendes Magnetfeld). Bei der nächsten Temperatur wurde wieder im Nullfeld begonnen. Dieses Verfahren war gerechtfertigt, da die Arbeit von A.J. Campbell und Mitarbeitern [CBL⁺97] an $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mit der Zusammensetzung $x = 0.17$ gezeigt hat, dass die Temperatur- und Magnetfeld-Hysterese gering ist. Die Messungen wurden immer von tiefen zu höheren Temperatur durchgeführt. Das Abkühlen erfolgte ohne Magnetfeld.

³⁰Literatur: $T_{CO} = 190$ K [YHN⁺96], $T_{CO} \approx 190$ K [VDLM⁺98a]

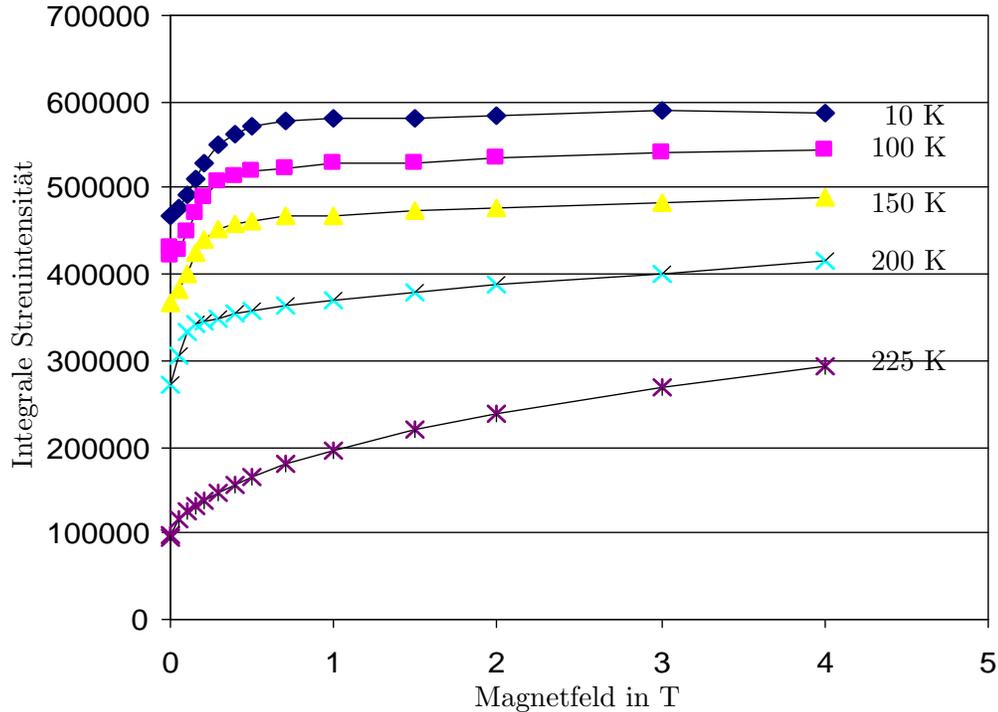


Abbildung 9.6: Magnetfeldabhängigkeit des ferromagnetischen orthorhombischen (2 0 0) Reflexes.

Um den Zusammenhang zwischen den magnetischen und elektrischen Eigenschaften herzustellen, wurden die Reflexe auch in einem Magnetfeld vermessen. In Abbildung 9.4 ist zum Vergleich die Intensität des (2 0 0)-Reflexes in einem äußeren Magnetfeld von $H = 2$ T über der Temperatur aufgetragen. Der in der Abbildung dargestellte elektrische Widerstand [UMA⁺95] wurde aus den in Abschnitt 9.6 erläuterten Gründen an einer anderen Probe gemessen. Durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes wird die Bildung der ferromagnetischen Ordnung begünstigt, der Phasenübergang verschiebt sich zu höheren Temperaturen (Abb. 9.4), was die starke Magnetfeldabhängigkeit des elektrischen Widerstandes erklären kann. Der Magnetowiderstandseffekt (Widerstandsmessung siehe Abb. 4.2b) zeigt sein Maximum kurz vor dem ferromagnetischen Phasenübergang.

Trägt man die Intensitäten bei verschiedenen Magnetfeldern über der Temperatur auf, erhält man die in Abbildung 9.5 dargestellte Kurve. Der Phasenübergang wird verbreitert, wie es aus der Theorie erwartet wird (vergl. Abb. 3.3). Wenn man die Werte der Verbreiterung weg lässt, erhält man in etwa die gleiche Phasenübergangstemperatur (als unterbrochene Linie angedeutet). Der reale „Phasenübergang“ liegt im Magnetfeld allerdings bei einer höheren Temperatur. Für ein Magnetfeld von $H = 1$ T ergibt sich $T_C(1 \text{ T}) \approx 250$ K und für $H = 2$ T ist $T_C(2 \text{ T}) \approx 270$ K. Die Verbreiterung wird dadurch bewirkt, dass durch das externe Magnetfeld die lokalen Spins eine stärkere Vorzugsrichtung spüren und sich so ferromagnetisch ausrichten. Durch die starke Spinpolarisation der Leitungselektronen wird der Elektronenaustausch erleichtert (Beweg-

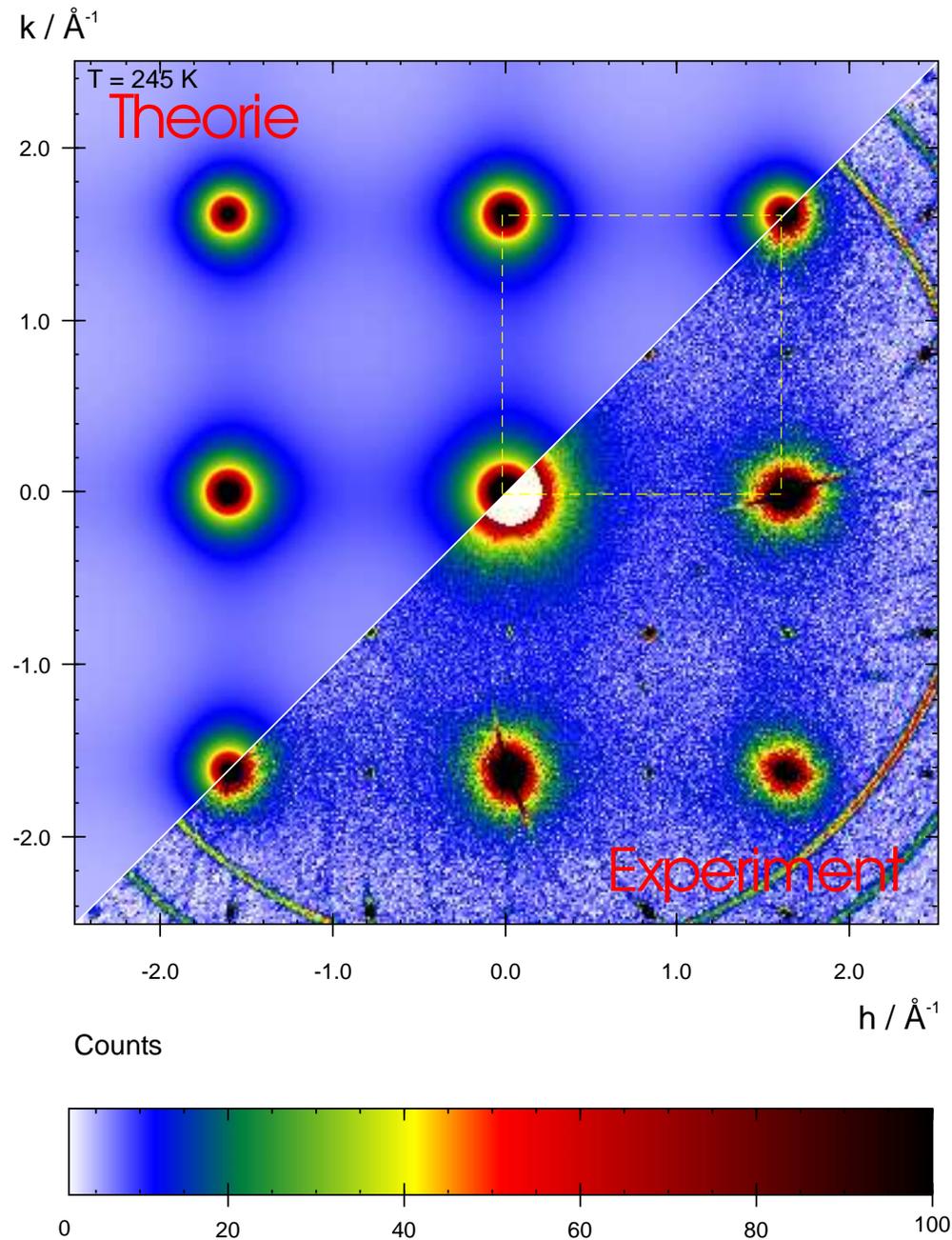


Abbildung 9.7: Der Vergleich des Streubildes aus dem Experiment mit dem der Theorie angepassten Streuverteilung bei einer Temperatur von $T = 245 \text{ K}$. Zusätzlich ist die vergrößerte kubische Zelle eingezeichnet. Die Achsen entsprechen der $(1\ 1\ 0)$ und $(0\ 0\ 2)$ Richtung in der orthorhombischen Struktur.

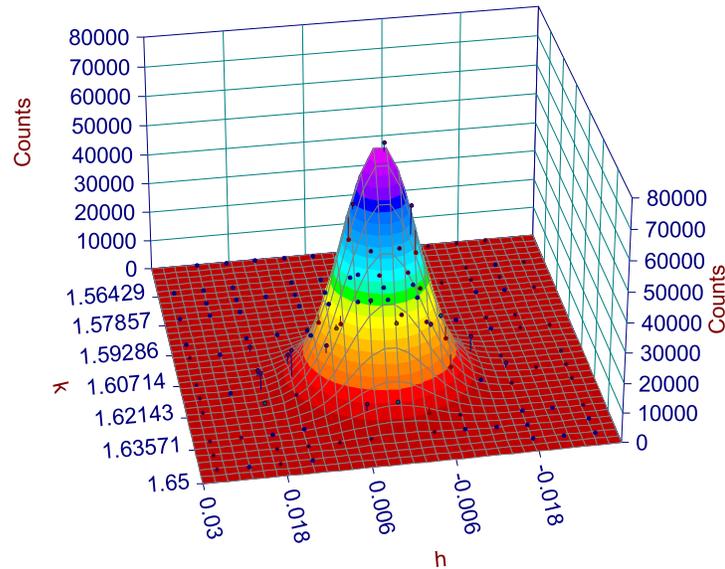


Abbildung 9.8: Ein Beispiel für die dreidimensionale LORENTZ-Anpassung mit dem Programm *TableCurve3D*.

lichkeit). Das wiederum steht im direkten Zusammenhang mit der Leitfähigkeit und so mit dem CMR-Effekt.

Bei tiefen Temperaturen, bei denen sich eine magnetische Sättigung eingestellt hat, wird ein Anstieg der Magnetisierung durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes beobachtet (Abb. 9.6). Ohne ein äußeres Magnetfeld kanten die Spinmomente, d.h. sie sind nicht vollständig in eine Richtung ausgerichtet. Erst durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes werden die Spins in Richtung des Magnetfeldes gedreht. Bereits in einem Magnetfeld von $H = 0.2$ T ist über die Hälfte der Spin-Sättigungsmagnetisierung erreicht. Bei dem orthorhombischen (2 0 0)-Reflex ist zu erkennen, dass sich bis ungefähr zu einer Temperatur von $T = 150$ K die Magnetisierung schnell sättigt. Zu höheren Temperaturen nimmt die Steigung der Anfangsflanke ab. Nahe dem Phasenübergang $T_c = 231$ K zur paramagnetischen Phase nimmt die Magnetisierung fast gleichförmig bis zu den maximal gemessenen $H = 4$ T zu und hat bei diesem Magnetfeld nicht einmal die Hälfte des Tieftemperaturwertes.

9.5 Paramagnetische Nahordnung

Die diffuse Streuung im paramagnetischen Bereich wurde im Temperaturbereich von $T_c = 231$ K bis $T = 320$ K untersucht. Dabei soll der Zusammenhang mit der langreichweitigen Ordnung im Bereich des verbreiterten Phasenüberganges im Magnetfeld nicht außer acht gelassen werden. Des Weiteren wurde abgeschätzt, wie gut sich nukleare BRAGG-Reflexe und diffuse Streuung separieren lassen. Die Hauptstreuungsebene wurde mit der Flat-Cone-Geometrie verlassen.

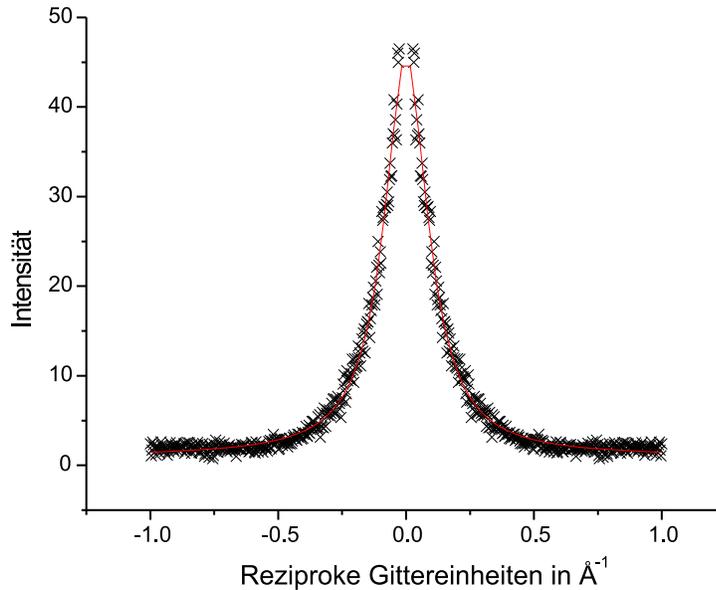


Abbildung 9.9: Die LORENTZ-Anpassungen an die auf Kreisen aufsummierten Streuergebnisse um den $(2\ 0\ 0)$ Reflex (bei $T = 260$ K) herum mit dem Programm *Origin*. Der scharfe nukleare BRAGGreflex wurde herausgeschnitten.

9.5.1 Diffuse Streuung in der Hauptstrebene

Zur Anpassung der diffusen Streuverteilung an die Molekularfeld-Theorie wurde das Programm *TVtueb* (siehe Kap. 6) benutzt. Auf Grund der pseudo-kubischen Struktur muss nur ein Wechselwirkungsparameter J verfeinert werden. Beim Gleichsetzen von renormalisierter Temperatur T_R mit der Probestemperatur T_{Probe} ergibt sich eine starke Variation des Wechselwirkungsparameters J als Funktion der Temperatur (Abb. 9.10). So ließ sich nahe dem Phasenübergang T_F ein Wert von $J = 10.4$ K und bei der höchsten von uns gemessenen Temperatur ($T = 320$ K) ein $J = 12.9$ K bestimmen. Um den Kristall nicht zu zerstören, wurde von höheren Temperaturen abgesehen, weil zu befürchten ist, dass der Kristall beim kristallographischen Phasenübergang zur rhombohedrischen Phase (Abb. 4.3) Schaden nehmen könnte. Man kann annehmen, dass der Wechselwirkungsparameter zu einem Wert von $J_{T \rightarrow \infty} = 13$ K konvergiert, der in einer reinen Molekularfeld-Theorie zu einem Phasenübergang bei $T_R = 308$ K führt. Allerdings muss man einräumen, dass auch ein höherer Wert für den Wechselwirkungsparameter denkbar wäre. Es wurde ein Wechselwirkungsparameter von $J = 13$ K für eine Verfeinerung angenommen und konstant gehalten. Aus diesem Grunde variiert die renormalisierte Temperatur T_R . In Abbildung 9.7 ist eine solche Anpassung dargestellt. Die renormalisierte Temperatur kann als Parameter zur Beschreibung der Abweichung von der Molekularfeld-Theorie betrachtet werden (siehe Abschnitt 3.3). In Abb. 9.13 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Vergleicht man die Ergebnisse mit denen aus der Spinwellen-Theorie, so sind die Wechselwirkungsparameter größer als die mit der Molekularfeld-Theorie bestimmten. In der Arbeitsgruppe um Vasiliu-Doloc wurde mit inela-

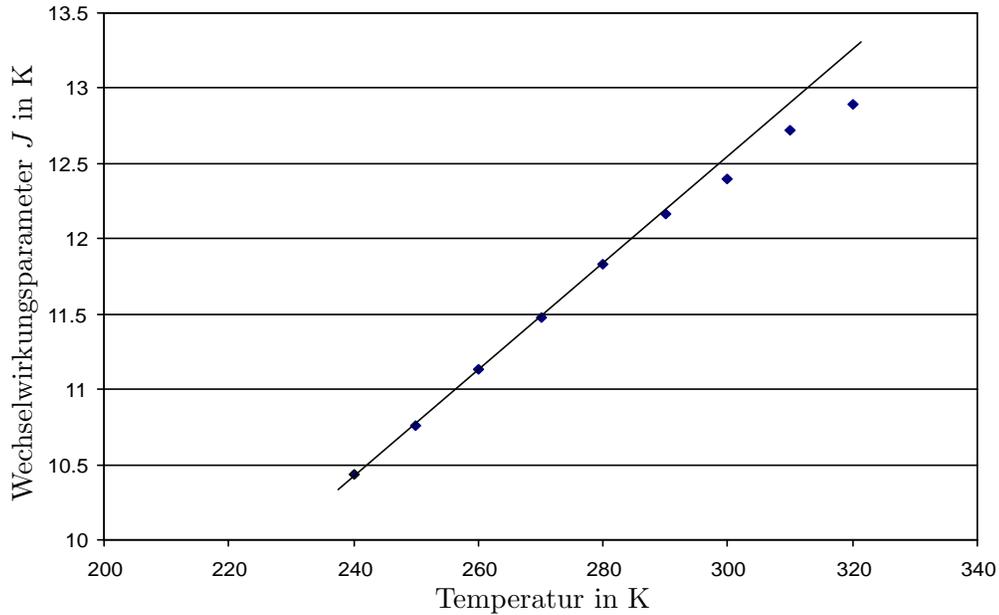


Abbildung 9.10: Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters J in $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$. Die Ausgleichsgerade verdeutlicht die Abweichung von einem linearen Verhalten. Die Steigung wird zu höheren Temperaturen hin kleiner.

stischer Neutronen-Streuung die Spin-Dynamik in $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ untersucht [VDLM⁺97] und eine Spin-Konstante von $D_{T=0\text{ K}} = 83.75 \pm 0.36 \text{ meV}\text{\AA}^2$ (siehe Abb. 9.11) festgestellt. Das ergibt einen Wechselwirkungsparameter von $J = 17.4 \text{ K}$. Dieser Wert wurde in der folgenden Veröffentlichung [VDLM⁺98a] nach oben auf $D_{T=10\text{ K}} = 94.87 \pm 1.18 \text{ meV}\text{\AA}^2$ (entspricht $J = 20.0 \text{ K}$) korrigiert. Bei höheren Temperaturen fällt dieser auf einen Wert von $D_{T=220\text{ K}} = 40.53 \pm 0.13 \text{ meV}\text{\AA}^2$ ($J = 8.5 \text{ K}$). Für die Temperaturwerte, welche die richtigen Wechselwirkungen nach der Spinwellen-Theorie beschreiben, liegen die berechneten Übergangstemperaturen weit über den gemessenen. Es ist aber bekannt, dass Fluktuationen die CURIE-Temperatur bei drei-dimensionalen ferromagnetischen Momenten, insbesondere bei metallischen Systemen, reduzieren.

Um die Qualität der Anpassung zu überprüfen wurden die Reflexe einzeln mit LORENTZ-Kurven angepasst. Mit dem Programm *TableCurve3D* wurde versucht die Daten an eine kreissymmetrische 3 dimensionale LORENTZ-Kurve anzupassen. Wie man in Abbildung 9.8 sieht, ist eine Beurteilung der Fit-Qualität nur schwer möglich. Das Programm *TVtueb* wurde entsprechend so erweitert, dass es möglich war um den Reflex herum auf Kreisradien die Streueignisse aufzusummieren. Dadurch ist es möglich die gesamte Anzahl der gezählten Neutronen zur Auswertung zu benutzen. In Abbildung 9.9 ist ein Beispiel für eine LORENTZ-Kurven-Anpassung dargestellt.

Aus der Amplitude der LORENTZ-Kurve lässt sich die inverse Suszeptibilität bestimmen. Diese wurden auf das Ergebnis aus der Molekularfeld-Theorie normiert. In Abbildung 9.13 sind beide Ergebnisse dargestellt. Sie zeigen eine gute Übereinstimmung. Die mit der Anpassung der Molekularfeld-Theorie ermittelten Ergebnisse liegen für tiefe Temperaturen zu hoch. Das bedeutet, dass

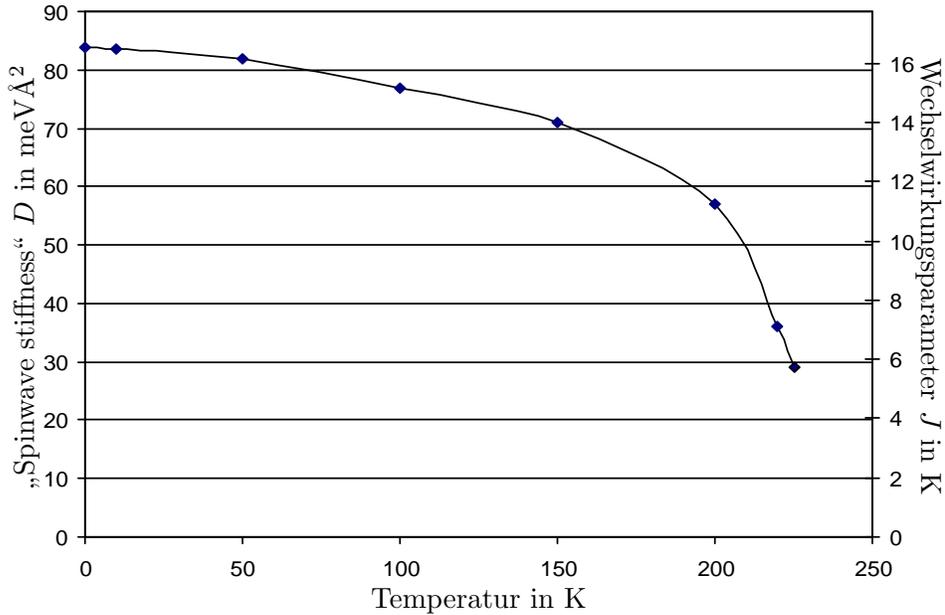


Abbildung 9.11: Die Temperaturabhängigkeit der Spinwellensteifigkeit in $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ [VDLM⁺97].

der nukleare BRAGG-Reflex nicht vollständig herausgeschnitten werden konnte, da in diesem Bereich die diffuse Streuung höher und schmaler wird.

9.5.2 Diffuse Streuung in einer Zwischenebene

Die nuklearen BRAGG-Reflexe waren durch Überstrahlungseffekte des Detektors und die Mosaikstruktur der Probe nur schwer herauszuschneiden, welches das eigentliche Problem bei der Auswertung der diffusen Streuung darstellte. Das Instrument E2 verfügt über die Möglichkeit mit Hilfe der Flat-Cone-Geometrie in einer höheren Schicht des Einkristalls zu messen (siehe Abb. 9.14). Es wurde eine Ebene dicht neben den nuklearen Reflexen gewählt. Es reichte die 0.1-te Schicht (bei einem Flat-Cone-Winkel von $\mu = 3.5^\circ$) aus, um die nuklearen Reflexe auszublenden. Ein großer Nachteil ist die schwächer werdende diffuse Streuintensität, je weiter man sich von der nullten Schicht entfernt, desto geringer wird diese. Beide Verfahren liefern die gleichen Ergebnisse.

9.5.3 Diffuse Streuung in einem externen Magnetfeld

Um den CMR Effekt besser verstehen zu können wurde das Verhalten der diffusen Streuung in einem äußeren Magnetfeld ($H = 2 \text{ T}$) analysiert. In Abbildung 9.15 ist die inverse Suszeptibilität über der Temperatur aufgetragen. Wie schon bei der Zusammensetzung $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$, ist auch hier die Magnetisierung im Magnetfeld verstärkt und der Phasenübergang zu höheren Temperaturen hin verschoben. Oberhalb des „Phasenübergang“ von $T_M \approx 275 \text{ K}$ ist ein linearer Verlauf zu beobachten. Unterhalb von T_M existieren große Korrelationen. Der Temperaturbereich ist auf Grund der hohen „Phasenübergangstemperatur“ T_M

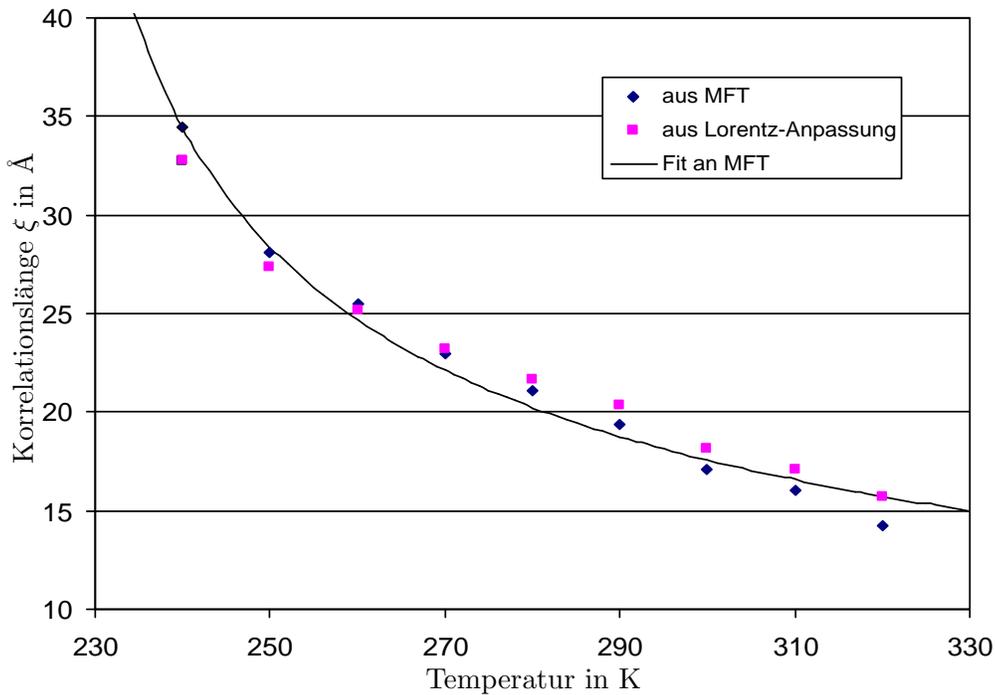


Abbildung 9.12: Die Korrelationslänge über der Temperatur aufgetragen und entsprechend der Molekularfeld-Theorie angepasst.

und der Maximaltemperatur des Vertikalmagneten VM3 bei $T_{max} = 295$ K, sehr eingeschränkt.

9.6 Elektrische Leitfähigkeit

Da ein direkter Zusammenhang zwischen der magnetischen Nahordnung und dem CMR-Effekt hergestellt werden sollte, war es naheliegend an dem Einkristall die elektrische Leitfähigkeit zu bestimmen. Im Normalfall können die Ergebnisse aus anderen Veröffentlichungen oder aus Pulvermessungen herangezogen werden. Allerdings hängen die Eigenschaften stark vom Herstellungsverfahren (Sauerstoffgehalt) ab.

Aus diesem Grunde wurde versucht eigene Widerstandsmessungen durchzuführen. Der Einkristall wurde in eine eigens für diesen Zweck angefertigten Halterung geklemmt und mit Schrauben bzw. mit Silberpaste kontaktiert. In dem metallischen Teil der Halterung war das Probenthermometer montiert. Die Halterung hatte ein entsprechendes Gewinde, welches den Einbau in den VM3-Kryomagneten ermöglichte. Zur Kontaktierung der Probe wurden die zusätzliche Messleitungen in einem speziellen Probenstab genutzt. Der Widerstand wurde mit einem *Keithley* Model 199 Multimeter im Vier-Punkt-Verfahren ausgelesen. Die Temperaturmessung erfolgte durch das Auslesen des elektrischen Widerstandes eines kalibrierten *LakeShore* CGR-Carbon-Glass Temperatursensor mit einem *LakeShore*-Temperature Controller. Die Temperatur wurde dann mit der mitgelieferten Kalibrierungskurve errechnet. Es wurde das Magnet-

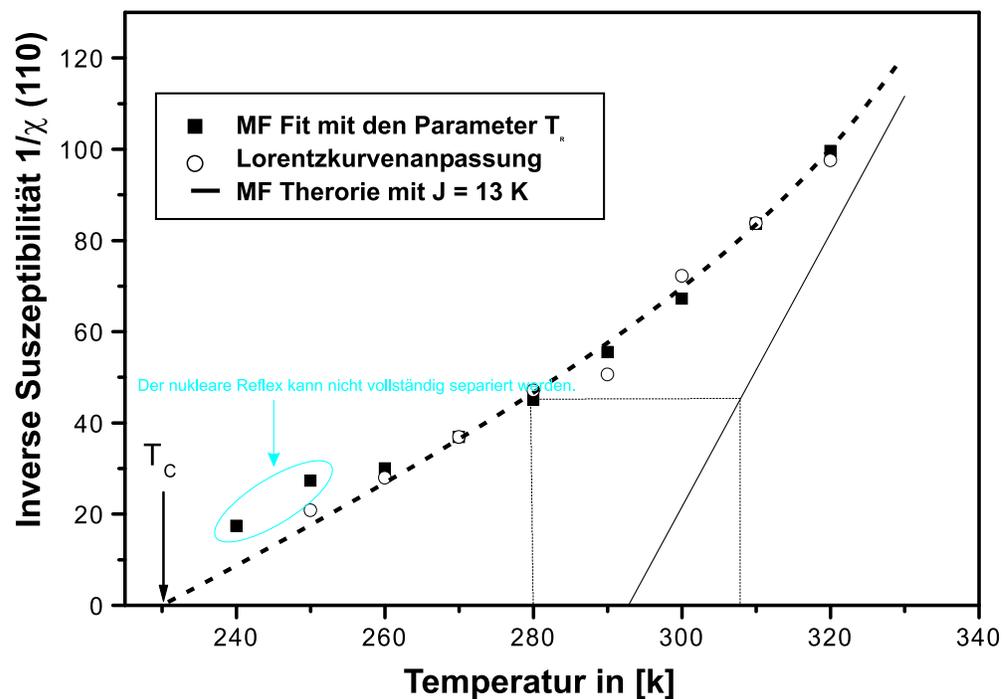


Abbildung 9.13: Die in $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ gemessene inverse Suszeptibilität bei verschiedenen Temperaturen und zwei unterschiedlichen Auswertungsverfahren. Die gefittete renormalisierte Temperatur ($T = 308$ K) ist für die Messtemperatur von 280 K eingezeichnet (gepunktete Linie). Die inverse Suszeptibilität welche sich aus der Molekularfeld-Theorie mit einem Wechselwirkungsparameter von $J = 13$ K ergibt, wurde als durchgezogene Linie dargestellt. Die konvergente Annäherung an diesen Wert wird mit der gestrichelten Linie verdeutlicht.

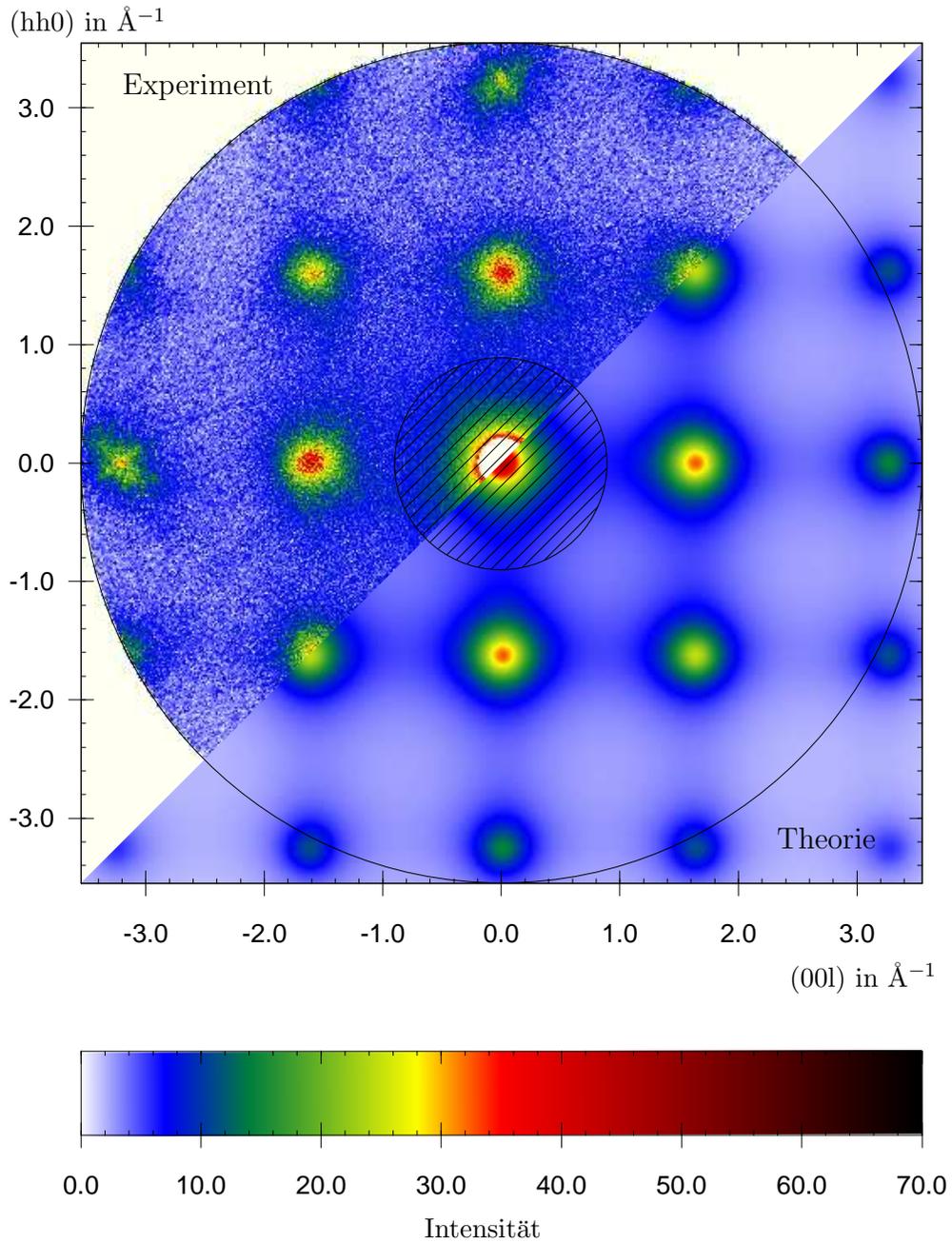


Abbildung 9.14: Die Anpassung der diffusen Streuung in der 0.1-ten Zwischenebene ($\mu = 3.5^\circ$) von $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ ergab bei Zimmertemperatur einen Wechselwirkungsparameter von $J = 12.6$ K.

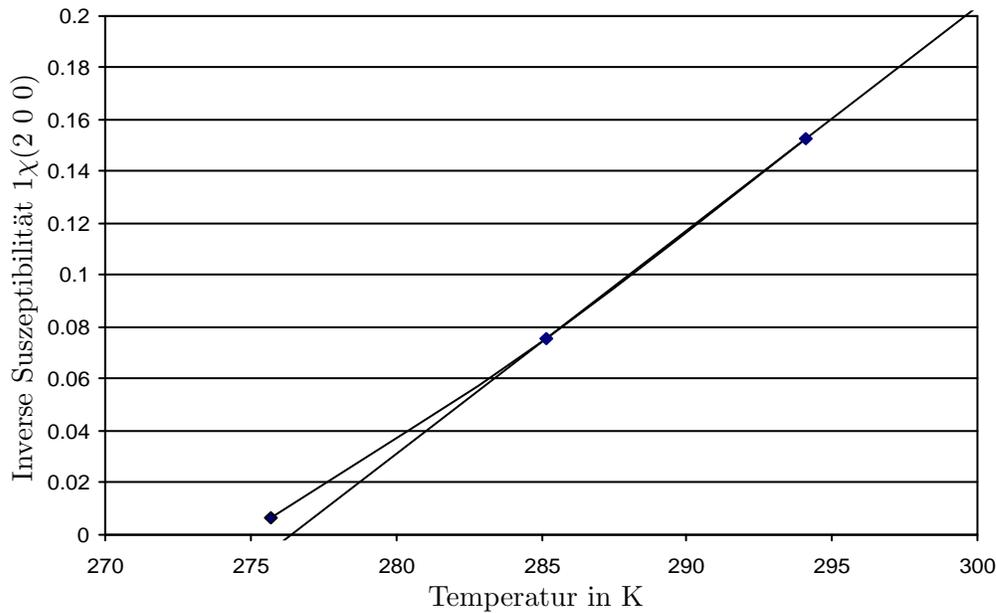


Abbildung 9.15: Inverse Suszeptibilität von $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ in einem Magnetfeld von 2 T.

Netzteil PS120-10 von der Firma *Oxford* verwendet. Die Ansteuerung erfolgte über eine GPIB IEEE 488.2 Schnittstelle. Damit sowohl die Temperatur als auch das Magnetfeld möglichst dicht abgerastert werden konnten, wurde ein Computer-Programm in *MS Visual C++* entwickelt, welches Scans auch im Nicht-Persistent-Mode durchführen konnte. Dieses Verfahren ermöglicht schnelle Magnetfeldscans.

Nachdem der Messaufbau einwandfrei funktionierte, wichen die Ergebnisse von denen der Literatur ab. Es konnte zwar ein ähnlicher Widerstandsverlauf mit der Vier-Pol-Messung aufgenommen werden, doch zeigte dieser keine Magnetfeldabhängigkeit (siehe Abbildung 9.16). Wenn man sich dagegen die Teilstrecken im Zwei-Pol-Messverfahren betrachtet, welche in Abbildung 9.17 aufgetragen sind, wird das Problem ersichtlich. Kleine Randbereiche des Einkristall haben unterschiedliche Mischverhältnisse und Sauerstoffgehalte. Betrachtet man den Einkristall als ein Widerstand-Geflecht, so können Trennschichten wie ein „Schalter“ wirken und Sprünge in den 2-pol Messungen bewirken. Diese dünnen Fehlbereiche stören bei der Betrachtung mit Neutronen nicht, da es sich nur um Oberflächeneffekte handelt, doch für die Widerstandsmessung sind solche um bis zu Faktor 100 höhere Widerstände nicht zu korrigieren. Trotz allem ist die Vier-Punkt-Messung stetig. Um eventuell vorhandene Strukturen von gut leitenden Bereichen zu unterbinden müsste man den Einkristall in eine polykristalline Probe „zermalen“ oder man könnte die mutmaßlich schlechten äußeren Bereiche wegschneiden. Beide Möglichkeiten konnten auf Grund der Leihgabe der Probe nicht durchgeführt werden. Sowohl an Pulverproben (u.a. [MRC⁺95]) als auch an geschnittenen Einkristallen [ADL⁺95] konnte die Leitfähigkeit bestimmt werden. Steenbeck und Mitarbeiter [SEK⁺97] haben u.a. Widerstandsmessungen an epitaxiierte Einkristall-Filmen durchgeführt. Beachtenswert sind

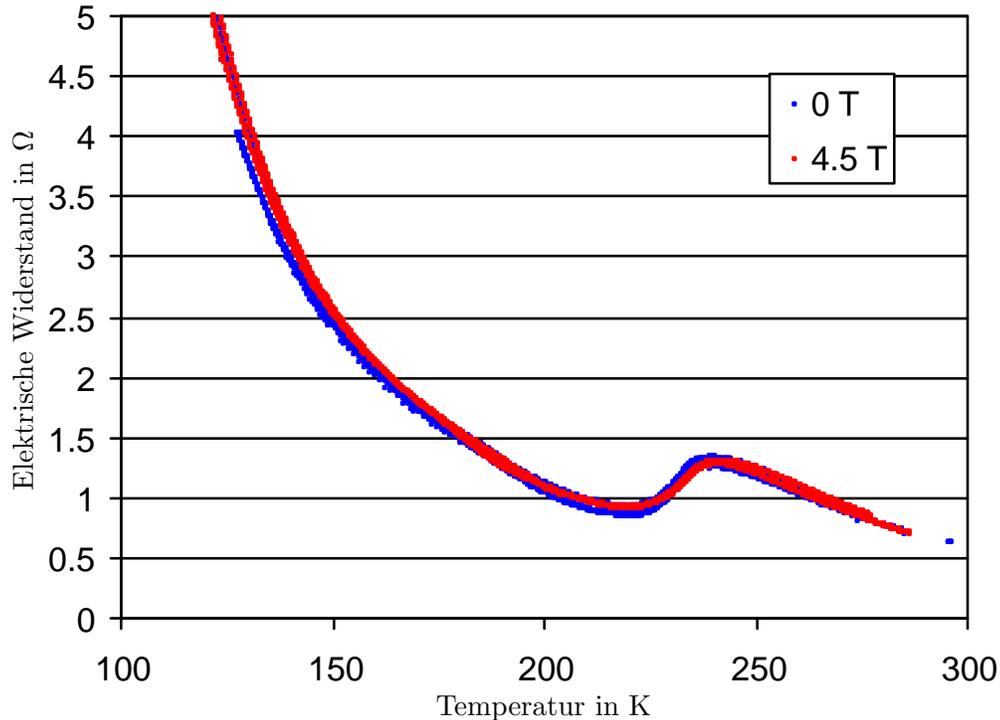


Abbildung 9.16: Der elektrische Widerstand der an einem $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ -Einkristall mit der 4-pol-Messung bestimmt wurde, über der Temperatur bei verschiedenen äußeren Magnetfeldern.

die Ergebnisse von A. Anane und Mitarbeiter [ADLD⁺97] in denen festgestellt wurde, dass die Leitfähigkeit senkrecht zur c -Achse besser ist als in c -Richtung. Bei Pulverproben muss die Korngröße berücksichtigt werden [MMRR96].

9.7 Vergleich von Magnetismus und Leitfähigkeit

Dass die elektrische Widerstandsänderung mit der langreichweitigen magnetischen Wechselwirkung im Zusammenhang steht, ist bekannt. In Abbildung 9.18 ist der Zusammenhang von der Magnetisierung-Differenz $\Delta M = M_{2T} - M_{0T}$ mit der relativen Widerstandsänderung $\rho_{MR} = R_{0T}/R_{2T}$ durch das Anlegen eines Magnetfeldes (hier $H = 2$ T) dargestellt. Das Verhalten der Magnetisierung-Differenz der geordneten Phase ist im Bereich des Phasenüberganges der relativen Widerstandsänderung sehr ähnlich. Trotz des verbleibenden Unterschiedes der Magnetisierung verschwindet die relative Änderung des elektrischen Widerstandes wesentlich früher. Die Magnetisierung, welche sich aus der Suszeptibilität des paramagnetischen Bereich ergibt, zeigt einen Anstieg proportional zum Magnetowiderstand.

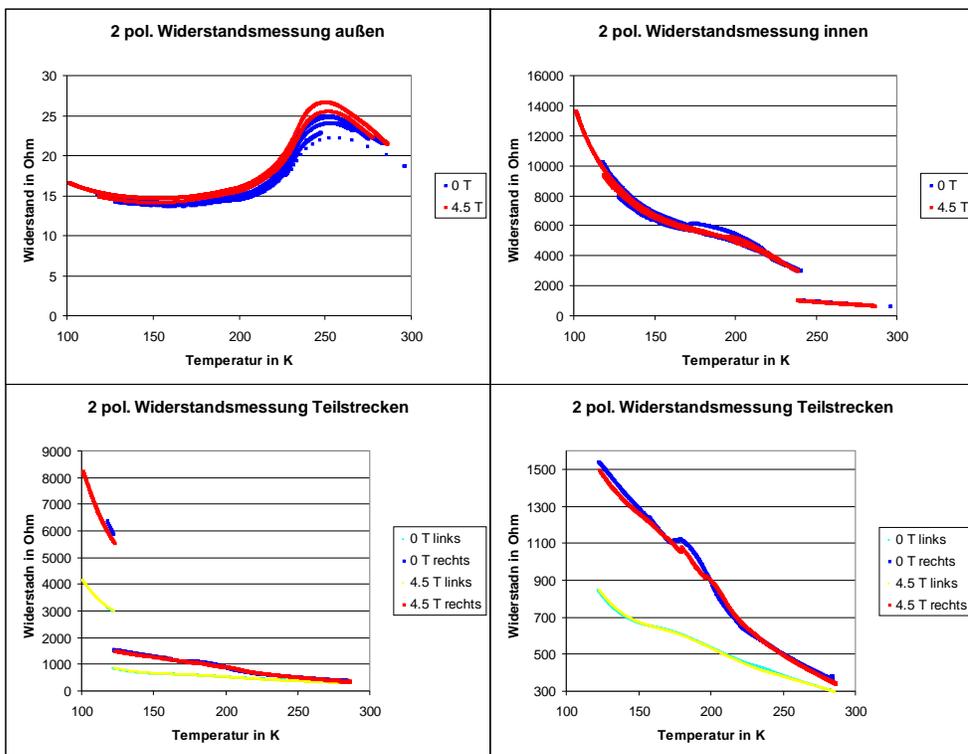


Abbildung 9.17: Der Vergleich unterschiedlicher Messmethoden an einem $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ -Einkristall zeigt auf, dass es nicht möglich ist an diesem Einkristall ohne dessen Zerstörung den Widerstand richtig zu bestimmen.

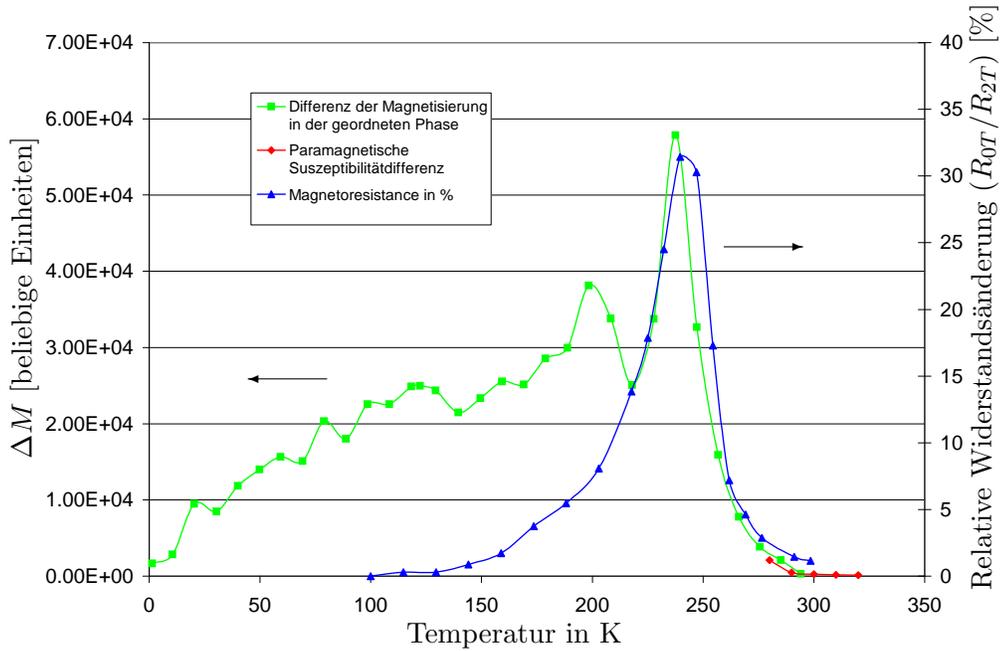


Abbildung 9.18: Die relative elektrische Widerstandsänderung (R_{0T}/R_{2T}) [ZZD99] im Vergleich mit der Magnetisierungsänderung (M_{0T}/M_{2T}) und der paramagnetischen Suszeptibilitätsdifferenz.

9.8 Zusammenfassung

Bei dem verwendeten $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ Einkristall treten auf Grund der annähernd gleichen Gitterabstände (pseudokubisch, Pbnm) keine beobachtbaren Verzwilligungen auf, so dass wir den Kristall bezüglich der magnetischen Nahordnung als kubisch betrachteten. In der magnetisch ferngeordneten Phase ist die diffuse Streuung von Streuung an Spinwellen (Magnonen) überlagert.

Die Temperaturabhängigkeit von magnetischen Reflexintensitäten wurde untersucht, welche auch von nuklearen BRAGG-Reflexen überlagert sein können. Die Intensität der magnetischen Reflexe ist proportional zum Quadrat der Magnetisierung. Daraus ließen sich die Übergangstemperaturen der einzelnen Phasen bestimmen. Ohne ein externes Magnetfeld bildet sich unterhalb von $T_F = 231$ K die ferromagnetische Phase aus. Bei einer Temperatur von $T_{CAF} = 200$ K ist ein zusätzlicher antiferromagnetischer Reflex erkennbar, und es entsteht ein gekanteter Antiferromagnet. Anhand des sehr schwachen $(7/4\ 9/4\ 0)$ -Reflexes bestimmten wir den Übergang zur Landungsordnung bei $T_{CO} = 185$ K. In einem externen Magnetfeld wird der Phasenübergang zu höheren Temperaturen hin verbreitert. Bei einem Magnetfeld von $H = 1$ T ist die Sättigungsmagnetisierung unterhalb einer Temperatur von $T = 200$ K schon fast erreicht.

Die direkte Messung des elektrischen Widerstandes an unserem Einkristall war nicht erfolgreich, da es in den dünnen Randbereichen zu Konzentrations- und damit zu spezifischen Leitfähigkeitsänderungen kommt. Die Zerstörung des Einkristalls kam nicht in Frage.

Bei der Auswertung der diffusen Streuung in der paramagnetischen Pha-

se muss auf Grund der pseudo-kubischen Struktur nur eine Wechselwirkung J zum nächsten Nachbar berücksichtigt werden. Die diffuse Streuung wird von BRAGG-Reflexen überlagert. Um zu zeigen, dass man bei der Heraustrennung keinen systematischen Fehler macht, wurden Schnitte (auch auf Kreisradien) um die BRAGG-Reflexe herum durchgeführt, so dass man eine zweidimensionale und isotrope Verteilung erhält, welche an eine LORENTZ-Verteilung angepasst werden konnte. Die aus der Amplitude der LORENTZanpassung bestimmte inverse Suszeptibilität $1/\chi(0,0,0)$ stimmt gut mit der aus einer erweiterten Molekularfeld-Theorie bestimmten überein. Die Anpassung wurde auch hier mit dem Programm *TVtueb* durchgeführt. Zusätzlich liefert die Halbwertsbreite die reziproke Korrelationslänge $1/\xi$.

Der Wechselwirkungsparameter J variiert von $J = 10.4$ K nahe dem Phasenübergang T_C bis $J = 12.9$ K bei der höchsten von uns genutzten Temperatur ($T = 320$ K). Der Wechselwirkungsparameter zeigt eine Konvergenz zu einem Wert von $J_{T \rightarrow \infty} = 13$ K, so dass wir eine renormalisierte Temperatur T_R einführen konnten, die die Abweichung des Wechselwirkungsparameters beschreibt (siehe Abb. 9.13). Ohne den zusätzlichen Parameter der Renormalisierung müsste der Phasenübergang nach der Molekularfeld-Theorie bei $T_R = 308$ K liegen. Der Wechselwirkungsparameter aus Spinwellenmessungen liegt bei über $J = 17$ K [VDLM⁺97].

In einem Magnetfeld von 0 bis 5 Tesla wurde die reziproke Hauptebene aufgenommen. Die Auswertung der Neutronen-Streuverteilung zeigte eine verstärkte ferromagnetische Nahordnung. Die erhöhten ferromagnetischen Magnetisierung verstärken die elektrische Leitfähigkeit auf Grund des Doppelaustausches.

Die Wechselwirkungsparameter in einer höheren (0.1ten) Zwischenebene stimmen mit denen der nullten Schicht überein.

Kapitel 10

La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ - Pseudo-kubischer Ferromagnet

Für die Zusammensetzung La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ ($x = 0.2$) ist nach dem Phasendiagramm in Abbildung 4.3 (Seite 21 nach H. Kawano und Mitarbeiter [KKKY96b]) eine rhombohedrische Struktur bei Zimmertemperatur zu erwarten. In einer Arbeit von D. Kuščer und Mitarbeitern [KHH⁺00] wurde aber eine orthorhombische Struktur bestimmt. Das entspricht den Beobachtungen im Rahmen dieser Arbeit, auch wenn bei der Auswertung der diffusen Streuung von einer pseudo-kubischen Struktur ausgegangen wurde. Mohan und Mitarbeiter [MMK⁺97] haben La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃-Pulver mit Röntgenstrahlung untersucht und dabei eine Gitterkonstante von $a = 5.463(8)$ Å, $b = 5.527(3)$ Å und $c = 7.75(2)$ Å ($c/\sqrt{2} \approx 5.48$ Å) festgestellt. Das entspricht den hier bestimmten Gitterkonstante von $a \approx c/\sqrt{2} \approx b = 5.49$ Å an dem verwendeten Einkristall. Der Magneto-Widerstand-Effekt beträgt $\Delta\rho/\rho_0 = 20\%$ bei 15 T.

Die magnetische Struktur ist in der geordneten Phase ferromagnetisch. Das bedeutet, dass die Auswertung analog zur der von La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃ (Kap. 9) erfolgen kann.

Entsprechend erfolgte die Untersuchung des ferromagnetischen Phasenüberganges. Die Wechselwirkungsparameter wurden mit einer erweiterten Molekularfeld-Theorie der diffuse Streuung in vollständigen Ebenen bestimmt und mit den Ergebnissen aus LORENTZanpassungen verglichen.

10.1 Experimentelles

Bei dem untersuchten Einkristall handelte es sich um einen etwa 40 mm langen und ca. 6 mm dicken Zylinder, der kurzfristig von A.H. Moudden zur Verfügung gestellt werden konnte. Der Einkristall war in die Halterung eingeklebt, so dass es nicht möglich war, die Probe über 340 K zu erhitzen.

Das Experiment wurde am Instrument E2 des HMI Forschungsreaktors unter Verwendung einer Wellenlänge von $\lambda = 1.21$ Å und $\lambda = 2.39$ Å durchgeführt. Um sicher zu stellen, dass die quasistatische Näherung eingehalten wird, wurden die Messungen der diffusen Streuung bei der kürzen Wellenlänge durchgeführt.

Es wurden der Orange Cryofurnace OF1 (Abs. 5.2) und der Hochtemperaturofen HTF1 (Abs. 5.2) benutzt, da eine Maximaltemperatur von $T = 340$ K erreicht werden sollte.

10.2 Magnetische Phasenübergänge

Die magnetischen Reflexe (0 2 0), (2 0 0), (1 1 0) und (2 2 0) wurden in einem Temperaturbereich von $T_{Probe} = 190$ K bis $T_{Probe} = 330$ K untersucht. Alle Reflexe hatten einen intensitätsstarken nuklearen BRAGG-Anteil (siehe Abb. 10.1).

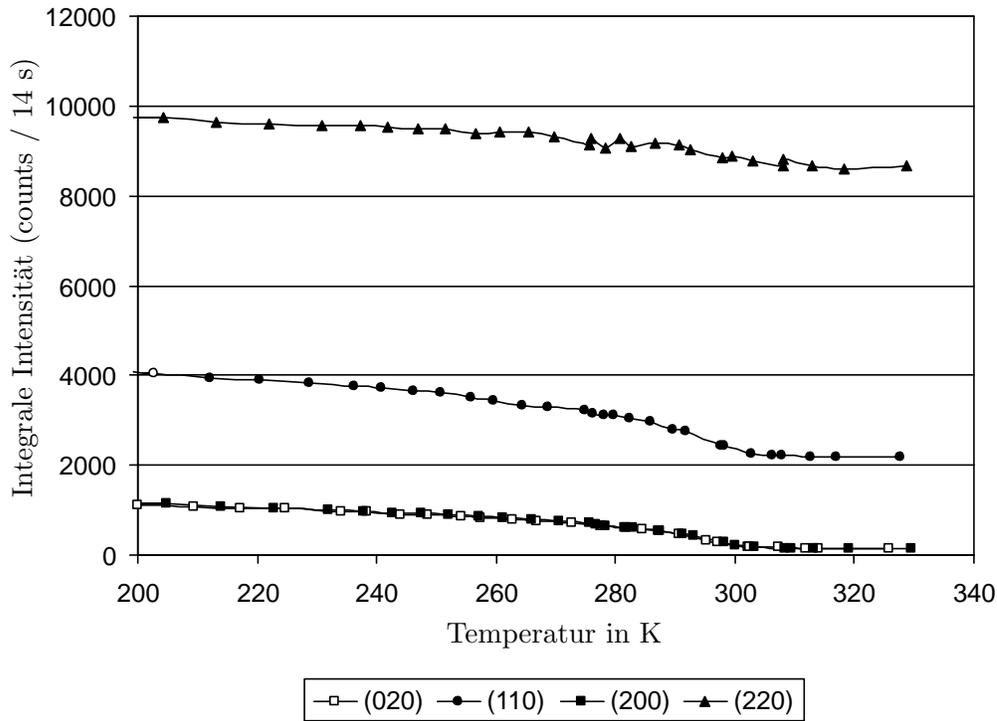


Abbildung 10.1: Integrale Streu-Intensitäten des (2 0 0), (0 2 0), (1 1 0) und (2 2 0) Reflexes über der Temperatur aufgetragen.

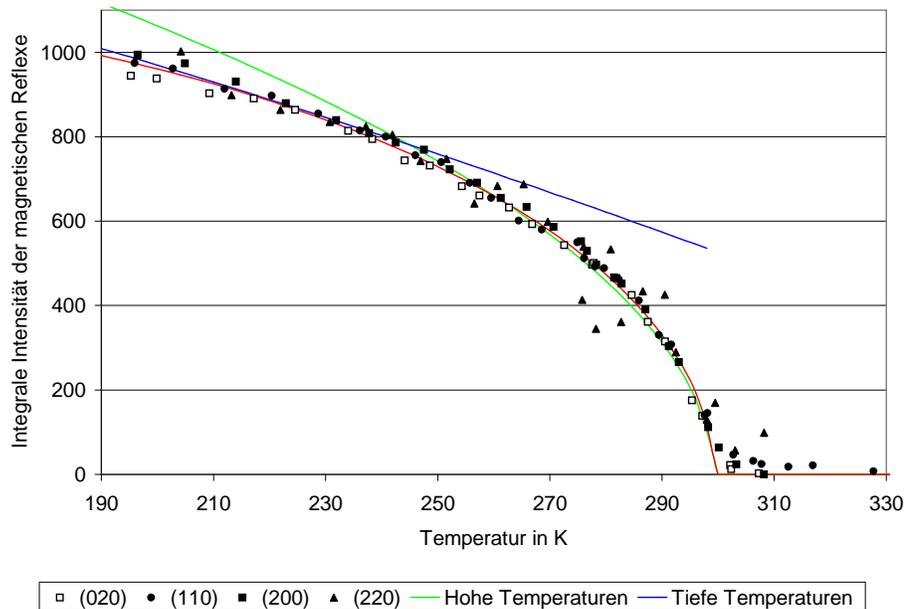


Abbildung 10.2: Normierte magnetische Reflexe. Es wurden die gemittelten Hochtemperaturnäherungen als grüne Linie, die Tieftemperaturnäherung als blaue Linie und die Werte der phänomenologischen Formel (3.33) als rote Linie eingezeichnet. Die Reflexpositionen sind zum besseren Verständnis in Abbildung 10.7 eingezeichnet.

Wenn man diesen abzog und die magnetischen Intensitäten aufeinander skalierte, erhält man den in Abbildung 10.2 aufgetragenen Verlauf. Alle Intensitätsverläufe wurden mit der phänomenologischen Formel (3.33) $I(T) = C(1 - \tau^d)^e$ angepasst.

Parameter	Eigene Anpassung	Literatur [VDLM ⁺ 98b]
C	1180 ± 20	
d	2.7 ± 0.1	
e	0.505 ± 0.005	
β	0.252 ± 0.002	0.29 ± 0.01
T_C	$299.1 \pm 0.3K$	$305.1 \pm 0.17 K$

Tabelle 10.1: Mittelwerte der Parameter zur Anpassung an den Intensitätsverlauf der magnetischen Reflexe.

Auf Grund der ferromagnetisch pseudo-kubischem Struktur verhalten sich alle untersuchten magnetischen Reflexe gleich. Einige Reflexe haben aufgrund des überlagernden hohen nuklearen Reflexes eine schlechte Statistik. Dennoch weichen sie im Mittel nur gering von einem Mittelwert ab. Die größte Ungenauigkeit hat Parameter d , der bei tiefen Temperaturen dominierende Parameter, mit $\pm 4\%$, da erst ab einer Temperatur von 190 K die Reflexe aufgenommen wurden. Für alle anderen Parameter ist die Ungenauigkeit bedeutend kleiner. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Tabelle 10.1 zusammengefasst. Der Phasenübergang³¹ wurde mit $T_C = 299.1 \pm 0.3 K$ bestimmt. In Abbildung 10.2 ist die gemittelte Kurve in rot eingezeichnet. Zum Vergleich wurde die Anpassung der Tieftemperaturnäherung nach Gl. 3.28 (Absch. 3.4.1) in blau und die Hochtemperaturnäherung nach Gl. 3.31 (Absch. 3.4.1) in grün berechnet und eingezeichnet. Der Gültigkeitsbereich ist gut zu erkennen. Die Werte stimmen in den Grenzfällen gut mit den Werten der phänomenologischen Formel (3.33) überein.

10.3 Diffuse Streuung

Bei der Auswertung der diffusen Streuung wurde nach dem gleichen Schema vorgegangen, wie es schon in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben wurde. Es wurde mit einer eindimensionalen Auswertung der LORENTZförmigen diffusen Streuverteilung begonnen. Dazu wurden mit dem Programm *TVtueb* Schnitte durch den (2 0 0) Reflex gelegt. Danach wurden die Daten in das kommerzielle Fit-Programm *PeakFit*³² mit LORENTZ-Kurven für die diffuse Streuung und GAUSS-Kurven für die nuklearen BRAGG-Reflexe modelliert. Dabei wurde die Breite und Amplitude der BRAGG-Reflexe gemeinsam verfeinert. Das Ergebnis ist in Abbildung 10.3 dargestellt.

Aus der Amplitude der LORENTZ-Kurve lässt sich, bis auf einen Faktor,

³¹Literatur: Einkristall: $T_C = 320 K$ [MTR⁺96], $T_C = 316 K$ [EH97]; Pulver: $T_C = 315 K$ [MMK⁺97]

³²Eingetragenes Warenzeichen der Firma *Jandel Scientific Software*

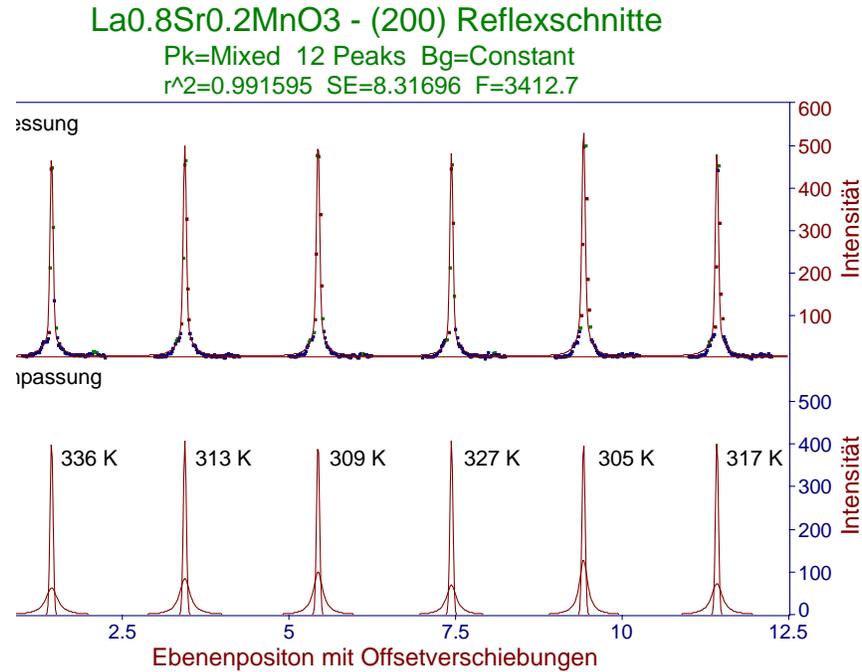


Abbildung 10.3: LORENTZanpassungen an Schnitten im reziproken Raum durch den (2 0 0) Reflex. Die Reflexe sind nicht der Temperatur nach geordnet mit gleichzeitiger gemeinsamer Verfeinerung des nuklearen BRAGG-Reflexes.

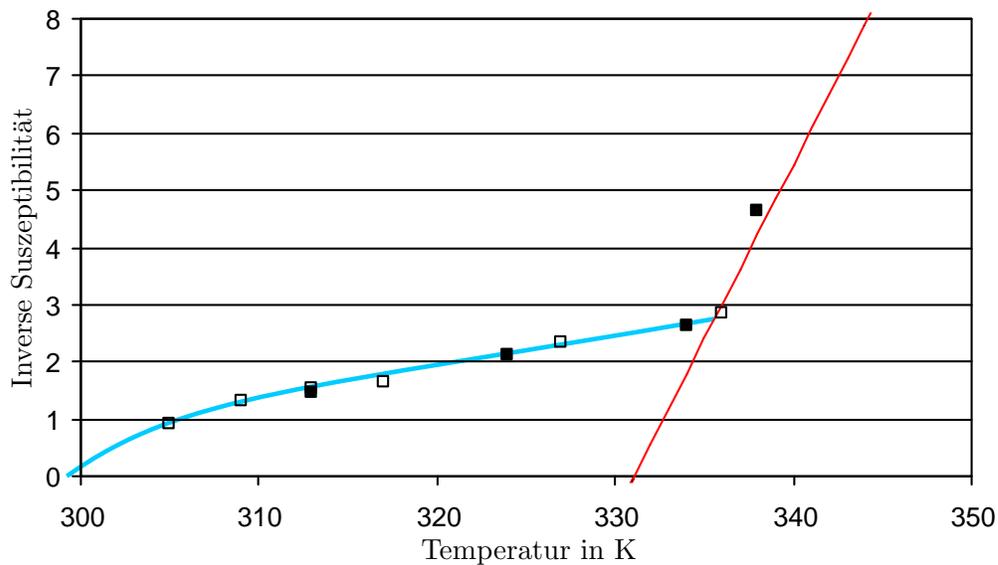


Abbildung 10.4: Die inverse Suszeptibilität über der Temperatur. Die offenen Quadrate sind die Ergebnisse aus der Anpassung von 1-dimensionalen Schnitten mit LORENTZ-Kurven. Die ausgefüllten Quadrate ergeben sich aus der Anpassung mit der Molekularfeld-Theorie. Die rote Linie verdeutlicht einen von der Molekularfeld-Theorie erwarteten Verlauf für einen Wert von $J = 14.8$ K. Die blaue Linie deutet einen möglichen Verlauf der Suszeptibilität bei tieferen Temperaturen an.

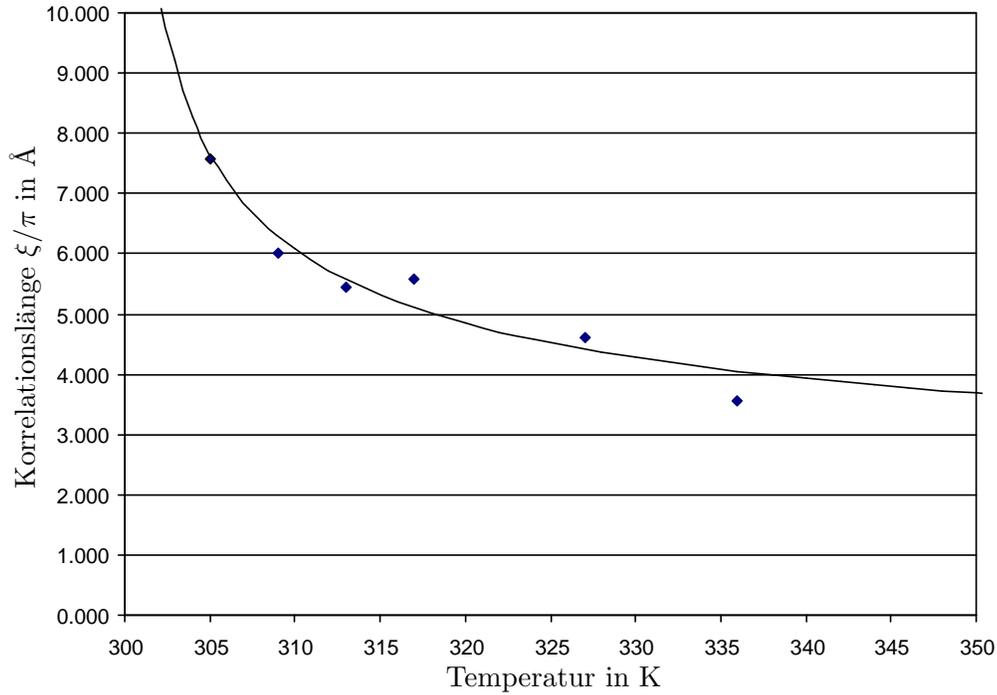


Abbildung 10.5: Die aus der Halbwertbreite der Lorentzkurven bestimmten Korrelationslängen ξ . Es wurde eine Kurve nach der MFT angepasst [siehe Gl. (3.43)].

die Suszeptibilität bestimmen. Diese ist in Abbildung 10.4 dargestellt. Die sich aus der Halbwertsbreite der LORENTZ-Kurven ergebenden Korrelationslängen ξ sind in Abbildung 10.5 dargestellt. Dabei wurde die Kurve entsprechend der Molekularfeld-Theorie mit der Gleichung³³ $\xi = A^*(T - T_C)^{-1/2}$ angepasst. Es zeigte sich, dass die Korrelation bereits 6 K oberhalb des Phasenüberganges $T_C = 299.1$ K, also bei $T_{Probe} = 305$ K, nur noch bis zu dem nächsten Zellennachbar reicht. Der beschreibende Parameter konnte auf einen Wert von $A^* = 14.6 \pm 1.9 \text{ \AA K}^{1/2}$ bestimmt werden.

Um die LORENTZ-Fits zu überprüfen und die Suszeptibilität zu bestimmen, wurden vollständige Streuebenen aufgenommen und mit einer erweiterten Molekularfeld-Theorie angepasst. Wie schon bei den anderen Zusammensetzungen beschrieben, mussten die nuklearen BRAGG-Reflexe, Pulverringe des Kryostaten und der Probenhalterung, Überstrahlungseffekt, als auch schwache Fehlkristallite herausgeschnitten werden. Mit dem Programm *TVtueb* wurden die Anpassungen durchgeführt. In Abbildung 10.7 ist ein Beispiel für eine solche Anpassung dargestellt. Das Ergebnis für den Wechselwirkungsparameter J variiert auch hier mit der Temperatur. Die Werte für den Wechselwirkungsparameter aus den Ebenenmessungen reichen von $J(313 \text{ K}) = 13.8 \text{ K}$ bis $J(338 \text{ K}) = 14.7 \text{ K}$. In Abbildung 10.6 ist zu erkennen, dass diese anfangs linear verlaufen um dann plötzlich abzuknicken. Für die Temperatur $T_{Probe} = 338 \text{ K}$ wurden zwei Messungen durchgeführt, beide liefern die gleichen Ergebnisse, so dass ein Fehler nicht in Betracht kommt.

³³Vergl. Gl. (3.43); Man beachte die Parameterreduzierung zu A^* .

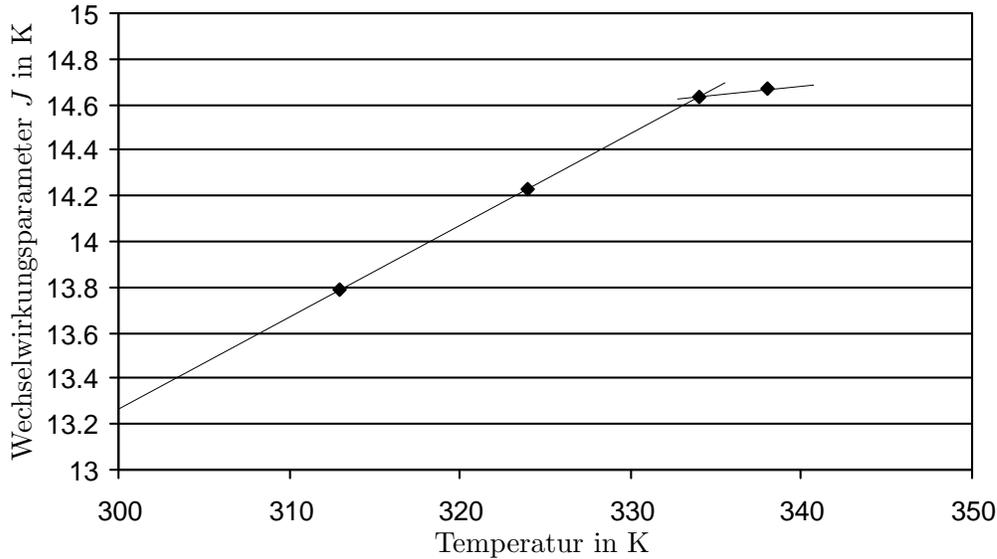


Abbildung 10.6: Der Wechselwirkungsparameter J über der Probestemperatur T aufgetragen. Es wurden Ausgleichgeraden verzeichnet.

Wenn auch hier eine Renormalisierung angenommen wird und man einen Wert von $J = 17$ K annimmt, so bedeutet das für den Phasenübergang eine Verschiebung um fast $\Delta T = 85$ K auf $T_{CMF} = T_C(J = 17\text{K}) = 383$ K. Das ergibt eine Verschiebung $T_{CMF}/T_C = 1.3$. In der Literatur werden sogar noch größere Abweichungen von $T_{CMF}/T_C = 2.1$ [EH97] aus Spinwellenmessungen angegeben. Die aus der Arbeit von Endoh abgeleitete Wechselwirkungskonstante $J(D = 189\text{meV}\text{\AA}^2, T = 253\text{K}) = 40.4$ K ist bedeutend höher, als die hier gemessenen paramagnetischen Werte. L. Vasiliu-Doloc und Mitarbeiter [VDLM⁺98b] bestimmten eine kleinere „spin-stiffness“-Konstante $D_{T=0\text{ K}} = (166.8 \pm 1.51) \text{meV}\text{\AA}^2$. Daraus ergibt sich auch eine sehr hohe Wechselwirkung von $J = 35.6$ K.

10.4 Zusammenfassung

Der Einkristall von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ hat eine schwach rhombohedrisch verzerrte, pseudo-kubische Kristallstruktur und ordnet ferromagnetisch. Wie auch bei den anderen untersuchten Substanzen wurde die Intensität der magnetischen Reflexe beobachtet, um die spontane Magnetisierung zu bestimmen. Alle beobachteten Reflexe verhielten sich gleichförmig. Eine Anpassung ergab eine CURIE-Temperatur von $T_C = (299.1 \pm 0.3)$ K. Für den kritischen Parameter wurde ein Wert von $\beta = 0.252$ bestimmt.

Die diffuse Streuung wurde auch hier mit dem Programm *TVtueb* ausgewertet. Der Wechselwirkungsparameter ändert linear seinen Wert von $J(313\text{ K}) = 13.8$ K auf $J(338\text{ K}) = 14.7$ K. Der nächst höhere und zugleich höchste Temperaturwert $T = 338$ K liegt weit unterhalb dieses linearen Verlaufs, so dass die Vermutung nahe liegt, dass sich auch hier ein konstanter Wert einstellt. Andererseits soll bei $T \approx 360$ K ein struktureller Phasenübergang erfolgen, der unter

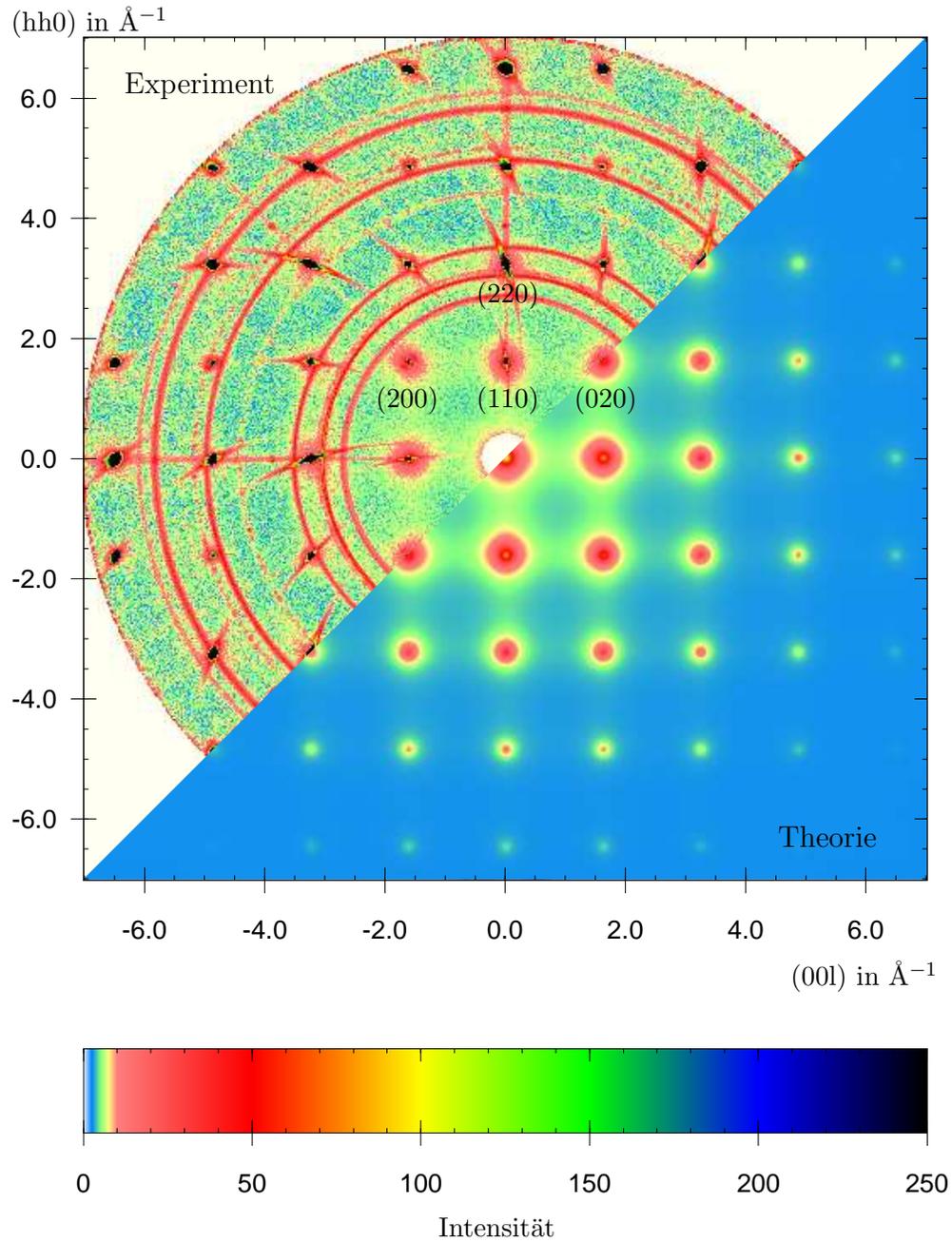


Abbildung 10.7: In die reziproke Streuebene wurden die zur Intensitätsuntersuchung benutzten Reflexpositionen eingezeichnet. Dargestellt ist der Vergleich zwischen den Messdaten bei einer Temperatur $T_{Probe} = 338$ K und der angepassten erweiterten Molekularfeld-Theorie.

Umständen bereits eine kleinere strukturelle Änderung bei 340 K bewirkt. Führt man eine Renormalisierung durch, ist die Abweichung $T_{C_{MF}}/T_C = 1.3$ kleiner als zum Beispiel aus den Ergebnissen von Spinwellen-Messungen ($T_{C_{MF}}/T_C = 2.1$) [EH97], mit einem Wechselwirkungsparameter $J = 40.4$ K.

Kapitel 11

Diskussion von Zusammenhängen

In den vorhergehenden Kapiteln wurden die untersuchten Substanzen und die Ergebnisse aus der Analyse der Neutronenstreubilder einzeln behandelt. In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse durch die Normierung der Temperatur auf den jeweiligen Phasenübergang miteinander verglichen werden.

11.1 Phasenübergänge

Um die magnetischen Eigenschaften zu charakterisieren wurde die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Reflexe bestimmt. In Abbildung 11.1 sind die wichtigsten Reflexe dargestellt. Die stärksten magnetischen Reflexe bestimmen die magnetische Hautstruktur. Sie wurden auf einen Wert von 100000 normiert. In Tabelle 11.1 sind die kritischen Werte aus der Anpassung mit der „magischen Formel“ zusammengestellt. Die Übergangstemperatur von LaMnO_3 liegt entsprechend der Überlegungen von Abschnitt 4.6.1 höher als die von $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$. Danach steigt die Temperatur wieder an.

Dot. x	Magnetische Struktur	Tief- temp. d	Hoch- temp. e	Krit. Exp. β	Übergangs- temperatur
0.00	AF	2.1	0.46	0.23	$T_N = 139.5 \text{ K}$
0.10	CAF (& FM)	1.9	0.59	0.29	$T_C = 125.5 \text{ K}$
0.15	CAF & FM	1.3	0.40	0.20	$T_C = 231.0 \text{ K}$
0.20	FM	2.7	0.50	0.25	$T_C = 299.1 \text{ K}$

Tabelle 11.1: Zusammenstellung der Ergebnisse aus der Anpassung mit der „magischen Formel“ (3.33) an die magnetischen Reflexintensitäten.

Mit einer Normierung von 5000 wurden in Abbildung 11.1 zusätzlich die antiferromagnetischen „Kantungsreflexe“ ($x = 0.1$ und 0.15) aufgetragen. Dabei sind sich die Kurven zu tiefen Temperaturen sehr ähnlich. Bei der Konzentration von $x = 0.1$ ist ein lokales Maximum zu beobachten, welches in Kapitel 8 diskutiert wurde. Dadurch ist der Phasenübergang des gekanteten Antiferromagneten im Vergleich mit $x = 0.15$ zu höheren Temperaturen, näher an dem ferromagnetischen Phasenübergang, verschoben.

Ein gleiches Verhalten, relativ zum Phasenübergang, zeigt die Ladungsordnung von $x = 0.1$ und $x = 0.15$. Die Werte sind hier auf 20000 normiert worden.

11.2 Wechselwirkungsparameter

In den voran gegangenen Kapiteln wurde der paramagnetischen Bereich analysiert, also oberhalb des ferro- bzw. antiferromagnetischen Phasenüberganges, durch die Anpassung einer erweiterten Molekularfeld-Theorie (J_i variabel) an

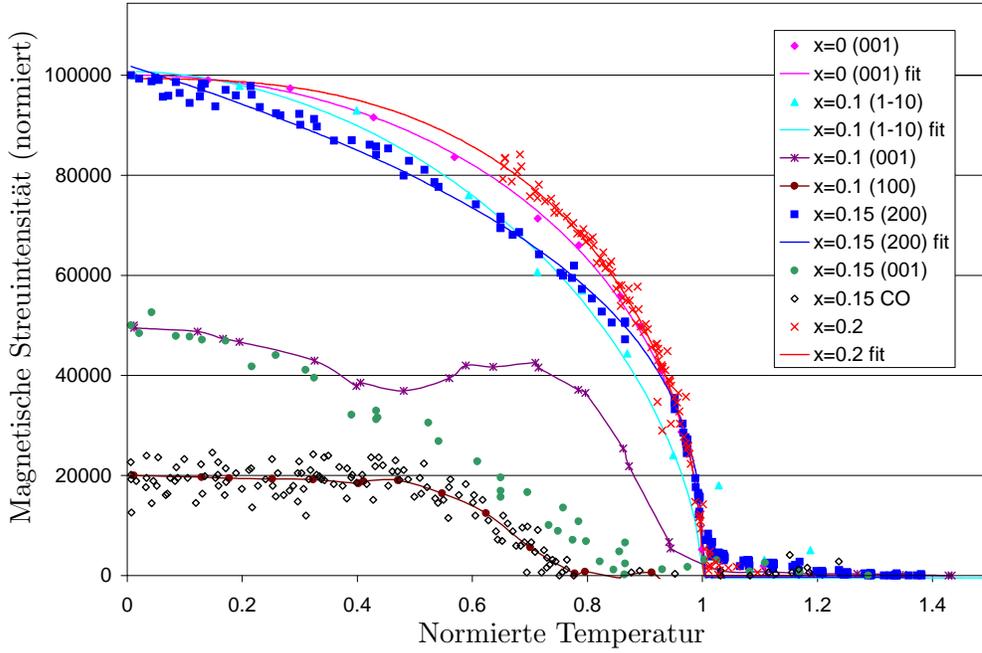


Abbildung 11.1: Normierte Spontanmagnetisierung der einzelnen Reflexintensitäten von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ über T/T_C .

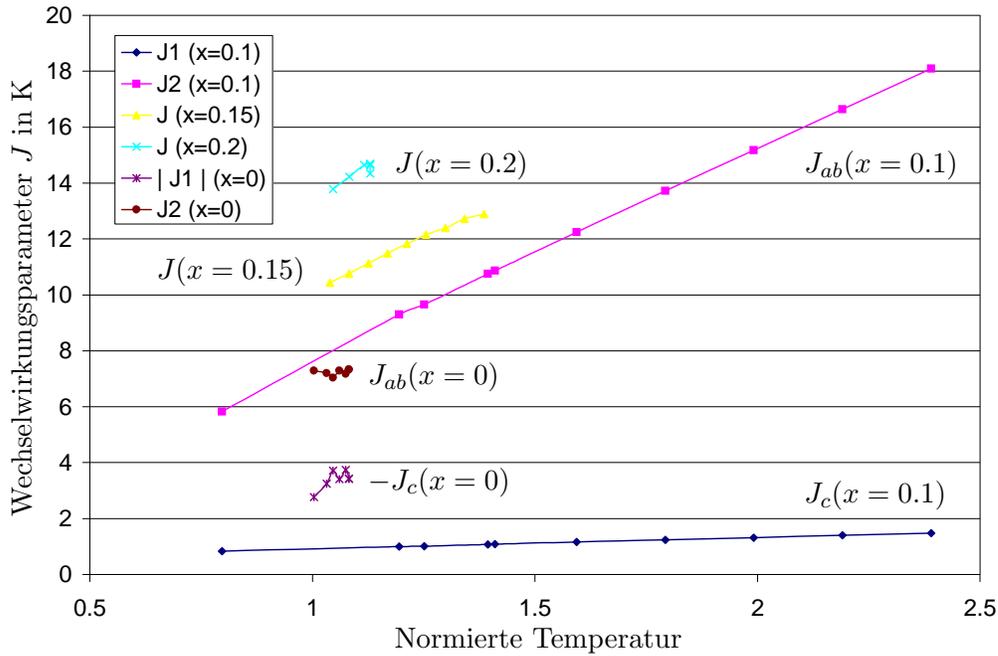


Abbildung 11.2: Der Vergleich der Wechselwirkungsparameter über der auf den magnetischen Phasenübergang normierten Temperatur. Es sei darauf hingewiesen, dass der Parameter J_1 der Konzentration $x = 0$ eigentlich negativ ist.

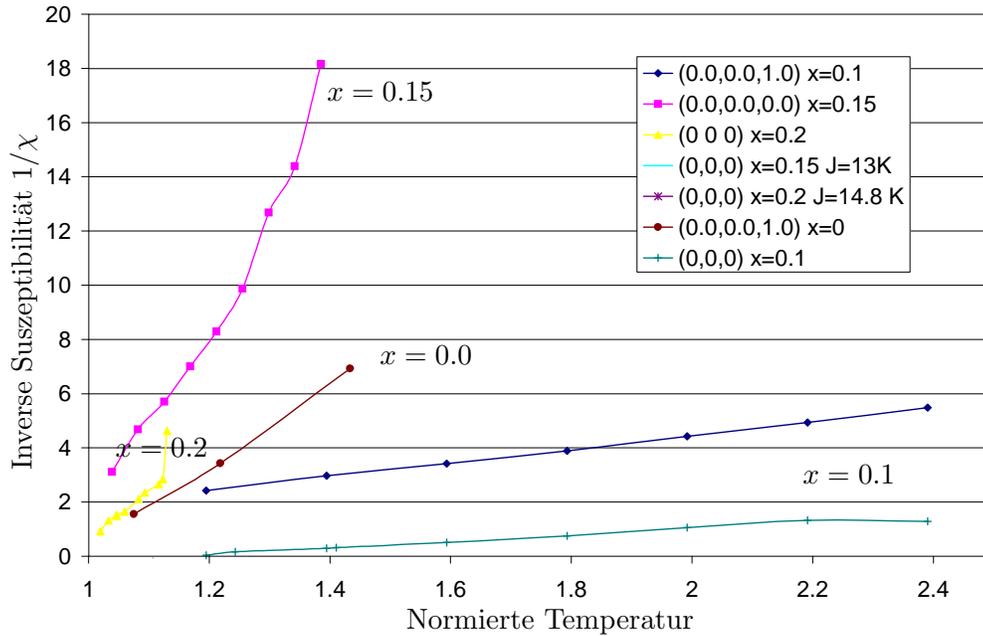


Abbildung 11.3: Vergleich der inversen Suszeptibilitäten $1/\chi$ über der auf den magnetischen Phasenübergang normierten Temperatur.

die diffuse Streuverteilung. Die sich daraus ergebenden Wechselwirkungsparameter sind vergleichend in Abbildung 11.2 zusammengestellt und über eine normierte Temperatur aufgetragen, d.h. die normierte Temperatur ist für den paramagnetischen Bereich größer 1.

Mit steigender Konzentration, d.h. mit kleiner werdender Verzerrung und höherem Mn^{4+} -Anteil, wird die Wechselwirkung stärker.

Die Wechselwirkungen J zeigten eine lineare Temperaturabhängigkeit für die untersuchten Proben. Eine Ausnahme bildet hier die Zusammensetzung $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$, da hier eine Annäherung, eine Art „Sättigung“, an einen konstanten Wert zu beobachten ist. Für das reine LaMnO_3 ist der Temperaturbereich zu klein, um eine Tendenz klar erkennen zu können. Überraschend ist, dass bei der Zusammensetzung $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$, wo der Wechselwirkungsparameter bis fast $2.5 \cdot T_c$ bestimmt wurde, keine Tendenz zur „Sättigung“ beobachtbar war. Für die Konzentration $x = 0.2$ deutet ein Messpunkt auf eine „Sättigung“ des Wechselwirkungsparameters hin.

11.3 Suszeptibilität

Analog dazu verhält es sich mit der inversen Suszeptibilität $1/\chi$ (Abb. 11.3). Über große Temperaturbereiche ändert sich die Suszeptibilität linear mit der Temperatur. Für die Konzentrationen $x = 0.15$ und $x = 0.2$ gilt dieses nur für einen begrenzten Bereich in der Nähe des Phasenüberganges, da durch die Annäherung an einen konstanten Wechselwirkungsparameter, auch die inverse Suszeptibilität sich dem Verlauf der nicht renormalisierten Molekularfeld-Theorie annähert.

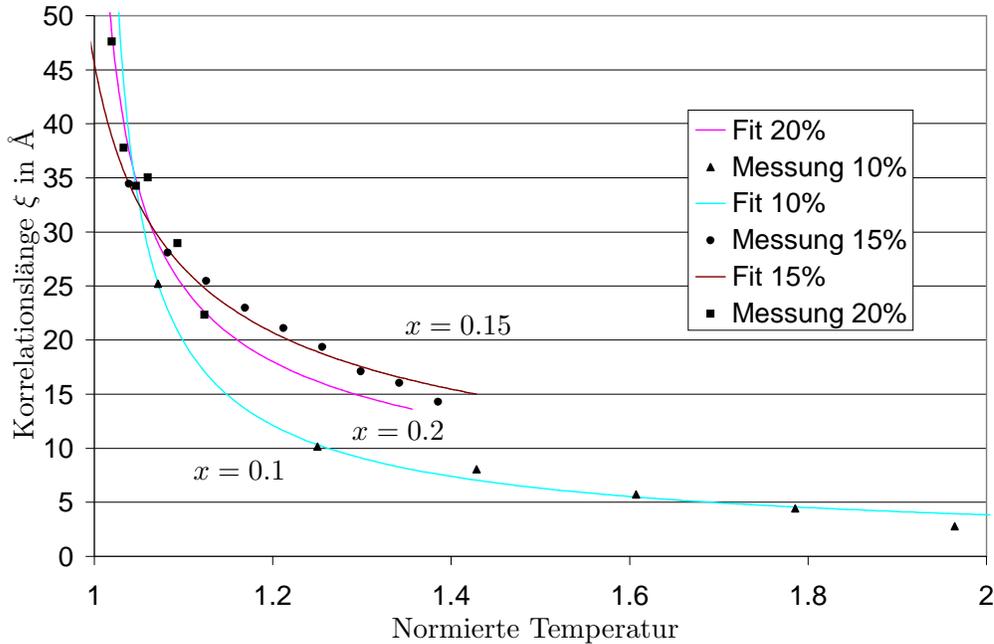


Abbildung 11.4: Vergleich der Korrelationslängen ξ über der auf den magnetischen Phasenübergang normierten Temperatur.

Die Suszeptibilität ist eine Kombination aus den starken Wechselwirkungen in der ab -Ebene und den geschwächten bzw. negativen Wechselwirkungen in der c -Richtung. Deshalb sind im Gegensatz zu den Wechselwirkungsparametern, die Steigungen der Suszeptibilitäten nicht direkt vergleichbar. Für die Zusammensetzung $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ ist die antiferromagnetische $(0\ 0\ 1)$ und zum Vergleich auch die makroskopische inverse Suszeptibilität $(0\ 0\ 0)$ aufgetragen.

11.4 Korrelationslängen

Ein mit der q -abhängigen Suszeptibilität verbundener Parameter ist die Korrelationslänge ξ . Im Konzentrationsvergleich sind diese in Abbildung 11.4 aufgetragen. Die Korrelationen bleiben bei den Konzentrationen mit dem größten CMR-Effekt am längsten erhalten, d.h. in $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ fällt die Korrelation oberhalb T_C am wenigsten schnell ab. Bei dieser Konzentration beobachtet man auch den größten CMR-Effekt ($> 95\%$ bei 15 T). Hingegen fallen bei den Konzentrationen $x = 0.1$ und $x = 0.2$, die nur einen kleinen CMR-Effekt ($< 80\%$ bei 15 T) zeigen, die Korrelationen schneller ab.

11.5 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass die Übergangstemperaturen, entsprechend der theoretischen Vorhersagen, von der Strontium-Konzentration abhängen. Die bestimmten kritischen Exponenten β unterscheiden sich nur gering.

Die magnetischen Streureflexe verhalten sich in Abhängigkeit von der nor-

mierten Temperatur $\tau = T/T_C$ annähernd gleich. Nur der antiferromagnetische Reflex von $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ zeigt ein abweichendes Verhalten.

Die Wechselwirkungsparameter verhalten sich relativ zum Phasenübergang über große Temperaturbereiche linear und verlaufen (τ -abhängig) parallel zueinander.

Die Korrelationen bleiben bei den Zusammensetzungen mit dem größten CMR-Effekt am längsten erhalten.

Kapitel 12

Zusammenfassung

Magnetische Spinkorrelationen und Phasenübergänge in den magnetoresistiven Verbindungen $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ wurden mit Neutronenstreuung an Einkristallen untersucht. Die Verbindungen zeigen einen sehr großen Magnetowiderstandseffekt (CMR-Effekt) für den Konzentrationsbereich bei $x = 0.15$ (95% bei 15 T). Für diesen Effekt sind die ferromagnetischen Korrelationen von Bedeutung. Die Korrelationen in der paramagnetischen Phase wurden aus der diffusen Streuung mit einer erweiterten Molekularfeld-Theorie bestimmt. Dabei dienten die effektiven Wechselwirkungsparameter J_i oder die renormalisierte Temperatur T_R als Fitparameter für die Anpassung an die Messungen.

Die Messungen erfolgten am Flat-Cone-Diffraktometer E2 (HMI Berlin) mit Wellenlängen von $\lambda_{Cu} = 0.91 \text{ \AA}$, $\lambda_{Ge} = 1.21 \text{ \AA}$ und $\lambda_{PG} = 2.39 \text{ \AA}$. Der verwendete Temperaturbereich reichte von $T = 1.5 \text{ K}$ bis 340 K . Es wurden Magnetfelder bis $H = 5 \text{ T}$ benutzt. Für die Messungen standen vier Einkristalle mit den Zusammensetzungen $x = 0, 0.1, 0.15$ und 0.2 zur Verfügung. Es wurden ganze reziproke Ebenen, sowohl die Nullte-Ebene als auch höhere Schichten, aufgenommen.

Zur Auswertung der großen Menge von Streudaten entwickelten wir ein größeres Softwarepaket *TVtueb*, auf *Windows NT/Windows 2000*-Basis. Das Programm enthält auch ein allgemein formuliertes Fitprogramm für die Anpassung einer erweiterten Molekularfeld-Theorie an die magnetisch-diffuse Streuung. Der Beitrag von kristallographischen Zwillingsdomänen kann überlagert werden.

Für die verschieden dotierten Verbindungen erhielten wir im einzelnen folgende Ergebnisse.

Das undotierte **LaMnO₃** hat eine orthorhombische (Pbnm) Perovskitstruktur und ordnet unterhalb der NÉEL-Temperatur $T_N = 139.5 \text{ K}$ als ein Antiferromagnet (AF: $J_c < 0$, $J_{ab} > 0$) Wir beobachten sechs Zwillingsdomänen mit gleichen Volumenanteilen. Der Wechselwirkungsparameter im paramagnetischen Bereich entlang der c -Richtung blieb für alle untersuchten Temperaturen konstant bei $J_c = -4.1 \text{ K}$. Die Wechselwirkungsparameter in der ab -Ebene steigen von $J_{ab}(150 \text{ K}) = 6.9 \text{ K}$ auf $J_{ab}(200 \text{ K}) = 9.2 \text{ K}$ an.

Die Zusammensetzung **La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃** besitzt eine orthorhombische Kristallstruktur (Pbnm). Die Substanz ist bei tiefen Temperaturen bis zur Übergangstemperatur von $T_{CAF} = (121 \pm 0.5) \text{ K}$ ein gekanteter Antiferromagnet (CAF). Oberhalb existiert bis $T_C = (125.5 \pm 3.3) \text{ K}$ eine ferromagnetische Zwischenphase (FM). Eine Ladungsordnung konnte unterhalb von $T_{CO} = 97 \text{ K}$ beobachtet werden. Die Tieftemperaturkantung wurde mit $\theta_{1.5\text{K}} = 65^\circ$ bestimmt. In einem äußeren Magnetfeld kommt es zu einer Verbreiterung des „Phasenüberganges“. Im paramagnetischen Bereich treten schwach gekoppelte ferromagnetische Ebenen ($0 < J_c \ll J_{ab}$) auf. Die Wechselwirkungsparameter innerhalb der Ebene änderte sich linear in dem untersuchten Temperaturbereich um fast

das Doppelte von $J_{ab}(150 \text{ K}) = 9.3 \text{ K}$ auf $J_{ab}(300 \text{ K}) = 18.1 \text{ K}$. Entlang der c -Achse war die Änderung mit 50% um die Hälfte kleiner ($J_c(195 \text{ K}) = 1.49 \text{ K}$ bis $J_c(260 \text{ K}) = 1.54 \text{ K}$). In einem externen Magnetfeld wird die ferromagnetisch-diffuse Streuung erhöht. Die Wechselwirkungsparameter ändern sich mit der Temperatur nicht so stark wie ohne Magnetfeld. Sie variieren von $J_{ab}(195 \text{ K}) = 12 \text{ K}$ bis von $J_{ab}(260 \text{ K}) = 16.1 \text{ K}$ und von $J_c(195 \text{ K}) = 1.49 \text{ K}$ bis von $J_{ab}(260 \text{ K}) = 1.54 \text{ K}$. Die daraus resultierende inverse Suszeptibilität verläuft bedeutend flacher, als ohne Magnetfeld.

Bei dem verwendeten $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ Einkristall treten auf Grund der annähernd gleichen Gitterabstände (pseudokubisch, Pbnm) keine beobachtbaren Verzerrungen auf, so dass wir den Kristall bezüglich der magnetischen Nahordnung als kubisch betrachteten und nur ein paramagnetischer Wechselwirkungsparameter bestimmt wurde. Eine ferromagnetische Phase bildet sich unterhalb von $T_F = 231 \text{ K}$. Bei einer Temperatur von $T_{CAF} = 200 \text{ K}$ tritt eine Kantung (CAF) auf. Unterhalb von $T_{CO} = 185 \text{ K}$ ist Landungsordnung zu beobachten. Auch hier kommt es durch ein äußeres Magnetfeld zu einer Verbreiterung des „Phasenüberganges“. Im paramagnetischen Bereich variierte der Wechselwirkungsparameter J von $J = 10.4 \text{ K}$ ($T = 240 \text{ K}$) nahe dem Phasenübergang T_C bis $J = 12.9 \text{ K}$ bei der höchsten Temperatur ($T = 320 \text{ K}$). Der Wechselwirkungsparameter zeigt eine Konvergenz zu einem Wert von $J_{T \rightarrow \infty} = 13 \text{ K}$, so dass auch eine renormalisierte Temperatur angepasst werden konnte.

Der Einkristall von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ hat eine schwach rhombohedrisch verzerrte, pseudo-kubische Kristallstruktur und ordnet ferromagnetisch. Eine Anpassung ergab eine CURIE-Temperatur von $T_C = (299.1 \pm 0.3) \text{ K}$. Der paramagnetische Wechselwirkungsparameter ändert linear seinen Wert von $J(313 \text{ K}) = 13.8 \text{ K}$ auf $J(338 \text{ K}) = 14.7 \text{ K}$. Der nächst höhere und zugleich höchste Temperaturwert $T = 338 \text{ K}$ liegt weit unterhalb dieses linearen Verlaufs, so dass die Vermutung nahe liegt, dass sich auch hier ein konstanter Wert einstellt.

Zum Vergleich der einzelnen Substanzen wurde eine **normierte Temperatur** $\tau = T/T_C$, bezogen auf den Phasenübergang T_C , eingeführt. In der geordneten Phase ist das normierte Temperaturverhalten der Substanzen überwiegend gleich. Nur der antiferromagnetische Reflex in der Zusammensetzung $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ zeigt ein lokales Maximum und unterscheidet sich so von dem der Konzentration $x = 0.15$. Aus den Phasenübergängen lies sich im Mittel ein kritischer Exponent von ungefähr $\beta \approx 0.24$ bestimmen. Die Ergebnisse in der paramagnetischen Phase zeigten eine starke Abweichung von einem normalen Molekularfeldverhalten, da die Wechselwirkungsparameter nicht temperaturunabhängig sind. In Abhängigkeit von der normierten Temperatur τ verlaufen diese parallel zu einander. Die inversen Suszeptibilitäten $1/\chi$ nähert sich für $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ und für $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ einem Temperaturverhalten an, das einen konstanten Wechselwirkungsparameter zur Folge hat. Die ferromagnetischen Korrelationen bleiben oberhalb T_C ungewöhnlich lange erhalten. Dies gilt, relativ zum Phasenübergang (τ -abhängig), vor allem für Zusammensetzungen mit starken CMR-Effekt ($x = 0.15$ und $x = 0.2$).

In dieser Arbeit wurde dargestellt, dass die effektiven Wechselwirkungsparameter im paramagnetischen Bereich nicht konstant bleiben bzw. erst weit oberhalb des Phasenüberganges einem konstanten Wert zustreben.

Die Wechselwirkungsparameter aus inelastischen Messungen liefern bei tiefen Temperaturen viel zu hohe Werte und sind mit dem paramagnetischen Wechselwirkungen nur bedingt vergleichbar. Nahe dem Phasenübergang wurde die magnetfeldabhängige Änderungen der Nah- und Fernordnung bestimmt, welche im Zusammenhang mit den Effekten stehen, die auch den CMR-Effekt hervorrufen.

Die Korrelationen in der nahgeordneten Phase sind bei den Konzentrationen am größten, die auch den stärksten Magneto-Widerstand-Effekt haben. Durch ein äußeres Magnetfeld werden die Korrelationen begünstigt und der „Phasenübergang“ des Paramagnetismus wird zu höheren Temperaturen verschoben.

In der Arbeit ist es gelungen die für den CMR-Effekt wichtigen magnetischen Korrelationen (Nah- und Fernordnung) mit hoher Genauigkeit zu bestimmen.

Anhang A

Abkürzungen

A.1 Variablen

Abkürzung	Erklärung
a	Gitterabstand in der (h00)-Richtung
a_{Mn}	Abstand zwischen zwei Mangan-Atomen
b	Gitterabstand in der (0k0)-Richtung
B_{eff}	effektives Magnetfeld
c	Gitterabstand in der (00l)-Richtung
d	Hochtemperatur-Parameter in der „magischen“ Formel
D	„spinwave-stiffness“
e	Tieftemperatur-Parameter in der „magischen“ Formel
E_d	Gesamt-Doppelaustausch-Energie
E_{ex}	Summe der Austauschenergien
E_g	Gesamtenergie
E_m	Energie des magnetischen Gitters
E_Z	ZEEMANN-Energie
f	Streuamplitude
g	LANDÉ-Faktor
H	Magnetfeld
\mathcal{H}	HAMILTONfunktion
H_{ex}	äußeres Magnetfeld
I	magnetisches Moment und Streuintensität
J', J	Austauschintegral (in einer Schicht und zwischen den Schichten)
J^*	Wechselwirkungsintegral
\mathcal{J}	FOURIERtransformierte Austauschintegral
k	reziproke Wellenlänge
m	Masse
M	Magnetisierung
M_S	Probenmagnetisierung
N	Anzahl der Atome in der Einheitszelle
O	Orthorhombische Struktur (Pbnm)
\vec{q}	Streuvektor
O^*	Pseudokubische Struktur
R	Rhombohedrische Struktur ($R\bar{3}c$)
r_O	Ionenradius vom Sauerstoff
r_A, r_B	Ionenradius von einem A bzw. B-Ion
R_0	Elektrischer Widerstand ohne ein äußeres Magnetfeld
R_H	Elektrischer Widerstand in einem äußeren Magnetfeld

Abkürzung	Erklärung
S_{p-d}	Überlappungsintegral des p - und des d -Integrals
S	Spin
s	Spin des beweglichen Elektrons
t	GOLDSCHMIDT Toleranzfaktor
t_S, t_0	Übergangsintegral beim Doppelaustausch
T	Temperatur
T_C	CURIE-Temperatur
T_N	NÉEL-Temperatur
T_R	renormalisierte Temperatur
v	Geschwindigkeit
V	Potential
x	Dotierungsgrad
z', z	Anzahl der Nachbarspins in der gleichen Schicht und zur nächsten Schicht
γ	Molekularfeld-Koeffizient
θ	CURIE-Temperatur
θ, θ_0	Winkel zwischen zwei Untergittern beim gekanteten Antiferromagneten
θ_S	Winkel zwischen zwei Spin-Zuständen
λ	Wellenlänge
ξ	Korrelationslänge
ρ_n^2	Abstandsquadrat zum nächsten Nachbarn
σ	spontane Magnetisierung
τ	auf den Phasenübergang normierte Temperatur
χ	Suszeptibilität
ψ	Wellenfunktion

A.2 Konstanten

Abkürzung	Wert	Erklärung
e	$1.6021892(46) \cdot 10^{-19}$ C	Elementarladung
h	$6.626176(36) \cdot 10^{-34}$ Js	PLANKsches-Wirkungsquant
k_B	$1.380658(12) \cdot 10^{-23}$ JK ⁻¹	BOLTZMANN-Konstante
μ_B	$9.2740154(31) \cdot 10^{-24}$ Am ²	BOHRsches Magneton
	10.604 K/meV	Umrechnungsfaktor von meV \rightarrow K

Anhang B

Tabellen

B.1 Klassifizierung möglicher magnetischer Phasen

Der Abschnitt erhält eine Zusammenfassung der Klassifizierung möglicher Phasen durch J.B. Goodenough [Goo55]. Das Phasendiagramm ist in Abb. 4.5 dargestellt.

Phase α

1. Orthorhombisch ($a_3 < a_1 = a_2$). Bei $x = 0$ ist $\Delta \equiv (a_1 - a_3)/a_1 = 0.042$.
2. Antiferromagnetisch vom Typ A mit $T_0 > T_C$ bei $x = 0$, wobei T_0 die Ordnungstemperatur der kovalenten Bindungen ist und T_C die CURIE-Temperatur der semikovalenten Wechselwirkung.
3. Mit zunehmenden x -Werten nimmt $(a_1 - a_3)$ und T_0 ab, solange T_C zunimmt. Die Mn^{4+} Ionen koppeln parallel zu den Mn^{3+} Ionen.

Phase: $\alpha + \beta$

1. Orthorhombisch ($a_3 < a_1 = a_2$) und kubisch.
2. Antiferromagnetisch vom Typ A und auch ferromagnetisch mit $T_0 > T_C$ und $T_C^s < T_C < T_C^d$, wobei T_C^d die CURIE-Temperatur des Doppelaustauschs ist und T_C^s die CURIE-Temperatur des semikovalenten Austauschs.
3. Wenn x zunimmt, nimmt T_0 bis T_C^d ab. T_C nimmt bis T_C^d zu. Der elektrische Widerstand nimmt schnell ab.

Phase: β

1. Kubisch (Rhombohedrisch möglich).
2. Ferromagnetisch mit $T_0 = T_C \approx T_C^d$.
3. Elektrischer Widerstand ist gering.
4. Maximum T_C und ein Minimum des Widerstandes bei $x = 0.31$.

Phase: $\beta + \gamma$

1. Kubisch und tetragonal ($c/a < 1$).
2. Ferromagnetisch und antiferromagnetisch vom Typ CE mit $T_0 > T_C$ und $T_C^d > T_C > T_C^s$.
3. Mit zunehmenden x -Werten, T_C nimmt bis T_C^s ab, T_0 und der Widerstand nehmen zu.

Phase: γ

1. Tetragonal ($c/a < 1$) mit $(c - a) \approx \Delta/2$ bei $x = 0.5$.
2. Antiferromagnetisch vom Typ CE mit $T_0 > T_C = T_C^s$ bei $x = 0.5$.
3. Mit steigenden x -Werten nimmt $(c - a)$ und T_0 ab. T_C geht zum Maximum. Die Mn^{4+} Ionen koppeln antiparallel zu den Mn^{3+} Ionen.
4. Hoher elektrischer Widerstand.

Phase: $\gamma + \delta$

1. Tetragonal ($c/a < 1$) und tetragonal ($c/a > 1$) gleichzeitig.
2. Antiferromagnetischer CE-Typ und C-Typ mit $T_C > T_C^s$.
3. Mit zunehmendem x -Werten nimmt T_C ab und T_0 geht auf ein Minimum.
4. Hoher elektrischer Widerstand.

Phase: δ

1. Tetragonal ($c/a > 1$) mit $(c - a) \approx \Delta/2$ bei $x = 0.75$.
2. Antiferromagnetischer C-Typ mit $T_0 > T_C > T_C^s$.
3. Für steigende x -Werte nimmt $(c - a)$, T_0 und T_C ab. Die hinzugefügten Mn^{4+} Ionen koppeln parallel mit den Mn^{3+} Ionen.
4. Hoher elektrischer Widerstand.

Phase: $\delta + \varepsilon$

1. Tetragonal ($c/a > 1$) und kubisch.
2. Antiferromagnetische C- und G-Typen mit $T_0 > T_C > T_C^s$.
3. Mit steigendem x -Wert nimmt T_C ab und T_0 strebt zum Minimum.
4. Hoher elektrischer Widerstand.

Phase: ε

1. Kubisch.
2. Antiferromagnetischer G-Typ mit $T_C \geq T_C^s$.
3. Mit steigendem x -Wert nimmt T_C nach T_C^s bei $x = 1$. Mn^{4+} Ionen koppeln antiparallel mit den Mn^{4+} Ionen.
4. Hoher elektrischer Widerstand.

Anhang C

Ergänzende Themen

C.1 Schnitte durch eine Gauß- und eine Lorentzverteilung

Bei der Datenanalyse der Reflexe werden oft Schnitte in der reziproken Streuebene benötigt. Es ist aber aus verschiedenen Gründen oft nicht vorteilhaft durch das Zentrum eines Reflexes zu schneiden, z.B. wegen Überstrahlungseffekten, Totzeiten des Detektors, verstärkte Extinktion oder Überlagerung mit anderen physikalischen Phänomenen.

C.1.1 Gaußverteilung

Die GAUSSverteilung wird auch gerne als Normalverteilung bezeichnet, da sie die natürliche Erscheinungsform symmetrischer Zufallsereignisse ist. In dieser Arbeit wird die GAUSSfunktion als gute Näherung an die BRAGG-Reflex-Form genutzt.

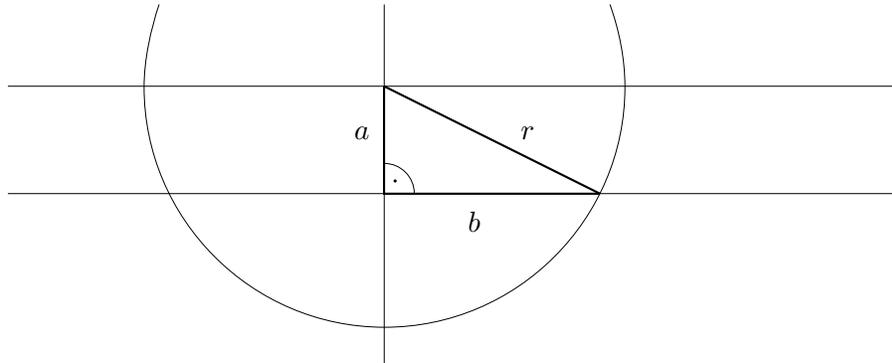


Tabelle C.1: Parametrisierung eines Schnittes durch eine kreissymmetrische Verteilungsfunktion. Hierbei ist b der Laufparameter.

Statistisch wird oft auch diese Form benutzt

$$y(x) = \frac{A}{w} \sqrt{\frac{w \ln 2}{\pi}} \exp\left(-4 \ln 2 \frac{(x - x_c)^2}{w^2}\right), \quad (\text{C.1})$$

wobei A die Fläche, w die Halbwertsbreite und x_c die Position des Maximums ist. Im folgenden soll nur eine verkürzte Form benutzt werden, welche die maximale Intensität I_0 beinhaltet.

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{x - x_c}{w}\right)^2\right) \quad (\text{C.2})$$

Wenn man zur Parametrisierung, wie sie in Abb. C.1 dargestellt ist, b als Laufparameter benutzt und definiert a als den Minimalabstand der Geraden

zum Zentrum der Verteilung, so ergibt sich der einfache Zusammenhang von $r = \sqrt{a^2 + b^2}$. Setzt man dieses nun in die vorherige Gleichung ein und wählt $x_c = 0$, so erhält man

$$I = I_0 \exp \left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\sqrt{a^2 + b^2}}{w} \right)^2 \right). \quad (\text{C.3})$$

Nach der Umformung erhält man

$$I = I_0 \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{a^2}{w^2} \right) \cdot \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{b^2}{w^2} \right). \quad (\text{C.4})$$

Das bedeutet, dass bei Schnitten durch die GAUSSverteilung immer wieder eine GAUSSverteilung mit der gleichen Halbwertsbreite entsteht. Die Intensität ist mit einem GAUSSförmigen Faktor verkleinert.

C.1.2 Lorentzverteilung

Ein komplizierter Zusammenhang ergibt sich, wenn man in eine (unnormierte) LORENTZverteilung

$$y = \frac{I_0}{1 + \left(\frac{x-x_c}{w} \right)^2} \quad (\text{C.5})$$

die Parametrisierung einsetzt und auch hier $x_c = 0$ wählt

$$y = \frac{I_0}{1 + \frac{a^2+b^2}{w^2}}. \quad (\text{C.6})$$

Im Gegensatz zur GAUSSverteilung muss hier die Halbwertsbreite korrigiert werden zu

$$w_b = \sqrt{w^2 - a^2}. \quad (\text{C.7})$$

Schwieriger ist es, wenn man von zwei verschiedenen Halbwertsbreiten ausgeht, es sich also um eine elliptische Grundverteilung, der die LORENTZverteilung überlagert ist, handelt. Dabei muss man auch einen beliebigen Drehwinkel zulassen, um den die Ellipse gedreht werden kann. Legt man die Hauptachsen parallel bzw. senkrecht zur Schnittgeraden, so wird das Problem auch hier vereinfacht. Im Messraum (Winkelraum) treten leider die Kippungen auf. Außerdem muss man dann nachträglich die Breite in die gewünschten Einheiten des reziproken Raumes umrechnen, was recht gut als Näherung funktioniert ($w \ll \Delta\theta$).

C.2 Technische Anwendung von Mehrschichtensysteme

Der „Bulk“ eines Einkristalls und ein Schichtsystem aus $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ unterscheiden sich in ihren Eigenschaften³⁴. Es sollen hier kurz zwei Beispiele für

³⁴Vergleichende Arbeiten: [SHD⁺96]; Dünne Film: [SNP⁺96]

die technische Anwendung von Schichtsystemen beschrieben werden. Zum einen neue Leseköpfe für magnetische Datenträger, wie z.B. Festplatten³⁵ und zum anderen neue Speicherbausteine³⁶. Es ist der neue Begriff der „Magnetoelektronik“ entstanden, welche sich als neue Disziplin der Festkörperphysik erweist. So werden hier auch Grundlagen für einen zukünftigen Quantencomputer gelegt. Auch wenn dieses Konzept erst angedacht ist, so beschäftigen sich schon viele Gruppen mit Spineffekten in Schichtsystemen. So untersucht z.B. die Gruppe um Y. Ohne [OYB⁺99] Schichten aus GaMnAs, GaAs und InGaAs. Hierbei handelt es sich um die ersten Anfänge einer neuen Art von Elektronik.

C.2.1 Leseköpfe für Festplatten

P. Grünberg vom Institut für Festkörperforschung des Forschungszentrum Jülich untersuchte Schichtstrukturen aus zwei ferromagnetischen Materialien (Eisen, Kobalt), die durch einige wenige Atomlagen starke Zwischenschicht aus nicht-magnetischem Material (Chrom oder Kupfer) getrennt sind. Stellen sich die magnetischen Ausrichtungen in den äußeren Schichten antiparallel ein, erhöht sich der elektrische Widerstand der Zwischenschicht. Bei paralleler Ausrichtung verringert sich der Widerstand auf den normalen Wert. Weil die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit in der Zwischenschicht im Wesentlichen mit der spin-abhängigen Streuung von Elektronen zusammenhängt, heißen solche Systeme auch „Spin-Ventile“. Da die Ausrichtung sehr empfindlich auf äußere Magnetfelder reagiert, ist die Anordnung ein idealer Sensor für Leseköpfe. Die Feldstärken werden bei Erhöhung der Speicherdichte schwächer, deshalb sind empfindliche Sensoren Voraussetzung für weitere Kapazitätssteigerungen bei Festplatten.

IBM nutzt den herkömmlichen magnetoresistiven Effekt beispielsweise in 3,5-Zoll-Platten mit bis zu 5,25 Gigabyte und Speicherdichten von maximal 578 Mbits pro Quadratzoll. Mit Leseköpfen in GMR-Technik will man ab 2002 die Dichten von 10 Gbit pro Quadratzoll deutlich übertreffen. In einem Lizenzvertrag mit dem Forschungszentrum Jülich sicherte sich IBM die Nutzungsrechte an der GMR-Technik.

Aber auch andere Firmen, wie z.B. Fujitsu oder Maxtor setzen in ihre Produkte MR-Köpfe ein. Neuerdings taucht der Begriff ‘MRX’ für ‘magnetoresistive extended’ auf. Die Plattengeneration, die sich mit dieser Bezeichnung schmückt, stellt jedoch ‘nur’ eine graduelle Weiterentwicklung dar, bei der die Hersteller durch Verkleinerung des MR-Elements und eine Reduktion der Flughöhe höhere Datendichten erzielt. Einen wirklichen Technologiesprung machen dagegen IBM und Toshiba mit dem Einsatz von Köpfen, die auf dem GMR-Effekt basieren.

C.2.2 MRAM Speicherbausteine in Computern

Seit vielen Jahren forschen weltweit die Speicherchipfirmen an MRAM. Das Kürzel steht für Magnetic oder auch Magnetoresistive RAM, also für eine Technik, die magnetische Zustandsänderungen zur Datenspeicherung einsetzt. Die

³⁵Quellen: [Sim95] und aus der Computerzeitschrift c’t: u.a. [MS00]

³⁶Quellen: [Pri95] und aus der Computerzeitschrift c’t: u.a. [MS00] und [MH01]

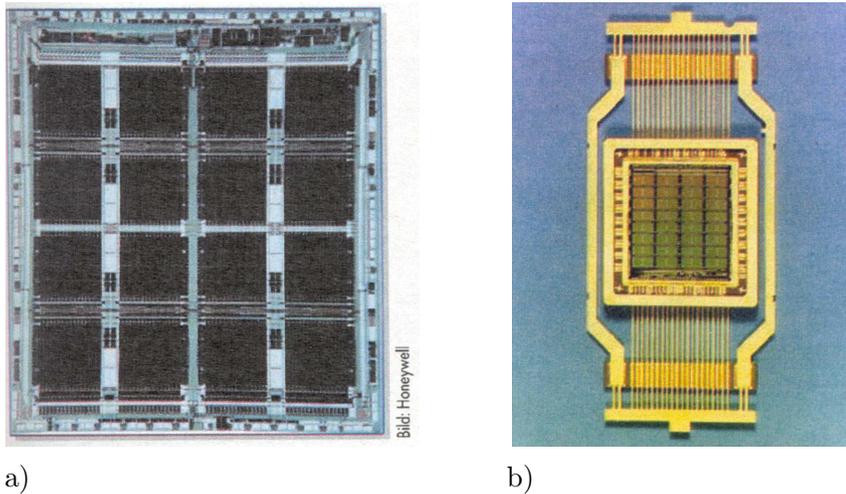


Abbildung C.1: MRAM-Speicherbausteine [MH01]: a) Einer der ersten Prototypen eines MRAM von der Firma Honeywell. Zu sehen sind die vier MRAM-Speicher mit einer Kapazität von 4 KBit pro Speicher. b) Prototyp eines 1 MByte-MRAM auf der Basis des GMR-Effekts der Firma Honeywell.

üblichen Flash-, SRAM- und DRAM-Speicherzellen benutzen dazu elektrische Signale.

Sehr unterschiedliche MRAM-Techniken wurden bislang entwickelt. Honeywell nutzt etwa die anisotrope Magnetoresistenz (AMR) für Speicherchips, die wegen der hohen Strahlungsfestigkeit vor allem in Systemen der Weltraumfahrt zum Einsatz kommen.

Andere Entwickler setzen auf den GMR-Effekt und die Tunnel-Magnetoresistenz (TMR). An Letzterer forscht IBM seit 1994 und hat Speicherzellen aus einer magnetischen Tunnelverbindung (Magnetic Tunnel Junction, MTJ) aufgebaut, die auch Motorola nutzt.

Bei IBM und Infineon arbeiten mittlerweile 80 Mitarbeiter daran, die besonderen Vorteile von MRAM bis zum Jahre 2004 in marktreifen Produkten nutzbar zu machen. Die neuen Speicherchips sollen mindestens die Integrationsdichte und Zugriffsgeschwindigkeit heutiger DRAM-ICs erreichen und gleichzeitig den Vorteil bieten, ihren Dateninhalt auch ohne Spannungsversorgung zu erhalten. Damit sind MRAM-Chips nicht nur ideal für mobile Anwendungen geeignet, sondern es liesse sich durch ihren Einsatz auch das lästige Booten von PCs vermeiden. Nur beim Schreib- und Lesevorgang wird ein Strom bzw. eine Spannung benötigt.

C.2.3 Biochips

Die sogenannten Bio-Chips analysieren DNA-Sequenzen. Sie bestehen aus einer Matrix mit verschiedenen Typen von DNA-Fängermolekülen. Nach dem Auftragen der zu testenden DNA-Sequenzen auf den Chip lagern sich Teilstränge in bestimmten Matrixpunkten an die Fängermoleküle an und zeigen so an, welche Sequenz vorliegt.

Heutzutage werden diese Chips noch langwierig mit einem Laser ausgelesen. In Zukunft kann dies ein miniaturisierter GMR-Sensor erledigen. An jedem Matrixpunkt befindet sich einer davon und das Signal hängt davon ab, ob sich ein DMA-Strang anlagert oder nicht. Da ein solcher Bio-MRAM die Auslesefunktion in den Chip integriert, vereinfacht sich die Analyse. Mit dem Bio-MRAM kommt die Biotechnologie vom Labor in die Arztpraxis.

C.3 Allgemeine TVtueb Version

Für die Auswertung der paramagnetischen diffusen Neutronenstreudaten von Einkristallen war es notwendig, neue Methoden zu entwickeln. Dafür wurde ein Programmpaket von mir, in Zusammenarbeit mit Rainer Schneider entwickelt. In einem ersten Schritt wurde eine Programm-Plattform erstellt, auf der diese neuen Methoden entwickelt, getestet und optimiert werden können. Dieses Basis-Programm wurde wie folgt spezifiziert und mit einer Reihe an Zusatzfunktionen unter dem Namen *TVtueb* [HSRH99] [SHH01] realisiert. Das Programm erfüllt einige wichtige Merkmale:

- Die Software ist auf Intel-Kompatiblen PC's unter *Windows NT/Windows 2000* ausführbar.
- Die Programm-Plattform dient zum Einlesen, Verarbeiten, Ausgeben und Speichern von Multi-Detektor-Daten.
- Schnelle Ansicht von Rohdaten.
- Die Datenreduktion wird vermieden, der User hat u.a. Zugriff auf alle Parameter und Protokoll-Werte.
- Weitergabe der Daten an andere *Windows*-Programme, vorrangig über die *Windows*-Zwischenablage.
- Das Programm ist eigenständig und benutzt keine kommerziellen Graphik-Bibliotheken, um die Weitergabe (Public Domain) zu erleichtern.
- Auswertungshilfsmittel, wie die Transformation der Daten in den reziproken Raum (*hk*-Transformation), Untergrundbestimmung usw. sind integriert.
- Die Darstellung ist präsentationsreif und kann an Graphikprogramme übergeben werden.

Mit diesem Programm waren Bearbeitungen und Auswertungen der Kern- und vor allem der diffusen Streuung möglich. Es konnten u.a. Schnitte durch den reziproken Raum gelegt werden. Diese Kurven können mit kommerziellen 2D- und 3D-Fitprogrammen (z.B. *Peakfit*, *TableCurve3D* und *Origin*) ausgewertet werden.

Im nächsten Schritt wurden Routinen dem Programm hinzugefügt, welche zur Auswertung von diffuser Streuung notwendig sind.

- Der Überstrahlungseffekt bei hoher Reflexintensität in 2θ -Richtung kann herausgerechnet werden.
- Es kann eine Analyse des Untergrundes durchgeführt werden. Datensätze können entsprechend korrigiert werden.
- Mehrere Datensätze können zusammengeführt werden. Die Zuordnung der Daten an eine ursprüngliche Messung ist weiterhin möglich.
- Auf einem elliptischen Radius kann aufsummiert und dargestellt werden.
- Aus den Datensätzen können ganze Blöcke herausgelöscht (kreisförmig, rechteckig oder parameterabhängig) werden oder nur die Werte, die einen bestimmten Wert überschreiten. Dieser Vorgang kann auf weitere Datensätze übernommen werden.
- Die diffuse Streuung kann mit einer erweiterten Molekularfeld-Theorie modelliert und gefittet werden.
- Qualitätskontrolle der Anpassungen durch entsprechende Darstellungen.
- Aufsummieren von Bereichen des Streubildes und Darstellung über einem Laufparameter.

Das Grundprogramm hat bei den Messgästen der Diffraktometer E2, E3 und E6 am HMI Berlin (BENSC) guten Anklang gefunden und hat sich dort als Datenanalyse-Programm etabliert. Das Programm wurde für den Flächen-detektor des E3 erweitert. Ohne dieses Programm wäre es uns nicht möglich gewesen die großen Datenmengen zu bearbeiten und einen optimalen Weg der Analyse zu finden. In Abbildung C.2 ist die äußere Form des Programms dargestellt.

C.3.1 Programmentwicklung

MS Visual C++ als Programmiersprache

Das Programm wurde mit *Microsoft Visual C++* geschrieben. Es besitzt eine Reihe von Vorteilen:

- C ist als Programmiersprache weit verbreitet.
- Objektorientierte Programmiersprache.
- Es werden Programmerstellungshilfen (z.B. Programmgerüst) zur Verfügung gestellt.
- Andere Programme lassen sich einbinden (Server/Container-Konzept).
- Es werden folgende Programmschnittstellen unterstützt:

Fortran-Programme können eingebunden werden³⁷.

³⁷Es wurde eine Umwandlung in C bevorzugt.

DAO/ODBC (Datenbankenbindung)³⁸

WinSock/WinInet-API (Internet-Programmierung)³⁹

RPC (Ausführen von Programmteilen auf einem Win NT/2000-Server)

OpenGL (u.a. 3D-Graphik)⁴⁰

C.3.2 Das umgesetzte Programm

Das Programm wurde unter dem Namen *TVtueb* realisiert.

Datenformate

Die Detektordaten müssen im DOPR2-Format (HMI eigenes Format, welches durch das VMS-Prgramm DOPR2 erzeugt wird) als ASCII (E2/E6) bzw. als CARESS⁴¹-Binär-Daten (E3) vorliegen. Die Speicherung erfolgt in einem ähnlichen Format, welches allerdings mehrere unterschiedliche Datensätze beinhalten (Spezifikation) kann. Alle Informationen werden vorzugsweise in verständlicher Form gespeichert. Der innere Datenaufbau ist in Abbildung C.3 angedeutet.

Darstellungen

Ein wichtiger Teil des Programms ist die schnelle und präsentationsreife Darstellung der Daten. Die Intensitäten werden farbenkodiert dargestellt. Diese sind frei zu definieren. Die x -Achse der Darstellung kann alternativ als Detektor-Kanäle oder 2θ abhängig aufgetragen werden. In der y -Achse sind alle angegebenen Laufparameter angegeben. Die Größe ist frei wählbar. Teilbereiche können heraus vergrößert werden. Als eine weitere Darstellungsmöglichkeit steht die Transformation in dem reziproken Raum zur Verfügung. Bei Pulverspektren wird eine 2D-Darstellung automatisch ausgeführt. Auch das gegeneinander Auftragen der Lauf- und Protokollparameter ist möglich. Die aus mehren Schritten bestehenden Scans können als Wasserfalldiagramme dargestellt werden.

Mausaktivitäten

Das Herausvergrößern erfolgt, wie der Großteil der zur Verfügung gestellten Funktionen, alternativ durch Mausaktivitäten. Zusätzlich wird auf der Statusliste die Koordinaten für die entsprechende Darstellung angezeigt. Maxima können automatisch gefunden werden. Es besteht die Möglichkeit über den mit der Maus angebenen Bereich zu integrieren. Ein wichtige Erleichterung ist die Möglichkeit Reflexe zu indizieren. Dadurch lassen sich die Gitterkonstanten und der ω -Offset bestimmen. Die hk -Transformation in den reziproken Raum lässt sich direkt durchführen.

³⁸Erste Entwürfe und Testprogramme zur automatischen Datenarchivierung.

³⁹Erste Programme im Test-Stadium.

⁴⁰In Planung für 3D-Ausgabe der Messdaten und zur Visualisierung von Kristallgitter.

⁴¹HMI Datenerfassungs- und Instrumentsteuerungsprogramm

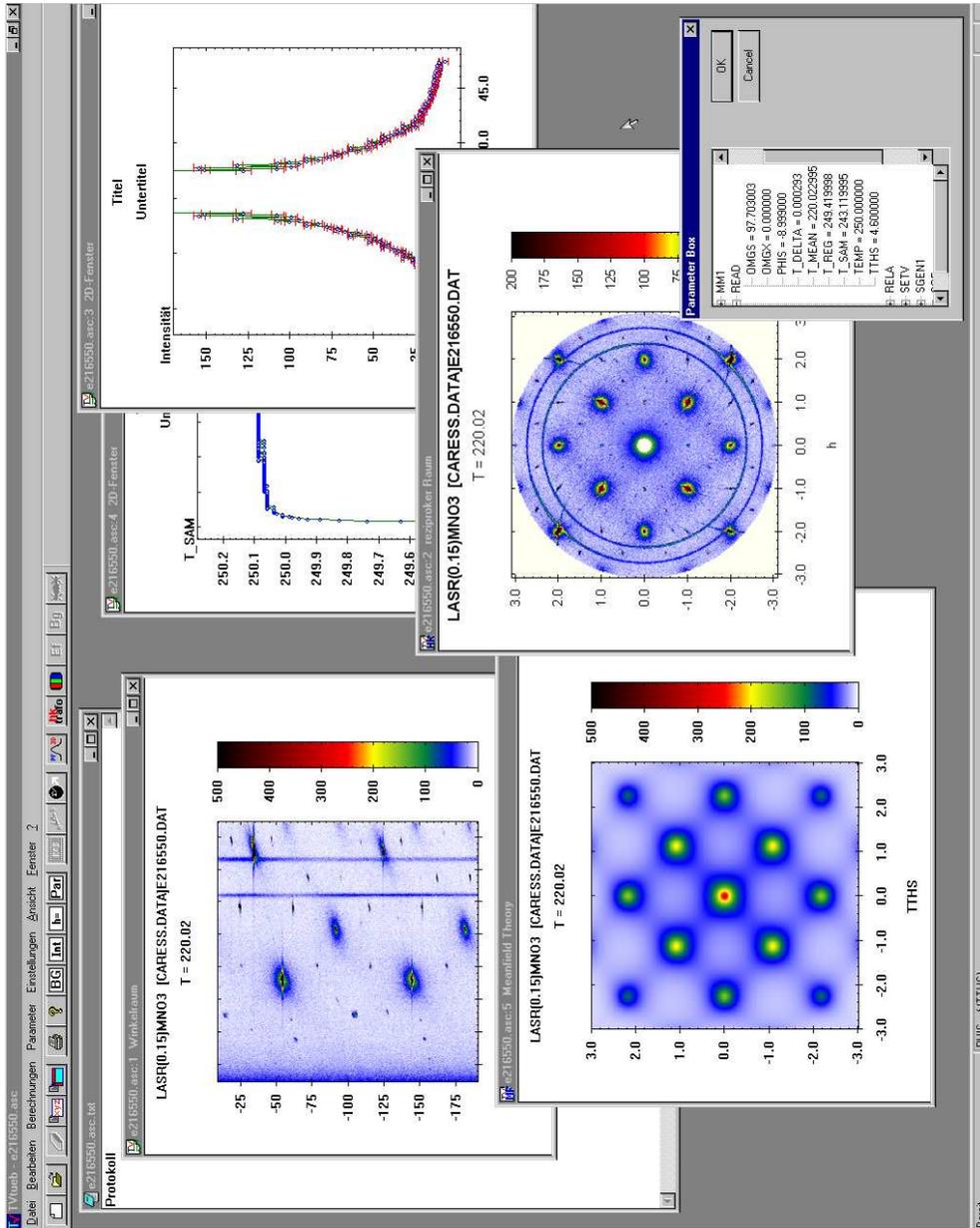


Abbildung C.2: Das äußere Erscheinungsbild von *TVtueb*.

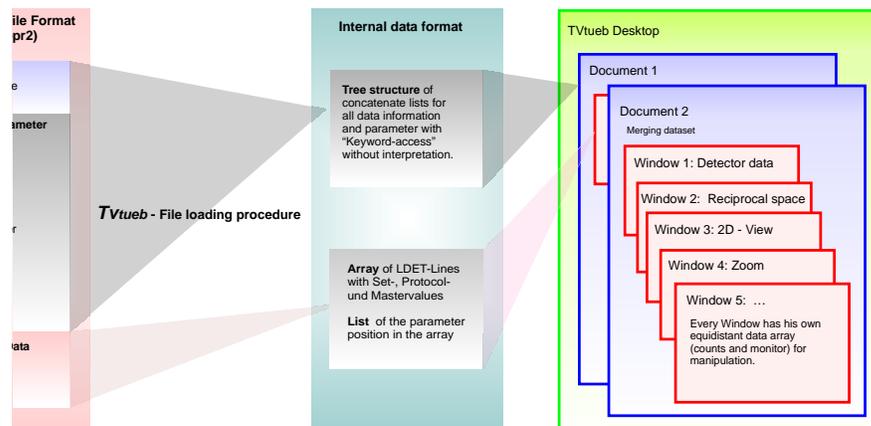


Abbildung C.3: Der innere Datenstruktur von TVtueb.

Berechnungen

Das Programm stellt eine Reihe wichtiger Rechenoperationen zur Verfügung. Eine Besonderheit des Programms ist es mehrere Datensätze zusammenzuführen. Dennoch bleiben diese getrennt gespeichert, so dass z.B. die Parameterköpfe weiterhin einzeln betrachtet werden können. Die Datensätze können in der Darstellung gemischt und geglättet werden.

Es besteht die Möglichkeit einen automatisch bestimmten Untergrund in 2θ -Richtung abzuziehen. Es ist möglich auf einem elliptischen Radius zu summieren und dieses in einer 2D-Darstellung darzustellen. Genauso sind lineare Schnitte (Intersections) möglich. Aus den Datensätzen können ganze Blöcke herausgelöscht werden.

Export Möglichkeiten

Im wesentlichen werden die Daten über die Zwischenablage von *Windows* ausgetauscht. Dabei stehen drei Formate zur Verfügung. Zum einen das sogenannte Array-Format, wobei die erste Zeile und Spalte die x - und y -Achse aufführt und die Intensitäten vollständig aufgefüllt werden. Bereiche ohne Daten werden leer gelassen. Als anderes Format stehen Tuple zur Verfügung. Es gibt hierbei zwei Varianten. Das Standardformat ist den x und y -Wert als auch die Intensität hintereinander pro Zeile zu schreiben. Nicht vorhandene Werte werden nicht aufgeführt. Als Ergänzungsformat kann ein Gewichtungsfaktor hinzugefügt werden. Entsprechend kann dieses als Datei gespeichert werden (entspricht dem Instrument 10-Format von *Fullprof*).

Die graphische Darstellung kann über eine *PostScript*-Ausgabe (Drucker) in ein File erfolgen oder ebenfalls über die Zwischenablage kopiert werden.

C.3.3 Zusätzliche Erweiterungen

In Rahmen der Entwicklung von dem Programmpaket *TVtueb* wurden auch andere Substanzarten bearbeitet [SCHH00] [SCHH01a] [CSH⁺02]. Die diffu-

se Streuung kann für beliebige Wechselwirkungsmodelle und Kristallstrukturen aus einer Molekularfeld-Theorie heraus beschrieben werden. Dies führte zu einem verstärkten Interesse an der Analyse diffuser Streuung.

Das Programm wurde auch für die Auswertung von struktureller Fehlordenungen in Zusammenarbeit mit Ines Kaiser-Bischoff [KBHH⁺02] erweitert.

Abbildungsverzeichnis

3.1	MFT-Modellrechnungen	10
3.2	Vergleich: MFT und Lorentz-Kurve	11
3.3	Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung . .	14
3.4	Korrelationslänge im Festkörper	16
4.1	Perovskit-Struktur	19
4.2	Gitterabstände und Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	20
4.3	Kristallographisches und magnetisches Phasendiagramm	21
4.4	Magnetische Modes	25
4.5	Phasendiagramm der magnetischen Ordnungen und die vorhergesagte Magnetisierung M_S	26
4.6	Verschiedene Spinwechsel bei einem Winkel θ	28
4.7	Vergleich von Orbital- und Ladungsordnung.	29
4.8	Elektrischer Widerstand und Magnetoresistenz	30
4.9	Normalisierte Magnetisierung über der Temperatur	31
5.1	E2 Flat-Cone-Diffraktometer	36
6.1	Diffuses Streubild von Multidomänen.	40
7.1	Magnetische Gitter: Typ A	41
7.2	LaMnO_3 -Neutronenstreu-Messungen	42
7.3	LaMnO_3 Domänen im reziproken Gitter.	43
7.4	Phasendiagramm von LaMnO_3	44
7.5	Verkleinerte Anpassungsbereiche	45
7.6	Inverse Suszeptibilität in LaMnO_3 am Ort $(0\ 0\ 1)$	46
7.7	Korrelationslänge in LaMnO_3	48
8.1	Kantung eines A-Typ Antiferromagneten.	49
8.2	Neutronenstreuung im Winkelraum und nach der Bearbeitung.	50
8.3	Intensitätsverteilung verschiedener Kristallite	51
8.4	Magnetische Phasenübergänge	52
8.5	Streuintensität des $(1\ \bar{1}\ 0)$ -Reflexes	53
8.6	Antiferromagnetische Kantung über der Temperatur	55
8.7	Intensitätsänderung bei verschiedenen Magnetfeldern	56
8.8	Inverse Suszeptibilität von $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$	57
8.9	Korrelationslängen in $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$	58
8.10	Fitergebnis bei 175K	59
8.11	Temperaturverhalten der Wechselwirkungsparameter	60
8.12	Zwischenschicht	61
8.13	Inverse Suszeptibilität bei einem Magnetfeld von $H = 4.5\ \text{T}$	62
9.1	Pseudo-kubische Struktur in $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$	65
9.2	Pulverdiffraktogramm von $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$	66

9.3	Reziproke Streuebene mit separat vermessenen Reflexen.	68
9.4	Temperaturabhängige integrale Intensitäten verschiedener Reflexe von $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$	69
9.5	Integrale Streuintensität des (2 0 0) in $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ bei ver- schiedenen Magnetfeldern	70
9.6	Magnetfeldabhängigkeit des (2 0 0) Reflexes	71
9.7	Vergleich der Streubilder von Theorie und Experiment	72
9.8	Lorentz-Anpassung mit TableCurve3D	73
9.9	Lorentz-Anpassung mit Origin	74
9.10	Wechselwirkungsparameter von $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$	75
9.11	Temperaturabhängigkeit der Spinwellensteifigkeit	76
9.12	Korrelationslängen in $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$	77
9.13	Inverse Suszeptibilität von $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$	78
9.14	Diffuse Zwischenebene von $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$	79
9.15	Inverse Suszeptibilität von $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ in einem Magnet- feld von 2 T.	80
9.16	Widerstandsmessung in $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$	81
9.17	Widerstandsmessergebnisse mit unterschiedlichen Messmethoden	82
9.18	Vergleich von der Differenz der Magnetisierung mit der elektri- schen Leitfähigkeit.	83
10.1	Integrale Reflex-Intensitäten in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	86
10.2	Normierte magnetischen Reflexe von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	86
10.3	Lorentz-Fit an Schnitte im reziproken Raum	88
10.4	Inverse Suszeptibilität von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	88
10.5	Korrelationslängen in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	89
10.6	Wechselwirkungsparameter über der Temperatur	90
10.7	An die MFT angepasstes diffuse Streuung in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	91
11.1	Normierte spontane Magnetisierungen im Vergleich	94
11.2	Vergleich der Wechselwirkungsparameter	94
11.3	Vergleich der inversen Suszeptibilität	95
11.4	Vergleich der Korrelationslängen	96
C.1	MRAM-Bausteine	110
C.2	Die äußere Form von <i>TVtueb.</i>	114
C.3	Innerer Datenstruktur von <i>TVtueb.</i>	115

Tabellenverzeichnis

4.1	Mögliche Wechselwirkungen	23
7.1	LaMnO ₃ Wechselwirkungsparameter	47
8.1	Domänenverteilung in La _{0.9} Sr _{0.1} MnO ₃	51
8.2	Parameter der Anpassung an den Intensitätsverlauf	54
9.1	Gitterkonstanten in La _{0.85} Sr _{0.15} MnO ₃	67
10.1	Parameter der Anpassung an den Intensitätsverlauf	87
11.1	Zusammenstellung der magnetischen Parameter	93
C.1	Skizze für Schitte	107

Literaturverzeichnis

- [ADL⁺95] A. Anane, C. Dupas, K. LeDang, J.P. Renard, P. Veillet, A.M. DeLeon, F. Millot, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Transport properties and magnetic behaviour of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ single crystals*, J. Phys.: Condens. Matter **7** (1995), 7015.
- [ADLD⁺97] A. Anane, C. Dupas, K. Le Dang, J.-P. Renard, P. Veillet, A.M. de Leon Guevara, F. Millot, L. Pinsard, A. Revcolevschi, and A.G.M. Jansen, *Conductivity and magnetoresistance of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ and $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Mg_yO_3$ single crystals*, Journal of magnetism and magnetic materials **165** (1997), 377.
- [AH55] P.W. Anderson and H. Hasegawa, *Considerations on double exchange*, Physical Review **100** (1955), no. 2, 675.
- [BBF⁺88] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F.N. Van Dan, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friedrich, and J. Charzelas, Phys. Rev. Lett. **61** (1988), 2472.
- [BCC⁺99] S. de Brion, F. Ciorcas, G. Chouteau, P. Lejay, P. Radaelli, and C. Chaillout, *Magnetic and electric properties of $La_{1-\delta}MnO_3$* , Physical Review B **59** (1999), no. 2, 1304.
- [BDK⁺96] S.J.L. Billinge, R.G. DiFrancesco, G.H. Kwei, J.J. Neumeier, and J. Thompson, *Direct observation of lattice polaron formation in the local structure of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$* , Physical Review Letters **77** (1996), no. 4, 715.
- [CBL⁺97] A. J. Campbell, G. Balakrishnam, M. R. Lees, D. McK. Paul, and G. J. McIntyre, *Single-crystal neutron-diffraction study of a structural phase transition induced by a magnetic field in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , Physical Review B **55** (1997), R8622.
- [CC73] J.R. Cullen and E.R. Callen, *Multiple ordering in magnetite*, Physical Review B **7** (1973), no. 1, 397.
- [CSH⁺01] *T. Chatterji, R. Schneider, J.-U. Hoffmann, D. Hohlwein, R. Suryanarayanan, G. Dhailenne, and A. Revcolevschi, *Diffuse magnetic scattering in quasi-two-dimensional $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$* , International Conference on Neutron Scattering, Technische Universität München - Conferencs Programme and Abstracts, 2001, p. 191.
- [CSH⁺02] *_____, *Diffuse magnetic scattering above T_C in quasi-two-dimensional $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$* , Physical Review B **65** (2002), 134440.
- [CVM99] J.M.D. Coey, M. Viret, and S. von Molnár, *Mixed-valence manganites*, Advances in Physics **48** (1999), no. 2, 167.

- [DGBB⁺97] A.M. Deón-Guevara, P. Berthet, J. Berthon, F. Millot, A. Revcolevschi, A. Anane, C. Dupas, K. LeDang, J.P. Renard, and P. Veillet, *Influence of controlled oxygen vacancies on the magnetotransport and magnetostructural phenomena in $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_{3-\delta}$ single crystals*, Physical Review B **56** (1997), no. 10, 6031.
- [DGW⁺00] B. Dabrowski, L. Gladczuk, A. Wisniewski, Z. Bukowski, R. Dybziński, A. Szewczyk, M. Gutowska, S. Kolesnik, C.W. Kimbell, and H. Szymczak, *Magnetostriction study of structural and magnetic transitions in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0.1 < x < 0.2$)*, Journal of applied Physics **87** (2000), no. 6, 3011.
- [DLGPR00] M. Déchamps, A.M. de Leon Guevara, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Twinned microstructure of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ solid solutions*, Philosophical Magazine A **80** (2000), no. 1, 119.
- [DRACG⁺00] R. De Renzi, G. Allodi, M. Cestelli Guidi, G. Guidi, M. Hennion, L. Pisard, and A. Amato, *Magnetic order in pure $LaMnO_3$ and in Ca-doped single crystals*, Physica B **289-290** (2000), 52.
- [DZM⁺96] P. Dai, Jiandi Zhang, H.A. Mook, S.-H. Liou, P.A. Dowben, and E.W. Plummer, *Experimental evidence for the dynamic Jahn-Teller effect in $La_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$* , Physical Review B **54** (1996), no. 6, R3694.
- [EH97] Y. Endoh and K. Hirota, *Scaling of spin-wave stiffness constant to Curie temperature in the colossal magnetoresistance material $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , Journal of Physical Society of Japan **66** (1997), no. 8, 2264.
- [ENK⁺99] Y. Endoh, H. Nojiri, K. Kaneko, K. Hirota, T. Fukuda, H. Kimura, Y. Murakami, S. Ishihara, S. Maekawa, S. Okamoto, and M. Motokawa, *Field induced transition from metal to insulator in the colossal magneto-resistance manganites*, Materials Science and Engineering B **B63** (1999), 151.
- [Fur94] N. Furukawa, *Transport properties of the Kondo lattice model in the limit $S = \infty$ and $D = \infty$* , J. Phys. Soc. of Japan **63** (1994), 3214.
- [Fur95] ———, *Magnetoresistance of double-exchange model in infinite dimension*, Journal of the Physical Society of Japan **64** (1995), no. 8, 2734.
- [Gen60] P.-G. de Gennes, *Effects of double exchange in magnetic crystals*, Physical Review **118** (1960), no. 1, 141.
- [GK80] Gebhardt and Krey, *Phasenübergänge und kritische Phänomene*, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 1980.

- [GKKR96] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M.J. Rozenberg, *Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions*, Review of Modern Physics **68** (1996), no. 1, 12.
- [GL54] J.B. Goodenough and A.L. Loeb, *Theory of ionic ordering, crystal distortion, and magnetic exchange due to covalent in spinels*, Physical Review **98** (1954), no. 2, 391.
- [Goo55] J.B. Goodenough, *Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites $[La, M(II)]MnO_3$* , Physical Review **100** (1955), no. 2, 564.
- [Goo99] ———, *Colossal magnetoresistance in $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ perovskite*, Aust. J. Phys. **52** (1999), 155.
- [GZ00] J.N. Goodenough and J.-S. Zhou, *Localized-itinerant and mott-hubbard transitions in several perovskites*, Journal of Superconductivity **13** (2000), no. 6, 989.
- [HH99] *J.-U. Hoffmann and D. Hohlwein, *Magnetic diffuse scattering in $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$* , BENS Experimental Reports 1998, Hahn–Meitner–Institut Berlin, 1999, p. 33.
- [HHI⁺99] K. Hagdorn, D. Hohlwein, J. Ihringer, K. Knorr, W. Prandl, H. Ritter, H. Schmid, and Th. Zeiske, *Canted antiferromagnetism and magnetoelastic coupling in metallic $Ho_{0.1}Ca_{0.9}MnO_3$* , The European Physical Journal B **11** (1999), 243–254.
- [HHP86] D. Hohlwein, A. Hoser, and W. Prandl, *Collection of Bragg Data with a Neutron Flat-Cone diffractometer*, J. Appl Cryst. **19** (1986), 262.
- [HHS02] *J.-U. Hoffmann, D. Hohlwein, and R.P. Schneider, *Magnetic short range order in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0, 0.1, 0.15$ and 0.2)*, ESS European Conference - Abstract Book, ESS Council, 2002, p. 49.
- [HHS00a] *J.-U. Hoffmann, D. Hohlwein, R. Schneider, and A.H. Moudden, *Kurzreichweitige magnetische Ordnung in $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$* , 8. Jahrestagung der DGK - Referate, Deutsche Gesellschaft für Kristallographie, 2000, p. 68.
- [HHS00b] *J.-U. Hoffmann, D. Hohlwein, R. Schneider, and A.H. Moudden, *Magnetic short-range order in $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$* , Physica B **276-278** (2000), 608–609.
- [HHS01a] *J.-U. Hoffmann, D. Hohlwein, R. Schneider, and A.H. Moudden, *Kurzreichweitige magnetische Ordnung in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0$ und 0.15)*, Deutsche Neutronenstreutagung 2001 - Kurzfassungen, Forschungszentrum Jülich, 2001, p. 46.

- [HHSM01b] *J.-U. Hoffmann, D. Hohlwein, R. Schneider, and A.H. Moudén, *Magnetic short-range order in $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$* , International Conference on Neutron Scattering, Technische Universität München - Conferencs Program and Abstracts, 2001, p. 191.
- [HKN⁺97] K. Hirota, N. Kaneko, A. Nishizawa, Y. Endoh, M. C. Martin, and G. Shirane, *Neutron scattering studies of magnetic excitations in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$: a dimensional crossover*, Physica B **237-238** (1997), 36.
- [HKNE96] K. Hirota, N. Kaneko, A. Nishizawa, and Y. Endoh, *Two-dimensional planar ferromagnetic coupling in $LaMnO_3$* , Journal of the Physical Society of Japan **65** (1996), no. 12, 3736.
- [HMB⁺00] M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Evidence of anisotropic magnetic polarons in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ by neutron scattering and comparison with Ca-doped manganites*, Physical Review B **61** (2000), no. 14, 9513.
- [Hoh02] D. Hohlwein, *Magnetic interactions and Onsager reactionfield from paramagnetic diffuse neutron scattering*, Appl. Physics (2002), eingereicht.
- [HSH⁺02] *J.-U. Hoffmann, R.P. Schneider, D. Hohlwein, I. Kaiser, and T. Chatterji, *Neutron diffuse scattering studies of disordered crystals with the Berlin Flat-Cone diffractometer*, ESS European Conference - Abstact Book, ESS Council, 2002, p. 5.
- [HSRH99] *J.-U. Hoffmann, R. Schneider, H. Ritter, and D. Hohlwein, *TV-tueb - Software zur Auswertung diffuser Streuung am Flat-Cone Diffraktometer E2/HMI*, Deutsche Neutronenstreutagung 1999 (Potsdam) - Abstracts, Hahn–Meitner–Institut Berlin, 1999, p. 91.
- [HZ00] D. Hohlwein and T. Zeiske, *Paramagnetic short-range order in MnF_3 beyond the critical region*, Physica B **276-278** (2000), 584.
- [IHN⁺98] T. Inami, O. Hino, S. Nohdo, R. Kanao, N. Ikeda, Y. Yamada, and S. Katano, *Charge ordering in low-doping rate $A_{1-x}B_xMnO_3$ ($A:La, Pr$; $B:Sr, Ca$)*, Physica B **241-243** (1998), 433.
- [JKN⁺80] Z. Jiráček, S. Krupička, V. Nekvasil, E. Pollert, G. Villeneuve, and F. Zounová, *Structural and magnetization study of $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$* , Journal of Magnetism and Magnetic Materials **15-18** (1980), 519.
- [JKu⁺85] Z. Jiráček, S. Krupička, Z. Šimša, M. Dlouhá, and S. Vratislav, *Neutron diffraction study of $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ perovskites*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **53** (1985), 153.

- [Jon56] G.H. Jonker, *Magnetic compounds with perovskite structure IV*, Physica **22** (1956), 707.
- [JS50] G.H. Jonker and J.H. van Santen, *Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*, Physica **16** (1950), no. 3, 337.
- [JTM⁺94] S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, and L.H. Chen, *Thousand change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films*, Science **264** (1994), 413.
- [KBHH⁺02] *I. Kaiser-Bischoff, D. Hohlwein, J.-U. Hoffmann, R.P. Schneider, H. Boysen, and F. Frey, *Diffuse scattering of Y-doped zirconia-oxynitride*, ESS European Conference - Abstract Book, ESS Council, 2002, p. 50.
- [KHH⁺00] D. Kuščer, M. Hrovat, J. Holc, S. Bernik, and D. Kolar, *Phase in the $LaMnO_{3\pm\delta}$ - $SrMnO_{3-\delta}$ - $LaAlO_3$ system*, Material Research Bulletin **35** (2000), 2525.
- [KKKY96a] H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kubota, and H. Yoshizawa, *Canted antiferromagnetism in an insulating lightly doped $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ with $x \leq 0.17$* , Physical Review B **53** (1996), no. 5, 2202.
- [KKKY96b] ———, *Ferromagnetism-induced reentrant structural transition and phase diagram of lightly doped insulator $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x \leq 0.17$)*, Physical Review B **53** (1996), R14709.
- [KM99] T.A. Kaplan and S.D. Mahanti (eds.), *Physics of manganites*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.
- [Kra34] H.A. Kramers, Physica **1** (1934), 182.
- [KT97] M. Kataoka and M. Tachiki, *Giant spin fluctuation as a possible origin of the giant magnetoresistance in $La_{1-x}A_xMnO_3$* , Physica B **237-238** (1997), 24.
- [LE99] D. Louca and T. Egami, *Local lattice distortions in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ studied by pulsed neutron scattering*, Physical Review B **59** (1999), no. 9, 6193.
- [LEB⁺97] E.L. Louca, T. Egami, E.L. Brosha, H. Röder, and A.R. Bishop, *Local Jahn-Teller distortion in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ observed by pulsed neutron diffraction*, Physical Review B **56** (1997), no. 14, R8475.
- [Lov84] S.W. Lovesey, *Theory of Neutron scattering from condensed matter*, vol. 1 & 2, Oxford University Press, Oxford/New York/Tokio, 1984.

- [LSH94] Lux-Steiner and Hohl (eds.), *Aufgabensammlung zur Festkörperphysik*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1994.
- [LTF96] F. Lucci, G. Turilli, and P. Ferro, *Determination of manganese valence in complex La-Mn perovskites*, Journal of magnetism and magnetic materials **164** (1996), L268.
- [MAP⁺96] J.F. Mitchell, D.N. Argyriou, C.D. Potter, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, and S.D. Bader, *Structural phase diagram of $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$: Relationship to magnetic and transport properties*, Physical Review B **54** (1996), no. 9, 6172.
- [Mat70] G. Matsumoto, *Study of $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$* , Journal of the Physical Society of Japan **29** (1970), no. 3, 606, Auch LaMnO.
- [MH01] S. Mengel and J Henkel, *Einer speichert alles*, c't magazin für computer technik **18** (2001), 170.
- [MHB⁺99] F. Moussa, M. Hennion, G. Biotteau, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Magnetic coupling induced by hole doping in perovskites $La_{1-x}Ca_xMnO_3$: A neutron scattering study*, Physical Review B **60** (1999), no. 17, 12299.
- [MHRC⁺96] F. Moussa, M. Hennion, J. Rodríguez-Carvajal, H. Moudden, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Spin waves in the antiferromagnet perovskite $LaMnO_3$: A neutron-scattering study*, Physical Review B **54** (1996), no. 21, 15149.
- [MK97] P. Müllner and W.M. Kriven, *On the role of deformation twinning in domain reorganization and grain reorientation in ferroelastic crystals*, J. Mater. Res. **12** (1997), no. 7, 1771.
- [MLS95] A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, *Double exchange alone does not explain the resistivity of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , Physical Review Letters **74** (1995), 5144.
- [MMK⁺97] Ch.V. Mohan, M.Seeger, H. Kronmüller, P. Murugaraj, and J. Maier, *Critical behaviour near the ferromagnetic-paramagnetic phase transition in $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$* , Journal of magnetism and magnetic materials **183** (1997), 348.
- [MMRR96] R. Mahendiran, R. Mahesh, A.K. Raychaudhuri, and C.N.R. Rao, *Resistivity giant magnetoresistance and thermopower in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ showing a large difference in temperatures corresponding to the ferromagnetic transition and the insulator-metal transition*, Solid State Communications **99** (1996), no. 3, 149.
- [MMS96] A.J. Millis, R. Mueller, and B.I. Shraiman, *Fermi-liquid-to-polaron crossover.*, Physical Review B **54** (1996), no. 8, 5389.

- [MRC⁺95] R. Mahendiran, A.K. Raychaudhuri, A. Chainani, D.D. Sarma, and S.B. Roy, *Large magnetoresistance in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ and its dependence on magnetization*, Appl. Phys. Lett. **66** (1995), no. 2, 233.
- [MS99] M. Muroi and R. Street, *Evolution of ferromagnetism in $LaMnO_{3+\delta}$* , Aust. J. Phys. **52** (1999), 205.
- [MS00] A. Meyer and W. Stieler, *Magneto-Sandwich*, c't - magazin für computer technik **25** (2000), 58.
- [MTR⁺96] R. Mahendiran, S.K. Tiwary, A.K. Raychaudhuri, T.V. Ramakrishnan, R. Mahesh, N. Rangavittal, and C.N.R. Rao, *Structure, electron-transport properties, and giant magnetoresistance of hole-doped $LaMnO_3$ systems*, Physical Review B **53** (1996), no. 6, 3348.
- [MVDLG⁺97] A. H. Moudden, L. Vasiliu-Doloc, A. M. De Leon-Guevara, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Spin waves of lightly doped $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , Physica B **234-236** (1997), 859.
- [MVDPR98] A.H. Moudden, L. Vasiliu-Doloc, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Spin dynamics in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , Physica A **241-243** (1998), 276.
- [OYB⁺99] Y. Ohno, D.K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, and D.D. Awschalom, *Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure*, nature **402** (1999), 790.
- [PAH⁺97] T.G. Perring, G. Aeppli, S.M. Hayden, Y. Moritomo, Y. Tokura, J.P. Remeika, and S.-W. Cheong, *Spin waves and other magnetic fluctuations in giant magnetoresistive perovskite manganites*, Physica B **234-236** (1997), 698.
- [PBRC01] S. Pal, A. Banerjee, E. Rozenberg, and B.K. Chaudhuri, *Polaron hopping conduction and thermoelectric power in $LaMnO_{3+\delta}$* , Journal of applied Physics **89** (2001), no. 9, 4955.
- [PRCM⁺97] L. Pinsard, J. Rodríguez-Carvajal, A.H. Moudden, A. Anane, A. Revcolevschi, and C. Dupas, *Jahn-Teller effect and ferromagnetic ordering in $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$: A reentrant behaviour*, Physica B **234-236** (1997), 856.
- [PRCR97] L. Pinsard, J. Rodríguez-Carvajal, and A. Revcolevschi, *Structural phase diagram of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ for low Sr doping*, J. Alloys Compounds **262-263** (1997), 152.
- [Pri95] G.A. Prinz, *Spin-polarized transport*, Physics Today (1995), 58.
- [PTV⁺99] A.N. Pirogov, A.E. Teplykh, V.I. Voronin, A.E. Kar'kin, A.M. Balagurov, V.Y. Pomyakushin, V.V. Sikolenko, A.N. Petrov,

- V.A. Cherepanov, and E.A. Filonova, *Ferro- and antiferromagnetic ordering in $\text{LaMnO}_{3+\delta}$* , Physics of the solid state **41** (1999), no. 1, 91.
- [Ram97] A.P. Ramirez, *Colossal magnetoresistance*, J. Phys.: Condens. Matter **9** (1997), 8171.
- [RCHM⁺98] J. Rodríguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A.H. Moudden, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Neutron-diffraction of the Jahn-Teller transition in stoichiometric LaMnO_3* , Physical Review B **57** (1998), no. 6, R3189.
- [RCM⁺95] P.G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marezio, S-W. Cheong, P.E. Schiffer, and A.P. Ramirez, *Simultaneous structural, magnetic, and electronic transitions in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ with $x = 0.25$ and 0.50* , Physical Review Letters **75** (1995), no. 24, 4488.
- [RSZ97] H. Röder, R.R.P. Singh, and J. Zang, *High-temperature thermodynamics of the ferromagnetic Kondo-lattice model*, Physical Review B **9** (1997), 5084.
- [RZB96] H. Röder, J. Zang, and A.R. Bishop, *Lattice effects in the colossal-magnetoresistance manganites*, Physical Review Letters **76** (1996), no. 8, 1356.
- [Sch93] Schwabl, *Quantenmechanik*, 4. ed., Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1993.
- [SCHH00] *R. Schneider, T. Chatterji, J.-U. Hoffmann, and D. Hohlwein, *Paramagnetic short-range order in Holmium*, Physica B **276-278** (2000), 610–611.
- [SCHH01a] *_____, *Magnetic diffuse scattering in Tb*, International Conference on Neutron Scattering, Technische Universität München - Conferencs Programme and Abstracts, 2001, p. 119.
- [SCHH01b] *_____, *RKKY-artige Wechselwirkung in der paramagnetischen Phase von Holmium*, Deutsche Neutronenstreutagung 2001 - Kurzfassungen, Forschungszentrum Jülich, 2001, p. 63.
- [SEK⁺97] K. Steenbeck, T. Eick, K. Kirsch, O'Donnell, and E. Steinbeiß, *Influence of a 36.8° grain boundary on the magnetoresistance of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ single crystal films*, Appl. Phys. Lett. **71** (1997), no. 7, 968.
- [SHD⁺96] G.J. Snyder, R. Hiskes, S. DiCarolis, M.R. Beasley, and T.H. Geballe, *Intrinsic electrical transport and magnetic properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ MOCVD thin films and bulk material*, Physical Review B **53** (1996), no. 21, 14434.

- [SHG⁺97] V.N. Smolyaninova, J.J. Hamilton, R.L. Greene, Y.M. Mukovskii, S.G. Karabashev, and A.M. Balbashov, *Low-temperature field-dependent magnetization of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$* , Physical Review B **55** (1997), no. 9, 5640.
- [SHH01] *R. Schneider, J.-U. Hoffmann, and D. Hohlwein, *TVtueb - Visualisierung und Auswertung zweidimensionaler Diffraktionsdaten - Analyse diffuser Streuintensitäten*, Deutsche Neutronenstreutagung 2001 - Kurzfassungen, Forschungszentrum Jülich, 2001, p. 64.
- [SHT96a] I. Solovyev, N. Hamada, and K. Terakura, *Crucial role of the lattice distortion in the magnetism of $LaMO_3$* , Physical Review Letters **76** (1996), no. 25, 4825.
- [SHT96b] ———, *t_{2g} versus all 3d localization in $LaMO_3$ perovskites ($M=Ti-Cu$): First-principles study*, Physical Review B **53** (1996), no. 11, 7158.
- [Sim95] J.L. Simonds, *Magneto-electronics: Today and tomorrow*, Physics Today (1995), 26.
- [SJ50] J.H. van Santen and G.H. Jonker, *Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*, Physica **16** (1950), no. 7-8, 599.
- [Sma66] J. Samuel Smart, *Effective field theories of magnetism*, W.B. Sanders Company, Philadelphia & London, 1966.
- [SNP⁺96] N. Sharma, A.K. Nigam, R. Pinto, N. Venkataramani, S. Prasad, and G. Chandra and S.P. Pai, *Giant magnetoresistance effect in $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ thin films*, Journal of magnetism and magnetic materials **154** (1996), 296.
- [SOC⁺99] V. Skumryev, F. Ott, J.M.D. Coey, A. Anane, J.-P. Renard, L. Pinsard-Gaudart, and A. Revcolevschi, *Weak ferromagnetism in $LaMnO_3$* , Eur. Phys. J. B **11** (1999), 401.
- [TE92] B.H. Toby and T. Egami, *Accuracy of pair distribution function analysis applied to crystalline and non-crystalline materials*, Acta Cryst. **A48** (1992), 336.
- [TG97] J. Töpfer and J.B. Goodenough, *$LaMnO_{3+\delta}$ revisited*, Journal of Solid State Chemistry **130** (1997), 117.
- [Tja68] S.W. Tjablikow, *Quantentheoretische Methoden des Magnetismus*, Teubner-Verlag, Leipzig, 1968.
- [TN00] Y. Tokura and N. Nagaosa, *Orbital physics in transition-metal oxides*, Science **288** (2000), 462.

- [Tok00] Y. Tokura (ed.), *Colossal magnetoresistive oxides*, Gordon and Breach Science Publishers, 2000.
- [UMA⁺95] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , Physical Reviews B **51** (1995), no. 20, 14103.
- [USE00] *Usage of Sample Environment at BENSC - Technical Handbook*, HMI Berlin/BENSC, Berlin, 2000.
- [Var96] C.M. Varma, *Electronic and magnetic states in the giant magnetoresistive compounds*, Physical Review B **54** (1996), no. 10, 7328.
- [VDLM⁺97] L. Vasiliu-Doloc, J.W. Lynn, A.H. Moudden, A.M. de Leon-Guevara, and A. Revcolevschi, *Neutron scattering investigation of the structure and spin dynamics in $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$* , Journal of Applied Physics **81** (1997), no. 8, 5491.
- [VDLM⁺98a] ———, *Structure and spin dynamics of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , Physical Review B **58** (1998), no. 22, 14913.
- [VDLM⁺98b] L. Vasiliu-Doloc, J.W. Lynn, Y.M. Mukovskii, A.A. Arsenov, and D.A. Shulyatev, *Spin dynamics of strongly doped $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , Journal of Applied Physics **83** (1998), no. 11, 7342.
- [VGC⁺98a] M. Viret, H. Glättli, C.Fermon, A.M. de Leon-Guevara, and A. Revcolevschi, *Magnetic coherence above the Curie point in ferromagnetic $LaSrMnO$ manganites*, Europhysics Letters **42** (1998), no. 3, 301.
- [VGC⁺98b] ———, *Magnetic coherence in the paramagnetic state of mixed-valence manganites*, Physica B **241-243** (1998), 430.
- [WK55] E. O. Wollan and W. C. Koehler, *Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds $[La_{1-x}Ca_x]MnO_3$* , Physical Review **100** (1955), no. 2, 545.
- [WWB97] B.F. Woodfield, M.L. Wilson, and J.M. Byers, *Low-temperature specific heat of $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$* , Physical Review Letters **78** (1997), no. 16, 3201.
- [YHM⁺98] S. Yunoki, J. Hu, A.L. Malvezzi, A. Moreo, N. Furukawa, and E. Dagotto, *Phase separation in electronic models for manganites*, Physical Review Letters **80** (1998), no. 4, 845.
- [YHN⁺96] Y. Yamada, O. Hino, S. Nohdo, R. Kanao, T. Inami, and S. Katanano, *Polaron ordering in low-doping $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , Physical Review Letter **77** (1996), no. 5, 904.

- [YJ55] H.L. Yakel Jr., *On the structures of some compounds of the perovskite type*, Acta Cryst. **8** (1955), 394.
- [Zen51] C. Zener, *Interaction between the d shells in the transition metals*, Physical Review **82** (1951), 403.
- [ZL99] L.-J. Zou and H.Q. Lin, *Phase separation and phase diagram in lightly doped manganites: Temperature and magnetic field effects*, Aust. J. Phys. **52** (1999), 247.
- [ZWZD99] N. Zhang, F. Wang, W. Zhong, and W. Ding, *Spin-dependent interfacial tunnelling and tunnel-type GMR in granular perovskite family $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.45$)*, J. Phys. Condens. Matter **11** (1999), 2625.
- [ZZD99] N. Zhang, W. Zhong, and W. Ding, *Double exchange-related interfacial tunneling and the corresponding giant magnetoresistance in granular $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ perovskites*, J. Vac. Sci. Technol. B **17** (1999), no. 3, 1050.
- [ZZXM97] W. Zhang, M. Zhuang, K. Xia, and N. Ming, *A simple model of the giant magnetoresistance in doped $LaMnO_3$ perovskite*, Physics Letters A **237** (1997), 90.

*) Eigene Beiträge

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt allen, die mit geholfen haben, diese Arbeit durchzuführen und abzuschließen, den Mitarbeitern des ehemaligen Institut für Kristallographie der Universität Tübingen und von BENSIC am HMI Berlin, im besonderen:

Prof. Dietmar Hohlwein für die sehr gute Betreuung, die angenehme Zusammenarbeit, unzähligen fruchtbaren Diskussionen, sowie auch für die Anleitung bei der Auswertung der Streudaten.

Dem zu früh verstorbenen Prof. Wolfram Prandl für die freundliche Aufnahme in das Institut für Kristallographie der Universität Tübingen, sowie für wundervolle Gespräche über Kultur, Physik und meine Arbeit.

Rainer Schneider, der den Mut hatte, etwas so komplexes zu realisieren, wie das Programm *TVtueb* und durch seinen sehr ergebnisorientierten Programmierstil viele Probleme schnell und effizient gelöst hat. Ohne seinen Beitrag wäre die Entwicklung eines solchen umfangreichen Softwarepaketes nicht möglich gewesen.

Hamid Moudden und Martine Hennion für die Bereitstellung der Einkristalle.

Klaus Hagdorn für die Anfertigung der $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ -Pulverproben.

Christian Pietsch, der neben der geschickten Herstellung von Halterungen und Adaptoren auch beim Aufbau und Betrieb der Experimente sehr behilflich war.

Den Verantwortlichen für die BENSIC-Probenumgebung für die Hilfe bei dem Aufbau und Betrieb der Magnet-Kryostaten und Öfen, vor allem Prof. Michael Meissner für die Unterstützung beim Aufbau der Apparatur zur Messung des elektrischen Widerstandes.

Meinem Schwiegervater Reinald Stempel für das Korrekturlesen der Arbeit.

Bei all meinen Freunden und Verwandten für die ich zu wenig Zeit gehabt habe, vor allem Kristian, Simone, Colin und Bérénice Schön, Rainer Schneider, Michael Birkner, Svenja Zeisler, Heike und Susanne Hoffmann, Stephan Scholtes, Silvia und Mathias Vasquez, Lilo und Reinald Stempel, Ingrid, Jenny und Bernhard Woytek, Helmut Bilack, als auch Birgit, Erk, Levka und Moritz Sönnichsen.

Meinem Lehrer Thilo Busse, der in mir das Interesse an der Physik geweckt und mich zum Studium ermutigt hat sowie seiner Frau Gabrielle Weber für den Glauben an den Weg.

Ganz besonderen Dank schulde ich meinen Eltern, meiner Frau Angela und meinem Sohn Tjard für die Unterstützung, Ermutigung und Geduld, als auch für die unendlich Rücksichtnahme.

Lebenslauf

Name	Jens-Uwe Hoffmann
Geburtsdatum	18. August 1971
Geburtsort	Berlin-Zehlendorf
Familienstand	verheiratet, zwei Kinder
Staatsangehörigkeit	deutsch
Schulbildung	<i>1979-1985</i> : Clemens-Brentano-Grundschule in Berlin-Steglitz <i>1985-1991</i> : Kopernikus Oberschule in Berlin-Steglitz
Studium	<i>1991-1998</i> : Studium der Physik an der Technischen Universität Berlin <i>Juli 1993</i> : Diplomvorprüfung <i>Februar 1998</i> : Diplomhauptprüfung Titel der Diplomarbeit: „Untersuchung der Kernpolarisation von Vanadium mit Neutronen“ durchgeführt am HMI Berlin (Abt. NE - Arbeitsgruppe Steiner/Siemensmeyer: Magnetismus und Tieftemperaturphysik)
Berufstätigkeit	<i>März 1994</i> : Praktikum bei der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Berlin in der Fachgruppe „Ionenstrahltechnik“ und „Nukleare Element- und Materialstrukturanalyse“ <i>Februar 1996 - Februar 1998</i> : Wissenschaftliche Hilfskraft am HMI Berlin (Abt. NE) <i>März 1998 - August 1998</i> : Wissenschaftlicher Angestellter am HMI Berlin (Abt. NE, „Tieftemperaturphysik - Kernpolarisation in Kupfer“) <i>September 1998 - August 2001</i> : Doktorand am Institut für Kristallographie der Universität Tübingen <i>Seit September 2001</i> : Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Angewandte Physik der Universität Tübingen mit Tätigkeitsbereich am Neutronendiffraktometer E2 in Berlin.
Dissertation	<i>September 1998 - Juni 2002</i> : Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. Dietmar Hohlwein am Institut für Kristallographie der Universität Tübingen

Meine akademischen Lehrer waren:

D. Hohlwein, O.V. Lounasmaa, M. Meißner, W. Prandl, F. Rasmussen, R. Schrenk, K. Siemensmeyer, M. Steiner

