
Magnetische Struktur und Anregungen von SEMnO_3 Multiferroika ($\text{SE}=\text{Gd}, \text{Tb}$)

von

Anne Möchel

Diplomarbeit in Physik

angefertigt am

Forschungszentrum Jülich
Institut für Streumethoden

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Februar 2008

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Referent: Prof. Dr. Thomas Brückel
Koreferent: Prof. Dr. Karl Maier

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Grundlagen	1
1.1	Multiferroisches Verhalten	1
1.2	Kristallstruktur und magnetische Struktur	5
1.2.1	GdMnO ₃	6
1.2.2	TbMnO ₃	8
1.3	Herstellung der Einkristalle	11
1.3.1	GdMnO ₃	11
1.3.2	TbMnO ₃	11
2	Methoden	15
2.1	Makroskopische Messungen	15
2.1.1	Wärmekapazitätsmessungen	15
2.1.2	Magnetisierungsmessungen	16
2.1.3	PPMS	17
2.2	Streuung	21
2.2.1	Streuung und Wirkungsquerschnitt	21
2.2.2	Neutronenstreuung	22
2.2.3	Inelastische Neutronenstreuung	25
2.2.4	Resonante Röntgenstreuung	25
2.3	Instrumente	28
2.3.1	HEiDi	28
2.3.2	Drei-Achsen-Spektrometer	29
2.3.3	MuCAT	29
3	Makroskopische Messungen	31
3.1	Makroskopische Messungen des GdMnO ₃ am PPMS	31
3.1.1	Spezifische Wärmekapazität von GdMnO ₃	31
3.1.2	Hysteresekurven von GdMnO ₃	33
3.1.3	Magnetisierungsmessungen von GdMnO ₃	35
3.1.4	Vergleich mit Literaturdaten von makroskopischen Messungen an GdMnO ₃	38
3.2	Makroskopische Messungen des TbMnO ₃ am PPMS	41
3.2.1	Spezifische Wärmekapazität von TbMnO ₃	41
3.2.2	Hysteresekurven von TbMnO ₃	42
3.2.3	Magnetisierungsmessungen von TbMnO ₃	43
3.2.4	Vergleich mit Literaturdaten von makroskopischen Messungen an TbMnO ₃	45
4	Streuexperimente	47
4.1	Inelastische Neutronenstreuung - IN12/IN22	47
4.1.1	Messungen am IN22	48
4.1.2	Messungen am IN12	50

4.2	Resonante Röntgenstreuung - MuCAT	52
4.2.1	TbMnO ₃	55
4.2.2	GdMnO ₃	61
4.3	Neutronenbeugung - HEiDi	69
4.3.1	Messung der ferromagnetischen Struktur in GdMnO ₃	70
4.3.2	Messung der inkommensurablen Struktur in GdMnO ₃	73
5	Zusammenfassung und Ausblick	79
5.1	GdMnO ₃	79
5.2	TbMnO ₃	80
6	Anhang	81
6.1	Gaußsche Fehlerfortpflanzung für die makroskopischen Ergebnisse in Abschnitt 3.1.3 und Abschnitt 3.2.3	81
	Literaturverzeichnis	83
	Danksagung	89

1 Einleitung und Grundlagen

1.1 Multiferroisches Verhalten

In dieser Arbeit geht es um Materialien, die multiferroisches Verhalten aufweisen. Der Begriff Multiferroika wurde von Schmid in [1] eingeführt. Multiferroische Materialien zeichnen sich dadurch aus, dass zwei oder drei der Eigenschaften ferromagnetisch, ferroelektrisch und ferroelastisch in der gleichen Phase auftreten. Einen früheren Übersichtsartikel über dieses Thema ist von Smolenskii und Chupis verfasst worden.^[2] Neues Interesse an dieser Art von Materialien wurde dadurch geweckt, dass die multiferroische Eigenschaft in Seltenerd-Manganaten gefunden wurde.^[3,4] Im Unterschied zu den meisten Multiferroika, ist in multiferroischen Manganaten die magnetische Übergangstemperatur größer als die Übergangstemperatur zur ferroelektrischen Phase.

Ich beschäftige mich mit Einkristallen, die sowohl eine magnetische Ordnung aufweisen als auch ferroelektrisch sind. Materialien, die diese beiden Eigenschaften erfüllen, sind selten, da sie sich rein aus den Besetzungen der Schalen ausschließen. Die meisten ferroelektrischen Materialien sind Metalloxide von Übergangsmetallen. Das ferroelektrische Verhalten kommt durch Verschiebungspolarisation und damit einhergehendem Dipolmoment zustande. Die Kationen besitzen dabei leere d -Schalen. Ferromagnetismus kommt bei Metallen vor, die dagegen teilweise gefüllte Schalen haben, da zur Bildung der magnetischen Struktur ungepaarte Elektronen vorliegen müssen.^[5]

Das Thema meiner Diplomarbeit ist die Untersuchung von SEMnO_3 -Perovskiten (SE= Seltenerd-Elemente). Ich habe mich mit der magnetischen Struktur und den Anregungen von GdMnO_3 - und TbMnO_3 -Einkristallen beschäftigt. Bei TbMnO_3 rührt die ferroelektrische Eigenschaft nicht von einer spontanen Polarisation durch die Verschiebung der Ladungsschwerpunkte her. Diese Materialien nennt man 'improper ferroelectrics'. Im Fall von TbMnO_3 tritt die ferroelektrische Phase in Verbindung mit einem metamagnetischen Phasenübergang auf. Dabei geht die magnetische Struktur von einer kollinearen in eine transversal spiralförmige über. Multiferroika sind gute Kandidaten für Materialien, die den sogenannten 'magneto-elektrischen' Effekt aufweisen.^[6] Dieser Effekt beschreibt die Kopplung der Polarisation $\vec{P}$ und des elektrischen Feldes $\vec{E}$ mit der Magnetisierung $\vec{M}$ und dem magnetischen Feld $\vec{H}$. Die Ferroelektrizität ist von der Temperatur abhängig, bei der die magnetische Spiralordnung auftritt. Bei TbMnO_3 liegt diese bei etwa 28 K. Auch für GdMnO_3 ist dieses Verhalten möglich, wenn ein magnetisches Feld angelegt wird. Die magnetische Struktur wurde für eine genauere Aussage noch nicht hinreichend untersucht.

Multiferroische Materialien dieser Art könnten durch die starke Kopplung von elektrischen und magnetischen Eigenschaften für technische Anwendungen interessant werden. Basierend auf diesen Effekt sind Speichermedien denkbar, die elektrisch zu beschreiben und magnetisch auszulesen sind. Mit der Änderung der elektrischen Eigenschaften ändern sich auch die optischen Eigenschaften, so dass sich neue Möglichkeiten zur Kopp-

lung von Licht und magnetischen Freiheitsgraden ergeben.

Multiferroika weisen eine doppelte Symmetriebrechung auf. Dies wird in Abbildung 1 veranschaulicht. Ferromagneten brechen die Zeitumkehrsymmetrie, sind aber Inver-

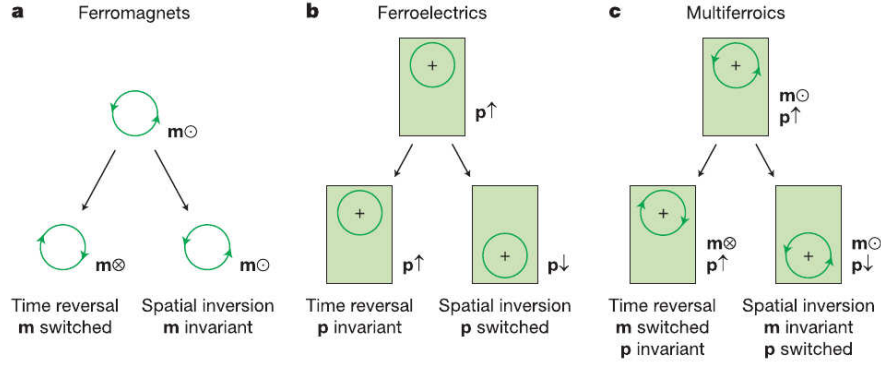


Abbildung 1: Diagramm zur Symmetriebrechung. $\vec{m}$ steht für das magnetische Moment, $\vec{p}$ für das elektrische Dipolmoment, aus [7]

sionssymmetrie invariant. Das magnetische Moment $\vec{m}$ ändert seine Ausrichtung, wenn man eine Zeitumkehr vornimmt. Wendet man dagegen eine Inversionsoperation an, dann ändert sich die Richtung von $\vec{m}$ nicht. Im Gegensatz dazu ändert sich das Dipolmoment eines Ferroelektrikums unter Inversion. Bei Zeitumkehr bleibt die Ausrichtung erhalten. Bei einem multiferroischen Material liegen folglich beide Symmetriebrechungen vor.

Die Kopplung zwischen $\vec{P}$ und $\vec{M}$ ist in allen Festkörpern vorhanden. Dies zeigt sich bei der Entwicklung der freien Energie nach der Landau-Theorie:^[6]

$$F(\vec{E}, \vec{H}) = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \dots$$

Hierbei bezeichnet $\vec{P}^S$ und $\vec{M}^S$ die spontane Polarisation bzw. Magnetisierung und $\hat{\varepsilon}$ und $\hat{\mu}$ ist die elektrische bzw. magnetische Suszeptibilität. Differenziert man nun nach dem elektrischen oder dem magnetischen Feld, führt dies zu der elektrischen Polarisation, bzw. der Magnetisierung:

$$P_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^S + \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \dots$$

$$M_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^S + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_i + \dots$$

Der Tensor $\hat{\alpha}$ entspricht der Polarisation, die durch ein magnetisches Feld induziert wird oder einer Magnetisierung, die durch ein elektrisches Feld hervorgerufen wird. Dies wird als linearer magnetoelektrischer Effekt bezeichnet. Führt man die Entwicklung fort, so

erhält man höhere Ordnungen des magnetoelektrischen Effektes. Für den einfachsten Fall folgt hieraus für kubische Kristalle die Polarisation:

$$\vec{P} \propto [(\vec{M} \cdot \partial)\vec{M} - \vec{M}(\partial \cdot \vec{M})]$$

Dies bedeutet, dass eine räumlich inhomogene Magnetisierung eine elektrische Polarisation hervorrufen kann. Diese ist allerdings normalerweise schwach.

Die Kristalle, um die es sich in dieser Arbeit handelt, besitzen eine zentrosymmetrische Struktur. Solange in solchen Kristallen ein geordnetes Spinsystem vorliegt, in dem die Spins entweder parallel (Ferromagnet) oder antiparallel (Antiferromagnet) zueinander stehen, bzw. eine inkommensurable Struktur (siehe Abbildung 2) einnehmen, kann die elektrische Polarisation nicht ermöglicht werden.

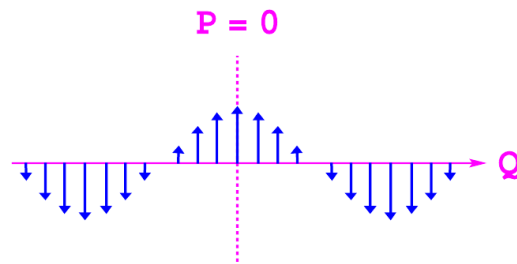


Abbildung 2: Darstellung einer inkommensurablen Spinstruktur, aus [8]

Bei TbMnO_3 und anderen Manganaten liegt unterhalb von $T=42$ K eine inkommensurable Struktur vor. Ab einem zweiten Phasenübergang bei etwa 27 K liegt eine Störung in der Austauschwechselwirkung der Spins vor. Die Mn-Momente wechselwirken sowohl mit ihren nächsten Nachbarn ferromagnetisch, als auch zu den übernächsten Nachbarn antiferromagnetisch.^[9] Dies kann jedoch nicht zugleich erfüllt werden. Somit ist das System frustriert und es wird eine Struktur angenommen, in denen beide Wechselwirkungen bedacht werden.^[10] Diese Struktur ist ebenfalls inkommensurabel mit dem Kristallgitter, aber es kann sich ein spiralförmiger Spinzustand ausbilden. Die magnetische Ordnung bricht sowohl die Zeitsymmetrie, wie alle magnetischen Ordnungen, sowie durch die spiralförmige Anordnung der Spins auch die Raumsymmetrie. Dies ermöglicht eine elektrische Polarisation, die stark von der Magnetisierung abhängt (siehe Abbildung 3).^[5]

Die Verschiebung von Ladungsschwerpunkten wird hier mikroskopisch durch die inverse Dzyaloshinski-Moriya-Wechselwirkung beschrieben. Die spontane Polarisation ist proportional zu:^[11]

$$\vec{P} \propto \vec{e}_{ij} \times (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \quad (1)$$

wobei $\vec{e}_{ij}$ der Einheitsvektor ist, der in Richtung des Propagationsvektors der inkommensurablen Struktur liegt. $\vec{S}_{i/j}$ sind die magnetischen Momente der Atome an den Plätzen i und j . Die Polarisation ist somit von der magnetischen Struktur abhängig, so dass eine

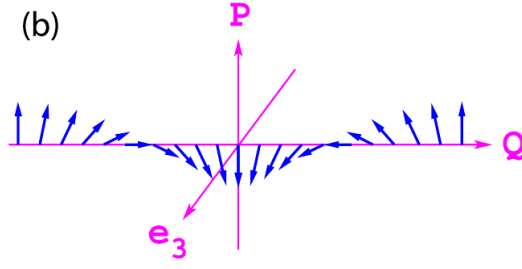


Abbildung 3: Darstellung der resultierenden Polarisation durch die Spinstruktur. $\vec{P}$ ist orthogonal zu der Spinrotationsachse $\vec{e}_3$ und dem Wellenvektor $\vec{Q}$, aus [8]

magneto-elektrische Kopplung vorliegt.

Bei diesen Materialien wird der Magnetismus vor allem vom Mn hervorgerufen. Mn liegt in diesen Fällen als Mn^{3+} vor. Es hat somit die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}] 3d^4$. Manganate sind auch in anderen Verbindungen interessante Materialien. Außer den bis hier genannten Effekten können manche Verbindungen zum Beispiel unter Einfluss eines Magnetfeldes einen kolossalen Magnetowiderstand aufweisen.

Bei RMnO_3 -Perovskite gibt es einen Zusammenhang zwischen der Ionengröße des Seltenerd-Elementes, bzw. der Größe des Mn-O-Mn-Bindungswinkels, und der Spinstruktur. Dadurch liegen auch unterschiedliche magnetische Strukturen vor, die im Phasendiagramm in Abbildung 4 dargestellt sind.

Die Mn^{3+} -Ionen besitzen die Konfiguration $e_g^1 t_{2g}^3$. Wie in Abbildung 4 ersichtlich, wird die Entartung der e_g -Zustände bei ca. 740 K aufgehoben und es entsteht eine orbitale Ordnung. Diese ist in Abbildung 5 für LaMnO_3 dargestellt. Sie besitzt eine Zickzackstruktur. Der Superaustausch ist zwischen nächsten Nachbarn in der a/b -Ebene ferromagnetisch. Dies führt zusammen mit der antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen benachbarten a/b -Ebenen zur A-Typ Struktur nach der Notation von Wollan und Koehler.^[12] Mit kleiner werdendem Ionenradius wird der Bindungswinkel ϕ zwischen den Mn-O-Mn Atomen kleiner. Dadurch kommt es zu einer Störung, so dass die Wechselwirkung zwischen den übernächsten Nachbarn an Bedeutung gewinnt. Diese Wechselwirkung ist antiferromagnetisch. Die Frustration der Mn-Momente führt unterhalb einer Temperatur von etwa 42 K zu einer inkommensurablen Struktur (Tb,Dy) oder einer E-Typ Struktur (Ho).

Für TbMnO_3 und DyMnO_3 gibt es einen zweiten Phasenübergang bei ca. 28 K. Unterhalb dieser Temperatur tritt eine inkommensurable, chirale Spinmodulation auf, die die Ferroelektrizität hervorrufen kann. Es handelt sich demnach um multiferroische Materialien. Allerdings ist die elektrische Polarisation, die durch die magnetische Struktur hervorgerufen wird, um zwei Größenordnungen kleiner, als bei einem 'normalen' Ferroelektrikum. Auch GdMnO_3 entwickelt unter Einfluß eines magnetischen Feldes eine ferroelektrische Polarisation. Aus Abbildung 4 ist noch zu sehen, dass die Übergangstemperatur zu der orbitalen Ordnung bei kleineren Bindungswinkeln höher wird. Im

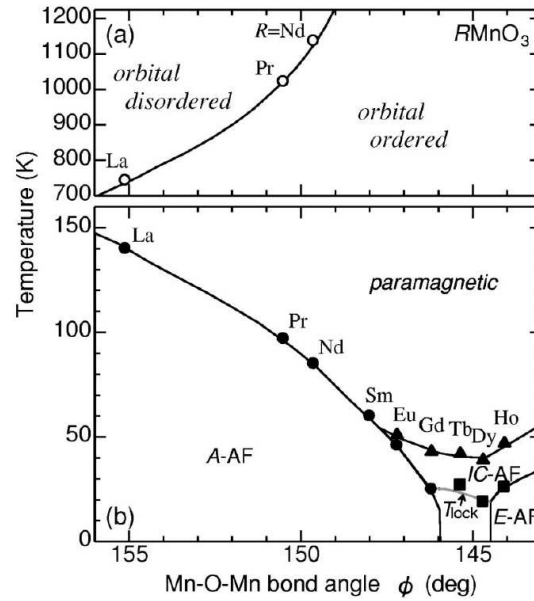


Abbildung 4: Magnetisches Phasendiagramm für $RMnO_3$ -Perovskite, wobei $R=La-Ho$, aus [9]

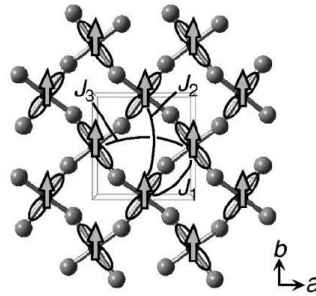


Abbildung 5: Kristallstruktur von $LaMnO_3$. Es liegt ein A-Typ vor. Die Pfeile zeigen die Spinordnung an, die Ellipsen die Orbitale. J bezeichnet das Austauschintegral. Bei $LaMnO_3$ spielt die Wechselwirkung zwischen übernächsten Nachbarn (J_2/J_3) eine untergeordnete Rolle. Aus [9]

Gegensatz dazu wird die Übergangstemperatur in die magnetische Struktur zu kleinen Ionen hin kleiner.

1.2 Kristallstruktur und magnetische Struktur

Im Rahmen dieser Diplomarbeit untersuche ich zwei Seltenerd-manganat-Einkristalle. Bei beiden handelt es sich um Perovskite mit orthorhombischer Struktur (Raumgruppe

$Pbnm$, 62). Tabelle 1 fasst die Multiplizitäten, die Wyckoff-Positionen sowie die Atomlagen dieser Gruppe zusammen.

Multiplizität	Wyckoff Pos.	Koordinaten
8	d	$(x,y,z), (x+1/2,-y+1/2,-z),$ $(-x,-y,z+1/2), (-x+1/2,y+1/2,-z+1/2),$ $(-x,-y,-z), (-x+1/2,y+1/2,z),$ $(x,y,-z+1/2), (x+1/2,-y+1/2,z+1/2)$
4	c	$(x,y,1/4), (x+1/2,-y+1/2,3/4),$ $(-x,-y,3/4), (-x+1/2,y+1/2,1/4)$
4	b	$(1/2,0,0), (0,1/2,0),$ $(1/2,0,1/2), (0,1/2,1/2)$
4	a	$(0,0,0), (1/2,0,1/2),$ $(0,1/2,0), (1/2,1/2,1/2)$

Tabelle 1: Multiplizitäten, Wyckoff Positionen und Atomlagen für $Pbnm$ (62), aus [13]

1.2.1 GdMnO₃

In einer Einheitszelle befinden sich 4 Gadolinium-, 4 Mangan- und 12 Sauerstoffatome. Gd sitzt auf einer Lage mit der Bezeichnung $4c$, wobei 4 die Multiplizität und c die Wyckoff Position bezeichnet. Mn sitzt auf einer $4b$ -Lage. Vier der Sauerstoffatome sitzen auf $4c$, die übrigen acht auf $8d$. Die Gitterkonstanten von GdMnO₃ bei Raumtemperatur betragen (aus [14]):

$$a = 5.318(1) \text{ \AA}$$

$$b = 5.866(1) \text{ \AA}$$

$$c = 7.431(1) \text{ \AA}$$

Die Kristallstruktur besitzt bei Raumtemperatur, wie in Abbildung 8 für den Fall TbMnO₃ zu sehen ist, eine orthorhombisch gestörte Perovskitstruktur. Das Phasendiagramm in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld und der Temperatur ist in Abbildung 6 zu sehen. Das Verhalten im magnetischen Feld ist anisotrop, somit ist das Phasenverhalten davon abhängig, zu welcher Kristallorientierung das magnetische Feld anlegt wird. Wie man im Phasendiagramm sieht, gibt es drei magnetische Phasen. Oberhalb von 42 K ist die Ordnung der Momente paramagnetisch, darunter existiert eine inkommensurable, antiferromagnetische Ordnung (durch das Mangan) und ab etwa 23 K liegt ein gekanteter Antiferromagnet vor. Dies ist in allen Orientierungsrichtungen gleich. Die ferroelektrische Phase existiert nur bei angelegtem Feld in b -Richtung ab etwa 10 K.

Das Molgewicht beträgt $M(\text{GdMnO}_3) = 260.19 \text{ g/mol}$. Mn und Gd besitzen die Oxidationszahlen +3. Daraus resultieren nach den Hundschen Regeln für Gd die Drehimpulsquantenzahlen von: $S = \frac{7}{2}$, $L = 0$ und $J = \frac{7}{2}$. Da Mn ein gequenchtes Bahnmoment

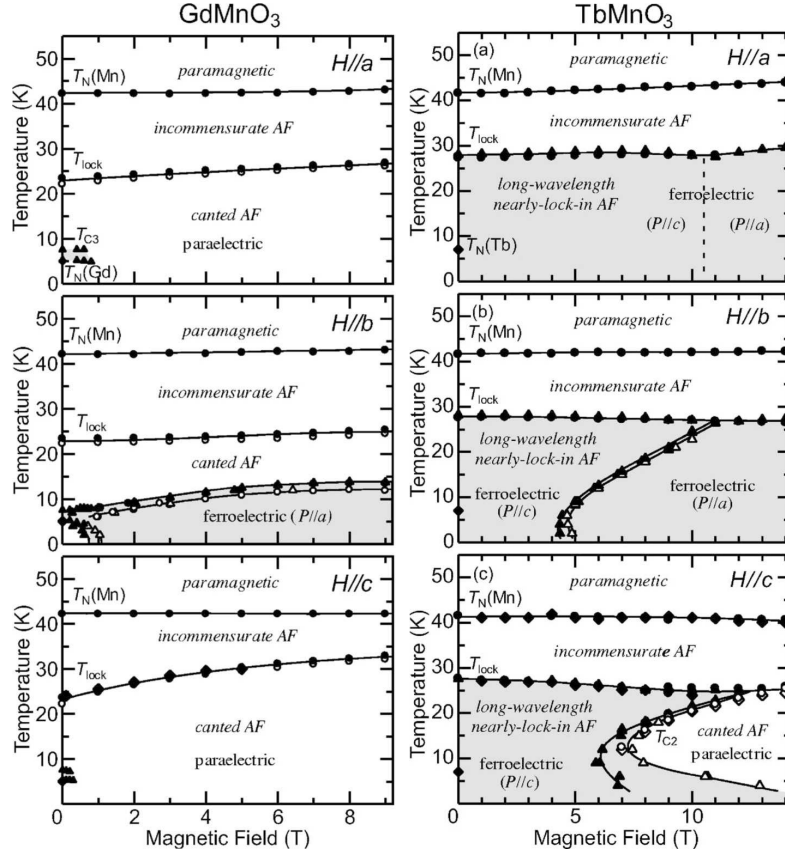


Abbildung 6: Phasendiagramme für GdMnO_3 und TbMnO_3 . Das magnetische Feld ist jeweils parallel zu einer kristallographischen Orientierung angelegt, aus [17]

besitzt, beträgt die Bahndrehimpulsquantenzahl $L = 0$ und aus $S = 2$ folgt $J = 2$ und nicht wie im freien Ion $L = 2$. Man kann dies dadurch erklären, dass die Energieniveaus in einem Kristall in Bandstrukturen vorliegen und die Besetzung in diesen Bändern anders ist als im freien Ion. Deswegen wird die zweite Hundsche Regel, die besagt, dass das Bahnmoment unter Beachtung des Spins maximal wird, nicht mehr eingehalten. Des Weiteren reduziert sich das Bahnmoment durch den Einfluss des Kristallfeldes.^[15] Da Sauerstoff mit der Oxidationszahl -2 vorliegt, besitzt es kein magnetisches Moment und spielt somit bei der magnetischen Struktur keine Rolle.

Die Ergebnisse der publizierten Arbeiten [16–18], die auch im Phasendiagramm in Abbildung 6 zusammengefasst sind, beruhen auf makroskopische Messungen, die keinen Zugang zu einer antiferromagnetischen Struktur ermöglichen.

Zur Untersuchung der magnetischen Struktur von GdMnO_3 wurden von Arima in [19] und Kimura in [9] Röntgendiffraktionsmessungen durchgeführt. Hierbei wurde die Magnetostraktion gemessen. Dadurch entsteht eine Verzerrung im Gitter, deren Reflexe bei einem doppelten Propagationsvektor der magnetischen Reflexe erscheinen. Das Ergebnis ist in Abbildung 7 zu sehen. Der magnetische Reflex erscheint bei 40 K mit einem

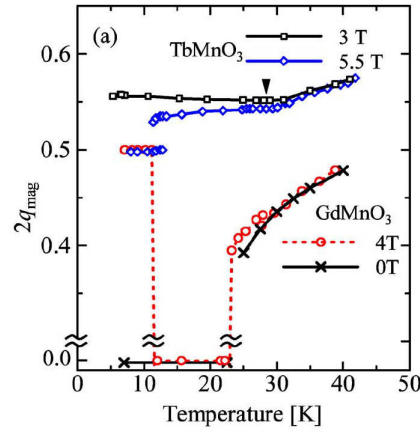


Abbildung 7: Röntgendiffraktionsmessung an GdMnO_3 . Für GdMnO_3 wurde diese Messung im Nullfeld und in einem Feld von 4 T durchgeführt. Hierbei wurde die Magnetostriktion gemessen. Aufgetragen ist der doppelte magnetische Propagationsvektor gegen die Temperatur. Aus [19]

Propagationsvektor von 0.47 r.l.u. Dieser wird zu tieferen Temperaturen kleiner und zu Null bei einer Temperatur von 23 K. Legt man ein magnetisches Feld an, so tritt er bei 12 K erneut auf. Dies wird so gedeutet, dass in dem Bereich von 40 K bis 23 K eine inkommensurable Struktur existiert. Darunter liegt eine A-Typ-Struktur vor, siehe Abbildung 4.

Eine wesentliche Fragestellung der vorliegenden Arbeit ist die Weiterentwicklung eines magnetischen Strukturvorschlages für GdMnO_3 .

1.2.2 TbMnO_3

Analog zum GdMnO_3 befinden sich in einer Einheitszelle 4 Terbium-, 4 Mangan- und 12 Sauerstoffatome. Die Lagen entsprechen denen von GdMnO_3 . Die orthorhombisch gestörte Kristallstruktur bei Raumtemperatur ist in Abbildung 8 zu sehen.

Bei Raumtemperatur betragen die Gitterkonstanten von TbMnO_3 (aus [20]):

$$a = 5.3019(1) \text{ \AA}$$

$$b = 5.8557(1) \text{ \AA}$$

$$c = 7.4009(1) \text{ \AA}$$

Das Molgewicht beträgt $M(\text{TbMnO}_3) = 261.87 \text{ g/mol}$. Die Drehimpulsquantenzahlen lauten für Tb: $S = 3$, $L = 3$ und $J = 6$. Für Mn sind es dieselben wie bei GdMnO_3 , da analog zu diesem Tb^{3+} und Mn^{3+} vorliegen. Die drei Phasen des Phasendiagramms sind in Abb. 6 zu sehen. Der erste Übergang ist bei etwa 41 K. Hier geht die paramagnetische Struktur der magnetischen Momente in eine inkommensurable, antiferromagnetische Struktur über. Unterhalb von etwa 27 K liegt eine langreichweitige, antiferromagnetische Struktur vor, die fast kommensurabel ist. In dieser Phase tritt auch die Ferroelektrizität auf. Ist das Feld parallel zur b -Orientierung angelegt, so gibt es unterhalb von 27 K zwei

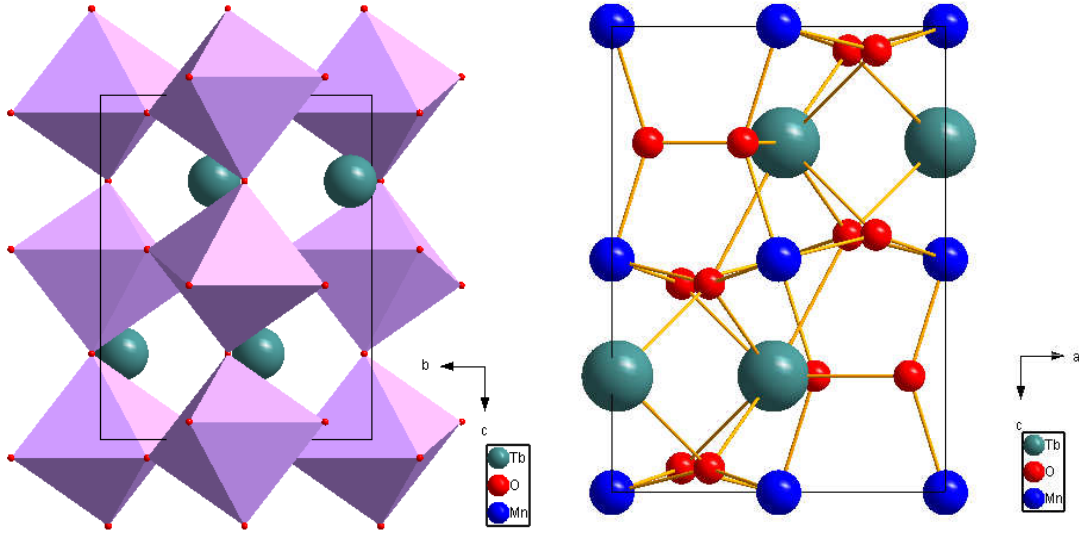


Abbildung 8: Einheitszelle von TbMnO_3

Phasen. Hier ändert sich bei hohen, angelegten Feldern die Ausrichtung der magnetischen Struktur. Legt man das magnetische Feld entlang der c -Orientierung an, so tritt bei hohen Feldern und tiefen Temperaturen eine vierte Phase auf. Hier liegt eine gekantete, antiferromagnetische Struktur vor, in der die Ferroelektrizität nicht hervorgerufen werden kann.

Eine detailliertere Aussage über die magnetische Struktur und die daraus resultierende elektrische Polarisation ist in [21] und [11] zu finden. Unterhalb der Néel-Temperatur von etwa $T_N = 41 \text{ K}$ ordnen die Momente von Mn^{3+} langreichweitig zu einer Gittermodulation in Form einer sinusförmigen, inkommensurablen Ordnung mit dem Propagationsvektor $q_k \approx 0.29 \text{ r.l.u.}$ Bei $T_C = 27 \text{ K}$ findet ein metamagnetischer Übergang statt. Darunter existiert eine chirale, magnetische Spinstruktur der Mn^{3+} -Momente, die eine ferroelektrische Ordnung hervorruft. Dies ist in Abbildung 9 für $T = 35 \text{ K}$, also für die Phase mit inkommensurabler, sinusförmigen Struktur, als auch für die zweite Phase bei $T = 15 \text{ K}$, in denen die Momente eine chirale Spinstruktur annehmen, abgebildet. In dieser Phase gibt es laut Prokhnenko in [22] schon eine Kopplung der Mn- und der Tb-Momente. Dies ruft eine magnetische Ordnung der Tb-Momente hervor, deren Reflexe den gleichen Propagationsvektor wie die Mn-Reflexe besitzen. Bei ca. 8 K ordnen die Tb-Momente. Hier liegt ein Propagationsvektor von 0.42 r.l.u. vor.^[23]

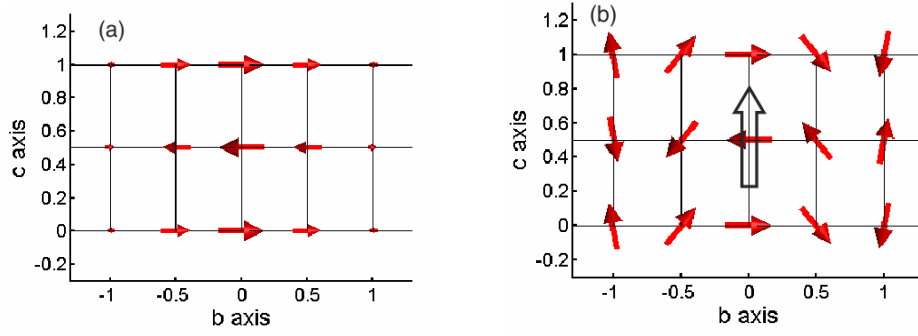


Abbildung 9: Die magnetische Struktur von TbMnO₃ bei T = 35 K (a) und T = 15 K (b). Die roten Pfeile zeigen die Richtung und den Betrag des Mn-Momentes an. Der schwarze Pfeil in (b) deutet die elektrische Polarisation an, die durch die magnetische Struktur hervorgerufen wird, aus [21]

Ohne Feld oder in kleinen Feldern rotieren die Spins in der *b/c*-Ebene. Durch Anlegen eines magnetischen Feldes von mindestens 2 T in *a*-Richtung ändert sich die Rotations-ebene in die *a/b*-Ebene. Damit kann man auch die elektrische Polarisation flippen. Die elektrische Polarisation ist proportional zu den magnetischen Modulationen in *b*- und *c*-Richtung und somit auch proportional zu den Spinmomenten. Diese Aussage ist mikroskopisch durch Formel 1 beschrieben. Bei kleinen Feldern liegt die elektrische Polarisation entlang der *c*-Richtung. Legt man ein magnetisches Feld entlang der *a*-Richtung an, so flippt man die Polarisation zur *a*-Richtung. Es liegt hier also eine magnetoelektrische Kopplung vor.^[5,11,44] Um den Zusammenhang zwischen der elektrischen Polarisation und der Chiralität zu messen, wurde von Yamasaki in [11] Messungen mit polarisierten Neutronen durchgeführt. Die Chiralität ist definiert als $\hat{C} = \sum_i \vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}$, wobei $\vec{S}_i$ und $\vec{S}_{i+1}$ für die magnetischen Momente der Atome an den Plätzen *i* und *i* + 1 sind. Dazu wurde an zwei Satellitenreflexen (4, ±q, 1) die elektrische Polarisation in Abhängigkeit vom Streuvektor gemessen. Während des Abkühlens auf 50 K lag ein elektrisches Feld von 160 kV/m an der Probe an. Hierdurch wird ein domänenfreier Zustand erreicht. Die Intensität der Reflexe ist dabei stark abhängig von der Polarisation des Neutronenspins. Der Wirkungsquerschnitt der Satelliten (4, ±q, 1) lautet:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^\pm = I_0 (m_b^2 + m_c^2 \pm 2m_b m_c (\hat{S}_n \cdot \hat{C})) \quad (2)$$

wobei $m_{c/b}$ die Beträge der Spinmomente $\vec{m}_{c/b}$ in *c* – /*b*–Richtung sind und $\hat{S}_n$ der Einheitsvektor der Spinpolarisation des Neutrons ist. I_0 ist eine Verhältniskonstante, die aus dem magnetischen Strukturfaktor berechnet wird. Das Messergebnis lässt darauf schließen, dass die Spiralebene der Momente in der Probe senkrecht zur *a*-Richtung liegt. Dies bestätigt also die Aussage in Abbildung 9.

Die Temperaturabhängigkeit der Elliptizität ist in Abb. 10 zu sehen. Die Elliptizität der

magnetischen Struktur von TbMnO_3 ist hierbei definiert als:

$$\frac{m_c}{m_b} = \frac{\sqrt{I_{\downarrow}} - \sqrt{I_{\uparrow}}}{\sqrt{I_{\downarrow}} + \sqrt{I_{\uparrow}}}$$

wobei I für die Intensität steht, je nachdem, ob der Neutronenspin parallel zum Streuvektor steht ($I_{\uparrow}$) oder antiparallel dazu ($I_{\downarrow}$). Die Elliptizität ist in der paraelektrischen

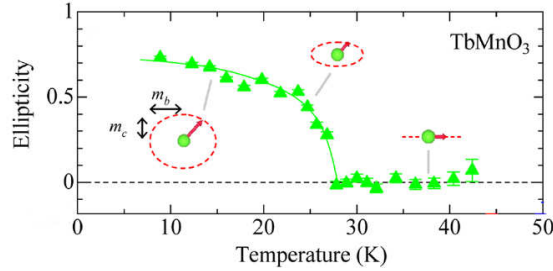


Abbildung 10: Die Temperaturabhängigkeit der Elliptizität von TbMnO_3 , berechnet aus den Intensitäten der Satelliten Reflexe, aus [11]

Phase null und tritt erst nach dem ferroelektrischen Übergang bei ca. 28 K auf, ab der auch die spirale Ordnung entsteht. Anhand dieser Messungen beweist Yamasaki, dass die ferroelektrische Polarisation in der Phase, wo TbMnO_3 eine chirale Struktur aufweist, proportional zur Chiralität ist. Somit ist der Zusammenhang zwischen der magnetischen Struktur und der elektrischen Polarisation bestätigt.

1.3 Herstellung der Einkristalle

1.3.1 GdMnO_3

Der GdMnO_3 -Einkristall, der in allen Experimenten benutzt wurde, lag schon zu Beginn der Diplomarbeit vor. Er wurde wie auch der TbMnO_3 -Kristall von Jörg Perßon mit Hilfe eines Spiegelofens (Optical Floating Zone Furnace) gezogen. Alle weiteren Details werden für TbMnO_3 in Kapitel 1.3.2 beschrieben.

Der Gehalt von Gd und Mn wurde bei einer chemischen Analyse durch eine Atomemissionsspektralanalyse mit Plasma bestimmt. Durch Heißextraktion im Heliumgasstrom mit anschließender Infrarotspektroskopie wurde der Gehalt von Sauerstoff bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 aufgeführt. Die Abweichungen vom theoretischen Wert sind gering und liegen innerhalb der dreifachen Standardabweichung. Anhand dieser Ergebnisse können wir davon ausgehen, dass die Probe die richtige Stöchiometrie besitzt.

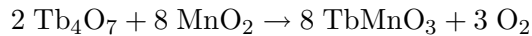
1.3.2 TbMnO_3

Zur Herstellung des TbMnO_3 -Pulvers wurden Tb_4O_7 und MnO_2 von der Firma Alfa Aesar eingesetzt. Nach dem homogenen Vermischen der beiden Pulver wurden sie bei

Element	Chemische Analyse	Theoretischer Wert
Gd	60.6(1)	60.44
Mn	21.24(6)	21.11
O	18.5(2)	18.45

Tabelle 2: Ergebnisse der chemischen Analyse (GdMnO_3). Die Angaben sind in Gewichtsprozent.

1100° C für mehrere Stunden kalziniert, damit schon vor der Zucht die richtige Verbindung angenommen wird. Die Reaktionsgleichung lautet:



Nach dem Kalzinieren wird das nun klumpige Pulver zermahlen und in einen länglichen, schmalen Modellierballon gefüllt. Mit einer hydrostatischen Presse wird das Pulver zu einem Stab gepresst. Nach vorsichtigem Entfernen des Schlauches werden die Stäbe gesintert und in den Ofen eingesetzt. In der Zuchtkammer des Ofens herrscht zur Zucht des Einkristalls ein Druck von 5 bar und eine Atmosphäre, die aus 80% Argon und 20% Sauerstoff besteht. Es werden zwei Stäbe eingebaut, wobei der obere der eigentliche Zuchtstab ist. Auf dem unteren Stab wird der Kristall gezüchtet. Die Enden der Stäbe, die übereinander sitzen, werden durch die Strahlungswärme der Lampen erhitzt, indem Licht durch elliptische Spiegel auf die Probe fokussiert wird. Damit werden Temperaturen bis 2000°C erreicht. Der Ablauf der Zucht wird über eine Kamera in der Zuchtkammer verfolgt. Wenn die Kanten der Stäbe flüssig sind, schiebt man die beiden Stäbe vorsichtig zusammen, wobei man darauf achten muss, dass sich die festen Teile der Stäbe nicht berühren, da sie sonst zusammenfrieren können. Die beiden Stäbe werden gegenläufig gedreht, damit es zu einer besseren Vermischung der Schmelze kommt. Damit sich aus der Schmelze ein Einkristall bildet, müssen sich zunächst einkristalline Körner bilden. Diese kommen dadurch zustande, dass die Körnerbildung energetisch günstiger ist. Die Körnerbildung beobachtet man dadurch, dass Reflexe auftreten, die auf dem Monitorbild sichtbar werden. Wenn sich nun eines dieser Körner als Keim durchsetzt, kann sich ein Einkristall bilden, was durch sogenannte 'Facetten' erkennbar ist. Dies sind lange scharfe Reflexe entlang der Kristallachse. Um den Kristall zu züchten, werden beide Stäbe langsam nach unten gefahren, so dass immer neues Material aufgeschmolzen wird. Durch die Geschwindigkeit dieses Fahrens kann man den Durchmesser des Kristalls beeinflussen. Fährt der obere Stab schneller als der untere, wird der Durchmesser größer, fährt er langsamer, dann wird der Stab schmaler. Mit diesem Verfahren wurde ein etwa 5 cm langer und 0.5 cm dicker Kristall erzeugt (Abbildung 11).

Nach der Zucht prüft man mit Laue-Aufnahmen, ob ein Einkristall erhalten wurde. Dazu werden mehrere Bilder an verschiedenen Stellen entlang der Kristallachse gemacht. Wenn der Kristall überall die gleiche Orientierung aufweist, ist es relativ sicher, dass ein Einkristall vorliegt. Beim Abkühlen bilden sich Risse im Kristall die vermutlich auf einen eventuellen strukturellen Phasenübergang bei $T \approx 1100 \text{ K}$ zurückzuführen sind. In meh-



Abbildung 11: Bild des TbMnO_3 -Einkristalls nach der Zucht

rerer Zuchtversuchen, bei denen Druck und Atmosphärenzusammensetzung während der Zucht und die Ziehgeschwindigkeit variiert wurden, konnte dies nicht verhindert werden. Aus der chemischen Analyse wurde folgende Zusammensetzung ermittelt (siehe Tabelle 3).

Element	Chemische Analyse	Theoretischer Wert
Tb	58.13(7)	60.69
Mn	20.55(7)	20.98
O	18.5(2)	18.33

Tabelle 3: Ergebnisse der chemischen Analyse (TbMnO_3). Die Angaben sind in Gewichtsprozent.

Die gemessenen Werte weichen lediglich leicht von den theoretischen Werten ab. Dies kann durch Verdampfen einer Komponente erklärt werden. Für eine Messung werden nun geeignete Proben aus diesem Stab geschnitten. Die Orientierung in diesen Proben wird wieder durch Laue-Röntgen-Aufnahmen bestimmt.

2 Methoden

In diesem Kapitel werden die Methoden erläutert, mit denen die Einkristalle untersucht worden sind. In Abschnitt 2.1 werden die makroskopischen Messungen erklärt. Auf die Messungen mit Streuung wird in Abschnitt 2.2 eingegangen. Die Instrumente, die für die Streuexperimente genutzt worden sind, werden in Abschnitt 2.3 vorgestellt.

2.1 Makroskopische Messungen

2.1.1 Wärmekapazitätsmessungen

Mit Hilfe von Wärmekapazitätsmessungen können Phasenübergänge gemessen werden. Um ein System von einem Zustand in einen anderen zu bringen, also zum Beispiel von fest nach flüssig oder von ferro- nach paramagnetisch, muss Energie aufgebracht werden. In der Thermodynamik wird dies durch die Wärmekapazität $c_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{p=\text{konst.}}$ beschrieben, also durch die Änderung der inneren Energie U in Abhängigkeit zur angelegten Temperatur T bei konstantem Druck p . Bei der spezifischen Wärmekapazitätsmessung wird ein Phasenübergang dadurch registriert, dass die Zuführung von Wärme nicht zu einer Erhöhung der Proben temperatur führt, da die Energie zur Umwandlung des Systems genutzt wird. Dadurch kommt es zu einem Sprung in der Abhängigkeit zwischen der inneren Energie und der Proben temperatur.

Es gibt verschiedene Arten von Übergängen:

- Phasenübergang erster Ordnung (diskontinuierlich): Die spezifische Wärme ändert sich sprunghaft bei Erreichen einer Phasenübergangstemperatur. Somit ist die Ableitung der inneren Energie nicht stetig und es gibt eine Änderung in den Größen Volumen, Entropie oder Magnetisierung. Die aufgenommene oder abgegebene Energie bezeichnet man als latente Wärme.
- Phasenübergang höherer Ordnung (kontinuierlich): Hier ist die spezifische Wärme kontinuierlich, aber in der zweiten oder höheren Ableitung der inneren Energie gibt es eine Unstetigkeit. Bei diesen Phasenübergängen tritt keine latente Wärme auf.

Magnetische Phasenübergänge, die im folgenden betrachtet werden, treten bei den Temperaturen auf, bei denen die Elektronenspins ordnen. Magnetische Übergänge sind zu meist zweiter Ordnung.

Außer Phasenübergängen können auch Schottky-Anomalien in der spezifischen Wärmekapazität beobachtet werden. Die Schottky-Anomalien weisen eine bestimmte Form auf, welche in Abbildung 12 zu sehen ist. An einem zwei Niveau-System ist diese Anomalie wie folgt zu erklären. Zwischen den Niveaus liegt eine Anregungslücke Δ . Gilt $k_B T \ll \Delta/2$, so ist die Besetzung des angeregten Zustands nach der Boltzmann-Verteilung gering, da bei tiefen Temperaturen keine thermische Anregung vorliegt. Diese steigt mit höherer Temperatur exponentiell an. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität steigt somit auch exponentiell an. Bei Temperaturen mit $k_B T \gg \Delta/2$ sind die beiden Zustände gleich besetzt. Somit steigert eine Temperaturerhöhung die innere Energie

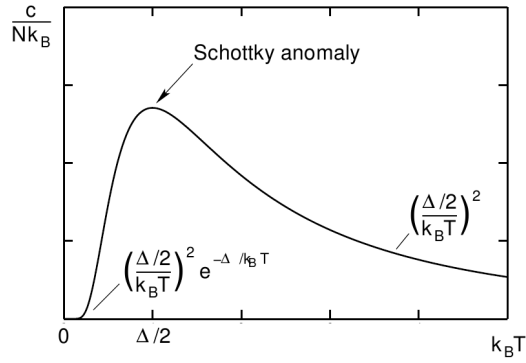


Abbildung 12: Spezifische Wärme eines idealen 2 Niveau-Systems. Aufgetragen ist die spezifische Wärmekapazität gegen die Temperatur. Δ ist hierbei die Anregungslücke. Das Maximum ist die Schottky-Anomalie, aus [24]

nicht mehr. Die spezifische Wärmekapazität wird null. Zwischen diesen beiden Temperaturbereichen muss es ein Maximum geben. Bei $k_B T \approx \Delta/2$ gibt es somit die größte Änderung in der inneren Energie. Hier liegt die maximale Übergangsrate vor.^[24] Dies ist kein Phasenübergang, da der Übergang von einem Zustand in einen anderen nicht bei einer bestimmten Temperatur stattfindet, sondern in einem Temperaturbereich. Für eine magnetische Struktur bedeutet das, dass die Spins nicht kooperativ, also nicht langreichweitig korreliert sind, und somit nicht gleichzeitig in eine Ordnung springen, sondern sich einzeln lokal ausrichten, abhängig von den Feldern, die auf das jeweilige Elektron wirken.

Durch die Messung der spezifischen Wärmekapazität kann auch die Qualität des Kristalls bestimmt werden, indem man die Ergebnisse mit Literaturdaten vergleicht.

2.1.2 Magnetisierungsmessungen

Anhand von Magnetisierungsmessungen kann man die Eigenschaften und Güte eines Einkristalls bestimmen. Man bestimmt dabei das Mittel aller magnetischen Momente in der Probe. Dazu habe ich Messungen am 'Vibrating Sample Magnetometer' (VSM) des 'Physical Property Measurement System' (PPMS) von Quantum Design durchgeführt, was die Magnetisierung bis zu einer Genauigkeit von ca. 10^{-5} emu bestimmen kann. Man kann diese in Abhängigkeit vom Feld (Hysteresen) oder der Temperatur messen. Hieraus kann dann auf das makroskopische Verhalten wie Ferro- oder Antiferromagnetismus und auf Phasenübergänge geschlossen werden. Vergleicht man die Ergebnisse mit Literaturdaten, kann man damit die Qualität des Einkristalls bestimmen. Die magnetische Suszeptibilität ist in der Thermodynamik als $\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)$ definiert. Sie beschreibt also die Änderung der Magnetisierung in Abhängigkeit des äußeren magnetischen Feldes, bei kleinen angelegten Feldern. Hierdurch wird der Magnetismus der Probe festgelegt. Ist die Suszeptibilität kleiner als null, so ist die Substanz diamagnetisch. Für χ größer als null ist sie paramagnetisch, oder, falls die Substanz eine langreichweitige

Spinordnung besitzt, Ferro-, Antiferro-, oder Ferrimagnetisch. Dabei gibt es jeweils eine Schwellentemperatur, oberhalb derer sie paramagnetisch ist, die sogenannte Curie- bzw. Néel-Temperatur. Beim Ferromagnetismus kann man die Magnetisierung weiter durch Hystereseschleifen bestimmen. Ferromagneten besitzen eine Remanenz, somit geht die Magnetisierung beim Runterfahren eines angelegten Magnetfeldes nicht mehr auf Null zurück, wenn die Temperatur der Probe unterhalb der Curie-Temperatur liegt. Beim Antiferromagnetismus kommt es darauf an, wie die Magnetisierung des Kristalls zum Magnetfeld liegt. Dies ist in Abbildung 13 verdeutlicht. Liegt das Magnetfeld senkrecht zur Achse der Spins, ist die Suszeptibilität näherungsweise temperaturunabhängig. Liegt das Magnetfeld parallel zu der Achse der Spins, ist die Suszeptibilität bei $T = 0$ K null und nimmt dann bis T_N kontinuierlich zu.

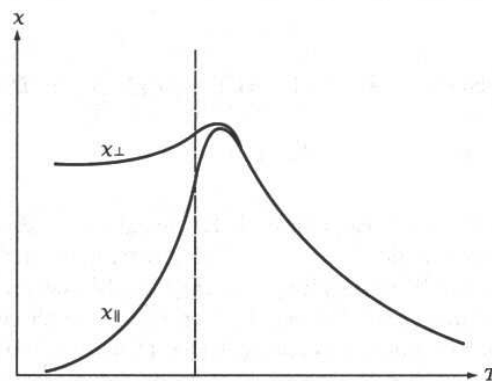


Abbildung 13: Magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur in Abhängigkeit von der Richtung des Magnetfeldes im Bezug zur Magnetisierung, aus [25]

2.1.3 PPMS

PPMS steht für 'Physical Property Measurement System'. Das System besteht aus einem Kryostaten, der bis zu 1.8 K kühlen kann. Durch einen supraleitenden Magneten innerhalb des Kryostaten können am Probenort Felder bis zu 9 T erzeugt werden. Beim PPMS gibt es zwei Funktionen, die im Rahmen dieser Arbeit benutzt werden. Dies waren die Messung der spezifischen Wärmekapazität und Magnetisierungsmessungen.

- Spezifische Wärme:
Der Versuchsaufbau zur Messung der spezifischen Wärmekapazität ist in Abbildung 14 verdeutlicht:

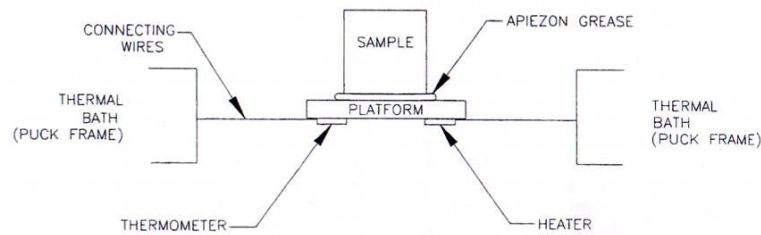


Abbildung 14: Skizze zum Versuchsaufbau für die spezifische Wärme, aus [26]

Die Probe wird mit Fett auf ein Plättchen, die sogenannte Plattform, gelegt, das mit 8 Drähten an den Rahmen des sogenannten Pucks befestigt ist. Dies garantiert einen gut definierten thermischen Kontakt von der Plattform zum Puck. Durch das Fett wird die Probe thermisch gut an die Plattform angekoppelt. Der Puck wird in den Kryostaten eingebaut und im Probenrohr wird ein Hochvakuum erzeugt. Dieses Hochvakuum garantiert, dass die Probe keinen weiteren thermischen Kontakt mit der Umgebung hat. Nach der Abkühlung und Stabilisierung der gewünschten Messtemperatur, kann die Messung gestartet werden. Dazu gibt das Gerät einen klar definierten Heizpuls auf die Plattform und es wird die Relaxationszeit gemessen. Die Relaxation bezeichnet in diesem Fall den exponentiellen Abfall der Temperatur nach Abschluss des Heizpulses. Die Relaxationszeit ist die Zeit, die vergeht, bis das System eine bestimmte Temperatur relativ zur Anfangstemperatur erreicht hat (siehe dazu Abbildung 15).

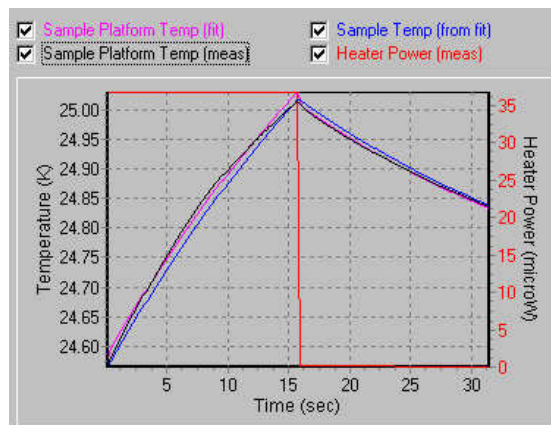


Abbildung 15: Relaxationszeit nach Heizpuls: rote Linie: Heizpuls, blaue Kurve: Proben temperatur, schwarze Kurve: Temperatur der Halterplattform. Die Temperaturen wurden gegen die Zeit aufgetragen.

Aus dieser Relaxationszeit berechnet das System die spezifische Wärmekapazität.

Dazu gibt es 2 Modelle:

1. Simple Model: Hier nimmt man an, dass es eine sehr gute Kopplung zwischen Probe und Plattform gibt. Aus der Relaxationszeit berechnet sich dann die spezifische Wärme wie folgt:^[26]

$$C_{\text{tot}} \frac{dT}{dt} = -K_W(T - T_b) + P(t)$$

wobei C_{tot} die gesamte spezifische Wärme angibt, K_W die thermische Leitfähigkeit der Drähte, T die Proben temperatur und T_b die Umgebungstemperatur. $P(t)$ ist die Leistung des Heizpulses. Löst man diese Differentialgleichung, bekommt man:

$$T(t) = \exp\left(-\frac{K_W}{C_{\text{tot}}}t(T - T_b)\right) + \text{const.}$$

Der zeitabhängige Teil im Exponenten ist die inverse Relaxationszeit τ :

$$\tau = \frac{C_{\text{tot}}}{K_W}$$

Dies gilt natürlich auch bei der Addendamessung, die man stets vor der eigentlichen Messung machen sollte. Hierbei misst man nur den Puck mit Fett auf dem Plättchen, um dessen Effekte später in der eigentlichen Messung beachten und abziehen zu können.

2. Two-tau-Model: Hierbei nimmt man an, dass die Kopplung zwischen Probe und Plättchen nicht so gut ist, also, dass die Temperatur von Plattform und Probe unterschiedlich ist. Deswegen berechnet man 2 Relaxationszeiten, die von Puck und Plattform (τ_1) und von Plattform und Probe (τ_2). Ein solcher Fall ist in Abbildung 15 zu sehen. Die Temperatur der Probe (blau) und der Plattform (schwarz) sind nicht identisch, so dass hier das Two-tau-Model angewandt werden muss.

Die Software des PPMS entscheidet nun mit einem Optimierungsalgorithmus welches von beiden Modellen besser zu der Messung passt.

- Vibrating Sample Magnetometer (VSM):

Für diese Option wird ein besonderer Puck in den Kryostaten gesetzt, der zwei Detektorspulen enthält. Auf den Kryostaten wird ein linearer Motor gesetzt, der den Probenstab, bzw. die Probe mit Sinusschwingungen durch die Spulen bewegt (siehe Abbildung 17). Die Probe wird auf einen stabförmigen, unmagnetischen Probenhalter geklebt, der aus Kupfer, Quarz oder Vespel (Polyamid) besteht. Nachdem man den Probenhalter eingebaut hat, wird ein Feld angelegt. Dann wird der Probenstab mit Hilfe des Motors mit einer Frequenz von 40 Hz zwischen den Spulen auf und ab bewegt. Durch die induzierte Spannung, bzw. den magnetischen Fluss in den Spulen, kann nun das magnetische Moment der Probe gemessen werden. Der induzierte Strom in den Spulen ist proportional zu den magnetischen Momenten in

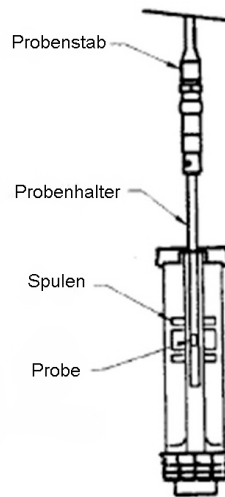


Abbildung 16: Skizze zum Aufbau des VSM, aus [26]

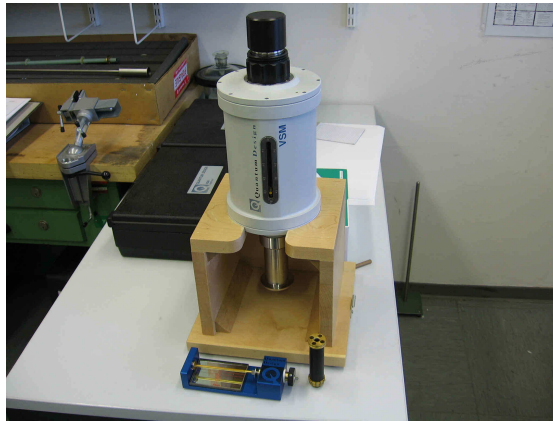


Abbildung 17: Komponenten der VSM-Option: Motor, Probenstab und Puck

der Probe. Möchte man die Magnetisierung pro Formeleinheit berechnen, welche ein Vergleich zwischen verschiedenen Proben erlaubt, muss das Gewicht und die Teilchendichte der Probe einbezogen werden. Verändert man das magnetische Feld oder die Temperatur, können Hysteres- oder Magnetisierungsmessungen (Suszeptibilität) durchgeführt werden. Ideal für diese Messungen wäre eine punktförmige Probe, die exakt in der Mitte des Probenhalters eingebaut ist. Dies ist nur näherungsweise möglich. Um den Fehler zu verringern sollte man, besonders wenn man ein genügend großes Moment in der Probe hat, kleinere Proben verwenden. Je größer die Proben sind, umso mehr Material sitzt außerhalb des Mittelpunktes. Dies aber beeinflusst den Fluss durch die Spulen und somit ergibt sich daraus ein Fehler in der Magnetisierungsmessung.

Das PPMS misst die Magnetisierung in der cgs-Einheit 'emu'. Um dies in Einheiten von μ_B auszudrücken, muss man folgende Vorfaktoren beachten:

$$M[\mu_B] = M[emu] \cdot \frac{10^{-3}}{9.27 \cdot 10^{-24}}$$

2.2 Streuung

2.2.1 Streuung und Wirkungsquerschnitt

Bevor die Neutronenstreuung quantenmechanisch betrachtet wird, wird erst der allgemeine Fall eines Streuprozesses behandelt. Aus der Quantenmechanik folgt, dass ein Teilchen mit einer Wellenfunktion beschrieben werden kann. Hierauf werde ich in Kapitel 2.2.2 näher eingehen. In einem Streuprozess kann sowohl die einfallende als auch die ausfallende Welle durch den Wellenvektor $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ bzw. $|\vec{k}'| = \frac{2\pi}{\lambda'}$ beschrieben werden. Der Streuvektor ist die Differenz zwischen diesen beiden Vektoren: $\vec{Q} = \vec{k}' - \vec{k}$. Dieser wird im folgenden in 'reciprocal lattice units' (r.l.u.) angegeben. Bei elastischer Streuung bleibt der Betrag des einfallenden Wellenvektors erhalten, also $|\vec{k}| = |\vec{k}'| = \frac{2\pi}{\lambda}$. Die Geometrie eines Streuprozesses kann man sich im reziproken Raum durch die Ewaldkonstruktion verdeutlichen, siehe Abbildung 18. Ein Streuprozess findet dann statt, wenn

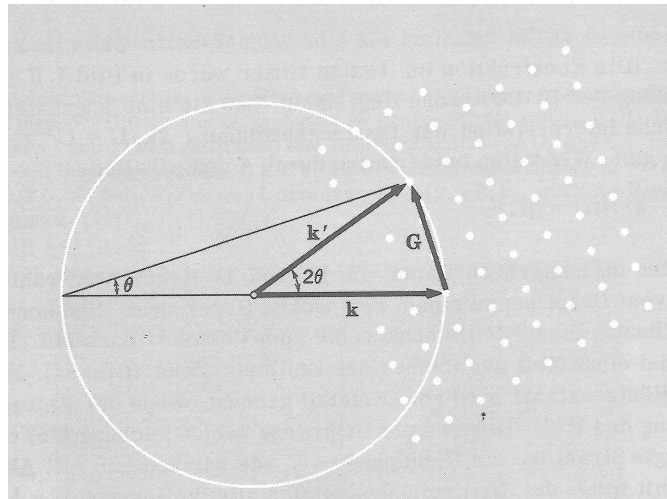


Abbildung 18: Ewald-Konstruktion, aus [27]

der Streuvektor $\vec{Q}$ einem reziproken Gittervektor $\vec{G}$ entspricht. Dann ist die sogenannte Laue-Gleichung erfüllt. Aus Geometrieüberlegungen folgt:

$$\sin \theta = \frac{|\vec{Q}|/2}{|\vec{k}'|} \Rightarrow |\vec{Q}| = 2 \sin \theta \cdot |\vec{k}'| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (3)$$

Drückt man $|\vec{Q}|$ durch $\frac{2\pi}{d}$ mit d = Abstand der Gitterebenen aus, folgt die allgemeine Bragg-Gleichung:

$$\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (4)$$

Bei einem Streuexperiment misst man die Intensitäten der Reflexe, die wiederum der Wahrscheinlichkeit entsprechen, dass eine Wechselwirkung zwischen dem einfallenden Teilchen und der Probe eintritt. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein einfallendes Neutron in eine beliebige Richtung gestreut wird, wird durch den totalen Wirkungsquerschnitt beschrieben. Dieser ist definiert als:

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{\text{gesamte Zahl der gestreuten Teilchen pro Sekunde}}{\text{Fluss der einfallenden Teilchen}} \quad (5)$$

Die Intensität der Reflexe ist proportional zum differentiellen Wirkungsquerschnitt:

$$I \propto \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \quad (6)$$

Wenn man berücksichtigt, dass das Teilchen, an dem man streut, nicht nur ein Punkt ist, sondern eine gewisse Ausdehnung hat, so muss der sogenannte Formfaktor eingeführt werden. Der Wirkungsquerschnitt wird somit zu

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{tot}} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Punkt}} \cdot |F(\vec{Q})|^2$$

wobei $F(\vec{Q})$ der Formfaktor ist. Der Formfaktor ist definiert als

$$F(\vec{Q}) = \int f(\vec{r}) e^{i\vec{Q}\vec{r}} d^3\vec{r},$$

also die Fouriertransformation der Ladungsverteilung oder, im Falle von Neutronen, der Spindichteverteilung $f(\vec{r})$. Die Positionen der Atome werden durch $\vec{r}$ beschrieben. Betrachtet man verschiedene Atome in einem Kristall, so muss man über die einzelnen Formfaktoren summieren und erhält so den Strukturfaktor.^[28,39]

2.2.2 Neutronenstreuung

Ein Neutron kann mit der Schrödingergleichung als eine Teilchenwelle beschrieben werden:

$$H\Psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_n} \Delta + V \right) \Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi \quad (7)$$

wobei Ψ die Wellenfunktion, V das Wechselwirkungspotential und m_n die Masse des Neutrons sind. Für elastische Streuung ist die Energie des gestreuten Neutrons E' gleich der Energie des einfallenden Neutrons E . Hier kann die Zeitabhängigkeit durch den Faktor $\exp(-i\frac{E}{\hbar}t)$ beschrieben werden. Dadurch wird Gleichung 7 zu:

$$\Delta\Psi + k^2(\vec{r})\Psi = 0 \quad (8)$$

mit dem Wellenvektor:

$$k^2(\vec{r}) = \frac{2m_n}{\hbar^2}(E - V(\vec{r}))$$

Diese Gleichung wird gelöst durch folgendes Ψ :

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi^0(\vec{r}) + \frac{2m_n}{\hbar^2} \int G(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \Psi(\vec{r}') d^3r' \quad (9)$$

wobei Ψ^0 die Lösung im freiem Raum ist und die Greensfunktion durch $G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|}$ ausgedrückt wird. Um die Gleichung exakt zu lösen, müsste man sie unendlich oft iterieren, da das Ψ immer wieder eingesetzt werden kann. Um einen berechenbaren Ausdruck dieser exakten Form zu bekommen, wendet man die Bornsche Näherung an. Hierbei brechen wir nach dem zweiten Glied ab und alle höheren Ordnungen werden vernachlässigt, also:

$$\Psi^1 = \Psi^0 + \mathbf{G}V\Psi^0 \quad (10)$$

wobei $\mathbf{G}$ der Greensoperator ist, der die Greensfunktion beinhaltet. Unter der Fraunhoferschen Näherung versteht man, dass der Abstand zwischen Probe und Detektor sehr viel größer als die Probe ist. Der Abstand zwischen Detektor und Probe kann geschrieben werden als $\vec{R} = \vec{r} - \vec{r}'$, es muss also gelten $|\vec{R}| \gg |\vec{r}'|$. Unter dieser Annahme kann für die auslaufende Welle geschrieben werden:

$$\frac{\exp(ik|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \approx \frac{\exp(ikR)}{R} \cdot e^{-i\vec{k}\vec{r}'}$$

Dadurch wird Gleichung 10 zu:

$$\Psi^1(\vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}} + \frac{2m_n}{\hbar^2} \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \int V(\vec{r}') e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}'} d^3r' \quad (11)$$

Dies ist die Summe über die einfallende ebene Welle und die gestreute Welle. $\vec{Q}$ ist hierbei wieder der Streuvektor. Die Amplitude der gestreuten Welle ist somit proportional zur Fouriertransformation des Wechselwirkungspotential in der Probe:

$$A(\vec{Q}) = \frac{2m_n}{4\pi\hbar^2} \int V(\vec{r}) e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d^3r \propto F(V(\vec{r})) \quad (12)$$

Außerdem gilt, dass die gemessene Intensität proportional zu dem Betragsquadrat dieser Amplitude ist:

$$I(\vec{Q}) \propto |A(\vec{Q})|^2$$

Da die Amplitude den oben eingeführten Formfaktor enthält, stimmt dieses Ergebnis mit der Aussage in Gleichung (6) überein. Bei reiner Kernstreuung ist $V(\vec{r})$ das Fermi-Pseudopotential.^[31] Da Neutronen keine geladenen Teilchen sind, wechselwirken sie nur über die starke Wechselwirkung mit anderen Atomen. Das bedeutet, dass sie die Elektronenhülle nicht 'sehen' und nur am Kernpotential streuen können. Da der Atomkern im Vergleich zur Wellenlänge der Neutronen klein ist, kann die Streuung der Neutronen

als s-Wellen-Streuung beschrieben werden. Dadurch sieht das Wechselwirkungspotential für die Kernstreuung wie folgt aus:

$$V_K(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \sum_k b_k \cdot \delta(\vec{r} - \vec{r}^j), \quad (13)$$

wobei m_n die Masse eines Neutrons ist und b_k die kohärente Streulänge der einzelnen Elemente in der Probe.

Der Strukturfaktor für Neutronen für die Streuung ist:

$$F(\vec{Q}) = \sum_k b_k \cdot e^{i\vec{Q}\vec{r}} \quad (14)$$

Die kohärente Streulänge ist im Gegensatz zur Röntgenstrahlung nicht abhängig von der Anzahl der Elektronen im Atom und kann somit bei benachbarten Elementen sehr unterschiedlich sein (siehe Abb.19).

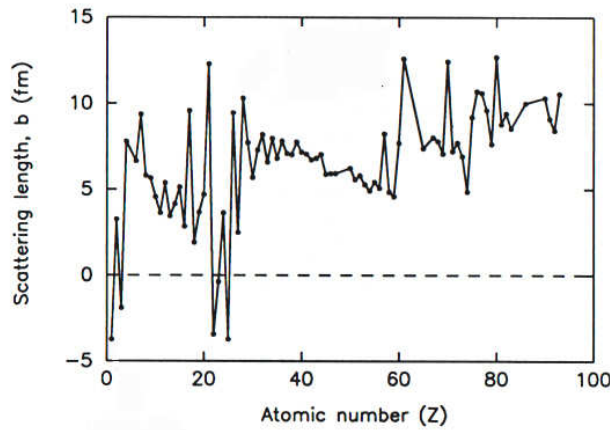


Abbildung 19: Kohärente Streulängen der einzelnen Elemente, aus [32]

Neutronen besitzen einen halbzahligen Spin und können durch die Felder, die durch die Momente der ungepaarten Elektronen der Atome in der Probe erzeugt werden, beeinflusst werden. Damit können magnetische Strukturen in der Probe sichtbar gemacht werden. Das Potential lautet dann:

$$V_{\text{mag}} = \gamma_n \mu_N \cdot \hat{\sigma} \cdot \vec{B}$$

wobei γ_n das gyromagnetische Verhältnis des Neutrons ($\gamma_n = -1.913$) und μ_N das Kernmagneton bezeichnet. $\hat{\sigma}$ ist der Spinoperator des Neutrons und $\vec{B}$ ist das Magnetfeld,

was durch die Elektronen erzeugt wird.

Daraus läßt sich der Wirkungsquerschnitt für die magnetische Streuung berechnen:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{mag}} = (\gamma_n r_0)^2 \left| -\frac{1}{2\mu_B} \langle \sigma'_z | \hat{\sigma} \cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q}) | \sigma_z \rangle \right|^2$$

wobei r_0 den klassischen Elektronenradius angibt, σ_z bzw. σ'_z den Spinzustand vor und nach der Streuung und $\vec{M}_\perp$ ist die Komponente der Magnetisierung der Probe, die senkrecht zum Streuvektor steht.^[31] Der Strukturfaktor für die magnetische Streuung sieht wie folgt aus:

$$F_{\text{mag}} \propto \sum_n \vec{M}_{\perp n} \cdot e^{i\vec{Q}\vec{r}}$$

2.2.3 Inelastische Neutronenstreuung

Man spricht von inelastischer Neutronenstreuung, wenn die Energie des gestreuten Neutrons nicht der Energie des einfallenden Neutrons entspricht, da es einen Energieübertrag zwischen Neutron und Probe gibt. Durch den Energieübertrag gibt es eine Änderung des Wellenvektors, der nur von der Probe abhängig ist. Gesamtenergie und -impuls bleiben natürlich erhalten:

$$\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f \quad (15)$$

$$\hbar\omega = \left(\frac{\hbar}{2m_n}\right)^2 (\vec{k}_i^2 - \vec{k}_f^2) \quad (16)$$

mit m_n als Masse eines Neutrons. Thermische Neutronen besitzen ähnliche Energien wie Anregungen des Gitters (Phononen) und der Spinwellen (Magnonen). Das Neutron kann entweder Energie aufnehmen oder abgeben. Der Wellenvektor wird demnach entweder größer oder kleiner. Da das Neutron einen Spin besitzt, kann auch eine Spinwelle angeregt werden, wobei ebenfalls die Erhaltungssätze gelten.

Bei Seltenerd-Elementen gibt es ungepaarte Elektronen in den $4f$ -Zuständen, die stark lokalisiert sind und deswegen von den umliegenden Ionen abgeschirmt sind. In einem freien Ion wäre der Grundzustand entartet. In einem Kristall ist diese Entartung aufgrund des Coulomb-Potentials, welches durch die umliegenden Ladungen entsteht, teilweise aufgehoben. Dies ist das Kristallfeld. Die Übergänge zwischen diesen Niveaus können hier auch durch inelastische Streuung beobachtet werden, da sie bei TbMnO_3 -Kristallen im meV-Bereich liegen. Da dies lokale Anregungen sind, ist das Kristallfeld vom Streuvektor unabhängig und kann somit von Phononen und Magnonen unterschieden werden.

2.2.4 Resonante Röntgenstreuung

Um die magnetische Struktur zu untersuchen, verwendet man klassischerweise Neutronenstreuung, da Neutronen Spin-1/2-Teilchen sind und über den Spin mit der magnetischen Struktur wechselwirken können. Da Röntgenstrahlung aber elektromagnetische Strahlung ist und in einem magnetischen Material immer Elektronen vorliegen, die ein magnetisches Moment besitzen, tritt neben der Ladungsstreuung auch magnetische

Streuung auf. Dies wurde von de Bergevin und Brunel in [33] nachgewiesen. Da die magnetische Streuung eine relativistische Korrektur zur Ladungsstreuung ist, besitzt sie im Vergleich zu der Ladungsstreuung eine um 6 Größenordnungen verringerte Intensität. Deswegen wurde die standardmäßige Einsetzung dieser Methode erst möglich, als Synchrotrons der dritten Generation mit einem hohen Photonenfluss nutzbar waren. Durch die polarisierte Röntgenstrahlung wurden weitere Anwendungsmöglichkeiten realisierbar.

Entspricht die Photonenenergie einer Absorptionsenergie eines magnetischen Elements innerhalb der Probe, tritt resonante Röntgenstreuung auf. Dadurch wird die Intensität der magnetischen Streuung stark erhöht. Der Prozess wird für ein Seltenerd-Element in Abbildung 20 verdeutlicht. Kernnahe Elektronen, hier aus der $2p$ -Schale, werden durch diese Photonen zu virtuellen Übergängen in leere Bänder nahe der Fermienergie angeregt. Durch die Austauschwechselwirkung sind diese Bänder für 'up-Spin' und 'down-Spin' Elektronen unterschiedlich aufgespalten. Dadurch ist diese resonante Austauschstreuung sensitiv auf die magnetische Struktur der Probe.

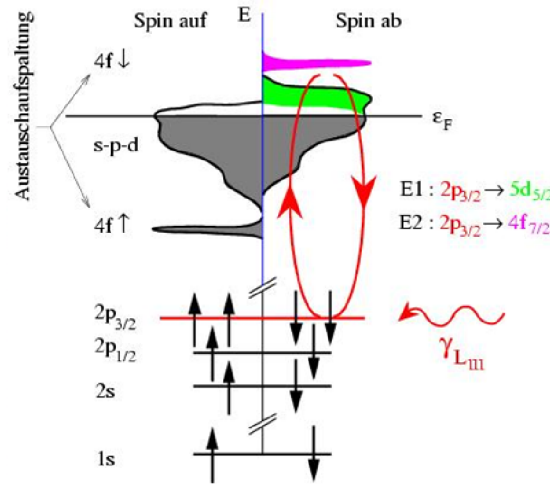


Abbildung 20: Skizze zu den elektrischen Dipol- und Quadrupolübergängen am Beispiel eines Gadolinium Ions. Einfallende Photonen im Energiebereich der Gadolinium L_3 -Kante führen zu virtuellen Übergängen von $2p_{3/2}$ -Elektronen in Zustände oberhalb der Fermienergie ε_F , aus [34]

Diese Streuung ist elementspezifisch, da an einer bestimmten Kante eines Elementes gemessen wird. Die Beiträge zur magnetischen Streuung der unterschiedlichen Elemente können dadurch, im Gegensatz zur Neutronenstreuung, getrennt betrachtet werden. Durch Auswahlregeln können nur bestimmte Übergänge stattfinden, somit ist diese Methode auch bandspezifisch. In Seltenerd-Elemente sind die $4f$ -Zustände austauschtaufgespalten und die $5d$ -Zustände spinpolarisiert. Misst man wie in unserem Fall an der L_2 oder L_3 -Kante des Tb oder Gd, dann sind Dipolübergänge ($2p \rightarrow 5d$) und Quadrupolübergänge ($2p \rightarrow 4f$) möglich. Dipolübergänge sind in der Regel stärker als Quadrupolübergänge. Dies wurde z.B. bei den Messungen an Terbium beobachtet und in [35]

veröffentlicht. Da die $4f$ -Zustände durch ein fehlendes Elektron in kernnahen Niveaus stärker in der Energie abgesenkt werden als die $5d$ -Zustände, die näher am Kern liegen, treten diese Quadrupolübergänge bei Energien auf, die niedriger als die Fermienergie sind. Da die $4f$ -Zustände stark lokalisiert sind, können sie miteinander nur über die $5d$ -Zustände indirekt austauschwechselwirken. Durch eine Wechselwirkung der $4f$ -Zustände mit den $5d$ -Zuständen werden die $5d$ -Zustände spinpolarisiert, da in den $4f$ -Zuständen eine zusätzliche Ordnung entsteht. Somit kann durch diese Dipolübergänge auch indirekt die Ordnung in den $4f$ -Zuständen gemessen werden.^[36]

Die elastische, resonante Streulänge in Dipolnäherung setzt sich nach [37] aus folgenden Komponenten zusammen:

$$f_{\text{res}}(E) = f_0(E) + f_{\text{circ}}(E) + f_{\text{lin}}(E)$$

Wobei die einzelnen Terme folgende Ausdrücke besitzen:

$$f_0(E) = -\left(\frac{3}{4\pi q}\right) (\varepsilon' \cdot \varepsilon) [F_{+1}^1 + F_{-1}^1]$$

$$f_{\text{circ}}(E) = -i\left(\frac{3}{4\pi q}\right) (\varepsilon' \times \varepsilon) \vec{m} [F_{-1}^1 - F_{+1}^1]$$

$$f_{\text{lin}}(E) = -\left(\frac{3}{4\pi q}\right) (\varepsilon' \cdot \vec{m})(\varepsilon \cdot \vec{m}) [2F_0^1 - F_{+1}^1 - F_{-1}^1]$$

Hierbei bezeichnen $E = \hbar\omega$ die Photonenenergie, ε und ε' die Polarisationsvektoren des einfallenden und gestreuten Strahls, $\vec{m}$ die lokale Momentorientierung und F_ν^1 die stark energieabhängige, dimensionslose Resonanzstärke für Dipolübergänge mit Änderung der magnetischen Quantenzahl ν . Für uns ist nur die Komponente $f_{\text{circ}}(E)$ wichtig, da $f_0(E)$ nicht vom magnetischen Moment abhängig ist und somit keinen Anteil an der magnetischen Streuung besitzt. Die Reflexe von $f_{\text{lin}}(E)$ erscheinen bei doppeltem Propagationsvektor (2q) und wurden hier nicht gemessen. $f_{\text{circ}}(E)$ beschreibt somit ein rein magnetisches Phänomen.

Zeigt der E-Feld-Vektor des Lichtes senkrecht zur Streuebene, so wird es σ -polarisiertes Licht genannt, steht er parallel zur Streuebene ist es π -polarisiertes Licht.

Wählt man die Basis für die Polarisationsoperatoren wie sie in [38] gewählt wurden, siehe Abbildung 21, so sieht der polarisationsabhängige Term in $f_{\text{circ}}(E)$ wie folgt aus:

$$\varepsilon' \times \varepsilon = \begin{pmatrix} 0 & \hat{k} \cdot \hat{m} \\ -\hat{k}' \cdot \hat{m} & (\hat{k}' \times \hat{k}) \cdot \hat{m} \end{pmatrix}$$

Beschreibt man die Polarisationszustände der Photonen für σ polarisiertes Licht als $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ und für die π Polarisation $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, dann folgt, dass $\sigma \rightarrow \pi'$ und $\pi \rightarrow \sigma'$ Streuung möglich ist, $\sigma \rightarrow \sigma'$ aber nicht. Dadurch kann man die magnetische Streuung gut von der Ladungsstreuung trennen, da sie die Polarisation der Strahlung ändert. Bei Ladungsstreuung bleibt sie dagegen erhalten.^[34, 37–40]

In unserem Fall war die Röntgenstrahlung vor dem Auftreffen auf die Probe σ -polarisiert, so dass die π' -polarisierte Strahlung gemessen wurde.

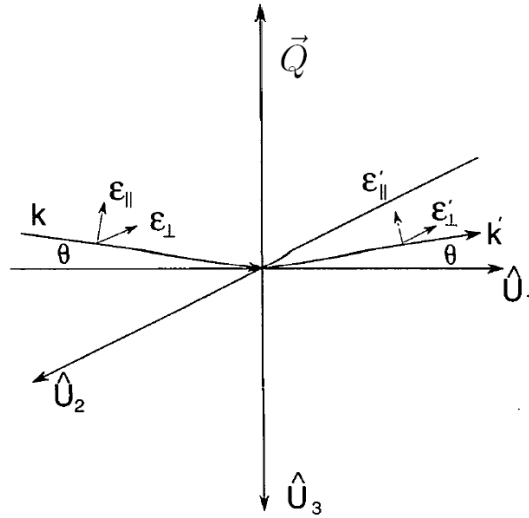


Abbildung 21: Die Berechnung der Polarisation erfolgt basierend auf dem dargestellten Koordinatensystem. Der Streuvektor $\vec{Q}$ ist antiparallel zu $\hat{U}_3$. θ ist der Bragg-Winkel, aus [38]

2.3 Instrumente

2.3.1 HEiDi

Der Name HEiDi steht für 'Heißes Einkristall-Diffraktometer'. Dieses Diffraktometer steht am FRM II in Garching in der Reaktorhalle am Strahlrohr SR-9B. An diesem Instrument kann man mit 9 Wellenlängen im Bereich zwischen 1.4 bis 0.3 Å arbeiten. Das Gerät besteht aus einem Monochromator, einem Vierkreisgoniometer und einem ^3He -Detektor. Man kann einen $\vec{Q}$ -Bereich von ca. 0.5 bis ca. 36 Å⁻¹ absuchen. Die Neutronen kommen aus der heißen Quelle, was bedeutet, dass die Neutronenenergie zwischen 0.1 und 1 eV liegt. Der Name Vierkreis-Diffraktometer kommt daher, dass man die Probe mit Hilfe von vier verschiedenen Drehachsen ($2\theta, \omega, \varphi, \chi$) beliebig zu dem Neutronenstrahl ausrichten kann, so dass ein großer Bereich von Reflexen aufgenommen werden kann. Von der Quelle aus trifft der kollimierte Strahl auf die Probe. Wenn eine Beugungsebene die Bragg-Bedingung erfüllt, werden die Neutronen unter dem Winkel 2θ relativ zum Primärstrahl gebeugt. Durch Variation des 2θ -Winkels wird der Streuvektor ausgewählt. Durch Drehungen um den Winkel ω bei einem bestimmten θ kann man die gesamten Intensitätsanteile aller Mosaikblöcke (bzw. Defekten) erfassen. Damit lässt sich dann auch etwas über die Güte des Einkristalls sagen. Liegt ein perfekter Einkristall vor, so ist das Profil sehr scharf. Mit den Winkeln φ und χ bestimmt man, welche Netzebene in der Streuebene liegt.

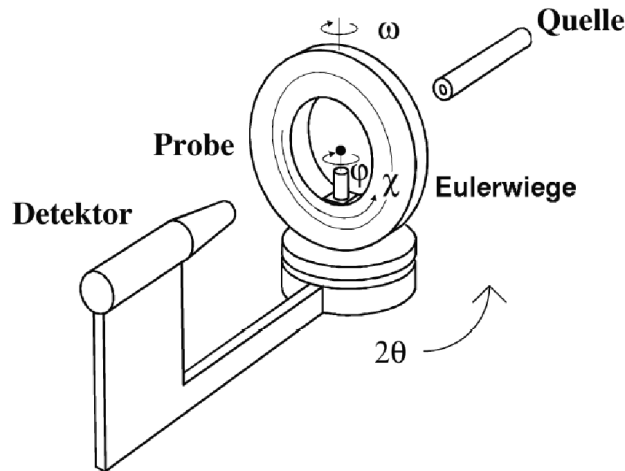


Abbildung 22: Winkelbezeichnung bei einem Vierkreis-Diffraktometer, aus [41]

2.3.2 Drei-Achsen-Spektrometer

Um die inelastische Neutronenstreuung zu messen, haben wir Drei-Achsen-Spektrometer benutzt. Diese bestehen aus der Monochromatorachse, einer Probenachse und einer Analysatorachse. Als Beispiel ist in Abbildung 23 das IN12 am ILL in Grenoble zu sehen, an dem im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurde.

Mit einem Drei-Achsen-Spektrometer kann man Messungen mit variierender Energie durchführen. Da bei der inelastischen Streuung die Energie des gestreuten Neutrons geändert wird, lassen sich so Magnonen- und Phononendispersionen messen. Dazu wird aus einem Strahl durch einen Monochromatorkristall mittels Braggbeugung eine bestimmte Wellenlänge selektiert und auf die Probe gelenkt. Die gestreuten Neutronen treffen dann in einem bestimmten Winkel auf den Analysator. Durch den Analysatorkristall wird die Wellenlängen der Neutronen bestimmt und somit die Energie gemessen. Wir messen bei einem konstantem Streuvektor $\vec{Q}$ mit variierender Energie. Es kann sowohl der einfallende Wellenvektor $\vec{k}_i$ als auch der ausfallende Wellenvektor $\vec{k}_f$ festgehalten werden. Aus Gründen der Normierung wählt man zumeist $\vec{k}_f$ als fix. Es wurde an den Drei-Achsen-Spektrometern IN12 und IN22 am ILL in Grenoble gemessen.

2.3.3 MuCAT

An der MuCAT Beamline an der APS in Argonne wurden Versuche mit resonanter Austausch-Röntgenstreuung durchgeführt. Mit dieser Methode kann man magnetische Strukturen messen (siehe Kapitel 2.2.4). Es wurde die 6-ID-B Beamline, die an einem Undulator liegt, verwendet. Als Doppelmonochromator wurde ein Si-Kristall im (111)-Reflex genutzt. Zur Messung der magnetischen Streuung wurde ein Polarisationsanalysator verwendet. Als Polarisationsanalysator wurde der (0 0 6)-Reflex eines pyrolytischen Graphit-Einkristalls benutzt. Die Probe wurde in ein Sechskreis-Diffraktometer einge-

baut.

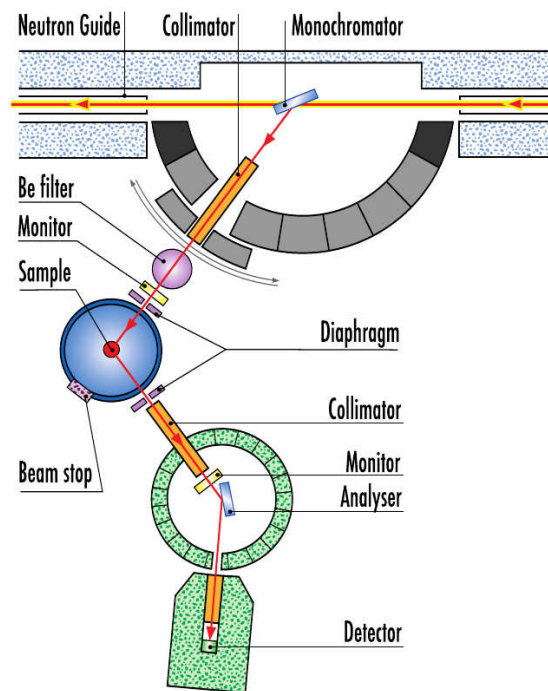


Abbildung 23: Das IN12, Drei-Achsen-Spektrometer, aus [42]

3 Makroskopische Messungen

3.1 Makroskopische Messungen des GdMnO_3 am PPMS

Die makroskopischen Messungen am GdMnO_3 -Einkristall und am TbMnO_3 -Einkristall in Kapitel 3.2 wurden wie in Kapitel 2.1 beschrieben durchgeführt.

Für die Messungen von GdMnO_3 wurden zwei Proben aus dem gleichen Einkristallstab vom 11.09.2006 verwendet. Für die VSM-Messungen wurde für die ersten Messungen ein Einkristall benutzt, der die Kantenlängen $3.2 \times 2.2 \times 1.2 \text{ mm}^3$ besitzt, 90.5 mg wiegt und dessen Seitenflächen entlang der Orientierungen (0 0 1), (0 1 0) und (1 0 0), im folgenden *a*-, *b*-, und *c*-Orientierung genannt, geschnitten sind. Die Größe des Kristalls hat Auswirkungen auf die Genauigkeit der Messungen. Die ideale Probe für diese Messungen wäre eine punktförmige Probe. Deswegen wurde bei späteren Messungen ein zweiter, kleinerer Kristall verwendet, um diese Fehler zu verringern. Dieser hat die Kantenlängen $1.7 \times 1.52 \times 1.04 \text{ mm}^3$, wiegt 19.5 mg und besitzt die gleichen Orientierungen wie der große Kristall. Als Probenhalter für das VSM diente ein Vespelstab. Die Kristalle wurden jeweils auf den Stab geklebt und zur Sicherung mit Teflonband fixiert. Die Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen sind alle auf die Formeleinheit 'formular units' (f.u.) bezogen.

Für die spezifischen Wärmekapazitätsmessungen wurde ein kleiner dreieckiger Kristall benutzt, der 19.6 mg wiegt. Da dieser jedoch nicht orientiert war, wurde für die feldabhängigen spezifischen Wärmekapazitätsmessungen auch der kleine Kristall verwendet (s.o.). Die spezifischen Wärmekapazitätsmessungen wurden beim Aufheizen gemessen. Bei jeder Temperatur wurde durch die beiden Relaxationszeiten zweier Heizpulse hintereinander die Wärmekapazität bestimmt.

Die Fehlerbalken dieser Messungen sind in der gleichen Größenordnung wie die Punktgröße und werden deswegen in den folgenden makroskopischen Messungen nicht mit eingezeichnet.

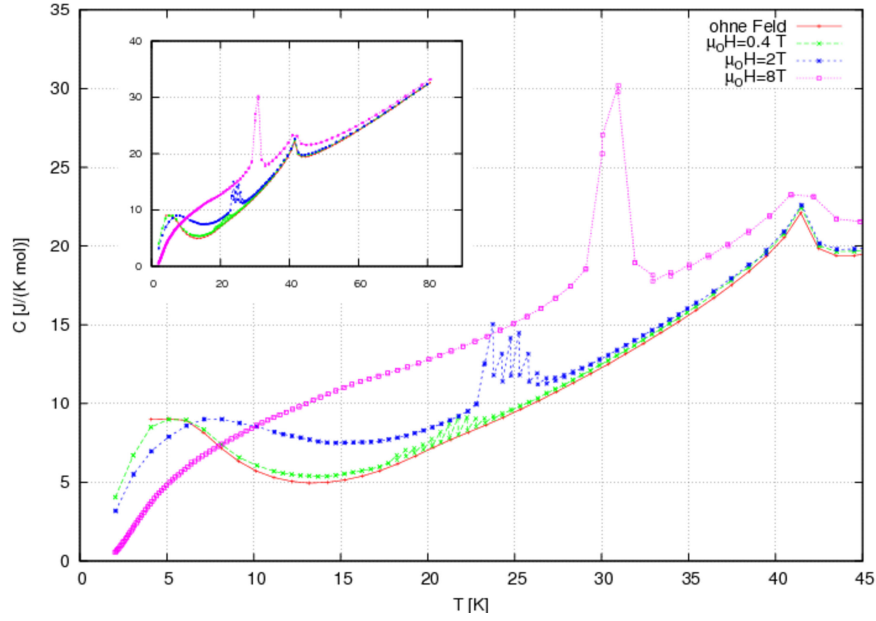
Als makroskopische Messungen wurden die spezifische Wärmekapazität (Abschnitt 3.1.1), die Hysteresekurven (Abschnitt 3.1.2) und die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung (Abschnitt 3.1.3) gemessen.

3.1.1 Spezifische Wärmekapazität von GdMnO_3

Es wurden spezifische Wärmemessungen ohne Feld und in einem magnetischen Feld von 0.4 T, 2 T und 8 T im Bereich von ca. 2 K (tiefstmögliche Temperatur) bis 82 K durchgeführt. Das Feld lag parallel zur *c*-Orientierung an.

In Abbildung 24 ist die spezifische Wärmekapazität von GdMnO_3 dargestellt. Man erkennt deutlich, dass zu höheren Temperaturen eine höhere spezifische Wärme auftritt. Es treten drei Anomalien auf. Da die Anomalien bei sehr tiefen Temperaturen vorliegen, kann keine Debye-Funktion angepasst werden. Trotzdem zeigt der Untergrund die Gitterschwingungen, also die Phononen, im Kristall auf.

Der erste Phasenübergang bei etwa 42 K ist kaum abhängig vom Magnetfeld. Dieser hat eine λ ähnliche Form und wird deswegen auch λ -Anomalie genannt. Diese Form ist typisch für einen Phasenübergang zweiter Ordnung, also einem kontinuierlichen Pha-



Abbildungung 24: Spezifische Wärmekapazität eines GdMnO_3 -Einkristalls bei verschiedenen Feldern parallel zur c -Orientierung. Das Fenster zeigt den Verlauf über den gesamten gemessenen Temperaturbereich von 2 bis 82 K.

senübergang. Diese Form zeigt, dass eine Divergenz in der Korrelationslänge auftritt. Es entsteht eine langreichweitige Ordnung. Der zweite Übergang bei etwa 20 K hingegen variiert mit dem Feld. Ohne Feld gibt es dort kein Anzeichen eines Phasenübergangs. Erst bei einem kleinen Feld von 0.4 T ist eine Anomalie in der spezifischen Wärmekapazitätsmessung zu sehen. Mit steigendem Feld wird er schärfer und verschiebt sich zu höheren Temperaturen. Bei 0.4 T treten irreversible Prozesse auf, die genauer ausgemessen wurden. Diese irreversiblen Prozesse sind dadurch zu verstehen, dass wir durch den Heizpuls das System beeinflussen. Dadurch ordnen/unordnen sich die Spins und somit liegt beim zweiten Heizpuls das System in einem anderen Zustand vor als vor dem ersten. Dieses geschieht nur, wenn die Messung beim Aufheizen durchgeführt wurde. Misst man beim Abkühlen, so treten diese Effekte nicht auf, wie in Abbildung 25 zu erkennen ist. Eine mögliche Interpretation dieses Verhalten ist, dass bei der Messung beim Aufwärmen mit dem ersten Heizpuls Domänenwände verschoben werden. Dadurch kommt ein Anstieg in der spezifischen Wärmekapazität zustande. Beim zweiten Heizpuls tritt keine Verschiebung auf, somit ist die spezifische Wärmekapazität geringer. Legt man beim Abkühlen ein magnetisches Feld an, so bildet sich dadurch ein mehr oder weniger domänenfreier Zustand aus. Der Phasenübergang bei diesen Temperaturen passt zu dem Phasendiagramm in Abbildung 6 aus [17]. Auch hier findet ein Phasenübergang durch Anlegen eines Magnetfeldes statt. Um dieses Verhalten zu erklären, muss bedacht werden, dass mit der Messung der Wärmekapazität die Gittertemperatur gemessen wird. Wenn ein Phasenübergang auftritt, dann bedeutet das in unserem Fall, dass das Gitter

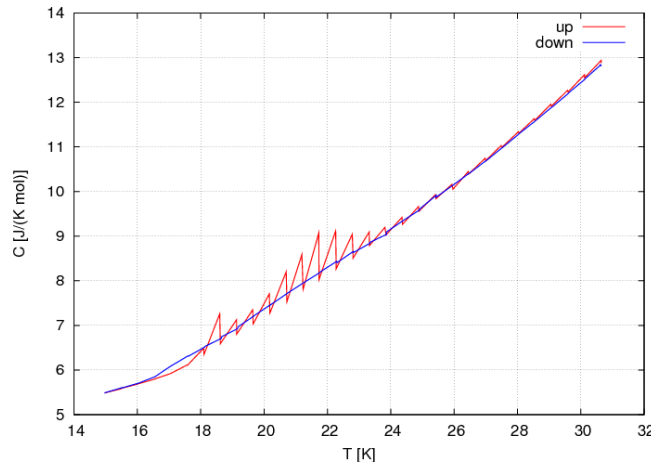


Abbildung 25: Spezifische Wärmekapazität eines GdMnO_3 -Einkristalls bei einem Feld von 0.4 T. Das Feld wurde entlang der c -Orientierung angelegt. Es wurde beim Aufheizen der Probe (up) und beim Abkühlen der Probe (down) gemessen.

mit dem Spinsystem wechselwirkt. Dieser Phasenübergang zeigt eine Abhängigkeit der Wechselwirkung von Gitter- und Spinstruktur vom magnetischen Feld auf. Im Nullfeld ist diese Wechselwirkung nicht vorhanden. Man kann diese Wechselwirkung also durch ein magnetisches Feld hervorrufen und steuern. Diese Ergebnisse stimmen mit Abbildung 7 aus [19] überein. Dort wurde die Magnetostraktion gemessen. Dabei wurde im Nullfeld beobachtet, dass der Propagationsvektor bei 23 K zu Null wird. Dies wurde so interpretiert, dass keine Kopplung von dem Kristallgitter mit der magnetischen Struktur existiert. Legt man ein Feld von 2 T an, so tritt bei tieferen Temperaturen ein Propagationsvektor von 0.5 r.l.u. auf.

Der dritte Peak bei etwa 5 K verschwindet bei höheren Feldern. Dieser Phasenübergang wurde im Phasendiagramm in Abbildung 6 nur im Nullfeld gemessen. Er weist eine andere Anomalieform auf, als die übrigen Übergänge. Von der Form her könnte hier eine Schottky-Anomalie vorliegen. Dies bedeutet, dass hier kein Phasenübergang vorliegt, da es keine definierte Temperatur gibt, bei der die Änderung des Spinsystemes auftritt. Die Momente sind nicht langreichweitig gekoppelt und richten sich einzeln nach lokalen Feldern aus. Dies würde auch erklären, warum diese Anomalie bei hohen Feldern nicht mehr auftritt. Wie in Kapitel 2.1.1 erläutert, gibt es eine Lücke zwischen den Zuständen Δ . Durch Anlegen des magnetischen Feldes wird diese Lücke vergrößert und somit reicht die thermische Energie in diesem Temperaturbereich nicht aus, um den Übergang zu vollziehen.

3.1.2 Hysteresekurven von GdMnO_3

Es wurden die Hysteresekurven mit den a -, b - und c -Orientierungen parallel zum angelegten Feld im Bereich von -8.5 bis 8.5 T bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Für

die a - und b - Orientierung wurde bei 3 K, 12 K und 25 K und für die c -Orientierung bei 2.3 K, 5 K und 12 K gemessen. Die Hysteresekurven mit angelegtem Feld parallel zur c -Orientierung sind in Abbildung 26 zu sehen. Die Hysteresen mit angelegtem

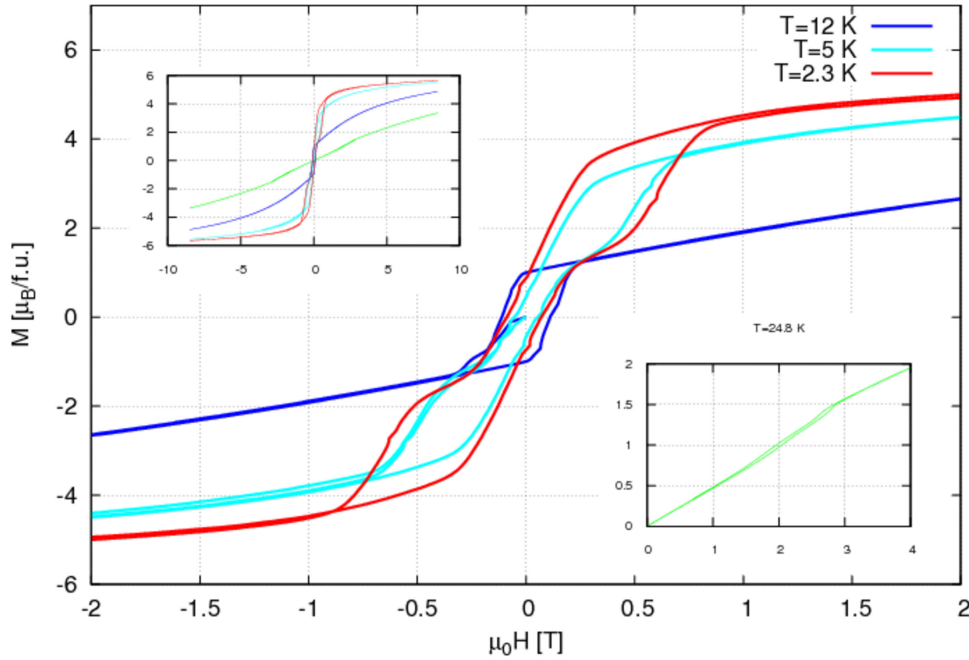


Abbildung 26: Hysteresen mit angelegtem Feld parallel zur c -Orientierung bei verschiedenen Temperaturen. Das untere Fenster zeigt einen Teil der Messung bei 24.8 K. Das obere Fenster stellt die Messungen über den gesamten Feldbereich von -8.5 T bis 8.5 T dar.

Feld parallel zur b -Orientierung und zur a -Orientierung sind in Abbildung 27 zu sehen. Aus den Hysteresekurven folgt, dass die Magnetisierung am höchsten ist, wenn das Feld parallel zur c -Orientierung angelegt wird. Hier sind klare Hystereseschleifen mit einer Remanenz von etwa einem μ_B zu sehen. In c -Richtung sind bei 2.3 K und 5 K Stufen in den Kurven bei ca. $\pm 0.4\text{ T}$ bzw. ca. $\pm 0.25\text{ T}$ zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass bei diesen Feldern und Temperaturen ein magnetischer Phasenübergang stattfindet, also eine Strukturänderung der Spins. Es liegt ein gekanteter Ferromagnet mit einer kleinen ferromagnetische Komponente in c -Richtung vor, die an der Hysteresekurve bei 12 K klar zu erkennen ist. Hier liegt auch die höchste Remanenz vor. Allerdings sättigt diese Kurve nicht bei höheren Felder, wie es bei einem Ferromagneten der Fall wäre. Dies ist im oberen Einsatz von Abbildung 27 zu erkennen. Hier folgt die antiferromagnetische Komponente dem Feld, wodurch ein Anstieg in der Magnetisierung auftritt. Auf Grund von diesem Ergebnis wurde am HEiDi (siehe Kapitel 4.3) bei einer Temperatur von 12 K gemessen. Legt man das Feld parallel zu b -Orientierung an, so sind Hystereseeffekte bei 2 K bei einem Feld von 1 T zu erkennen. Dieser magnetische Phasenübergang kann mit

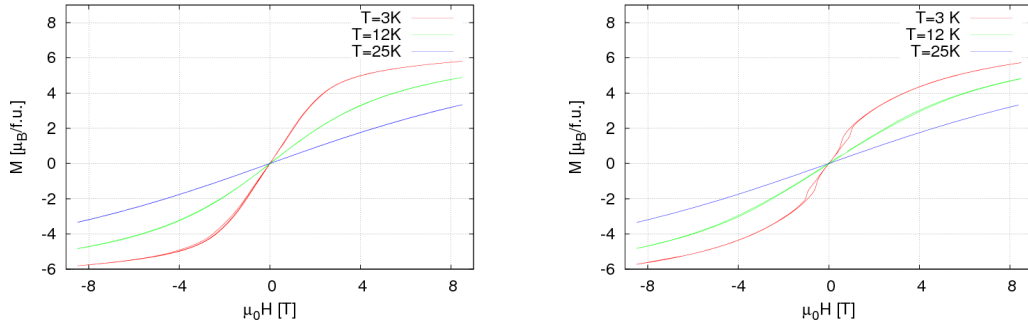


Abbildung 27: Hysteresen des GdMnO_3 -Einkristalls mit angelegtem Feld parallel zur a -Orientierung (links) und zur b -Orientierung (rechts) bei verschiedenen Temperaturen.

der ferroelektrischen Phase in Verbindung gebracht werden. Durch das Anlegen des Feldes parallel zur b -Richtung erzeugt man also eine inhomogene Magnetisierung, die die elektrische Polarisation hervorrufen kann. Bei angelegtem Feld parallel zu a -Orientierung sind keine Hystereseffekte zu erkennen.

3.1.3 Magnetisierungsmessungen von GdMnO_3

Es wurden Magnetisierungsmessungen bei 10 mT mit den a -, b - und c -Orientierungen parallel zum angelegtem Feld im Bereich von ca. 2 K (tiefstmögliche Temperatur) bis 300 K durchgeführt. Der Bereich von 2 K bis 65 K wurden Messungen mit angelegtem Feld während des Kühlens auf 2 K (field cooled = FC) als auch ohne angelegtem Feld während des Kühlens (zero field cooled = ZFC) durchgeführt, um Hystereseffekte zu beobachten. Diese können in den magnetischen Phasen auftreten. Es wurde hierbei bis 65 K gemessen, um sicher zu stellen, dass die paramagnetische Phase erreicht wurde, die bei 41 K beginnt. Es wurde immer von tiefen zu hohen Temperaturen gemessen, um eine Temperaturverschiebung und damit unterschiedliche Messbedingungen bei den Messungen zu vermeiden. Die Magnetisierungsmessungen mit angelegtem Magnetfeld parallel zu den verschiedenen Orientierungen bei 10 mT mit ZFC und FC sind in Abbildung 28 in doppeltlogarithmischer Darstellung zu sehen. Ebenso ist der Temperaturbereich von 0-25 K in linearer Darstellung gezeigt. Die Messung mit angelegtem Feld entlang der c -Richtung weist die höchste Magnetisierung auf. Dies ist vergleichbar mit dem Resultat der Hysterese-messungen. Man kann den Verlauf der Magnetisierungsmessung mit dem magnetischen Feld parallel zur c -Orientierung mit Abbildung 13 aus [25] vergleichen. Dort ist das Temperaturverhalten der Suszeptibilität eines anisotropen, antiferromagnetischen Kristalls dargestellt. Wenn das Feld parallel zu der Magnetisierung in der Probe liegt, so ist die Suszeptibilität auch bei tiefen Temperaturen temperaturabhängig. Der Verlauf der Magnetisierungsmessung mit dem Feld parallel zur c -Orientierung sieht diesem Verlauf sehr ähnlich. Hieraus kann man schließen, dass die Magnetisierung entlang

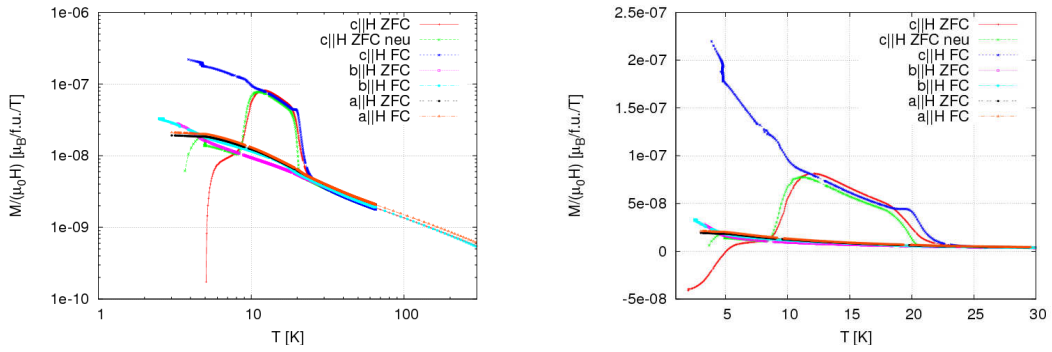


Abbildung 28: Magnetisierungsmessungen in Abhängigkeit zur Temperatur von einem GdMnO_3 -Einkristall in logarithmischer Darstellung (links). Der Temperaturbereich von 0 bis 25 K ist in linearer Darstellung rechts zu sehen. Das magnetische Feld von 10 mT ist jeweils zu den a -, b - oder c -Orientierung angelegt worden. Es wurde in einem Temperaturbereich von etwa 2.3 K bis 300 K gemessen. Die ZFC-Messung mit angelegtem Feld in c -Orientierung wurde ein zweites Mal gemessen (neu), um das Verhalten der spontanen Magnetisierung nachzuweisen.

der c -Orientierung liegt. Auch der Verlauf der anderen beiden Magnetisierungskurven mit Feld parallel der a - und b -Orientierung sind dem Verlauf der schwach temperaturabhängigen Suszeptibilität ähnlich.

Bei der Messung mit dem Feld parallel zur c -Richtung gibt es einen Unterschied, ob man im Feld oder ohne Feld abkühlt. Bei einer ZFC-Messung tritt in c -Richtung eine spontane Magnetisierung auf. Diese kann auch negativ sein, wie in der linearen Darstellung zu sehen ist. Die spontane Magnetisierung kann sich in einem geringen Restfeld, welches man bei dieser Messmethode nicht verhindern kann, ausrichten. Legt man nun ein magnetisches Feld an, in diesem Fall 10 mT, so kann dies entweder parallel zu der spontanen Magnetisierung liegen (grüne Kurve) oder antiparallel dazu (rote Kurve). Bei der antiparallelen Ausrichtung des magnetischen Feldes zur spontanen Magnetisierung werden die Spins erst mit zunehmender Temperatur entlang des Feldes ausgerichtet. Bei einer FC-Messung ist die spontane Magnetisierung schon durch das angelegte Feld während des Kühlens ausgerichtet. Der Abfall der Kurven mit dem Feld parallel zur c -Richtung ist bei etwa 20 K. Dies läßt auf einen Phasenübergang schließen. Hier wird in der spezifischen Wärmekapazität nur eine Anomalie gemessen, wenn ein Feld parallel zur c -Richtung angelegt wird. Ohne Feld ist dieser Phasenübergang nicht zu erkennen. Der Sprung bei ca. 5 K, der in der linearen Darstellung zu sehen ist, ist ein Fehler vom Messsystems. Dies entspricht annähernd der Übergangstemperatur von Helium von der flüssigen in die gasförmige Phase. Hier scheint es ein Problem mit der Kühlung zu geben. Aus den Messungen in der paramagnetischen Phase kann das paramagnetische Moment mit Hilfe des Curie-Weiß-Gesetzes berechnet werden. Dieses Gesetz kann mit Anwendung der Molekularfeldnäherung hergeleitet werden. Die Molekularfeldnäherung beschreibt

Vielteilchensysteme, in denen die Teilchen miteinander wechselwirken. Dadurch kann das System nicht mehr exakt beschrieben werden. Für die Näherung nimmt man ein beliebiges Spinnmoment aus dem System heraus und nimmt an, dass der Effekt für alle umliegenden Spins im Durchschnitt durch ein effektives Feld, welches nicht fluktuiert, beschrieben werden kann. Dadurch entkoppeln die Wechselwirkungen und das System ist lösbar. Daraus folgt für die Suszeptibilität in der paramagnetischen Phase:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

wobei die Curie-Konstante C definiert ist als:

$$C = \frac{g_J^2 \mu_B^2 N J(J+1)}{3k_B}$$

g_J bezeichnet hierbei den Landé-Faktor, N ist die Anzahl der Atome und J ist das Gesamtmoment. Trägt man nun die inverse Suszeptibilität gegen die Temperatur auf, so bekommt man aus der Steigung die Curie-Konstante C und aus dem Achsenabschnitt und C die Curie-Weiss-Temperatur θ . Als Beispiel für die Berechnung ist in Abbildung 29 die Darstellung zur Berechnung des Felds parallel zur a -Richtung gegeben. Die blaue Linie ist hierbei die angepasste Gerade, die jeweils im Bereich von 200-305 K angepasst wurde:

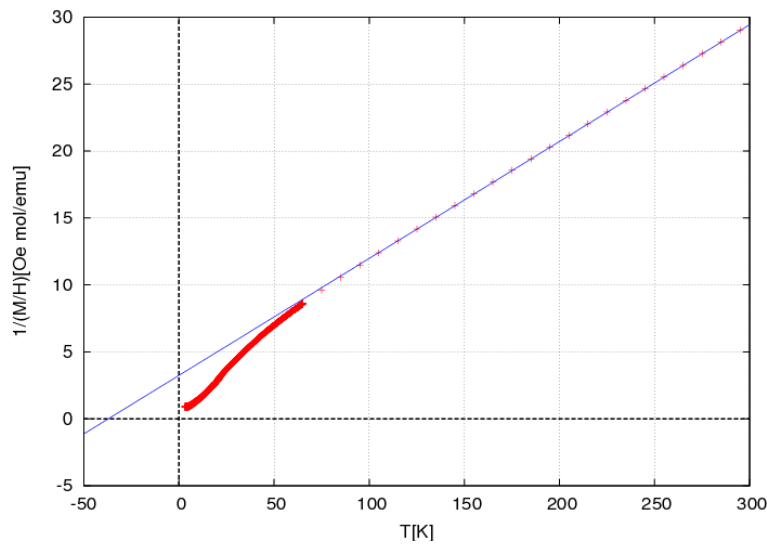


Abbildung 29: Zur Berechnung des effektiven Momentes von GdMnO_3 . Das magnetische Feld von 10 mT wurde parallel zur a -Richtung angelegt. Die Gerade wurde im Bereich von 200-305 K angepasst.

Das paramagnetische Moment berechnet sich dann nach [43] mit:

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \cdot \sqrt{\chi_{\text{mol}}(T - \theta)} \quad (17)$$

wobei χ die Suszeptibilität pro Mol ist, die wie folgt definiert ist:

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{M}{H \cdot N}$$

wobei M die Magnetisierung und N die Stoffmenge der Probe angibt. H ist das angelegte Magnetfeld.^[43] Tabelle 4 gibt die Werte für die verschiedenen Richtungen des Magnetfeldes an.

	H a	H b	H c
Steigung	0.08738(6)	0.1014(1)	0.0958(5)
Achsenabschnitt	3.25(2)	3.03(3)	4.0(1)
C	11.444(8)	9.86(1)	10.44(5)
θ [T]	-37.1(2)	-29.9(3)	-42(1)
μ_{eff} [μ_B]	9.57(2)	8.85(3)	9.13(2)

Tabelle 4: Steigung und Achsenabschnitt der angepassten Geraden und die daraus berechneten Ergebnisse für die Curie-Konstante C , die Curie-Weiß-Temperatur θ und das paramagnetische effektive Moment μ_{eff} von GdMnO_3 in μ_B .

Die Fehler wurden mit Hilfe der Gaußschen Fehlerfortpflanzung berechnet. Die Formeln dazu befinden sich im Anhang. Bis zu der Temperatur von 300 K liegt noch kein Curie-Weiß Verhalten vor, da sich die Steigung der Geraden noch sehr stark ändert, wenn man den Bereich, an den man die Gerade anpasst, verändert. Um genauere Aussagen zu treffen, müsste man bis zu Temperaturen messen, bei denen das Curie-Weiß Verhalten eindeutig vorliegt. Trotzdem kann man diese Werte für eine erste Interpretation verwenden. Dadurch, dass der x-Achsen-Abschnitt immer im Negativen liegt, ist die Curie-Weiß-Temperatur negativ. Dies weist darauf hin, dass antiferromagnetische Korrelationen vorliegen. Außerdem liegt die Curie-Weiß-Temperatur in der gleichen Größenordnung wie die Phasenübergangstemperatur von dem paramagnetischen in einen geordneten Zustand bei etwa $T = 42$ K.

Berechnet man das paramagnetische Moment, indem man annimmt, dass die Momente von Gd und Mn in der paramagnetischen Phase nicht mehr korreliert sind, so ergibt sich mit den Drehimpulszahlen aus Abschnitt 1.2.1 und $g_{Mn} = 2$ und $g_{Gd} = 2$ durch einfaches Addieren der effektiven paramagnetischen Momente:

$$\mu_{\text{eff}} = g_{Mn} \sqrt{S_{Mn}(S_{Mn} + 1)} + g_{Gd} \sqrt{S_{Gd}(S_{Gd} + 1)} = 12.836 \mu_B \quad (18)$$

Vergleicht man nun diesen Wert mit dem gemittelten Wert über alle drei Werte der gemessenen Magnetisierung von 9.18(3) μ_B , so ist zu vermuten, dass eine Korrelation der Gd und Mn Momente in der paramagnetischen Phase vorliegt. Um diese Aussage zu bestätigen, müsste man bis zu höheren Temperaturen messen.

3.1.4 Vergleich mit Literaturdaten von makroskopischen Messungen an GdMnO_3

Die Veröffentlichungen von Hemberger *et. al.* [16], Kimura *et. al.* [9,17], Baier *et. al.* [18] und Arima *et. al.* [19] beschäftigen sich näher mit den makroskopischen Messungen an

GdMnO₃. Die Ergebnisse von Kimura sind im Phasendiagramm in Abbildung 6 dargestellt. Wie in Abschnitt 3.1.1 schon erwähnt, stimmen die Phasenübergänge, die wir durch die spezifische Wärmekapazität gemessen haben, sehr gut mit den dortigen Ergebnissen überein. Diese Phasenübergänge wurden auch in den anderen Veröffentlichungen bestätigt. Hieraus kann geschlossen werden, dass unser Kristall von hoher Qualität ist. Die Interpretation dieser Phasen findet man sehr ausführlich in [16] und [9]. Ich werde mich insbesondere auf diese Interpretation beziehen und unsere Ergebnisse damit vergleichen. Die anderen Publikationen weisen durch ihre Messungen ein ähnliches Verhalten nach. Hemberger interpretiert aus Messungen der spezifischen Wärmekapazität und Magnetisierungsmessungen folgendes Verhalten der magnetischen Struktur:

- Oberhalb des ersten Phasenüberganges von 42 K liegen die Momente von Gd und Mn in einem paramagnetischen Zustand vor.
- Ab 42 K ordnen die Momente des Mn. Da man den Phasenübergang von 42 K nur in der spezifischen Wärmekapazität, aber nicht in der Suszeptibilität erkennen kann, vermutet er eine inkommensurable Struktur, da diese keine ferromagnetische Komponente aufweist und somit in der Suszeptibilität nicht registriert werden kann. Die Gd-Momente sind bei dieser Temperatur noch ungeordnet. Die inkommensurable Struktur der Mn-Momente ist nicht vom Magnetfeld abhängig. Dies kann man aus der spezifischen Wärmekapazität bei unterschiedlichen Feldern schließen, da dort der Phasenübergang bei 42 K nicht vom Magnetfeld abhängig ist. Dies ist auch dadurch zu erklären, dass bei diesen Temperaturen die thermische Energie hoch ist. Da das 'Austauschfeld' proportional dazu ist, ist dies auch groß. Um dieses interne Magnetfeld zu stören, müssten sehr viel höhere Felder angelegt werden.
- Ab dem Phasenübergang bei etwa 20 K gibt es eine Umordnung der Mn-Momente. Diese nehmen nun eine gekantete Struktur ein. Diese Struktur weist eine kleine ferromagnetische Komponente auf, weswegen man diesen Phasenübergang auch in der Suszeptibilität sehen kann. Durch diese ferromagnetische Komponente werden die Gd-Momente antiferromagnetisch polarisiert. Dass die Gd-Momente antiparallel zu den Mn-Momenten korreliert sind, sieht man in der Hysteresemessung. Hier erreicht das Moment bei hohen Feldern nie den erwarteten Wert von $7 \mu_B$ für Gd, sondern höchstens $5 \mu_B$. Das Gd-Moment wird also durch das Mn-Moment reduziert. Da der ferromagnetische Beitrag der Gd-Momente größer ist als der der gekanteten Mn-Momente, richten sich die Gd-Momente in einem angelegtem Feld parallel dazu aus. Kimura deutet die Ergebnisse der makroskopischen Messungen und Röntgendiffraktionsmessungen so, dass nach der Notation von Wollan und Koehler^[12] eine A-Typ-Struktur in dieser Phase vorliegt, da er aus dem Verschwinden der magnetostriktiven Gitterverzerrung auf eine Struktur mit dem Propagationsvektor $q = 0$ r.l.u. schließt.
- Unterhalb von 7 K ordnen die Gd-Momente zu einer gekanteten Struktur. Die beiden gekanteten Strukturen von Mn und Gd sind antiferromagnetisch miteinander gekoppelt. Bei höheren Feldern wird diese Ordnung unterdrückt.

Zusammengefasst ist dieses Verhalten in Abbildung 30 zu sehen.

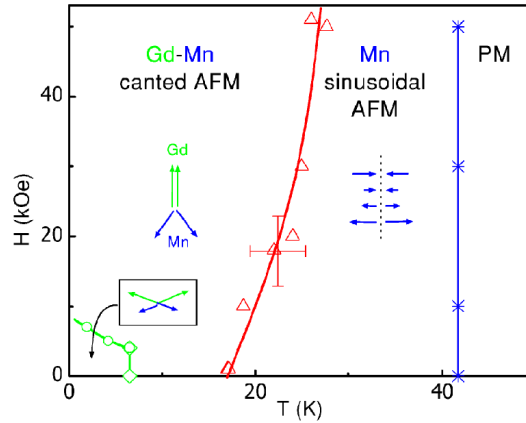


Abbildung 30: Interpretation der makroskopischen Messungen von GdMnO_3 aus [16]. Für diese Interpretation wurden die Ergebnisse von spezifischen Wärmekapazitätsmessungen und Magnetisierungsmessungen verwendet. Die Spinstruktur der zwei magnetischen Untergitter soll angedeutet sein.

Vergleicht man die Messungen der spezifischen Wärmekapazität und der Magnetisierung aus [16] mit unseren Messungen, dann stimmen sie soweit überein. Allerdings bleibt die Anomalie bei der Temperatur von etwa 7 K, bzw. 5 K, auch bei höheren Feldern bestehen, wie es in Abbildung 24 zu sehen ist. Hier ist sie erst bei einem Feld von 8 T nicht mehr zu identifizieren. Nimmt man nun das obige Modell für die Spinstruktur an, so kann man weitere Vermutungen zur Schottky-Anomalie treffen. Man geht davon aus, dass eine langreichweitige Ordnung der Mn-Momente unterhalb von 42 K vorliegt. Nachdem diese Ordnung sich bei etwa 20 K geändert hat, richten sich nun die Gd-Momente dazu aus. Diese Ordnung ist nicht langreichweitig, sondern die Felder der Mn-Momente wirken lokal auf die Gd-Momente. Diese Ausrichtung passiert nicht bei einer definierten Temperatur. Die Ausrichtung kann beschrieben werden durch einen Übergang von einem Zustand in einen anderen. Durch thermische Fluktuationen können nun diese Übergänge ermöglicht werden. Bei etwa 5 K gibt es eine maximale Übergangsrate, deswegen ist dort eine Anomalie zu sehen. Unterhalb der Anomalie ist die thermische Energie zu gering, als dass noch Momente ausgerichtet werden können.

Auch in der spezifischen Wärmekapazität in [16] ist im Nullfeld kein Phasenübergang bei 20 K zu sehen. Dies wird dort aber nicht interpretiert. Des Weiteren wurden auch Hysteresemessungen mit angelegtem Feld parallel zu c -Richtung durchgeführt. Diese stimmen mit unseren Messungen überein. Auch dort ist die ferromagnetische Komponente mit der höchsten Remanenz bei 13 K zu erkennen. Eine Aussage über die Korrelation der Mn- und Gd-Momente in der paramagnetischen Phase wird in [16] nicht gemacht.

Bei der Hysteresemessung mit angelegtem Feld parallel zur b -Achse wird ein metamagnetischer Phasenübergang gefunden, der mit der elektrischen Polarisierung in Verbindung gebracht wird. Diese elektrische Polarisierung sollte nach [19] parallel zur a -Richtung lie-

gen. Dieses können nun durch diese Daten bestätigt werden. Es gilt die Formel 1. Die Magnetisierung liegt, wie in Abschnitt 3.1.3 erläutert wurde, parallel zur c -Richtung und der Propagationsvektor geht entlang der b -Orientierung (siehe Kapitel 4.2). Somit gilt $\vec{P} \propto \vec{e}_{ij} \times (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) = b \times c = a$. Dies stimmt mit dem Ergebnis in [19] überein.

Um eine genauere Aussage über die magnetische Struktur von GdMnO_3 zu machen und diese Interpretationen zu bestätigen, müssen Streuexperimente angewandt werden, mit denen man direkt die magnetische Struktur bestimmen kann.

3.2 Makroskopische Messungen des TbMnO_3 am PPMS

Als Proben wurden Einkristalle aus der Kristallzucht vom 11.04.2007 benutzt. Wie schon in Kapitel 1.3.1 erwähnt, waren dies keine Kristalle mit so guter Qualität wie für GdMnO_3 , da immer Risse auftraten. Deswegen wurden kleine, unregelmäßige Stücke benutzt und somit für die Messungen an den verschiedenen Orientierungen unterschiedliche Proben. Teilweise sind die Proben beim Ablösen zerbrochen. Diese Bruchstücke wurden für weitere Messungen benutzt. Somit ist die Ausrichtungsgenauigkeit der Orientierung zum parallel angelegtem Feld schlechter als bei GdMnO_3 . Zumeist wurde eine Probe, die erst 84.3 mg wog und deren Seiten in etwa parallel zur a -, b - und c -Richtung geschnitten waren, verwendet. Nach Zerschneiden der Probe wogen die beiden Hälften 66.4 mg und 13.5 mg.

Als Probenhalter wurde meistens der Vespelstab verwendet und auch diese Kristalle wurden immer mit dem Teflonband zusätzlich fixiert.

Für die Charakterisierung der Proben durch makroskopische Messungen wurden die spezifische Wärmekapazität (Abschnitt 3.2.1), die Hysteresekurven (Abschnitt 3.2.2) und die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung (Abschnitt 3.2.3) gemessen.

3.2.1 Spezifische Wärmekapazität von TbMnO_3

Es wurden spezifische Wärmekapazitätsmessungen im Bereich von ca. 2 bis 305 K durchgeführt.

Die drei Anomalien bei 7 K, 27 K und 41 K sind in Abbildung 31 klar zu erkennen. Dies ist vergleichbar mit dem Phasendiagramm in Abbildung 6. Die Form der Anomalien bei 27 K und 41 K lassen auf λ -Anomalien schließen. Dies bedeutet, dass hier kontinuierliche Phasenübergänge vorliegen, bei denen langreichweitige magnetische Ordnungen entstehen. Die Anomalie bei 7 K ist weniger scharf als die beiden anderen Anomalien. Dies kann wieder auf eine Schottky-Anomalie hinweisen. Da die magnetische Struktur von TbMnO_3 schon näher untersucht worden ist, kann nun eine Interpretation dieser Anomalie folgen. Ab 27 K sind die Mn-Momente langreichweitig in einer inkommensurablen, chiralen Struktur geordnet, siehe Abbildung 9. Wie in Abschnitt 3.1.1 für GdMnO_3 erläutert, können sich die Tb-Momente nun lokal zu den Mn-Momenten ausrichten. Das würde bedeuten, dass die Tb-Momente nicht miteinander kooperieren. Die maximale Übergangsrate liegt hier bei 7 K. Von einer Abhängigkeit des Propagationsvektors von Tb von dem Propagationsvektor von Mn wird auch in [22] berichtet. Prokhnenkoh stellt dort den Zusammenhang durch $3q_{Tb} + q_{Mn} = 1$ dar.

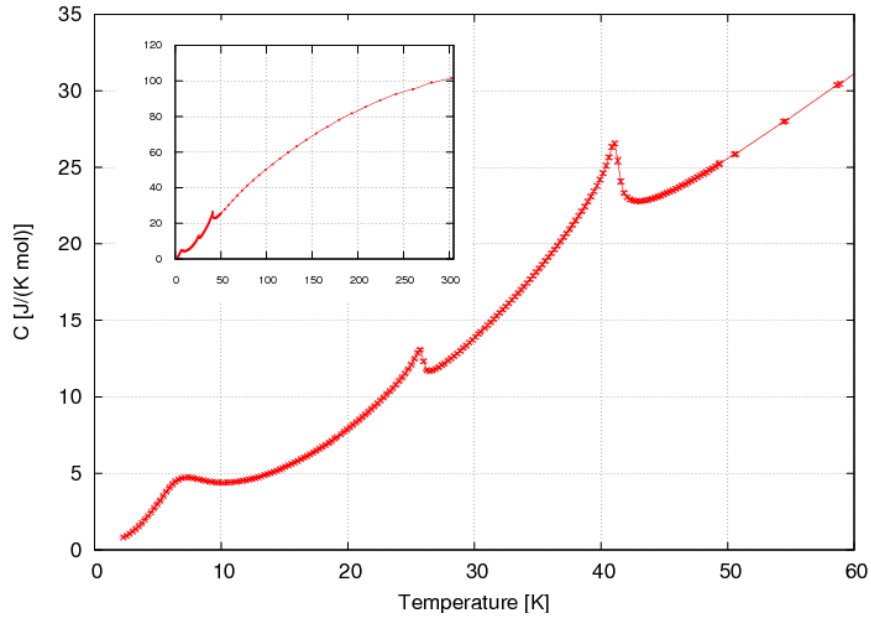
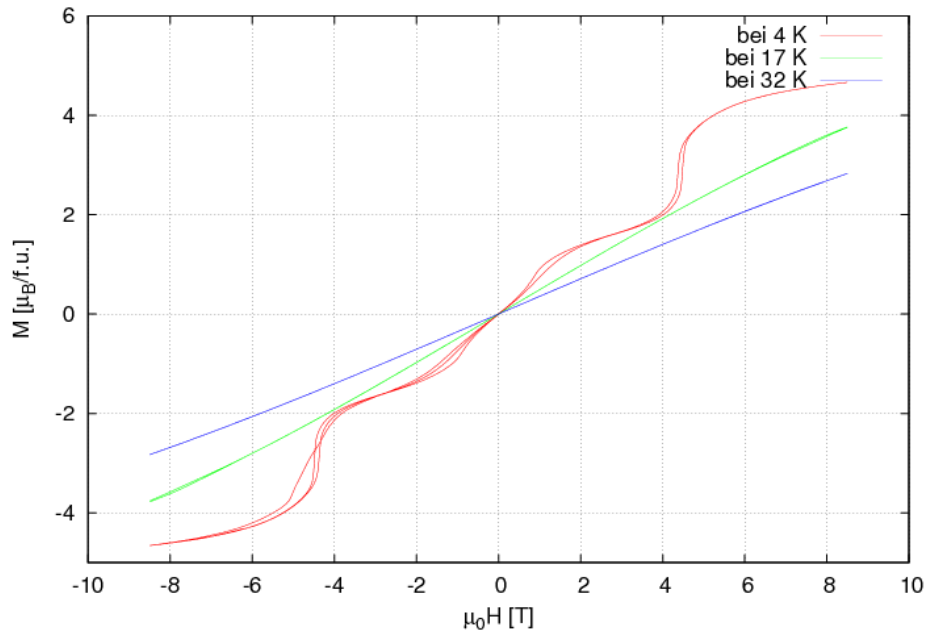


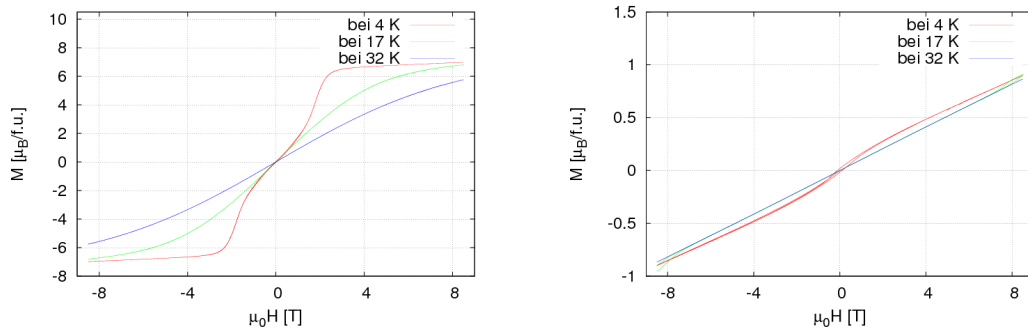
Abbildung 31: Spezifische Wärmekapazität eines TbMnO_3 -Einkristalls im Nullfeld. Die Messung im gesamten Temperaturbereich von ca. 2 K bis 305 K ist im oberen Fenster zu sehen.

3.2.2 Hysteresekurven von TbMnO_3

Es wurden die Hysteresekurven mit allen drei Orientierungen zum angelegten Feld im Bereich von -8.5 T bis 8.5 T bei den Temperaturen 4 K, 17 K und 32 K gemessen. Die Hysteresekurven mit angelegtem Feld parallel zur b -Orientierung sind in Abbildung 32 zu sehen. Diese Messung wurde bei 4 K, 17 K und 32 K durchgeführt. In Abbildung 32 sieht man, dass es auch hier, wie bei GdMnO_3 , Stufen in der Hysterese gibt. Dies deutet auf metamagnetische Übergänge hin. Bei 4 K gibt es bei einem Feld von 3 T einen magnetischen Phasenübergang. Auch im Phasendiagramm in Abbildung 6 ist bei 4 T ein Übergang bei dieser Temperatur eingezeichnet. Die Hysteresemessungen mit Feld parallel zur a - und c -Orientierung bei verschiedenen Temperaturen sind in Abbildungen 33 zu sehen. Mit angelegtem Feld entlang der a -Orientierung sind keine Hystereseschleifen zu sehen. Bei einer Temperatur von 4 K geht die Kurve bei hohen Feldern bei einer Magnetisierung von etwa $6.5 \mu_B$ annähernd in Sättigung. Bedenkt man, dass Tb ein effektives paramagnetisches Moment von etwa $9.7 \mu_B$ hat, kann man sagen, dass das Tb-Moment teilweise vom Mn-Moment kompensiert wird. Mit dem angelegtem Feld entlang der c -Orientierung sind zwei Hysteresekurven zu erkennen. Bei einer Temperatur von 4 K gibt es eine kleine Aufspaltung um das Nullfeld. Bei einer Temperatur 17 K gibt es eine Hysteresekurve bei etwa 8 T. Diese ist hier nicht geschlossen, da sie über den gemessenen Bereich von 8.5 T geht. Dies läßt auf magnetische Phasenübergänge bei diesen Temperaturen und in diesen Feldern schließen.



Abbildungung 32: Hysteresemessungen eines TbMnO_3 -Einkristalls im Bereich von -8.5 T bis 8.5 T. Das angelegte Magnetfeld lag parallel zur b -Orientierung. Es wurde bei den Temperaturen 4 K, 17 K und 32 K gemessen.



Abbildungung 33: Hysteresen eines TbMnO_3 -Einkristalls mit angelegtem Feld parallel zur a -Orientierung (links) und zur c -Orientierung (rechts) in einem Feldbereich von 8.5 T bis 8.5 T. Es wurde bei den Temperaturen 4 K, 17 K und 32 K gemessen.

3.2.3 Magnetisierungsmessungen von TbMnO_3

Es wurden die Magnetisierungen bei 10 mT im Bereich von ca. 3 K bis 1000 K gemessen. Von 3 K bis 65 K wurden wieder jeweils FC- und ZFC- Messung durchgeführt, um

Hystereseeffekte in der magnetischen Phase zu beobachten. An den Magnetisierungs-

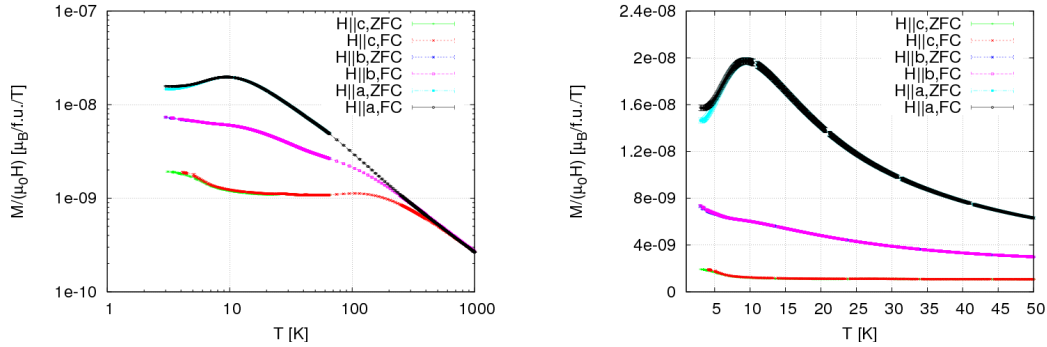


Abbildung 34: Die logarithmische (links) und lineare (rechts) Darstellung der Magnetisierungsmessung eines TbMnO_3 -Einkristalls im Temperaturbereich von ca. 3 K bis 1000 K. Das magnetische Feld von 10 mT wurde jeweils parallel zu einer Kristallorientierung angelegt. Es wurde im Feld (FC) und ohne Feld (ZFC) auf 3 K gekühlt.

messungen bei 10 mT in Abbildung 34 mit dem magnetischen Feld parallel zu den drei Kristallorientierungen ist zu sehen, dass die Magnetisierung am größten ist, wenn das Feld parallel zur a -Orientierung liegt. Auch sieht man an diesen Messungen sehr klar, dass der Kristall anisotrop in Bezug zur angelegten Orientierung des Felds ist. Ob man im Feld (FC) oder ohne Feld (ZFC) abkühlt, hat dagegen nicht sehr viel Einfluss auf die Magnetisierung. Dies bedeutet, dass hier vermutlich keine spontane Magnetisierung vorliegt. Somit richten sich die Spins bei einer ZFC-Messung sofort nach Anlegen des Feldes parallel dazu aus, da sie vorher in keine bestimmte Richtung orientiert waren. Es wurde aus dem paramagnetischen Teil der Messung nach dem gleichen Verfahren, wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben, das paramagnetische effektive Moment berechnet. Hier wurde bis 1000 K gemessen, da in den Messungen bis 300 K noch kein eindeutiges Curie-Weiß-Verhalten zu erkennen war. Die Gerade für die Berechnung der Curie-Konstanten und der Curie-Weiß-Temperatur wurde jeweils im Bereich von 700 K bis 1000 K an die Daten angepasst. Als Beispiel ist der Graph für die c -Richtung in Abbildung 35 zu sehen. Die daraus folgenden Werte sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Dadurch, dass der x-Achsen-Abschnitt negativ ist, folgt, dass eine negative Curie-Weiß-Temperatur vorliegt. Hieraus ergeben sich antiferromagnetische Korrelationen. Der theoretisch berechnete Wert für das paramagnetische Moment ergibt sich aus den Drehimpulszahlen in Kapitel 1.2.2 und $g_{Mn} = 2$ und $g_{Tb} = \frac{3}{2}$ zu:

$$\mu_{\text{eff}} = g_{Mn} \sqrt{S_{Mn}(S_{Mn} + 1)} + g_{Tb} \sqrt{J_{Tb}(J_{Tb} + 1)} = 14.62 \mu_B \quad (19)$$

Hierbei wurde die Annahme gemacht, dass die Momente nicht korreliert sind. Das gemessene effektive Moment ist kleiner als das berechnete. Dies zeigt, dass selbst bei 1000 K die Momente von Tb und Mn noch korreliert sind. Da der gemessene Wert kleiner ist als

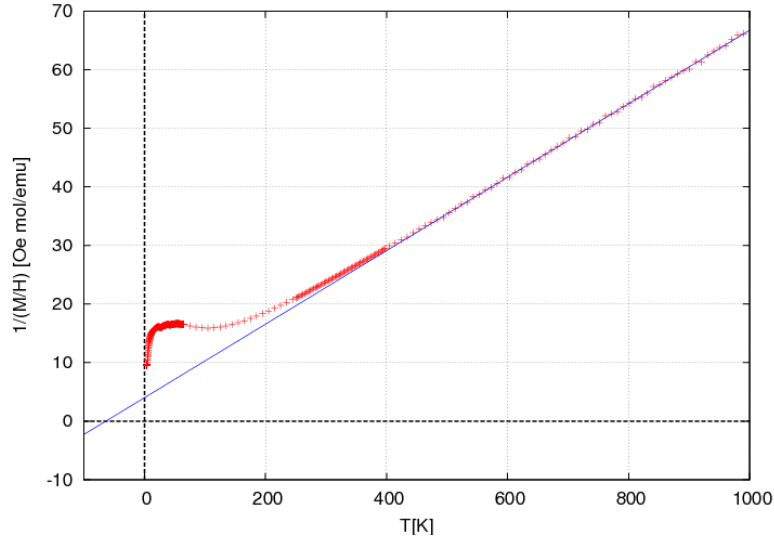


Abbildung 35: Zur Berechnung des effektiven Momentes von TbMnO_3 aus Magnetisierungsmessungen. Das angelegte Feld von 10 mT lag parallel zur c -Orientierung. Die Gerade zur Bestimmung der Curie-Konstanten und der Curie-Weiß-Temperatur wurde im Bereich von 700-1000 K angepasst.

	H a	H b	H c
Steigung	0.0628(5)	0.0651(7)	0.0661(2)
Achsenabschnitt	4.0(4)	1.3(2)	0.8(2)
Konstante C	15.9(1)	15.4(2)	15.12(4)
θ [K]	-64(6)	-12(9)	-19(2)
μ_{eff} [μ_B]	11.0(1)	11.1(2)	11.3(1)

Tabelle 5: Steigung und Achsenabschnitt der angepassten Geraden und die daraus berechneten Ergebnisse für die Curie-Konstante C , die Curie-Weiß-Temperatur θ und das paramagnetische effektive Moment μ_{eff} von TbMnO_3 in μ_B

der berechnete, ist darauf zu schließen, dass die Momente teilweise mit entgegengesetzter Orientierung zueinander stehen und sich somit aufheben.

3.2.4 Vergleich mit Literaturdaten von makroskopischen Messungen an TbMnO_3

Vergleicht man nun diese makroskopischen Daten mit den veröffentlichten Messungen in [17], so gibt es keine nennenswerten Unterschiede. Somit können wir auf eine hohe Güte unseres Kristalls schließen. Da zu diesem Material schon ausführlich Neutronenstreuexperimente durchgeführt wurden, wird hier auf eine Interpretation der makroskopischen Daten im Bezug auf die magnetische Struktur verzichtet. Auf die magnetische Struktur in diesen Phasen wird in Kapitel 4 eingegangen.

4 Streuexperimente

Mit inelastischer Neutronenstreuung wurden die magnetischen Anregungen in einem TbMnO_3 -Einkristall gemessen. Diese Messungen sind in Abschnitt 4.1 dargestellt.

Um die magnetische Struktur in TbMnO_3 - und GdMnO_3 -Einkristallen zu untersuchen, wurden als Methoden resonante Austauschstreuung und Neutronenbeugung eingesetzt. Die Ergebnisse der resonanten Austauschstreuung für beide Einkristalle werden in Abschnitt 4.2 vorgestellt. Die Messungen mit Neutronenbeugung an GdMnO_3 folgen in Abschnitt 4.3.

4.1 Inelastische Neutronenstreuung - IN12/IN22

Bei diesen Messungen wurde die Abhängigkeit der magnetischen Anregungen in einem TbMnO_3 -Einkristall von einem angelegten elektrischen Feld gemessen. Anlass dazu gab eine Veröffentlichung von Pimenov *et.al.* [45]. Dieser hat mit Hilfe von Infrarotspektroskopie an TbMnO_3 gemessen, dass Anregungen in tiefen Energiebereichen unterdrückt werden können, wenn ein magnetisches Feld angelegt wird. Diese Anregungen wurden als 'Elektromagnon' interpretiert. Dies ist eine Kopplung einer magnonischen Anregung mit einer phononischen. Diese Anregungen wurden mit inelastischer Neutronenstreuung von Senff verifiziert und in [44] veröffentlicht. Da diese Anregungen durch ein magnetisches Feld zu beeinflussen sind, stellt sich die Frage, ob sie auch durch ein elektrisches Feld beeinflusst werden können. Dies würde eine elektromagnetische Kopplung in diesem Material bestätigen.

Um diese Messungen durchzuführen, wurde ein neuer Probenhalter entwickelt, den man in einen 'closed cycle'-Kryostaten einbauen und an den man ein elektrisches Feld von mehreren kV pro cm anlegen kann. Eine Skizze und ein Foto des Probenhalters sind in Abbildung 36 zu sehen.

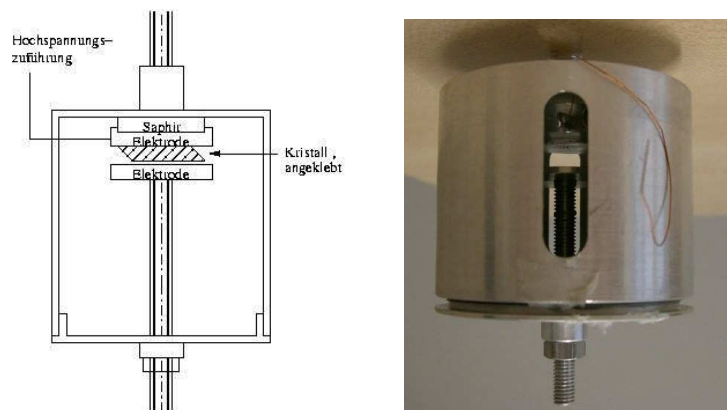


Abbildung 36: Skizze und Foto des neu entwickelten Probenhalters. Mit der oberen Schraube wird dieser Probenhalter an den Kaltfinger des Kryostaten geschraubt.

Der Probenhalter muss eine gute thermische Anbindung der Probe an den Kaltfinger des Kryostaten gewährleisten, aber gleichzeitig elektrisch isolierend sein. Um den Kristall von beiden Seiten an den Kaltfinger des Kryostaten thermisch anzukoppeln, wurde ein Saphir-Kristall eingebaut. Dieser besitzt die Eigenschaften, dass er thermisch gut leitend und elektrisch isolierend ist. Der Probenhalter wird mit der oberen Schraube an den Kaltfinger des Kryostaten geschraubt. Der Probenkristall wird an die obere Elektrode geklebt und die untere Elektrode kann durch die untere Schraube passend nach oben an den Kristall gedreht werden. Das Gehäuse und somit auch die untere Elektrode sind geerdet, an die obere Elektrode wird ein Draht gelötet. Daran können Spannungen bis zu 3 kV angelegt werden. Bei einem Abstand zwischen den Elektroden von 0.5 cm entsteht ein elektrisches Feld von 6 kV/cm. Da innerhalb des Probenhalters wie auch in seiner Umgebung im Kryostaten ein Vakuum von etwa 10^{-6} mbar bei Raumtemperatur herrscht, treten bei diesen Feldstärken keine Entladungen auf. Für die Messungen wurde ein etwa 0.5 cm breiter und 3 cm langer TbMnO₃-Einkristall verwendet. Dieser stammt aus der Zucht vom 11.04.07.

4.1.1 Messungen am IN22

Für die Messungen am Dreiachsenspektrometer hatten wir mehrere Strahlzeiten am ILL in Grenoble. Bei der ersten Strahlzeit wurde am IN22 gemessen. Dieses befindet sich an der Beamline H25. Der Aufbau ist dem des IN12 in Abbildung 23 sehr ähnlich. Als Monochromator wurde ein pyrolytischer Graphiteinkristall (PG) im (0 0 2)-Reflex benutzt. Es wurde bei dem festen $|\vec{k}_f|$ von $2.662 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen. Auch als Analysator wurde ein PG-Kristall im (0 0 2)-Reflex verwendet. Da der Probenhalter für einen bestimmten Kryostaten konzipiert wurde, musste dieser anstelle des vorhandenen Kryostaten benutzt werden. Der Bereich der eingehenden Energie, bei der man am IN22 messen kann, liegt zwischen 5 und 100 meV.

Der TbMnO₃ Kristall war so orientiert, dass die a -Richtung parallel zum E-Feld war und die b/c -Richtungen in der Streuebene lag. Dadurch konnten die Fluktuationen des magnetischen Momentes entlang der a -Richtung gemessen werden. Nach Einbau des Kristalls wurde um das Gehäuse des Probenhalters eine dünne Cd-Folie gewickelt. An der Stelle, an der der Kristall sitzt, wurde ein Fenster gelassen. Cd ist ein guter Neutronenabsorber und somit verringerte sich damit die Streuung an anderen Teilen als der Probe. Dann wurde der Probenhalter in den Kryostaten eingebaut und auf 17 K gebracht.

Um die Magnonendispersion zu messen, wurden nach der Justierung energieabhängige Messungen bei konstantem Streuvektor $\vec{Q}$ um den Bereich 2.8 meV bei (0 k 1) mit $k = 0 - 2 \text{ r.l.u.}$ durchgeführt. Diese Messungen wurden mit und ohne elektrisches Feld durchgeführt, um den Einfluss des Feldes zu sehen. Das elektrische Feld ist konstant bei 6 kV/cm. Das Anregungsspektrum ist in Abbildung 37 zu sehen. Die Anregung tritt bei höheren Energiewerten auf, wenn bei höheren k -Werten gemessen wird. Bei $Q=(0 \ 0 \ 1)$ ist der Reflex bei 2 meV. Dies liegt nahe an der elastischen Linie und auflösungsbedingt kann darüber keine Aussage getroffen werden. Der Reflex bleibt konstant bis zu $k=0.4 \text{ r.l.u.}$ Dann geht er sprunghaft auf 5 meV und geht dann bis $k=1 \text{ r.l.u.}$ auf 8 meV.

Hierbei gibt es kaum Unterschiede in den Messungen mit und ohne elektrisches Feld. Der

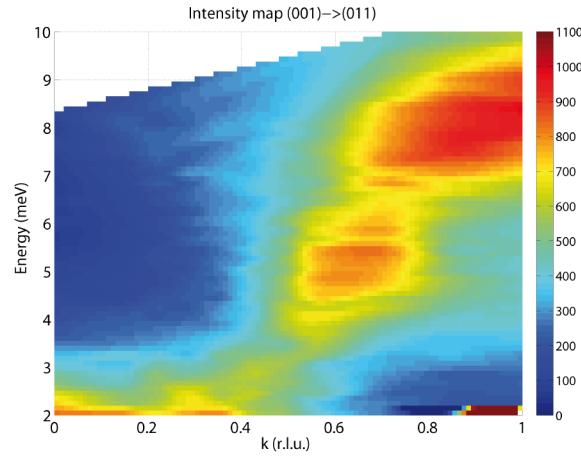


Abbildung 37: Farbplot der Abhängigkeit des Energieübertrages von dem Streuvektor $(0\ k\ 1)$. Die Farbskala zeigt die Intensitäten des Reflexes an. Diese Messungen wurden ohne elektrisches Feld und bei einer Temperatur von 17 K durchgeführt. Es wurde bei einem festen $|\vec{k}_f|$ von $2.662\ \text{\AA}^{-1}$ gemessen.

Unterschied in den Messungen mit und ohne angelegtem E-Feld war bei einem Streuvektor von $Q = (0\ 0.42\ 1)$ beobachtet worden. Dies ist in Abbildung 38 dargestellt. In einem kleinen Bereich zwischen 4-7 meV erscheint bei etwa 5 meV ohne Feld ein breiter Peak, der mit höher werdenden Feld kleiner wird, bis er bei 3 kV nicht mehr vom Untergrund unterscheidbar ist. In der Veröffentlichung [44] liegt bei diesen Energien die Kristallfeldanregung.

Durch diese Messungen ergibt sich, dass das elektrische Feld keine Auswirkungen auf die Magnonendispersion hat, wohl aber auf die Kristallfeldanregungen. Diese Aussage wurde an einer weiteren Messzeit am IN12 bei kleineren Streuvektoren geprüft, siehe Abschnitt 4.1.2.

Mit dem gleichen Aufbau wurde das Anregungsspektrum über und unter dem paramagnetischen Übergang bei $T_N = 41\ \text{K}$ bei $T = 17\ \text{K}$ und $T = 65\ \text{K}$ gemessen. Diese Messungen wurden ohne elektrisches Feld durchgeführt. Es wurde die Anregung bei $Q = (0\ 1\ 1)$ bei 8 meV vermessen. Die Anregung verschwanden in der paramagnetischen Phase nicht, sondern verschob sich auf einen Wert von 7 meV. Um dieses Verhalten zu überprüfen, wurde in einer weiteren Messzeit am gleichen Kristall die Temperaturabhängigkeit dieser Anregung gemessen. Diese Messung fand wieder am IN22 statt. Es wurde ohne Anlegen eines elektrischen Feldes gemessen. In Abbildung 39 wird das Ergebniss dargestellt.

Das Verhalten in der multiferroischen Phase bei 17 K als auch in der paraelektrischen Phase bei 35 K ist sehr ähnlich. Ab 45 K, also über dem Phasenübergang, ändert sich das Verhalten, aber die Anregung scheint auch noch bei 60 K erhalten zu sein. Hier ist der Reflex auch stark verbreitert. Deswegen wird vermutet, dass dies eine magnetische Anregung ist. Diese scheint auch in der paramagnetischen Phase noch vorhanden zu

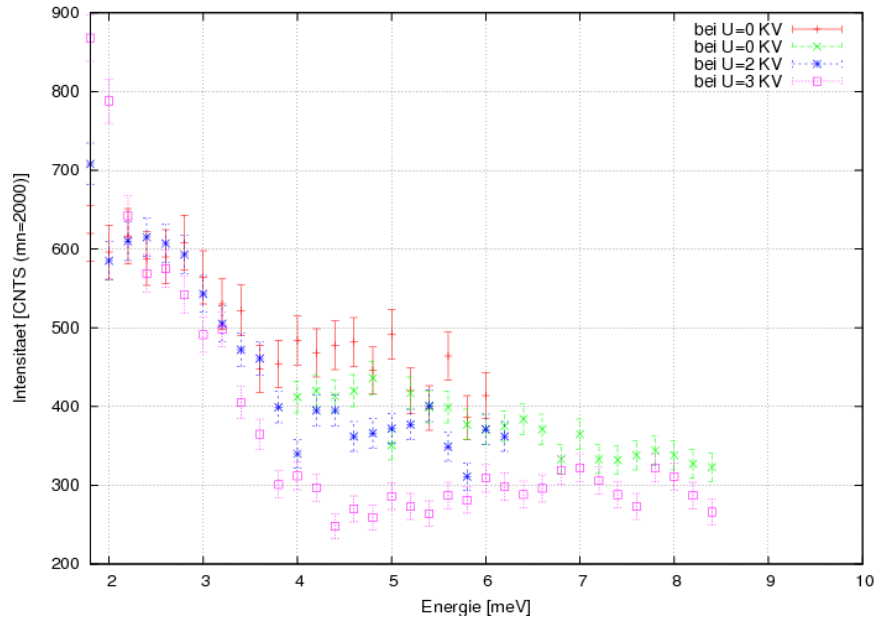


Abbildung 38: Messung des Energieübertrages bei einem Streuvektor von $Q=(0 \ 0.42 \ 1)$ bei verschiedenen angelegten Spannungen. Aufgetragen ist die auf den Monitorwert normierte Intensität gegen den Energieübertrag. Diese Messungen wurden bei 17 K durchgeführt. Es wurde bei einem festen $|\vec{k}_f|$ von $2.662 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen.

sein, allerdings nicht mehr so stark und sie flacht zu höheren Temperaturen ab. Da hier noch Korrelationen mit endlicher Korrelationslänge im Energiebereich von $6 - 8 \text{ meV}$ existieren, weist das Material bei Temperaturen nahe dem Phasenübergang von 41 K somit noch kein Curie-Weiß-Verhalten auf.

4.1.2 Messungen am IN12

Um die Abhängigkeit der magnetischen Anregung vom elektrischen Feld zu messen, wurde eine weitere Messung am IN12 durchgeführt. Der Aufbau des IN12 ist in Abbildung 23 abgebildet. Im Unterschied zum IN22 ist hier die Auflösung besser. Hier kann bei kleinerem Streuvektor gearbeitet werden, als am IN22. Der Bereich der eingehenden Energie ist auf max. 14 meV begrenzt. Hier wurde bei einem festen $|\vec{k}_f|=1.5 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen. Es wurde der Kryostat und Probenhalter der Messzeit am IN22 benutzt und als Probe diente der gleiche Kristall, der wieder mit a -Richtung parallel zum Feld eingebaut wurde. Als Monochromator wurde ein pyrolytischer Graphiteinkristall (PG) im $(0 \ 0 \ 2)$ -Reflex benutzt. Auch als Analysator wurde ein PG-Kristall im $(0 \ 0 \ 2)$ -Reflex verwendet.

Bei 17 K wurden energieabhängige Messungen bei konstantem $\vec{Q}$ durchgeführt. Diese Messungen wurden bei $(0 \ k \ 1)$ mit $k=0-0.5 \text{ r.l.u.}$ bei einem Energiebereich von -0.4 bis 4.4 meV durchgeführt. Wieder wurden diese Messungen mit und ohne elektrisches Feld

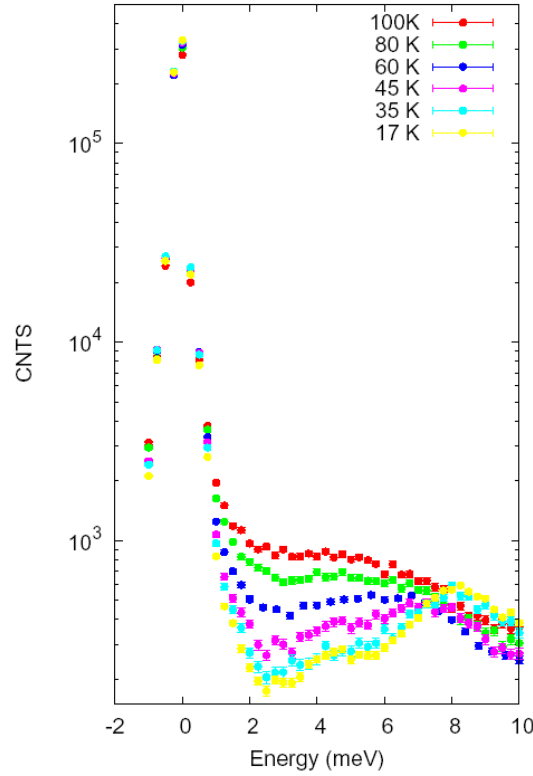


Abbildung 39: Energieübertrag bei einem festen Streuvektor von $Q = (0 \ 1 \ 1)$. Aufgetragen ist die auf den Monitorwert normierte Intensität gegen den Energieübertrag. Es wurde bei einem festen $|\vec{k}_f|$ von $2.662 \text{ \AA}^{-1}$ die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Anregung gemessen.

gemacht, um die Unterschiede zu messen. Diesmal wurde ein Feld von etwa 4 kV/cm angelegt. Jedesmal, wenn nach einer Messung im Feld eine Messung ohne Feld durchgeführt werden sollte, wurde die Temperatur kurzzeitig über den paramagnetischen Phasenübergang auf 60 K gebracht, um sicher zu sein, dass das elektrische Feld auf die folgende Messung ohne Feld keine Auswirkungen hatte.

Wie schon in der vorherigen Messzeit konnten keine Unterschiede in dem Verhalten der Anregung im elektrischen Feld und ohne elektrisches Feld gemessen werden. Um einen schnellen Überblick über die Daten zu bekommen, wurden die Farbplots in Abbildung 40 erstellt. Es wurde hier bei bestimmten k -Werten gemessen wie oben erläutert. Von diesen Messungen kann durch Interpolation dieser Farbplot erstellt werden. Die Farbskala deutet die Intensität an. Die Dispersion stimmt mit den Messungen in [44] überein. Man sieht in Abbildung 40 einen Anregungsverlauf, der sowohl im Feld, als auch ohne Feld ein sehr ähnliches Verhalten aufweist. Die Unterschiede sind dabei statistisch nicht signifikant.

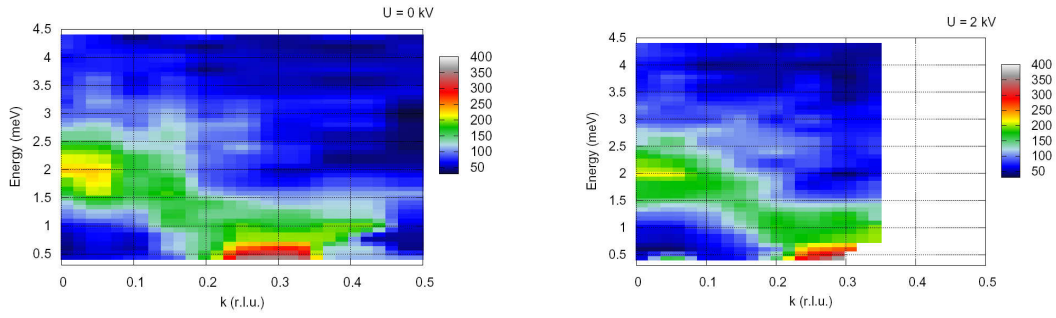


Abbildung 40: Farbplots der Energieüberträge bei unterschiedlichen Streuvektoren ($0 \leq k \leq 1$) bei 17 K. Die Farbskala deutet die Intensitäten an. Links ist die Messung ohne Feld zu sehen. Rechts ist die Messung bei einer angelegten Spannung von 2 kV dargestellt. Es wurde bei einem festen $|\vec{k}_f|$ von $1.5 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen.

4.2 Resonante Röntgenstreuung - MuCAT

An der MuCAT in Argonne wurden die magnetischen Strukturen von GdMnO_3 und TbMnO_3 gemessen. Es wurde mit $\sigma \rightarrow \pi'$ Konfiguration gearbeitet (siehe Kapitel 2.2.4).

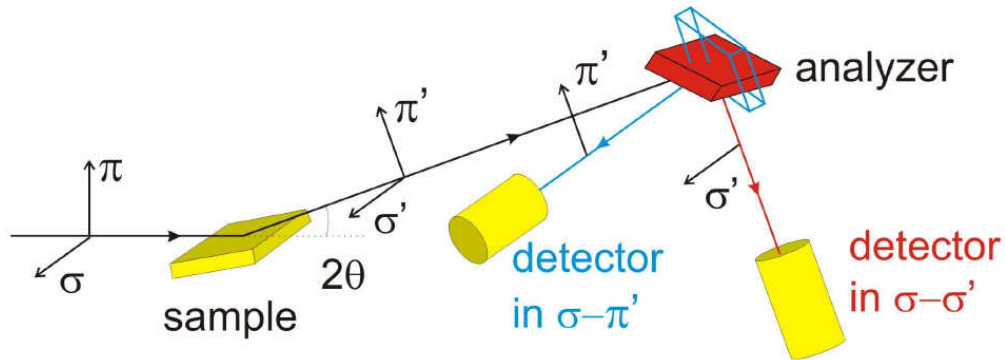


Abbildung 41: Skizze zur $\sigma \rightarrow \pi'$ Konfiguration: Die Streuebene an der Probe wird senkrecht gewählt. Um die π' polarisierte Streuung nachzuweisen, wählt man die horizontale Streuebene am Analysator. Für eine effektive Analyse muss gelten: $2\theta_{\text{Ana}} \approx 90^\circ$, aus [46]

Als Polarisationsanalysator wurde ein PG-Kristall im $(0 \ 0 \ 6)$ -Reflex benutzt. Für die Streuwinkel $\theta(0 \ 0 \ 6) = 44.22^\circ$ (GdMnO_3) und $\theta(0 \ 0 \ 6) = 42.12^\circ$ (TbMnO_3) ist die Ladungsstreuung gut unterdrückt, da der geringe Anteil von etwa 0.2% π -polarisiertem Licht, der im Strahl enthalten ist, auch unterdrückt wird. Dazu schaue man sich die

Formel für $f_0(E)$ in Kapitel 2.2 an. Für $\pi \rightarrow \pi'$ gilt $f_0(E) \approx \varepsilon' \cdot \varepsilon \approx \hat{k}' \cdot \hat{k}$ und da $\hat{k}' \cdot \hat{k} = \cos(2\theta)$ gilt, ist diese Komponente bei 90° Null.

Für die Messungen am TbMnO_3 wurde ein Einkristall, der in $(0\ 1\ 4)$ -Richtung orientiert war, verwendet. Er hatte die Dimensionen $2.77 \times 4.09 \times 1.59\text{ mm}^3$. Es wurde nahe der Tb-L₂-Kante gemessen, die bei 8.252 keV liegt (aus [47]). Um die Energien zu ermitteln, bei der die maximale Resonanz auftritt, wurde für jeden Reflex, den wir näher betrachtet haben, bei konstantem Q und variierender Energie gemessen. Die Absorptionskorrektur der Energieabhängigkeiten wurden nach dem Verfahren, welches in der Doktorarbeit von D. Hupfeld [34] erläutert wird, durchgeführt. Zur Erläuterung ist in Abbildung 42 die Streugeometrie für einen allgemeinen Streuprozess skizziert. Die gesamte gestreute

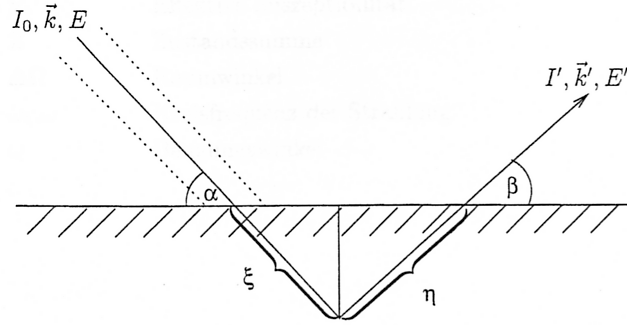


Abbildung 42: Schematische Darstellung der experimentellen Gegebenheiten bei der Streuung am Festkörper. Röntgenstrahlung der Energie E mit der Intensität I_0 und der Richtung $\vec{k}$ wird absorbiert und Strahlung der Energie E' wird in Richtung $\vec{k}'$ mit der Intensität I' emittiert. Aus [34]

Intensität ergibt sich zu:

$$I' = I_0 W \Delta\Omega \cdot \frac{1}{\mu(E) + \mu(E') \cdot \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}}$$

wobei I_0 die einfallende Intensität, W der differenzielle Streuquerschnitt, $\Delta\Omega$ der vom Detektor erfasste Raumwinkel und $\mu(E/E')$ der Absorptionskoeffizient der Energie der einfallenden bzw. ausfallenden Strahlung sind. Die Winkel α und β sind die Einfall-, bzw. Ausfallswinkel bezogen auf die Probenoberfläche. Man berechnet zur Korrektur den Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ an der Absorptionskante aus der gemessenen Energieabhängigkeit der Fluoreszenz. Mit Hilfe dieses Koeffizienten können dann die Intensitäten bei den verschiedenen Energien korrigiert werden.

Der TbMnO_3 -Kristall wurde so eingebaut, dass der Azimutwinkel $\psi=0^\circ$ ist, wenn die a -Richtung in der Streuebene liegt. Der Kristall wurde auf bis zu 2 K gekühlt, wobei ein Kryostat mit Austauschgas (He) benutzt wurde. Da sich das Metall des Halters beim Abkühlen zusammenzieht, wurde dies beim Einbau der Probe berücksichtigt. Bei früheren Messungen an einer $(0\ 0\ 1)$ polierten Probe wurde ein Propagationsvektor von $q_k = 0.29\text{ r.l.u.}$ gefunden. Es wurde die Temperaturabhängigkeit des Propagationsvektors an verschiedenen Reflexen gemessen. Ebenso wurden bei bestimmten Temperaturen

Azimutscans (ψ -Scans) durchgeführt. Mit diesen Messungen kann man die Richtung der magnetischen Polarisation bestimmen. Es gilt:

$$A \propto |\hat{k}| \cdot |\hat{z}| \cdot \cos \psi \quad (20)$$

wobei A die Amplitude des Reflexes ist. Es wird die gleiche Notation wie in Abb. 21 benutzt. Da $I \propto |A|^2$ ist (siehe Kapitel 2.2.2), folgt $I \propto \cos^2 \psi$. Der Einheitsvektor $\hat{z}$ ist parallel zur Richtung des magnetischen Moments.^[38] Liegt also das Moment parallel zu $\hat{k}$, so ist die Intensität maximal.

Um zu vermeiden, dass sich die Probe durch Absorption der Röntgenstrahlung zu sehr aufwärmt, wurde bei tieferen Temperaturen oft mit größerem Absorber und längeren Zählzeiten gemessen.

Die Messungen an TbMnO₃ sind in Abschnitt 4.2.1 zu finden.

Da GdMnO₃ ein starker Neutronenabsorber ist, ist dort die magnetische Struktur noch nicht zufriedenstellend untersucht worden. Es wurde dafür ein Kristall verwendet, der die Dimensionen $1.70 \times 1.52 \times 1.04$ mm³ hatte und zur (0 1 0)-Ebene poliert war. Somit enthielt die Streuebene immer die b -Richtung. Er wurde so in das Diffraktometer eingebaut, dass die c -Richtung parallel zum Strahl, also bei $\psi = 0^\circ$, lag. Gemessen wurde in der Umgebung der Gd- L_2 -Kante. Diese liegt nach [47] bei $E = 7.930$ keV. Die maximalen Resonanzen wurden vorher wieder mit energieabhängigen Messungen verifiziert. Es sollte die magnetische Struktur gemessen werden. Dazu musste der Kristall unter 42 K gekühlt werden.

Die magnetischen Reflexe wurden bei früheren Messungen bei einem Propagationsvektor von $q_k \approx 0.25$ r.l.u. gefunden. An diesen Reflexen wurden Temperaturabhängigkeiten im Bereich von 2–42 K durchgeführt. Auch die Azimutabhängigkeit wurde gemessen. Ebenso wurden Messungen an der Mangan K-Kante bei 6.539 keV durchgeführt um die Azimutabhängigkeit auch an diesem Element zu bestimmen und mit der des Gd zu vergleichen. Die Ergebnisse der Messungen an GdMnO₃ sind in Abschnitt 4.2.2 zu finden.

Alle Intensitäten in den folgenden Messungen sind auf den Wert des Monitors, der sich kurz vor der Probe befindet, normiert worden, da mit unterschiedlichen Abschwächungen gemessen wurde. Auch den unterschiedlichen Fluss des Synchrotrons kann man so berücksichtigen.

Für eine genauere Bestimmung der Positionen und der integrierten Intensitäten der Reflexe aus den Messungen zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeiten wurde an jeden Reflex eine quadrierte Lorentzfunktion angepasst. Diese Funktion wurde gewählt, da ihre Form am besten die Reflexe beschreibt. Diese Funktion hat die Form:

$$f(x) = BG + \frac{A}{((1 + (x - x_0))^2 / \Gamma^2)^2} \quad (21)$$

wobei BG den Untergrund, A die Amplitude, x_0 die mittlere Position des Peaks und Γ die Breite des Peaks bedeuten. Hieraus kann die Position eines Reflexes näher bestimmt werden. Aus der Breite und der Amplitude kann mit der Integration über die Formel 21, also $I_{inte} = \frac{1}{2}\pi A\Gamma$, die integrierte Intensität bestimmt werden. Für die Anpassung wurde

das Programmpaket 'spec1d' unter 'matlab' benutzt.^[48] Zu diesen Werten berechnet das Programm Fehler. Aus diesen Fehlern wurden mit Hilfe der Gaußschen Fehlerfortpflanzung Fehler für integrierten Intensität berechnet und in den Graph mit eingezeichnet. Teilweise wurde die integrierte Intensität auch numerisch bestimmt, wenn die Separation des Untergrundes leicht durchzuführen war.

Um aus der Reflexbreite die Kohärenzlänge ξ zu berechnen, wird folgende Formel verwendet:

$$\xi = \frac{2\pi}{\Gamma} \quad (22)$$

4.2.1 TbMnO₃

Abbildung 43 gibt die Bereiche im reziproken Raum an, die auf magnetische Reflexe untersucht wurden. Die Reflexe ab $k = 3$ r.l.u. wurden bei einer anderen Strahlzeit und mit einer anderen Probe gemessen. Diese Daten lagen schon vor Beginn dieser Diplomarbeit vor und wurden in [23] veröffentlicht. Die Ergebnisse dieser Messzeit werden auch hier diskutiert. Erlaubt sind hierbei nach [13] die Strukturreflexe (0 2 5), (0 0 4), (0 2 3),

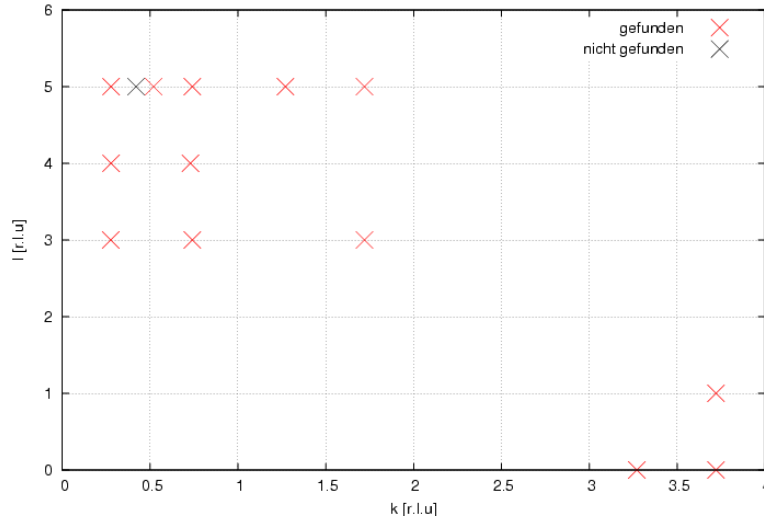


Abbildung 43: Positionen der gesuchten (0 k 1)-Reflexe von TbMnO₃. Rote Kreuze bedeuten, dass die Reflexe aufgefunden werden konnten. Das schwarze Kreuz zeigt an, dass bei dieser Messung kein Reflex gemessen wurde. Diese Angaben beziehen sich auf eine Temperatur von etwa 4 K.

(0 4 0) und (0 4 1). An verbotenen Reflexen können trotzdem magnetische Satelliten gemessen werden, da diese Reflexe niedrigere Symmetrien besitzen und die Auslöschungsbedingungen nicht mehr gelten.

Wie oben erläutert, wurde die maximale Resonanzverstärkung durch energieabhängige Messungen bei den jeweiligen Streuvektoren gemessen. Dies ist als Beispiel am (0 1-q 5)-Reflex in Abbildung 44 zu sehen.

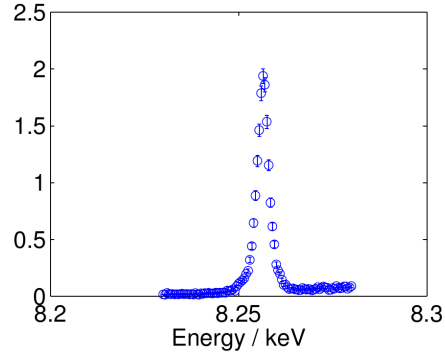


Abbildung 44: Absorptionskorrigierte Energieabhängigkeit des (0 1-q 5)-Reflexes. Auf der vertikalen Achse sind die Intensitäten in beliebigen Einheiten aufgetragen. Gemessen wurde bei einer Temperatur von ca. 2 K

Für die Absorptionskorrektur benötigt man die Energieabhängigkeit der Fluoreszenz. Diese ist in Abbildung 45 dargestellt.

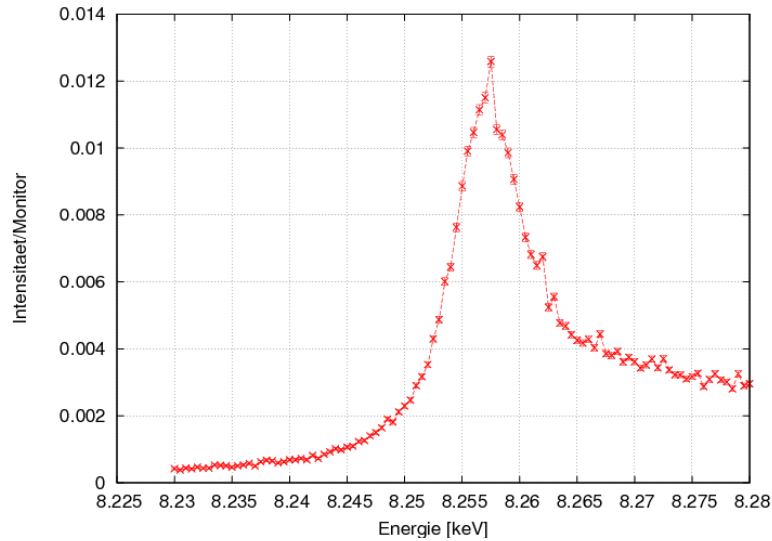


Abbildung 45: Energieabhängigkeit der Fluoreszenz. Gemessen wurde bei einem Streuvektor von (0 0 4.2) bei 2 K.

An Abbildung 44 sieht man, dass bei einer Energie von 8.2565 keV die maximale Resonanzverstärkung auftritt. Diese maximale Resonanzverstärkung wurde auch bei den anderen gemessenen Streuvektoren gefunden.

Ein Beispiel für die Reflexform ist in Abbildung 46 für den Streuvektor (0 2-q 5) bei 5 K zu sehen. Gemessen wurde an der Tb-L₂-Kante.

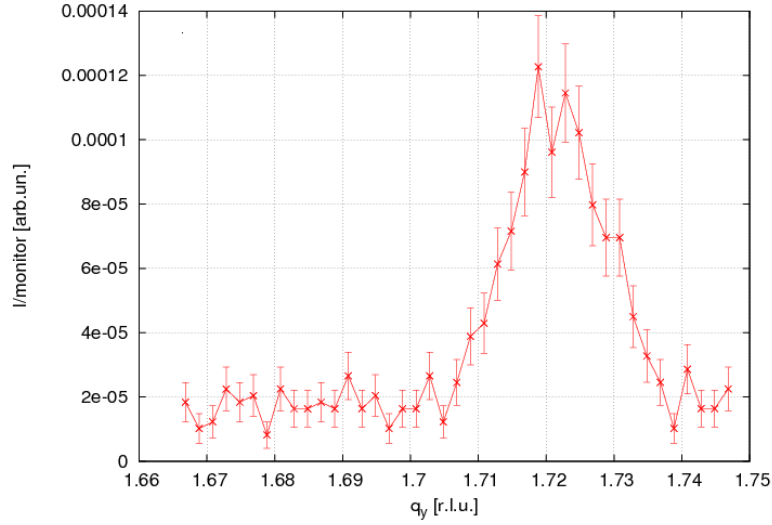


Abbildung 46: Intensitätsverlauf des (0 2-q 5)-Reflexes. Es wurde die k-Komponente des Streuvektors variiert. Gemessen wurde an der Tb-L₂-Kante bei 5 K. Die Intensität ist auf den Monitorwert normiert.

Aus der Breite der Reflexe kann die Kohärenzlänge berechnet werden. Da sich die Breite der Reflexe nicht wesentlich ändert, sind hier die Kohärenzlängen für einen strukturellen und einen magnetischen Reflex angegeben. Diese sind in [23] veröffentlicht. Die Breite des strukturellen Reflexes beträgt 0.008 r.l.u., die des magnetischen Reflexes 0.005 r.l.u. Die Auflösung des Gerätes betrug 0.002 r.l.u., so dass die Breite aufgelöst werden kann. Dies ergibt für den strukturellen Reflex eine Kohärenzlänge von 750(20) Å und für den magnetischen Reflex 1250(60) Å.

Je nach Reflex liegen unterschiedliche magnetische Strukturtypen vor. Um diese einzuordnen wurden die folgenden Regeln für TbMnO₃ von Kajimoto in [29] aufgestellt. Diese beziehen sich auf die Notation von Wollan und Koehler [12]:

- A-Typ: $h+k$ =gerade, l =ungerade
- G-Typ: $h+k$ =ungerade, l =ungerade
- C-Typ: $h+k$ =ungerade, l =gerade
- F-Typ: $h+k$ =gerade, l =ungerade

Die Reflexe (0 4-q 1), (0 q 5), (0 2-q 5) sind vom A-Typ, (0 1-q 5) gehört zum G-Typ, (0 4-q 0) zum F-Typ und (0 3+q 0) zum C-Typ. Um die Lage der Magnetisierung zu bestimmen, wurden Azimutabhängigkeiten gemessen. Diese sind in Abbildung 47 zu sehen.

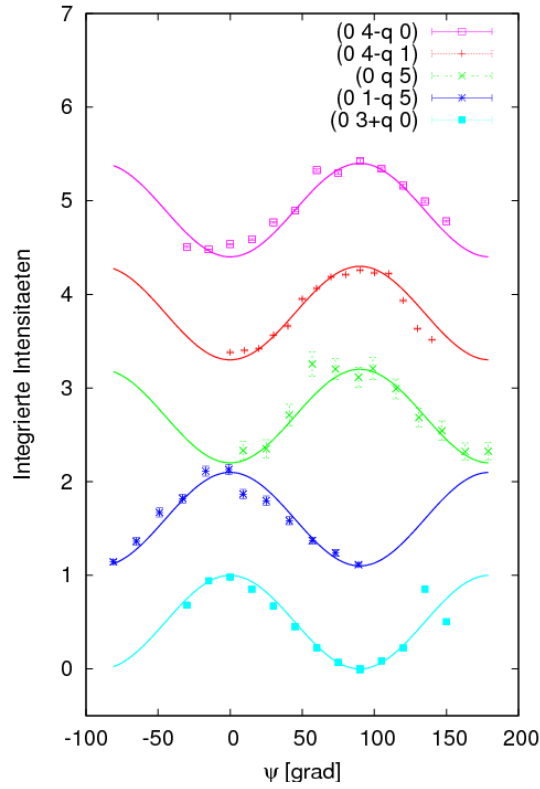


Abbildung 47: Azimuthabhängigkeit der unterschiedlichen Streuvektoren. Die ψ -Skala ist so normiert, dass bei $\psi = 0^\circ$ die a -Richtung parallel zur Streuebene liegt und die c -Richtung bei $\psi = 90^\circ$. Bei den Streuvektoren $(0 \ q \ 5)$ und $(0 \ 1-q \ 5)$ liegt die b -Richtung bei $\psi = 90^\circ$. Gemessen wurde an der Tb-L₂-Kante bei 2 K bzw. 6 K. Die Intensitäten sind alle auf 1 normiert und zur besseren Übersicht versetzt zueinander aufgetragen worden.

Diese Reflexe sind so normiert, dass bei $\psi = 0^\circ$ die a -Richtung parallel zur Streuebene liegt. Die Form deutet bei allen Messungen auf ein Dipolmoment hin. An diesen Messungen sieht man, dass die C-Typ- und G-Typ-Reflexe gleiche Azimutabhängigkeiten zeigen. Hier liegt die Magnetisierung entlang der a -Richtung. Ebenso weisen der $(0 \ 4-q \ 1)$ -Reflex (A-Typ) und der $(0 \ 4-q \ 0)$ -Reflex (F-Typ) gleiches Verhalten auf. Dabei liegt die Magnetisierung in c -Richtung. Das unterschiedliche Verhalten der Reflexe wird dadurch erklärt, dass die Reflexe zu unterschiedlichen Symmetrien gehören. Der $(0 \ q \ 5)$ -Reflex weist allerdings ein anderes Verhalten auf. Obwohl dieser Reflex auch zum A-Typ gehört, liegt bei diesem die Magnetisierung in b -Richtung, da hier bei $\psi = 90^\circ$ die b -Orientierung parallel zum Streuvektor lag. Dieses Verhalten kann noch nicht erklärt werden.

Ebenso wurde die Temperaturabhängigkeit des Propagationsvektors bei verschiedenen Streuvektoren gemessen. Dies ist in Abbildung 48 dargestellt.

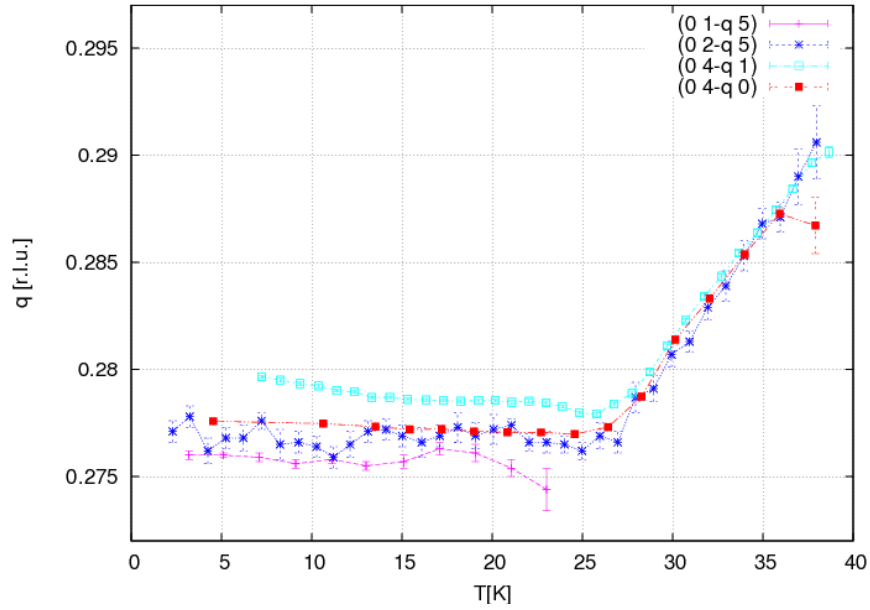


Abbildung 48: Temperaturabhängigkeit des Propagationsvektors bei unterschiedlichen Streuvektoren. Gemessen wurde jeweils an der Tb-L₂-Kante.

Auch hier ist das Verhalten des A-, bzw. F-Typs unterschiedlich zum Verhalten des G-Typs. Ein C-Typ-Reflex wurde hier nicht gemessen.

Für den A-, bzw. F-Typ liegt folgendes Verhalten vor: Ab etwa 41 K ist ein Reflex zu sehen. Dieser variiert mit der Temperatur bis etwa 27 K. Dabei geht der Propagationsvektor von etwa 0.29 r.l.u. zu 0.28 r.l.u. Ab 27 K bleibt er relativ konstant bei einem Wert von 0.28 r.l.u. Das Auftreten, bzw. die Änderungen im Verhalten des Propagationsvektors bei 41 K und bei 27 K stimmen sehr gut mit den makroskopischen Messungen überein. In der spezifischen Wärmekapazitätsmessung wurde bei 41 K und 27 K ein Phasenübergang gesehen. Die Interpretation dieses Verhaltens ist nun folgende. Aus den Messungen von [21] geht hervor, dass die Mn-Momente bei 41 K in eine inkommensurable Struktur ordnen. Ab 27 K liegt eine chirale Struktur der Mn-Momente vor. Dies ist in Abbildung 9 verdeutlicht. Die Tb-Momente ordnen bei 7 K. Es trat ein magnetischer Reflex schon bei 41 K auf, auch wenn an der Tb-Kante gemessen wurde. Dies bedeutet, dass eine Beeinflussung der Tb-Momente durch die Mn-Momente vorliegt. Aus diesen Daten kann auf folgendes Verhalten geschlossen werden. Unter 41 K, wo der magnetische Reflex auftritt, liegt eine inkommensurable Struktur vor. Dies bestätigt auch der Abfall des Propagationsvektors. Deshalb kann man sicher sagen, dass die Periode der magnetischen Struktur keinen Zusammenhang mit der Periode des Kristallgitter aufweist. Das Kristallgitter ändert sich in diesem Temperaturbereich nicht, somit muss diese Änderung von der magnetischen Struktur herrühren. Es wird vermutet, dass in dieser Phase die 3*d*-Zustände des Mn mit den 5*d*-Zuständen des Tb koppeln. Bei 27 K gibt es eine Änderung im Verhalten des Propagationsvektors. Hier vermuten wir, dass auch die 4*f*-Zustände

des Tb über die $5d$ -Zustände mit den $3d$ -Zuständen des Mn koppeln.^[30]

Die Temperaturabhängigkeit des G-Typs wird wie folgt interpretiert: Hier tritt der magnetische Reflex erst bei 23 K auf und variiert nicht. Dieses Verhalten erklären wir dadurch, dass die $4f$ -Zustände des Tb bei etwa 23 K koppeln. Diese Vermutung wird dadurch bestärkt, dass auch Kenzelmann in [21] gemessen hat, dass das Tb-Moment entlang der a -Orientierung liegt und die von uns gemessenen azimuthalen Abhängigkeiten für den G-Typ dasselbe Ergebnis zeigen. Weiter ist zu bedenken, dass die Reflexe mit diesem Streuvektor zu verbotenen Strukturreflexen gehören, da destruktive Interferenz der verschiedenen Positionen in der Einheitszelle auftritt, wenn bei diesen Streuvektoren gemessen wird. Dass die Satellitenreflexe trotzdem zu messen sind, sagt uns, dass es einen Phasensprung des Moments um 180° geben muss, wodurch konstruktive Interferenz auftritt. Die Momente stehen also mit alternierender Richtung zueinander.

Für diese Reflexe wurde auch die integrierte Intensität bestimmt. Diese ist für die einzelnen Reflexe in Abbildung 49 zu sehen.

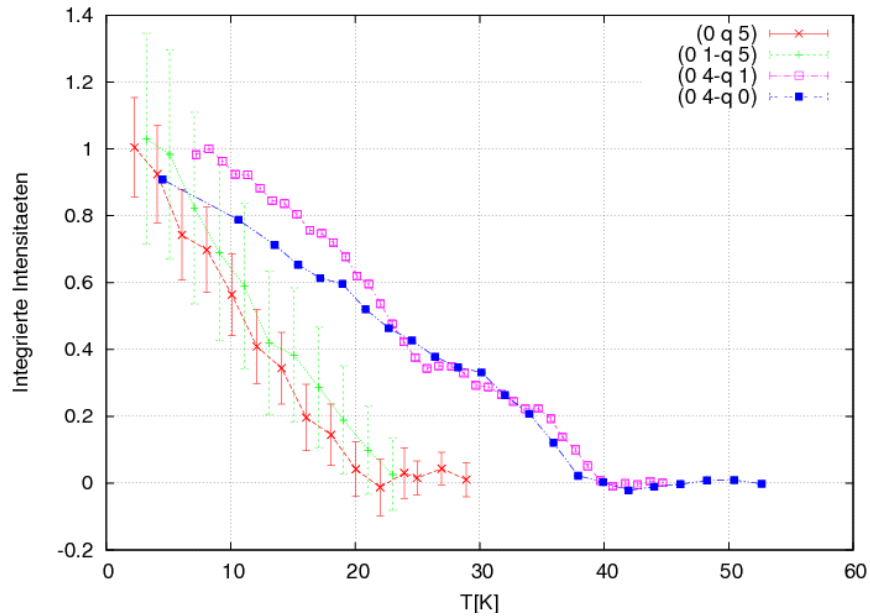


Abbildung 49: Integrierte Intensitäten nach der Temperatur aufgezeichnet. Es wurde bei verschiedenen Streuvektoren an der Tb- L_2 -Kante gemessen.

Hieran ist wieder das unterschiedliche Verhalten des G-Typs bei dem Reflex (0 1-q 5) zu erkennen. Bei diesem Streuvektor ist ab 23 K kein Reflex mehr zu sehen. Für die A- und F-Typ-Reflexe sind die magnetischen Reflexe bis ca. 41 K zu erkennen. Der (0 q 5)-Reflex zeigt ein anderes Verhalten, obwohl dieser auch ein A-Typ-Reflex ist. Die Vermutung ist, dass der Reflex bei höheren Temperaturen nicht mehr vom Untergrund zu unterscheiden ist.

Es wurde auch eine Messung bei einem Streuvektor von (0 0.43 5) gemacht. Die Tempe-

ratur des Fühlers war hierbei 1.5 K. Da aber Strahlheizung vorlag, ist die Proben-temperatur höher. Dieser Streuvektor entspricht dem Propagationsvektor der Tb-Reflexe.^[21] Hier wurde bei einer Energie von 8.2565 keV gemessen, welche vorher mit einer energie-abhängigen Messung verifiziert worden ist. Das Ergebnis ist in Abbildung 50 zu sehen.

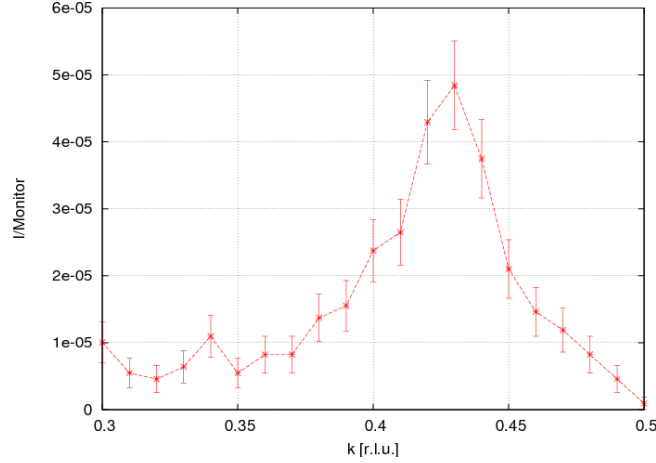


Abbildung 50: Messung bei einem Streuvektor von (0 0.43 5). Hier ist die Intensität, die auf den Monitor normiert wurde, in Abhängigkeit des k-Wertes zu sehen. Gemessen wurde mit einer Energie von 8.2565 keV bei 1.5 K.

Dieser Reflex ist sehr viel breiter als die Reflexe bei einem Propagationsvektor von 0.27 r.l.u. Dies bedeutet, dass die Kohärenzlänge kleiner ist. Sie beträgt nach Formel (22) bei einer Reflexbreite von 0.056 r.l.u. 103 Å. Vergleicht man diesen Wert mit den obigen Wert von 1250(60) Å für die magnetischen Reflexe, so sieht man, dass die Reichweite dieser magnetischen Ordnung wesentlich kürzer ist. Die Schottky-Anomalie deutet auf eine endliche Reichweite der magnetischen Ordnung hin. Nach Prokhnenko in [22] hängt diese Ordnung mit der Ordnung der Mn^{3+} -Momente zusammen. Für die beiden Propagationsvektoren gilt $3q_{Tb} + q_{Mn} = 1$. Dieses Ergebnis können wir bestätigen.

4.2.2 $GdMnO_3$

Die Abbildung 51 gibt die Positionen im reziproken Raum wieder, bei denen nach Reflexen gesucht wurde. Die Farbskala gibt die Intensität der Reflexe an, die Kreuze bezeichnen Positionen, bei denen keine Reflexe gefunden wurden. Die Reflexe bei größeren l-Werten als 2 r.l.u. sind bei einer anderen Messzeit gemessen worden und werden hier nicht weiter behandelt. Nach den Auslöschungsbedingungen für die Reflexe aus den kristallographischen Tabellen [13], sind die Reflexe (0 1 0), (0 3 1) und (0 3 0) verboten. An verbotenen Reflexen können, wie in Abschnitt 4.2.1 erläutert, trotzdem magnetische Satelliten gemessen werden. Deswegen können Satelliten um den (0 3 1)-Reflex beobachtet werden.

Es wurden die Temperaturabhängigkeiten des Propagationsvektors am (0 2+q 0)-Reflex

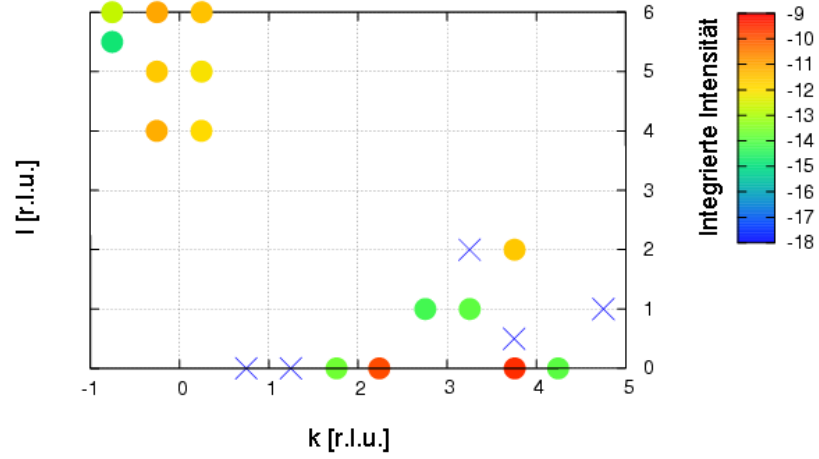


Abbildung 51: Positionen der gesuchten $(0\ k\ l)$ -Reflexe von GdMnO_3 , die integrierten Intensitäten sind in logarithmischer Skala dargestellt

und am $(0\ 4\text{-}q\ 0)$ -Reflex gemessen. Da beide das gleiche Verhalten aufwiesen, werden die Messungen am $(0\ 2\text{+}q\ 0)$ -Reflex näher betrachtet. In Abbildung 52 ist die absorptionskorrigierte Energieabhängigkeit des $(0\ 2\text{+}q\ 0)$ -Reflexes dargestellt.

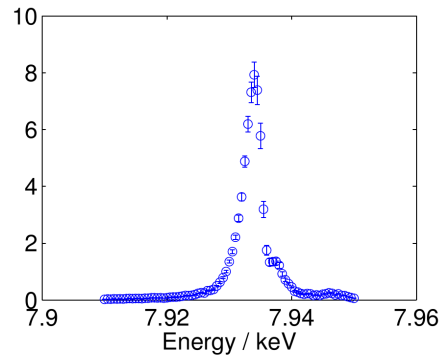


Abbildung 52: Absorptionskorrigierte Energieabhängigkeit des $(0\ 2\text{+}q\ 0)$ -Reflexes bei $T = 22\ \text{K}$. Auf der y-Achse sind die Intensitäten in beliebigen Einheiten aufgetragen. Die Spitzen der Resonanz befinden sich bei $E = 7.934\ \text{keV}$ und $E = 7.937\ \text{keV}$.

Für die Absorptionskorrektur benötigt man die Energieabhängigkeit der Fluoreszenz. Diese ist in Abbildung 53 dargestellt.

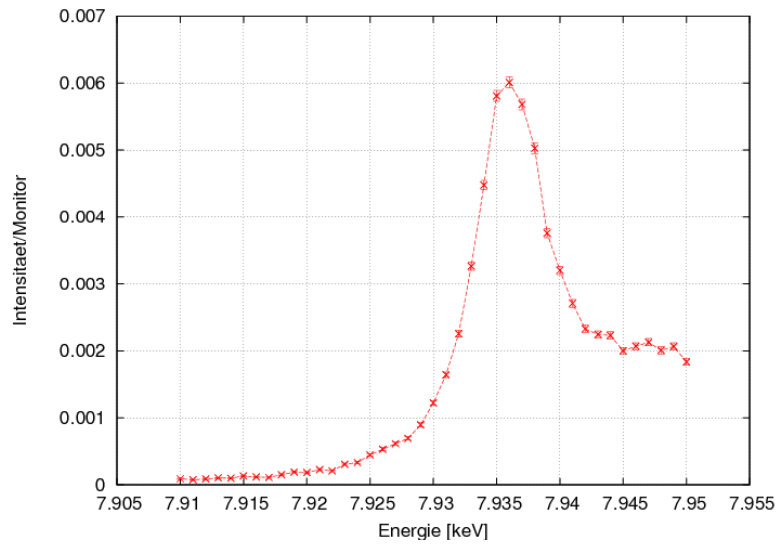


Abbildung 53: Energieabhängigkeit der Fluoreszenz. Gemessen wurde bei einem Streuvektor von $(0\ 3.7\ 0)$ bei 5 K.

Die maximale Resonanzverstärkung wurde bei $E = 7.934$ keV gefunden. Daneben zeigte die Energieabhängigkeit eine ausgeprägte Schulter bei $E = 7.937$ keV.

Um die Temperaturabhängigkeit des Propagationsvektors zu bestimmen, wurde bei einer festen Energie von $E = 7.934$ keV mit variierenden Streuvektor gemessen. Als Beispiel für eine Messung ist in Abbildung 54 der $(0\ 2+q\ 0)$ -Reflex bei 4 K gezeigt.

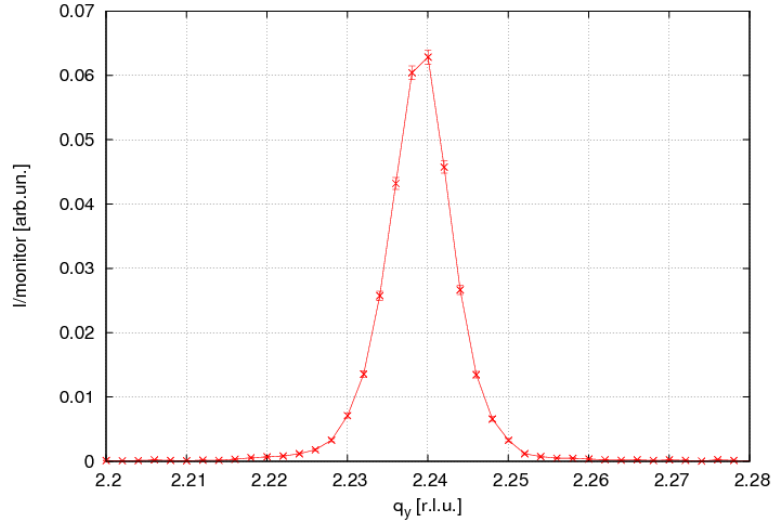


Abbildung 54: Messung eines magnetischen Reflexes bei dem Streuvektor $(0\ 2+q\ 0)$. Es wurde mit einer Energie von $E = 7.934\text{ keV}$ bei 4 K gemessen.

Das Temperaturverhalten des Propagationsvektors des $(0\ 2+q\ 0)$ -Reflexes ist in Abbildung 55 dargestellt.

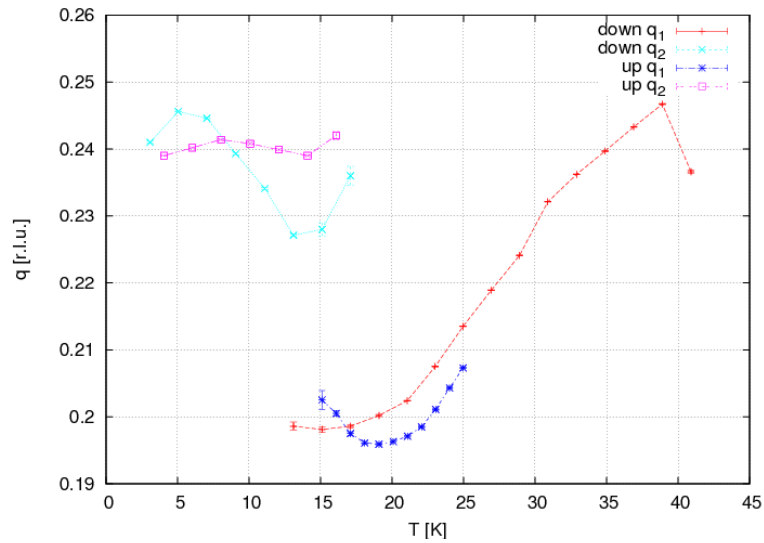


Abbildung 55: Positionen der Propagationsvektoren vom $(0\ 2+q\ 0)$ -Reflex von GdMnO_3 . Es wurde bei der Energie $E = 7.934\text{ keV}$ gemessen. Der Temperaturbereich ging von 3 K bis 42 K . Es wurde beim Aufheizen der Probe (up) und beim Abkühlen der Probe (down) gemessen. Ab 41 K konnten keine Reflexe mehr identifiziert werden.

Es konnten zwei unterschiedliche Reflexe mit verschiedenen Propagationsvektoren gefunden werden. Der Reflex q_1 tritt ab 41 K bei einem $q \approx 0.24$ r.l.u. auf und variiert bis 13 K zu einem q -Wert von ca. 0.2 r.l.u. Der Reflex q_2 tritt bei 17 K bei einem q -Wert von 0.24 r.l.u. auf und bleibt annähernd konstant bis 3 K. Unterhalb dieser Temperatur wurde nicht gemessen.

Es wurden sowohl Messungen beim Aufheizen der Probe (up) als auch bei Abkühlen (down) durchgeführt, wobei die up-Messung nur bis 25 K durchgeführt wurde. Durch diese beiden Messungen kann die Temperaturanbindung der Probe an den Kryostaten festgestellt und eventuelle Hystereseeffekte in der Temperatur gesehen werden. Die Differenz der Kurven wird durch die Hystereseeffekte in der Temperatur erklärt.

Ebenso wurde aus diesen Daten die integrierte Intensität bestimmt. Diese ist in Abbildung 56 zu finden. In dieser Abbildung sieht man, dass die integrierte Intensität bei 41 K einen Wert nahe Null erreicht. Hier ist ein magnetischer Reflex also nicht mehr messbar. Dieses Verhalten passt zu den makroskopischen Messungen. In der spezifischen Wärmekapazität wird ein Phasenübergang bei 41 K gemessen. Auch bei etwa 23 K wird in einem angelegtem Feld von 0.4 T ein Phasenübergang gemessen, siehe Abbildung 24. Die Reflexbreiten sind in Abbildung 57 zu sehen. Die Kohärenzlänge wird mit steigender Temperatur bei q_2 kleiner, da die Kohärenzlänge nach Formel (22) antiproportional zur Breite ist. Bei q_1 wird sie allerdings mit steigender Temperatur größer. Dies bedeutet, dass die Ordnung mit steigender Temperatur langreichweitiger ist. Dies ist erstaunlich, wenn man bedenkt, dass bei höheren Temperaturen die thermischen Fluktuationen zunehmen sollten. Für dieses Verhalten liegt noch keine Erklärung vor.

Es wurden auch Messungen bei der zweiten Energie von $E = 7.937$ keV durchgeführt. Da diese aber auch ein ähnliches Temperaturverhalten aufweisen, werden sie hier nicht weiter besprochen.

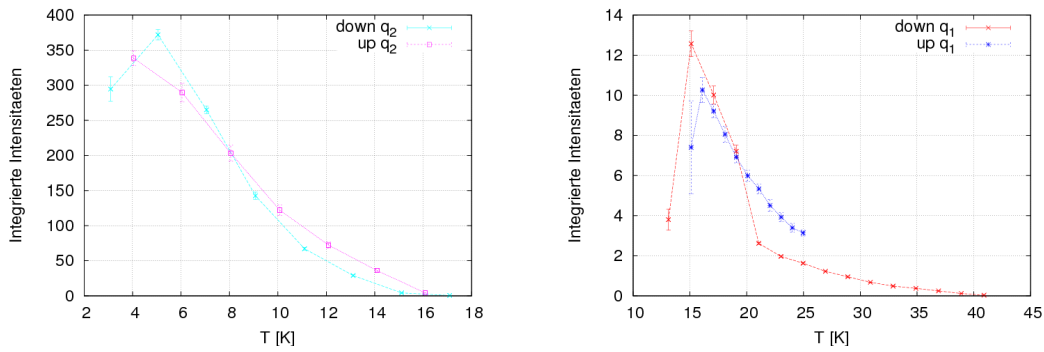


Abbildung 56: Integrierte Intensitäten des $(0\ 2+q\ 0)$ -Reflexes von GdMnO_3 . Es wurde bei der Energie $E = 7.934$ keV gemessen. Der Temperaturbereich geht von 4 K bis 42 K bei der down-Messung und von 4 K bis 25 K bei der up-Messung. Links sind die integrierten Intensitäten von q_2 zu sehen, rechts sind die Werte von q_1 auf einer anderen vertikalen Skala aufgetragen.

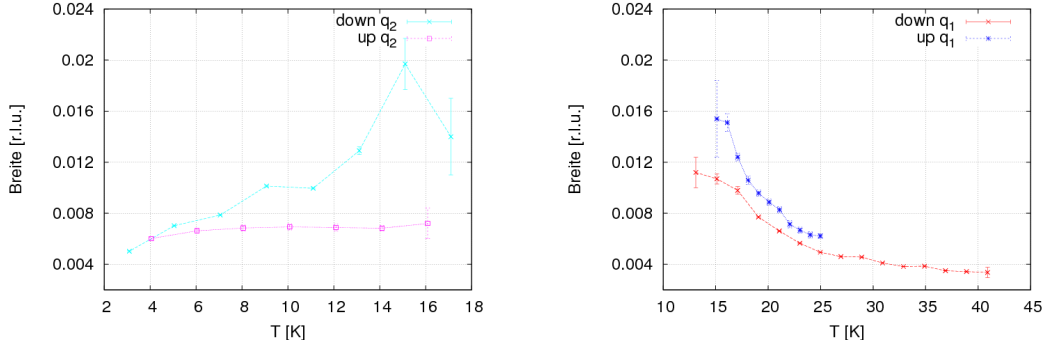


Abbildung 57: Die Reflexbreiten bei einem Streuvektor $(0\ 2+q\ 0)$ von GdMnO_3 . Es wurde bei der Energie $E = 7.934\text{ keV}$ gemessen. Der Temperaturbereich geht von 4 K bis 42 K bei der down-Messung, von 4 K bis 25 K bei der up-Messung. Links sind die Peakbreiten von q_2 zu sehen, rechts sind die Werte von q_1 auf einer anderen vertikalen Skala aufgetragen. Die Normierung ist für beide Reflexe gleich.

Aus diesen temperaturabhängigen Messungen kann man auf die magnetische Struktur schließen. Im Bereich von 41 K bis 13 K liegt der Propagationsvektor q_1 vor. Ab $T = 17\text{ K}$ tritt der zweite Propagationsvektor q_2 auf. Den Verlauf und die Intensitäten dieser Reflexe interpretieren wir wie folgt:

- Im Bereich von 41 K bis 13 K liegt eine inkommensurable Struktur vor, da die Periode des Propagationsvektors q_1 keine Beziehung zur Gitterperiode hat, die sich in diesem Temperaturbereich nicht ändert. Die Intensitäten sind geringer als bei dem Propagationsvektor q_2 bei tiefen Temperaturen. Wir gehen nun davon aus, dass GdMnO_3 ein ähnliches Verhalten wie TbMnO_3 aufweist und bei 41 K erst die Mn-Momente ordnen, während die Gd-Momente bei tieferen Temperaturen ordnen. Da wir mit dieser Messmethode elementspezifisch messen und wir an einer Gd-Kante gemessen haben, bedeutet dies, dass die Mn-Momente die Gd-Momente beeinflussen und somit ein Teil dieser Momente auch schon bei höheren Temperaturen eine Ordnung aufweisen. Wir vermuten, dass die Spinpolarisation in den $5d$ -Zuständen von den $3d$ -Momenten des Mn induziert wird. Da der Überlapp der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten dieser Zustände nicht groß ist, ist die Intensität klein.
- Ab etwa 17 K tritt der Propagationsvektor q_2 auf. Die Intensitäten dieser Reflexe werden zu tieferen Temperaturen hin größer. Dies kann dadurch erklärt werden, dass nun auch die $4f$ -Zustände des Gd über die $5d$ -Zustände mit den $3d$ -Zuständen des Mn koppeln. Da der Überlapp bei diesen Zuständen größer ist, ist dadurch auch die große Intensitätszunahme zu erklären.

Im Gegensatz zu Abbildung 7 aus [19] ist hier im Nullfeld bei Temperaturen unterhalb

von 23 K ein von Null verschiedener Propagationsvektor zu sehen. Dort wurde die Magnetostraktion gemessen, also die Kopplung zwischen Kristallgitter und magnetischer Struktur. Auch in der spezifischen Wärmekapazität in Abbildung 24 wurde im Nullfeld bei einer Temperatur von ca. 20 K keine Anomalie gemessen. Bei Messungen mit angelegten Magnetfeldern wurden jedoch Anomalien gemessen. Daraus wurde geschlossen, dass nur durch ein äußeres Feld eine Kopplung von Kristallgitter und magnetischer Struktur zustande kommt. Diese Aussage stimmt mit Abbildung 7 überein. Auch dort wurde mit einem magnetischen Feld von 2 T ein Propagationsvektor von $2q_{\text{mag}} = 0.5$ r.l.u. gefunden. Durch das Ergebnis der resonanten Austauschstreuung können wir nun darauf schließen, dass es auch im Nullfeld eine magnetische Struktur gibt, diese aber nicht mit dem Kristallgitter koppelt.

An dem $(0\ 2+q\ 0)$ -Reflex wurde auch die azimutale Abhängigkeit bei 4 K und 25 K gemessen, um die Richtung der Spinpolarisation zu ermitteln.

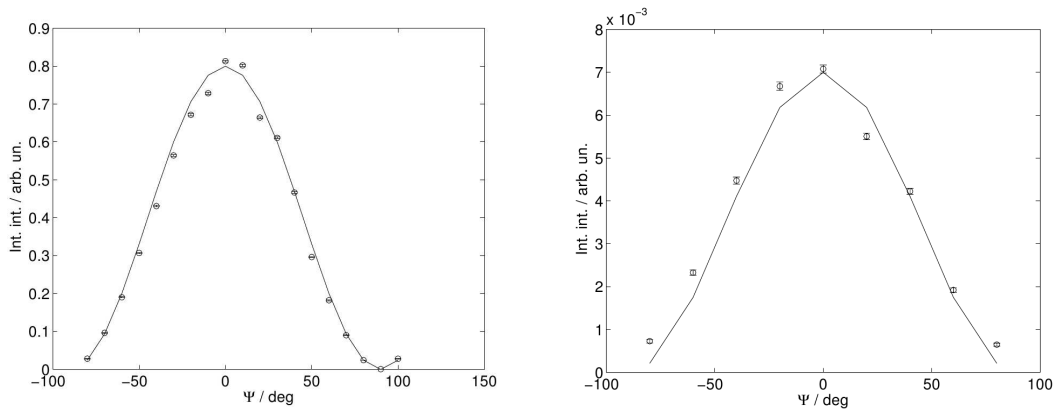


Abbildung 58: Azimutale Abhängigkeiten bei 4 K (links) und 25 K (rechts) vom $(0\ 2+q\ 0)$ -Reflex

An die Daten wurde eine $\cos^2 \psi$ -Kurve angepasst. Die Form dieser Kurve beschreibt ein Dipolmoment. Die Form beschreibt den Verlauf sehr gut, somit liegt ein Dipolmoment vor. Die Probe war so orientiert, dass die c -Orientierung parallel zur Strahlebene lag. Hieraus sieht man, dass die Spinpolarisation bei beiden Temperaturen und somit in diesen Phasen parallel zur c -Richtung liegt.

Es wurde ebenso die Azimutabhängigkeit an der Mn-K-Kante bei $E=6.555$ keV gemessen. In Abbildung 59 ist die Messung bei 3 K bei einem Streuvektor von $(0\ 2.245\ 0)$ zu sehen.

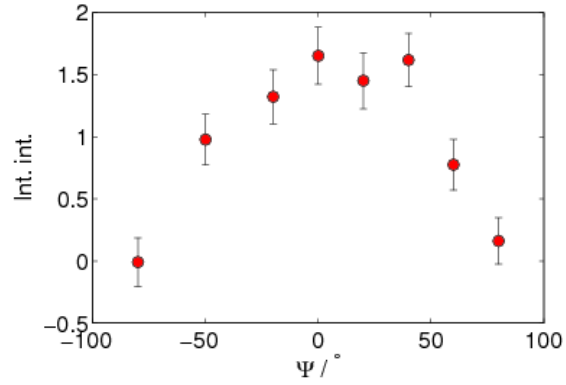


Abbildung 59: Azimuthabhängigkeit des (0 2.245 0)-Reflexes. Gemessen wurde an der Mn-K-Kante bei 3 K.

Da die höchste Intensität bei $\psi = 0^\circ$ auftrat und dort die c -Orientierung parallel zur Streuebene stand, liegt auch hier die Magnetisierung entlang der c -Orientierung. Die Statistik ist hier schlecht. Trotzdem kann aus der Form wieder auf ein Dipolmoment geschlossen werden.

4.3 Neutronenbeugung - HEiDi

Da Gd ein sehr großer Neutronenabsorber ist, wurden meines Wissens vorher noch keine Neutronenexperimente an GdMnO_3 veröffentlicht. Es sind viele Fragen zu der magnetischen Struktur von diesem Material zu klären. Das Ziel dieser Messungen war somit, die magnetische Struktur näher zu untersuchen. Der Neutronenabsorptionsquerschnitt ist in Abbildung 60 zu sehen.

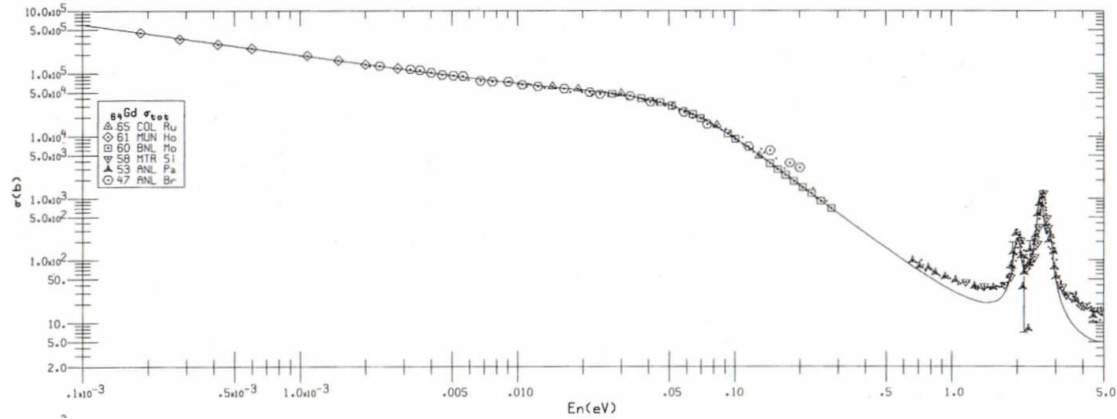


Abbildung 60: Neutronenabsorptionsquerschnitt von Gd, aus [49]

An diesem Neutronenabsorptionsquerschnitt ist abzulesen, dass der Wirkungsquerschnitt für 'thermische Neutronen' etwa 10^5 barn beträgt. Dies ist wesentlich zu hoch, um in realistischer Zeit mit einem normalen Neutronenfluss ein Experiment durchzuführen. Deswegen wurde mit 'heißen Neutronen' bei einer Wellenlänge von $0,55 \text{ \AA}$ gemessen. Dies entspricht einer Energie von $0,27 \text{ eV}$ und somit einem Wirkungsquerschnitt von 700 barn . Der Kristall sollte zur einfachen Handhabung der Korrekturen zur Absorption möglichst kugelförmig sein. Da dies schwierig in der Handhabung und in der Herstellung ist, wurde ein quaderförmiger Kristall mit den Seitenlängen $1,53 \times 1,04 \times 1,85 \text{ mm}^3$ gewählt. Normalerweise benutzt man für solche Versuche größere Proben um kürzere Messzeiten zu haben, da die Intensität der gestreuten Neutronen proportional zum Probevolumen ist. Da aber eine hohe Absorption erwartet wurde, und die Intensität ebenso proportional zur Weglänge durch den Kristall ist, sollte der Kristall möglichst klein gewählt werden. Nach Abwägen dieser beiden Argumente, wurde diese Größe des Kristalls gewählt. Die Kantenflächen des Kristalls waren so geschnitten, dass sie parallel zur a -, b , und c -Orientierung standen. Zur Kühlung der Probe wurde ein 'closed-circle' Kryostat mit Austauschgas eingesetzt. Hiermit konnte man Temperaturen bis 2 K erreichen.

Es wurde zum einen nach magnetischen Reflexen geschaut, die bei ferromagnetischer Ordnung, die bei den Hysteresemessungen in Abschnitt 3.2.2 hervortrat, auftreten. Diese Struktur besitzt die gleiche Periode wie das Kristallgitter und die Reflexe sind somit bei den Kernreflexen zu erwarten. Diese Messungen werden in Abschnitt 4.3.1 vorgestellt. Des Weiteren wurde nach Reflexen gesucht, die von der Streuung an der inkommensu-

ralben Struktur entstehen. Diese sollten, nach den Messungen in Argonne, bei einem Propagationsvektor von etwa $q = 0.245$ r.l.u. sein und mit der Temperatur variieren. Diese Messungen sind in Abschnitt 4.3.2 zu finden.

Für die Orientierungsmessungen und für Messungen bei Raumtemperatur wurde der Kristall auf einen Metallpin mit Wachs geklebt. Bei einer Messung mit Kryostaten wickelt man die Probe in Alu-Folie ein und klebt dieses mit den Enden auf einen Pin, um nicht zu viel Kleber im Strahl zu haben. Außerdem ist so die thermische Anbindung gesichert. Die Probe wurde durch Vermessen einiger starker Reflexe orientiert.

4.3.1 Messung der ferromagnetischen Struktur in GdMnO_3

Um die ferromagnetische Komponente, die bei den makroskopischen Hysteresemessungen (siehe Abbildung 26) gefunden wurde, zu bestimmen, wurde in drei magnetischen Phasen gemessen. In der paramagnetischen Phase wurde bei Raumtemperatur gemessen. Hier wurden die integrierten Intensitäten von ca. 800 Reflexen gemessen. In der Hysteresekurve in Abbildung 26 tritt die höchste Remanenz, bzw. die größte ferromagnetische Komponente, bei 12 K auf, wenn das Magnetfeld parallel zu c -Orientierung liegt. Deswegen wurde hier bei dieser Temperatur gemessen. Für diese magnetische Phase wird eine gekantete Struktur der Mn-Momente, wodurch auch die Gd-Momente polarisiert sind, vorhergesagt. Bei der Messung bei 12 K wurde in einem magnetischen Feld von etwa 5 mT abgekühlt, welches durch eine Kupferspule erzeugt wurde. Außerdem wurde noch bei 2 K gemessen, also unterhalb der dritten Anomalie in der spezifischen Wärmekapazität. Hier wird in [16] eine gekantete Struktur der Gd- und der Mn-Momente angenommen, die antiparallel zueinander korreliert sind. Bei den Tieftemperaturmessungen wurden die integrierten Intensitäten von ca. 500 Reflexen bestimmt. Die integrierten Intensitäten sind der Ausgangspunkt für die Strukturverfeinerung.

Die Messungen der integrierten Intensitäten wurden jeweils absorptionskorrigiert mit dem Programm 'tbar' und mit dem Programm 'shelx' verfeinert. Das Programm 'tbar' nutzt die Informationen über die Gitterkonstanten des Kristalls und die Winkelstellungen des Vierkreisdiffraktometers bei drei Reflexen. Daraus wird die Weglänge des einfallenden und gebeugten Strahls durch den Kristall bei unterschiedlichen Streuvektoren berechnet. Außerdem muss der Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ angegeben werden. Dieser berechnet sich nach:

$$\mu(E) = n \cdot \sigma$$

Hierbei ist n die Teilchenzahldichte und σ ist der Absorptionsquerschnitt, der aus Abbildung 60 für eine bestimmte Wellenlänge, bzw. eine bestimmte Neutronenenergie, abgelesen werden kann. Bei einer Wellenlänge von $0.55 \text{ \AA}$ ergibt sich bei uns ein Absorptionskoeffizient von $\mu(E) = 12.34 \text{ m}^{-1}$. Mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes kann die absorptionskorrigierte Intensität berechnet werden:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu(E) \cdot d}$$

wobei I die gemessene Intensität ist und I_0 die einfallende Intensität. d bezeichnet die Weglänge. Da der einfallende Strahl bei verschiedenen Streuvektoren unterschiedliche

Weglängen im Kristall zurücklegt, muss die Absorptionskorrektur für jeden Streuvektor einzeln berechnet und mit in das Ergebnis einbezogen werden. Das Programm teilt den Kristall dafür in kleine Elemente auf und berechnet für jedes Element den Weg. Diese Absorptionskorrektur muss deswegen vor Anwendung des Programmes 'shelx' durchgeführt werden, da 'shelx' Strukturfaktoren berechnet, aber Intensitäten gemessen werden. Damit ein Vergleich dieser Größen erfolgen kann, müssen alle anderen Intensitätsänderungen, die nicht von einer Änderung im Strukturfaktor herrühren, berechnet und einbezogen werden.

Das Programm 'shelx' berechnet mit einem Modellansatz den Strukturfaktor für die unterschiedlichen Reflexe. Diese berechneten Strukturfaktoren werden dann an die Daten angepasst. Um beurteilen zu können, wie gut ein Strukturmodell mit den gemessenen Werten übereinstimmt, werden die R-Werte berechnet. Die Güte der Verfeinerung lässt sich aus dem 'Goodness of Fit' bestimmen:^[41,50]

- ungewichteter R-Wert:

$$R1 = \frac{\sum_{hkl} |F_{obs}^2 - F_{calc}^2|}{\sum_{hkl} F_{obs}^2}$$

Der R1-Wert gibt die Gesamtheit aller Reflexe hkl ohne Berücksichtigung ihrer Fehler wieder. F_{obs} ist hierbei der gemessene Strukturfaktor, F_{calc} der berechnete. Dieser Wert gibt an, wie die mittlere prozentuale Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden ist.

- gewichteter R-Wert:

$$wR2 = \frac{\sum_{hkl} w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{\sum_{hkl} wF_{obs}^4}$$

Dieser Wert gibt die Übereinstimmung der Gesamtheit aller Reflexe unter Berücksichtigung ihrer Fehler $w \propto \frac{1}{\sigma^2}$ an. In diesen Wert gehen die Gewichte ein, die bei der Verfeinerung des Strukturmodells verwendet werden. An diesem Wert sieht man, ob eine Änderung im Strukturmodell sinnvoll ist oder nicht.

- Goodness of Fit:

$$GooF = \frac{\sum_{hkl} w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)}{n_{hkl\text{-Reflexe}} - n_{\text{freie Parameter}}}$$

Hierbei sind $n_{hkl\text{-Reflexe}}/n_{\text{freie Parameter}}$ die Anzahl der Reflexe bzw. der freien Parameter. Durch diese Werte geht auch der Grad der Übereinstimmung der Strukturparameter ein. Der GooF sollte einen Wert nahe bei eins haben, falls sowohl Wichtungsschema als auch Strukturmodell korrekt an den gemessenen Datensatz angepasst sind.

Das Programm 'shelx' zieht die magnetische Struktur nicht mit in die Berechnungen ein. Deswegen sollte es bei den Tieftemperaturmessungen Probleme bei der Anpassung geben, da dort eine magnetische Struktur vorliegt. Somit kommt ein Teil der Intensität von der Streuung an der magnetischen Struktur und darum sollte die Verfeinerung mit

einem größeren Fehler behaftet sein, bzw. der berechnete Wert sollte nicht zu den gemessenen Intensitäten passen.

Verfeinert man nun alle drei Datensätze, bekommt man die Ergebnisse, die in Tabelle 6 dargestellt sind. Wie man in dieser Tabelle sieht, lassen sich die Daten in den Tief-

	RT	12K	2K
Gd x	0.9843(3)	0.9829(4)	0.9825(4)
y	0.0813(7)	0.0815(4)	0.0810(1)
z	0.250(4)	0.250(3)	0.250(3)
Mn x	0.500(2)	0.500(1)	0.500(3)
y	0.0000(9)	0.0000(5)	0.000(2)
z	0.000(4)	0.000(4)	0.000(2)
O1 x	0.1024(6)	0.1025(8)	0.1028(8)
y	0.468(2)	0.4687(6)	0.4691(7)
z	0.250(6)	0.250(5)	0.250(2)
O2 x	0.2052(5)	0.2054(3)	0.2053(8)
y	0.174(2)	0.1746(5)	0.1750(4)
z	0.550(6)	0.550(3)	0.550(3)
sof Gd	0.50(2)	0.52(2)	0.54(2)
sof Mn	0.48(2)	0.52(2)	0.52(2)
sof O1	0.49(1)	0.50(2)	0.48(2)
sof O2	1.00(2)	0.99(2)	1.00(3)
R1	0.0534	0.0656	0.0746
wR2	0.1702	0.1784	0.2162
GooF	0.925	0.976	0.998

Tabelle 6: Ergebnisse der Verfeinerung von Neutronenbeugungsmessungen an einem GdMnO₃-Einkristall. Es wurde bei verschiedenen Temperaturen in unterschiedlichen magnetischen Phasen gemessen. xyz stehen für die Atompositionen im Kristallgitter. sof steht für 'site occupation factor' und bezeichnet die Multiplizität bezogen auf Multiplizität der allgemeinen Lage, die in diesem Fall 8 lautet. R1 und wR2 sind die ungewichteten und gewichteten R-Werte. GooF steht für den 'Goodness of Fit'

temperaturen genauso gut verfeinern wie bei Raumtemperatur. Dazu schaut man sich die R-Werte und den GooF an. Diese Werte sind bei den drei Messungen sehr ähnlich. Die Güte der Verfeinerung ist somit bei allen Temperaturen nahezu gleich. Hieraus kann man schließen, dass die Intensitäten der Streuung an der magnetischen Struktur sehr gering, bzw. gar nicht vorhanden sind. Allerdings ist das Strukturmodell, was hinter dieser Verfeinerung steht, noch nicht optimal angepasst. Dies sieht man daran, dass selbst bei Raumtemperatur der wR2-Wert bei 17% liegt.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass in der Verfeinerung für die kohärente Streulänge von Gd ein Wert von 11.65 fm angepasst und eingesetzt wurde. Der Literaturwert der

kohärenten Streulänge für ein natürliches Gemisch von Gd lautet 9.5 fm (aus [51]). Diese Änderung brachte bei allen Temperaturen eine Verbesserung in der Güte der Verfeinerung. Eine wahrscheinliche Erklärung dafür ist, dass wir, da wir nahe der Resonanz messen, anomale Streuung hinzubekommen. Die Streulänge setzt sich aus drei Summanden zusammen:^[52]

$$b_{0,Gd} + b'_{Gd} + ib''_{Gd}$$

Der erste Summand ist energieunabhängig. Dies ist die kohärente Streulänge, die in der Literatur angegeben wird. Der zweite Teil ist energieabhängig und besitzt einen Imaginärteil. Diese Summanden sind nur dann von Null verschieden, wenn nahe der Resonanz gemessen wird und anomale Streuung auftritt. Dies ist in [52] für Gd bei einer Neutronenwellenlänge von 0.5 Å erläutert. Hier wurde eine kohärente Streulänge von $b_{Gd} = 11.3$ fm gemessen. Unser Ergebnis passt somit gut zu dieser Aussage.

4.3.2 Messung der inkommensurablen Struktur in GdMnO₃

Für die Messung der antiferromagnetischen Struktur wurde bei 2 K um verschiedene Bragg-Reflexe mit dem Propagationsvektor (0 0.25 0) nach weiteren Reflexen gesucht. Diese Reflexe waren sehr schwer aufzufinden, da sie von der Intensität sehr gering und vielfach vom Untergrund nicht zu unterscheiden waren. Die Streuvektoren im reziproken Raum, bei denen gesucht wurde, sind in Abbildung 61 dargestellt. Die roten Kreuze bedeuten, dass ein magnetischer Reflex zu identifizieren war. Ein schwarzes Kreuz bedeutet, dass bei diesem Streuvektor eine Messung gemacht wurde, aber kein Reflex identifiziert werden konnte. Diese Positionsdarstellungen sind jeweils für einen festen l-Wert dargestellt. Die Reflexe (1 1±q 0) (siehe Abbildung 62) und der (2 2-q 1)-Reflex besaßen dabei Intensitäten, die etwa dem doppelten Untergrund entsprachen. Hieran wurden weitere Messungen durchgeführt.

Am (1 1+q 0)-Reflex wurde eine temperaturabhängige Messung durchgeführt, da dieser Reflex die höchste Intensität der magnetischen Reflexe bei 2 K zeigte. Diese Intensität ist allerdings schwach gegenüber den Intensitäten, die bei den Messungen mit resonan-

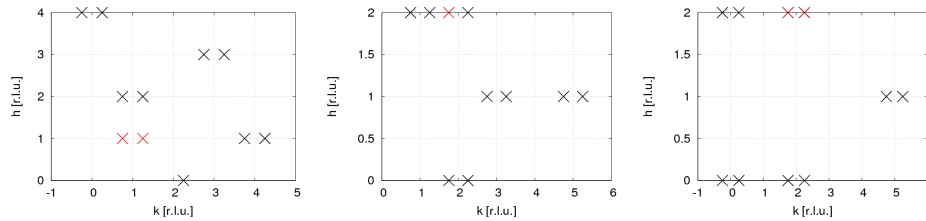


Abbildung 61: Messungen der Streuvektoren (h k 0) (links) und (h k 1) (Mitte) und (h k 2) (rechts). Die roten Kreuze bedeuten, dass hier ein Reflex gemessen wurde, ein schwarzes Kreuz bedeutet, dass kein Reflex bei diesem Streuvektor gefunden wurde. Es wurde bei einer Wellenlänge von 0.55 Å bei 2 K gemessen.

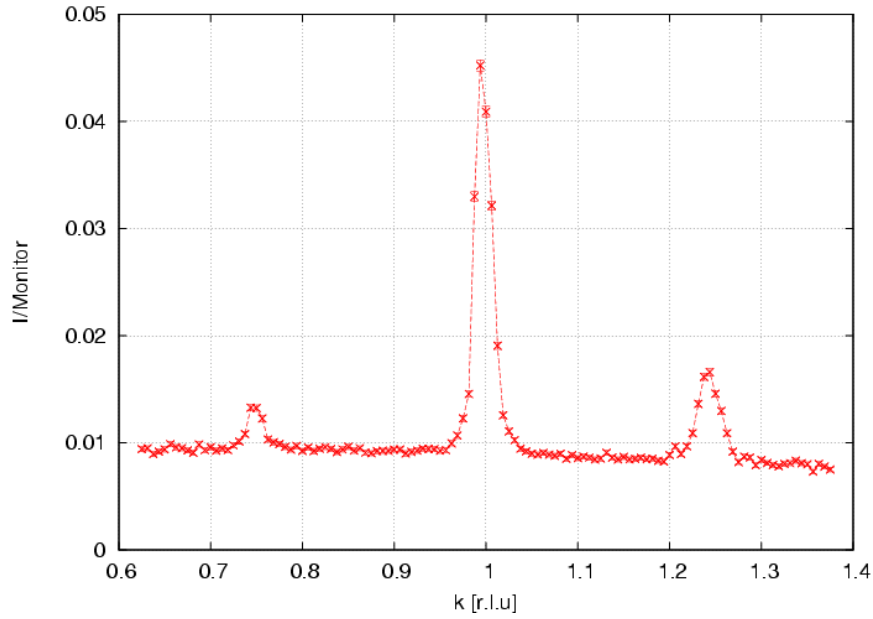


Abbildung 62: Messung über den $(1\ 1\pm q\ 0)$ -Reflex bei 2 K. Es wurde bei einer Wellenlänge von $0.55\ \text{\AA}$ mit einer Schrittweite von etwa $0.006\ \text{r.l.u.}$ gemessen. Die magnetischen Reflexe sind bei $k = 1.245\ \text{r.l.u.}$ und $k = 0.75\ \text{r.l.u.}$ zu erkennen.

ter Austauschstreuung auftraten. Dies ist in Abbildung 63 dargestellt. Die Intensität des $(1\ 1+q\ 0)$ -Reflex der Neutronenbeugung bei 2 K wurde hierbei der Intensität des $(0\ 2+q\ 0)$ Reflexes der resonanten Austauschstreuung bei 4 K gegenübergestellt.

Oberhalb der Temperatur von 10 K ist der Reflex nicht mehr vom Untergrund zu trennen. Die Temperaturabhängigkeit ist in Abbildung 64 zu sehen. Mit dieser Messung wird bestätigt, dass der Propagationsvektor mit der Temperatur variiert und zu höheren Temperaturen an Intensität verliert. Die Messungen wurden so vorgenommen, dass erst auf 2 K gekühlt wurde und dann der Reflex beim Aufwärmen ab 8 K in 2 K-Schritten gemessen wurde. Nach Abbrechen der Messungen bei 26 K wurde gekühlt und bei 11 K, 9 K und 6 K gemessen. Diese Messungen weisen ein anderes Verhalten des Reflexes auf, was ein Zeichen dafür sein kann, dass die Temperaturanbindung nicht ideal war. Dadurch kann es zu einer Verschiebung im Temperaturverhalten kommen. Außerdem treten Hystereseeffekte im Temperaturverhalten auf, da zwischen den Messungen nicht bis in die paramagnetische Phase geheizt wurde.

Die Frage ist nun, warum diese magnetischen Reflexe so geringe Intensität haben. Es konnte im Gegensatz zu den Kernreflexen kein verfeinerbarer Satz von magnetischen Reflexen gemessen werden. Um die Frage zu klären, warum die magnetischen Reflexe eine so viel geringere Intensität aufweisen als die Kernreflexe, berechne ich mit einem Modellansatz das Intensitätsverhältnis von Kernreflexen und magnetischen Reflexen. Daraus kann dann die erwartete Intensität des magnetischen Reflexes abgeschätzt werden. Die-

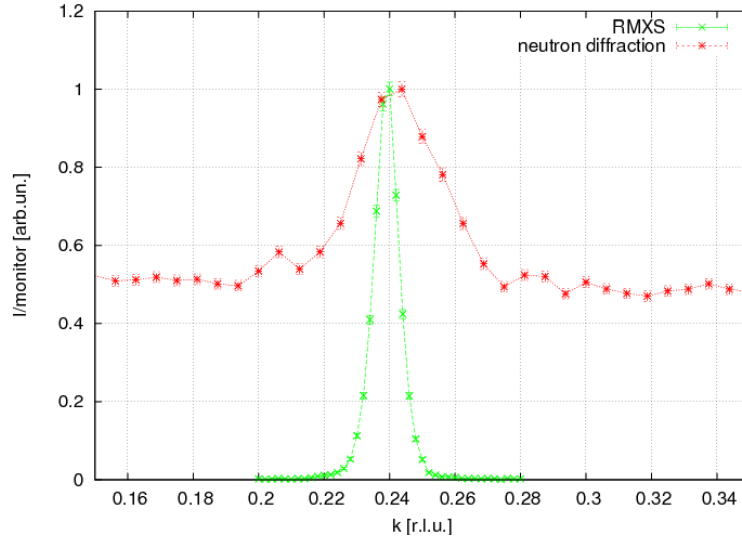


Abbildung 63: Vergleich der Intensität des (0 2+q 0)-Reflexes der resonanten Austauschstrahlung (RMXS) bei 4 K und der Intensität des (1 1+q 0)-Reflexes, der durch Neutronenbeugung bei 2 K gemessen wurde (neutron diffraction)

se Rechnung wird hier für den (1 1+q 0)-Reflex als Beispiel durchgeführt. Als Modell nehme ich an, dass eine sinusförmige Modulation der Spins vorliegt. Dies wird angenommen, da in der Streuung nur eine Fourierkomponente gefunden wird. Das magnetische Moment wird hierbei ausgedrückt durch:

$$M_{\perp j} = m_j \cdot \cos(\vec{q} \cdot \vec{r}_j) \quad (23)$$

wobei m den Erwartungswert des magnetischen Momentes angibt. Es gilt weiterhin $I \propto |F_{hkl}|^2$, wobei I die integrierte Intensität ist. Nun bildet man den Quotienten des Strukturfaktor des Gitters (F_N) und des magnetischen Strukturfaktor (F_{mag}). Der Formfaktor wird hierbei vernachlässigt, da er nahe bei 1 ist. Daraus folgt:

$$|F_N|^2 = \frac{I_N}{I_{mag}} |F_{mag}|^2 \rightarrow \quad (24)$$

$$\left| \sum_{i=1}^N b_i e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)} \right|^2 = \frac{I_N}{I_{mag}} \cdot |\gamma r_0|^2 \cdot \left| \sum_{j=1}^N M_{\perp j} e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \right|^2 \quad (25)$$

γr_0 ist hierbei das gyromagnetische Verhältnis des Neutrons multipliziert mit dem klassischen Elektronenradius. Dies ergibt $\gamma r_0 = 5.39 \text{ fm}$. Setzt man nun für $M_{\perp}$ Gleichung (23) ein, so folgt für den magnetischen Strukturfaktor^[37]:

$$F_{mag} \delta(k - (Q_k \pm q)) = \sum_{j=1}^N m_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

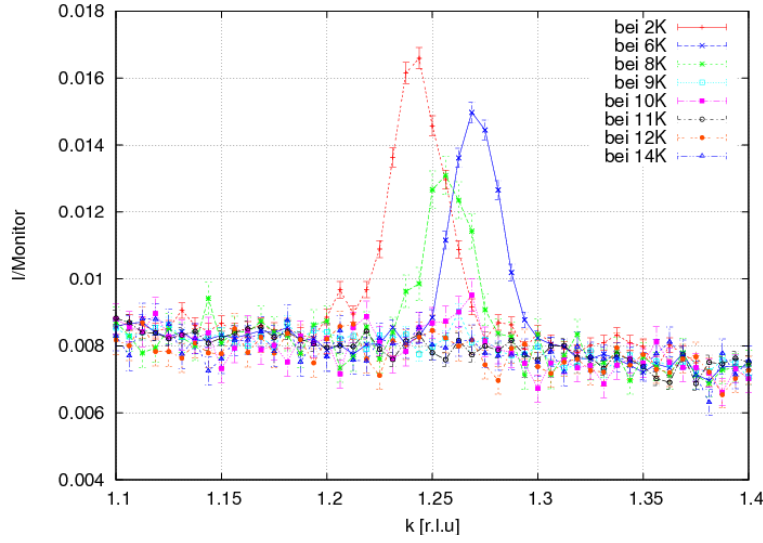


Abbildung 64: Temperaturabhängigkeit eines magnetischen Reflexes von GdMnO_3 . Der Streuvektor lautet $(1 \ 1+q \ 0)$, wobei q variiert wird. Es wurde bei einer Wellenlänge von $0.55 \text{ \AA}$ gemessen. Die Messungen oberhalb von 16 K sind zur besseren Übersicht nicht mit eingezeichnet. Hier lag kein Reflex mehr vor.

$\delta(k - (Q_k \pm q))$ ist hierbei die Deltafunktion. Diese ist definiert, wenn der Streuvektor Q für k den Wert $Q_k \pm q$ annimmt. Bei dem nuklearen Strukturfaktor müssen alle drei Atomsorten betrachtet werden. In einer Einheitszelle befinden sich vier Gd, vier Mn und 8 Sauerstoffatome. Über diese Positionen muss bei der Berechnung der Strukturfaktoren summiert werden. Beim magnetischen Strukturfaktor müssen nur Gd und Mn einbezogen werden, da Sauerstoff keinen magnetischen Beitrag gibt.

Ich habe angenommen, dass das gesamte Moment von Mn und Gd geordnet ist, also $S = 2$ für Mn und für Gd $S = \frac{7}{2}$. Es gibt für jeden Reflex weiter die Annahmen, dass die Momente parallel oder antiparallel zueinander stehen. Setzt man die Momente nun in Gleichung (25) ein, so kann man die Strukturfaktoren und daraus das Verhältnis $\frac{I_N}{I_{mag}}$ berechnen. Dazu setzt man weiter für hkl den Reflex $(1 \ 1 \ 0)$ ein, die Positionen der Atome, die kohärenten Streulängen für Mn ($b_{Mn} = -3.73 \text{ fm}$) und Sauerstoff ($b_O = 5.803 \text{ fm}$) aus [51] und für Gd die verfeinerte Streulänge $b_{Gd} = 11.65 \text{ fm}$.

Schaut man sich die Ergebnisse für die Berechnung des Strukturfaktors an, so bekommt man für den $(1 \ 1 \pm q \ 0)$ -Reflex einen Wert für Gd von $3.4745 \cdot m_{Gd}$ und für Mn von $-4 \cdot m_{Mn}$. Nimmt man an, dass die Momente antiparallel korreliert sind, so ist dieser Wert sehr hoch verglichen zu den anderen Streuvektoren, bei denen wir gemessen haben. Dies sollte also der stärkste magnetische Reflex sein, der gemessen wird. Somit stimmt diese Annahme mit dem Experiment überein.

Da der Strukturreflex eine Gaußförmige Verteilung aufweist, kann die integrierte Intensität des Strukturreflexes durch die Integration der Gaußschen Verteilung berechnet

werden. Diese lautet $I = \sqrt{2\pi} \cdot \sigma \cdot A$, wobei σ für die Standardabweichung und A für die Amplitude des Peaks steht. Nimmt man weiter an, dass der magnetische Reflex eine ähnliche Form mit der gleichen Halbwertsbreite wie der Strukturreflex besitzt und setzt man das Verhältnis der Intensitäten ein, so kann die Amplitude des magnetischen Reflexes bestimmt werden. In linken Teil der Abbildung 65 ist das Ergebnis für den $(1\ 1+q\ 0)$ -Reflex unter der Annahme, dass die Momente parallel zueinander stehen, abgebildet, im rechten Teil ist der antiparallele Fall gezeigt. An Abbildung 65 ist zu sehen,

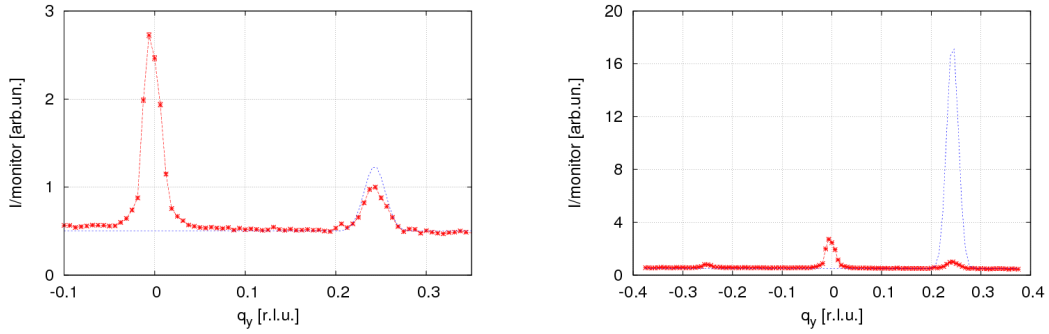


Abbildung 65: Auf den Monitor normierte Intensität des $(1\ 1\ 0)$ und des $(1\ 1+q\ 0)$ Reflexes. Im linken Bild zeigt die blaue Kurve die theoretisch berechnete Intensität für den magnetischen Reflex an, mit der Annahme, dass die Momente von Gd und Mn parallel zueinander stehen. Im rechten Bild ist die berechnete Intensität für den Fall zu sehen, dass die Momente von Gd und Mn antiparallel zueinander stehen.

dass für die Annahme der antiparallelen Korrelation der Momente eine wesentlich höhere Intensität berechnet wird, als gemessen wurde. Die Annahme der parallelen Korrelation scheint zwar besser zu den Messungen zu passen, allerdings ist dann die Frage, warum nur schwächere bzw. keine magnetischen Reflexe bei den anderen Streuvektoren gemessen wurden, da im Fall der parallelen Korrelation dieser Streuvektor einen sehr kleinen magnetischen Strukturfaktor aufweist. Diese Berechnung wurde auch für den $(4\ 0\ 0)$ -Reflex durchgeführt. Hierbei war der Strukturreflex klar zu erkennen, der magnetische Reflex hingegen konnte nicht gemessen werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 66 dargestellt. In diesem Fall ist die integrierte Intensität für die Annahme der parallelen Momente größer als für den antiparallelen Fall. Hier passt die Annahme, dass die Momente antiparallel zueinander stehen, also besser zu der Messung. Dieses Verhalten ist auch bei weiteren Reflexen verifiziert worden. Aufgrund dieser Modellrechnung kann die Aussage getroffen werden, dass die Momente von Gd und Mn antiparallel korreliert sind. Des Weiteren wirft diese Rechnung die Frage nach der fehlenden Intensität auf. Da es starke Streuer gibt, muss es somit diffuse Streuung geben. Diese ist an einer anderen Stelle im reziproken Raum zu finden. Dies kann durch eine Übersichtsmessung geprüft werden. Es wurde bei dieser Messzeit auch schon in einem größeren Bereich nach Reflexen gesucht (χ, ϕ -Scans). Dabei wurde im 'bisection Mode' ($2\theta = 2\omega$) ein Kegelschnitt

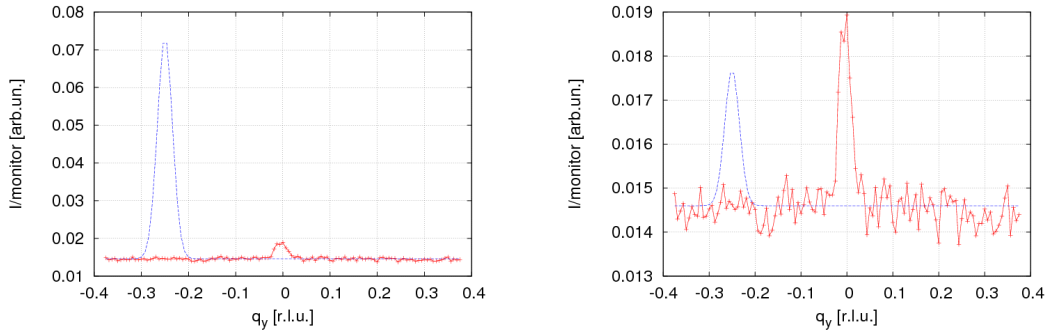


Abbildung 66: Auf den Monitor normierte Intensität des (4 0 0)-Reflexes. Im linken Bild zeigt die blaue Kurve die theoretisch berechnete Intensität für den magnetischen Reflex an, mit der Annahme, dass die Momente von Gd und Mn parallel zueinander stehen. Im rechten Bild ist die berechnete Intensität zu sehen für den Fall, dass die Momente von Gd und Mn antiparallel zueinander stehen.

in der reziproken Kugelschale abgesucht. In diesem Bereich sind keine starken Reflexe gemessen worden, die diesen Intensitätsunterschied erklären könnten. Diese Übersichtsmessung ist allerdings nicht vollständig und somit nicht aussagekräftig. Es müsste im gesamten reziproken Raum, in dem hier gemessen werden kann, gesucht werden. Die Frage nach der fehlenden Intensität wird durch eine Übersichtsmessung von pulverförmigen GdMnO_3 beantwortet werden.

Allerdings sollte man auch bedenken, dass diese Berechnung eine Modellrechnung ist. Es kann sein, dass die Annahmen zur Struktur, die bei dieser Berechnung gemacht wurden, nicht mit der magnetischen Struktur von GdMnO_3 übereinstimmen. Um hier eine genauere Aussage zu treffen, sollte man mit verschiedenen Modellen diese Berechnung weiterführen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Erkenntnisse zu den magnetischen Strukturen von GdMnO_3 und TbMnO_3 gefunden. Diese werden nun getrennt in Abschnitt 5.1 und 5.2 zusammengefasst.

5.1 GdMnO_3

In Übereinstimmung mit [17] wurden in spezifischen Wärmekapazitätsmessungen Anomalien bei 42 K und 5 K gefunden. Dies bestätigt eine sehr gute Qualität der verwendeten Einkristalle. Ein weiterer Phasenübergang wird in der spezifischen Wärmekapazität bei 23 K beobachtet, wenn ein Magnetfeld von 0.4 T angelegt wird. Unsere Interpretation dieses Verhaltens ist, dass durch ein magnetisches Feld eine Kopplung zwischen dem Kristallgitter und dem Spinsystem hervorgerufen wird und diese durch das Feld variiert werden kann. Die Anomalie bei 5 K konnte als eine Schottky-Anomalie interpretiert werden. Dies bedeutet, dass keine langreichweitige Ordnung der Gd-Momente vorliegt. Aus Magnetisierungsmessungen wurde geschlossen, dass die Magnetisierung entlang der c -Orientierung des Kristalles liegt. Dieses Ergebnis konnte mit resonanter Röntgen-Austauschstreueung an der Gd- L_2 -Kante bestätigt werden. Magnetisierungsmessungen zeigen einen weiteren Phasenübergang bei 20 K. Bei 17 K beobachteten wir mit der resonanten Austauschstreueung das Auftreten eines resonanten Reflexes mit einem Propagationsvektor von ungefähr $(0 \ 1/4 \ 0)$. Wir vermuten, dass diese beiden Temperaturen denselben Phasenübergang bezeichnen. Die Unterschiede können dadurch erklärt werden, dass ein kleines Magnetfeld bei der Magnetisierungsmessung anlag. Die Messungen der resonante Austauschstreueung wurden hingegen im Nullfeld durchgeführt. Aus den Ergebnissen der Magnetisierungsmessungen konnte ebenso gezeigt werden, dass antiferromagnetische Korrelationen der Gd- und Mn-Momente in der paramagnetischen Phase vorliegen. Für weitere Erkenntnisse müssten Messungen bis zu Temperaturen durchgeführt werden, bei denen das Curie-Weiß-Verhalten vorliegt.

Erstmals wurden an GdMnO_3 -Einkristallen Neutronenbeugungsexperimente mit heißen Neutronen durchgeführt. Auch wenn die Daten noch keine endgültigen Schlüsse erlauben, so sind die Daten mit einer Struktur verträglich, in der die Gd- und Mn-Momente antiparallel zueinander ausgerichtet sind. Um weitere Aussagen zu machen, muss eine Übersichtsmessungen des reziproken Raumes an pulverförmigen GdMnO_3 mit Neutronen durchgeführt werden.

Mit resonanter Röntgen-Austauschstreueung wurde die Temperaturabhängigkeit des Propagationsvektors der magnetischen Struktur bestimmt. Hierbei wurden die Anomalien in der spezifischen Wärmekapazität bestätigt. Durch Messungen an der Gd- L_2 -Kante wurde die Spinpolarisation der Gd $5d$ -Zuständen bestimmt. Folgendes Modell wurde erarbeitet: Ab 42 K liegt eine inkommensurable Struktur der Mn-Momente vor. Dadurch werden die Gd $5d$ -Zustände spinpolarisiert. Unterhalb von 17 K ordnen die $4f$ -Zustände des Gd mit den Mn-Momenten, was zu einer deutlich stärkeren Spinpolarisation führt. Durch Vergleich der spezifischen Wärmekapazitätsmessungen und der resonanten Röntgen-Austauschstreueung mit veröffentlichten Ergebnissen von Magnetostruktionsmessun-

gen in [19] kann darauf geschlossen werden, dass im Nullfeld eine magnetische Struktur unterhalb von 20 K existiert, die aber nicht mit dem Kristallgitter koppelt. Um den Zusammenhang mit der ferroelektrischen Ordnung in einem angelegten Magnetfeld zu überprüfen, müssen Messungen der spezifischen Wärmekapazität mit angelegtem Magnetfeld zur a - und b -Orientierung durchgeführt werden.

5.2 TbMnO₃

Die Ergebnisse der makroskopischen Messungen stimmen mit den veröffentlichten Messungen in [17] überein. Dies bestätigt eine gute Stöchiometrie im verwendeten TbMnO₃-Einkristall. Aus den makroskopischen Messungen der spezifischen Wärmekapazität folgt, dass zwei λ -Anomalien bei 41 K und 27 K vorliegen. Zudem liegt bei 7 K eine breite Anomalie vor. Diese wurde in Analogie zum GdMnO₃ als Schottky-Anomalie interpretiert, so dass in diesem Temperaturbereich nur eine kurzreichweitige Ordnung der Tb-Momente auf einer Längenskala von etwa 100 Å vorliegt. Mit Magnetisierungsmessungen wurde für TbMnO₃ eine Korrelation der Tb- und Mn-Momente oberhalb der Néel-Temperatur von $T_N = 41$ K gefunden. Erst ab 700 K lag das Curie-Weiß-Verhalten vor. Außerdem zeigen die Magnetisierungsmessungen, dass antiferromagnetische Korrelationen der Tb- und Mn-Momente bestehen.

Bei Messungen der resonanten Röntgen-Austauschstreuung wurden für die Streuvektoren des A- und F-Typs^[12] die Lage der Magnetisierung entlang der b/c -Ebene des Kristalls bestimmt. Die Temperaturabhängigkeitsmessungen des Propagationsvektors dieser Reflexe zeigen, dass ab 41 K ein magnetischer Reflex bei einem Propagationsvektor von 0.29 r.l.u. erscheint. Dieser variiert bis 27 K und wird dann fast konstant. Diese Übergänge stimmten mit den Anomalien in der spezifischen Wärmekapazität überein. Das Verhalten von C- und G-Typ-Reflexen ist deutlich anders. Hier wird eine Spinpolarisation entlang der a -Orientierung gefunden. Zudem erscheint der magnetische Reflex erst bei 23 K und bleibt dann konstant bei einem Propagationsvektor von 0.277 r.l.u. Aus diesen Messungen konnte folgende Strukturvorstellung erarbeitet werden. Für die A-Typ und F-Typ-Streuvektoren wird durch die Ordnung der Mn-Momente eine Spinpolarisation in den Tb 5d-Zuständen induziert. Ab 27 K ordnen zusätzlich die 4f-Zustände. Bei den C- und G-Typ-Reflexen ordnen die 4f-Zustände des Tb mit dem Mn 3d-Zuständen bei 23 K. Das unterschiedliche Verhalten der Typen wird darauf zurückgeführt, dass die Reflexe zu unterschiedlichen Symmetrien gehören.

Zudem wurde mit inelastische Neutronenstreuung die magnetischen Anregungen in Abhängigkeit eines elektrischen Feldes gemessen. Hierbei konnte eine Beeinflussung des elektrischen Feldes auf die Kristallfeldanregungen beobachtet werden. Des Weiteren konnte keine Abhängigkeit der Magnonendispersion vom elektrischen Feld gemessen werden. Zudem wurde an temperaturabhängigen Messungen der Dispersion festgestellt, dass oberhalb der Néel-Temperatur von 41 K magnetische Anregungen in einen Energiebereich bis etwa 8 meV weiterhin existieren. Dies bedeutet, dass noch kein Curie-Weiß-Verhalten vorliegt. Diese Aussage konnte auch bei den makroskopischen Messungen der magnetischen Suszeptibilität gefunden werden. Hier tritt erst bei 700 K das Curie-Weiß-Verhalten auf.

6 Anhang

6.1 Gaußsche Fehlerfortpflanzung für die makroskopischen Ergebnisse in Abschnitt 3.1.3 und Abschnitt 3.2.3

$$\Delta\chi = \sqrt{\left(\frac{1}{H \cdot N} \Delta m\right)^2 + \left(\frac{m}{H^2 \cdot N} \Delta H\right)^2 + \left(\frac{m}{H \cdot N^2} \Delta N\right)^2}$$

$$\Delta C = \frac{1}{a^2} \Delta a$$

$$\Delta\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\left(\frac{2.828(T - \theta)}{2\sqrt{\chi(T - \theta)}} \Delta\chi\right)^2 + \left(\frac{2.828 \cdot \chi}{2\sqrt{\chi(T - \theta)}} \Delta T\right)^2 + \left(\frac{2.828 \cdot \chi}{2\sqrt{\chi(T - \theta)}} \Delta\theta\right)^2}$$

Literatur

- [1] H.Schmid
Multi-Ferroic Magnetoelectrics
Ferroelectrics, Vol. 162 (1994) Seite 317-338
- [2] G.A.Smolenskii and I.E.Chupis
Ferroelectromagnets
Usp.Fiz.Nauk 137,415-448 (1982)
- [3] T.Kimura, T.Goto, H.Shintani, K.Ishizaka, T.Arima and Y.Tokura
Magnetic control of ferroelectric polarisation
Nature, Vol 426, 6.November 2003, S.55-58
- [4] N.Hur, S.Park, P.A.Sharma, J.S.Ahn, S.Guha und S-W.Cheong
Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields
Nature, Vol 429, 27.Mai 2004, S.392-395
- [5] S.W.Cheong, M.Mostovoy
Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity
Nature Materials, Vol.6, January 2007 S.13-20
- [6] M.Fiebig
Revival of the magnetoelectric effect
J.Phys.D: Appl.Phys.**38**(2005) R123-R152
- [7] W.Eerenstein, N.D.Mathur and J.F.Scott
Multiferroic and magnetoelectric materials
Nature, Vol 442, 17.August 2006, **nature05023**, S.759-765
- [8] M.Mostovoy
Ferroelectricity in Spiral Magnets
Phys.Rev.Lett. **96**, 067601 (2006)
- [9] T.Kimura, S.Ishihara, H.Shintani, T.Arima, K.T.Takahashi, K.Ishizaka and Y.Tokura
Distorted perovskite with e_g^1 configuration as a frustrated spin system
Phys.Rev.B **68**, 060403(R) (2003)
- [10] R.Kajimoto, H. Mochizuki, H.Yoshizawa, H.Shintani, T.Kimura and Y. Tokura
R-Dependence of Spin Exchange Interactions in $RMnO_3$ (R =Rare-earth Ions)
Phys.Rev.Lett. **96**, 067601 (2006)
- [11] Y.Yamasaki, H.Sagayama, T.Goto, M.Matsuura, K.Hirota, T.Arima and Y.Tokura
Electric Control of Spin Helicity in a Magnetic Ferroelectric
Phys.Rev.Lett. **98**, 147204 (2007)
- [12] E.O.Wollan and W.C.Koehler
Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds $[(1-x)La, xCa]MnO_3$
Phys.Rev., Volume 100, Number 2 (1955)

- [13] Theo Hahn (Editor)
International Tables for Crystallography
Volume A, Fifth Edition 2005
- [14] T.Mori, N.Kamegashira, K.Aoki, T.Shishido, T.Fukuda
Crystal growth and crystal structures of the $LnMnO_3$ perovskites: $Ln=Nd, Sm, Eu$ and Gd
Materials Letters 54 (2002) S.238-243
- [15] K.Schroeder
Kapitel A1 in: *Magnetism goes Nano*
Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Materie und Material Band 26 (2005)
- [16] J.Hemberger, S.Lobina, H.A.Krug von Nidda, N.Tristan, V.Yu.Ivanov, A.A.Mukhin, A.M.Balbashov and A.Loidl
Complex interplay of 3d and 4f magnetism in $La_{1-x}Gd_xMnO_3$
Phys.Rev.B **70**, 024414 (2004)
- [17] T.Kimura, G.Lawes, T.Goto, Y.Tokura, A.P.Ramirez
Magnetoelectric phase diagrams of orthorhombic $RMnO_3$ ($R=Gd, Tb$ and Dy)
Phys.Rev.B **71**, 224425 (2005)
- [18] J.Baier, D.Maier, K.Berggold, J.Hemberger, A.Balbashov, J.A.Mydosh and T.Lorenz
Hysteresis effects in the phase diagram of multiferroic $GdMnO_3$
Phys.Rev.B **73**, 100402(R) (2006)
- [19] T.Arima, T.Goto, Y.Yamasaki, S.Miyasaka, K.Ishii, M.Tsubota, T.Inami, Y.Murakami and Y.Tokura
Magnetic-field-induced transition in the lattice modulation of colossal magnetoelectric $GdMnO_3$ and $TbMnO_3$ compounds
Phys.Rev.B **72**, 100102(R) (2005)
- [20] J.Blasco, c.Ritter, J.García, J.M.de Theresa, J. Pérez-Cacho and M.R.Ibarra
Structural and magnetic study of $Tb_{1-x}Ca_xMnO_3$ perovskites
Phys.Rev.B **62**, 5609 (2000)
- [21] M.Kenzelmann, A.B.Harris, S.Jonas, C.Broholm, J.Schefer, S.B.Kim, C.L.Zhang, S.-W.Cheong, O.P.Vajk and J.W. Lynn
Magnetic Inversion Symmetry Breaking and Ferroelectricity in $TbMnO_3$
Phys.Rev.Lett. **95**, 087206 (2005)
- [22] O.Prokhnenko, R.Feyerherm, M.Mostovoy, N.Aliouane, E.Dudzik, A.U.B.Wolter, A.Maljuk and D.N.Argyriou
Coupling of Frustrated Ising Spins to the Magnetic Cycloid in Multiferroic $TbMnO_3$
Phys.Rev.Lett. **99**, 177206 (2007)
- [23] J.Voigt, J.Persson, J.W.Kim, G.Bihlmayer and Th.Brückel
Strong coupling between the spin polarization of Mn and Tb in multiferroic $TbMnO_3$ determined by x-ray resonance exchange scattering
Phys.Rev.B **76**, 104431 (2007)
- [24] H.Kroha
Skript zur Vorlesung: *Vorlesung Theoretische Physik IV - SS 2005*
http://cond-mat.uni-bonn.de/th/groups/kroha/teaching/StatMech_SS05/

- [25] N.W.Ashcroft and N.D.Mermin
Festkörperphysik
zweite Auflage, Kapitel 33
- [26] *Handbuch zum PPMS*
- [27] Ch.Kittel
Einführung in die Festkörperphysik
Oldenbourg Verlag, 11.Auflage, Kapitel 2
- [28] G.L.Squires
Introduction to the theory of thermal neutron scattering
Cambridge University Press 1978
- [29] R.Kajimoto, H.Yoshizawa, H.Shintani, T.Kimura and Y.Tokura
Magnetic structure of $TbMnO_3$ by neutron diffraction
Phys.Rev.B **70**, 012401 (2004)
- [30] S.Picozzi, K.Yamauchi, G.Bihlmayer and S.Blügel
First-principles stabilization of an unconventional collinear magnetic ordering in distorted manganites
Phys.Rev.B **74**, 094402 (2006)
- [31] Th.Brückel
Kapitel 3 in:*Neutron Scattering*
Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Materie und Material Band 28
- [32] C.C.Wilson
Single Crystal Neutron Diffraction From Molecular Materials
Series on Neutron Techniques and Applications-Vol.2, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (2000)
- [33] F.De Bergevin and M.Brunel
Observation of magnetic superlattice peaks by X-ray diffraction on an antiferromagnetic NiO crystal
Phys. Lett. A**39**, 141 (1972)
- [34] D.Hupfeld
Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von $Gd_xEu_{1-x}S$ mit resonanter Austauschstreuung
Dissertation, Universität Hamburg (1998)
- [35] P.M.Gehring, I.Rebelsky, D.Gibbs, G.Shirane
Magnetic x-ray-scattering study of Tb
Phys.Rev.B **45**, 243 (1992)
- [36] Th.Brückel und W.Schweika
Kapitel 11 in:*Polarized Neutron Scattering*
Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Materie und Material Band 12 (2002)
- [37] S.W.Lovesey and S.P.Collins
X-Ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials
Oxford series on synchrotron radiation 1, Oxford University Press (1996)

- [38] J.P.Hill and D.F.McMorrow
X-ray Resonant Exchange Scattering: Polarization Dependence and Correlation Functions
Acta Cryst.(1996)**52** A S.236-244
- [39] Th.Brückel und E.Kentzinger
Kapitel B3 in:*Magnetische Schichtsysteme*
Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Materie und Material Band 2 (1999)
- [40] J.Voigt
Magnetische Strukturen in [Er/Tb]-Schichtsystemen: Einfluss der magnetischen Nachbarschaft und konkurrierender Anisotropien
Dissertation, RWTH Aachen (2003)
- [41] <http://www.physik.tu-muenchen.de/studium/betrieb/praktika/fopra/versuche/61/Anleitung.HEiDI.pdf>
- [42] http://www.ill.eu/fileadmin/users_files/Other_Sites/YellowBookCDrom/data/10_4_4.pdf
- [43] A.K.Cheetham and P.Day
Solid State Chemistry - Techniques
Oxford University Press (1987)
- [44] D.Senff, P.Link, K.Hradil, A.Hiess, L.P.Regnault, Y.Sidis, N.Aliouane, D.N.Argyriou and M.Braden
Magnetic Excitations in Multiferroic TbMnO₃: Evidence for a Hybridized Soft Mode
Phys.Rev.Lett. **98**, 137206 (2007)
- [45] A.Pimenov, A.A.Mukhin, V.Yu Ivanov, V.D.Travkin, A.M.Balbashov and A.Loidl
Possible evidence for electromagnons in multiferroic manganites
Nature physics **2**, 97 (2006)
- [46] I.Zegkinoglou
Resonant and High-Energy X-Ray Scattering Studies on Strongly Correlated Electron Systems in Transition Metal Oxides
Dissertation, Universität Stuttgart (2007)
- [47] *X-Ray Data Booklet*
<http://xdb.lbl.gov/>
- [48] Editors:Des McMorrow and Henrik Rønnow
<http://www.ill.eu/computing/cs-software/all-software/matlab-ill/spec1d/>
Version 2001
- [49] D.I.Garber and R.R.Kinsey
Neutron Cross Sections
BNL 325, Third Edition, Volume II, Curves, January 1976
- [50] Werner Massa
Kristallstrukturbestimmung
Teubner Verlag, 5.Auflage (2007)
- [51] Editors: Albert-José Dianoux and Gerry Lander
Neutron Data Booklet
Old City Publishing, second edition (2003)

- [52] T.Chattopadhyay, G.J.McIntyre and U.Köbler
Antiferromagnetic phase transition in GdAg
Solid State Communications, Vol.100, N0.2, pp.117-121, 1996

Danksagung

Der Gruppe 'Streumethoden' am Forschungszentrum Jülich möchte ich einen großen Dank aussprechen. Ich habe mich in dieser Gruppe sehr wohl gefühlt und konnte immer auf die Hilfe aller Kollegen zählen. Ganz besonderer Dank gilt meinem Betreuer Dr. Jörg Voigt, der mich bestmöglich betreut hat und zu dem ich mit allen Fragen kommen konnte. Hierdurch wurde ich sehr gut in den Bereich der multiferroischen Manganate eingeführt. Herrn Prof. Thomas Brückel danke ich dafür, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, am Forschungszentrum Jülich meine Diplomarbeit zu schreiben. Er war stets hilfsbereit bei allen Problemen. Herrn Dr. Raphael Hermann danke ich dafür, dass er mir besonders bei den makroskopischen Messungen zur Seite stand.

Herrn Prof. Karl Maier danke ich für die Betreuung dieser externen Diplomarbeit und für die Übernahme der Korrektur. Dadurch wurde für mich diese Diplomarbeit erst ermöglicht.

Ebenso möchte ich mich bei allen 'Local Contacts' bedanken ohne die die Streuexperimente nicht durchzuführen gewesen wären. Dies waren am FRM II Martin Meven, am ILL Karin Schmalzl und an der APS D. Robinson und J.W. Kim.

Besonderer Dank gilt auch meinen Freunden an der Universität Bonn, die mich während meines Studiums begleitet haben. Stefan, Sebastian und Kerstin danke ich besonders für die vielen Diskussionen und Erklärungen im Bereich der theoretischen Physik. Ohne Euch wäre mein Studium bestimmt sehr viel schwerer gewesen. Zudem danke ich allen, die meine Diplomarbeit auf Fehler aller Art überprüft haben, insbesondere Jörg, Andreas, Kerstin, Stefan und Sebastian.

Meinen Eltern sei für die Ermöglichung des Studiums gedankt. Durch die finanzielle Unterstützung musste ich mir keine Gedanken über meine Finanzen machen. Ein besonderer Dank gilt auch Moni und Rudolf, bei denen ich während meines Studiums wohnen durfte und die mir ein zweites Zuhause gegeben haben.

Vielen Dank!