

**Strukturelle und magnetische Ordnung
von multiferroischem TbMnO₃
Untersuchungen in Einkristallen und in Dünnschichten**

**von
Joost de Groot**

Diplomarbeit in Physik

vorgelegt der
Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

im
April 2008

angefertigt am
Institut für Festkörperforschung - Streumethoden (IFF-4)
Forschungszentrum Jülich
Prof. Dr. Thomas Brückel
Dr. Emmanuel Kentzinger

Selbständigkeits-Versicherung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen.

Joost de Groot

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1. Multiferroika	3
1.1. Eigenschaften von Multiferroika	3
1.2. Multiferroisches TbMnO_3	7
1.3. TbMnO_3 als Dünnschicht	10
2. Streutheorie	11
2.1. Braggsche Gleichung und Röntgenstreuung	13
2.2. Neutronenstreuung	16
2.3. Magnetisch resonante Röntgenstreuung	18
3. Experimentelle Methoden	23
3.1. Probenherstellung	23
3.1.1. Pulsed Laser Deposition	23
3.1.2. Floating Zone Ofen	24
3.2. Rutherford Streuung	26
3.3. Magnetometrie	26
3.3.1. PPMS - Physical Property Measurement System	26
3.3.2. MPMS - Magnetic Property Measurement System	27
3.4. Röntgenbeugung	28
3.4.1. Vierkreisdiffraktometer	28
3.4.2. Reflektometer	30
3.4.3. Resonante Röntgenbeugung am Bessy	30
3.5. Neutronenbeugung	33
3.5.1. Dreiachsenspektrometer IN12	33
3.5.2. Magnetische Strukturbestimmung am DNS	34
3.5.3. Spindichtevertelung am 5C1	37
3.6. Maximum Entropy Methode	39
4. Ergebnisse und Diskussion	41
4.1. Ergebnisse der Messung am Einkristall	41
4.1.1. Messung der Spindichtevertelung im TbMnO_3	41
4.1.2. Strukturbestimmung	42
4.1.3. Spindichtevertelung	44
4.1.4. Vergleich mit der Bestimmung der makroskopischen Magnetisierung	49
4.2. Ergebnisse der Messungen an den Dünnschichten	51

4.2.1. Strukturbestimmung	51
4.2.2. SQUID Messungen	57
4.2.3. Messungen mit weicher resonanter Röntgenstrahlung am Bessy . . .	60
4.2.4. IN12-Messung	68
4.2.5. Magnetische Strukturbestimmung am DNS	71
5. Fazit	75
A. Rekonstruktion der Spindichtevertelung beider Messungen	79
B. Daten der Strukturverfeinerung	81
C. Daten der magnetischen Strukturverfeinerung bei 60 K und 6 T	83
D. Daten der magnetischen Strukturverfeinerung bei 50 K und 7 T	85
E. Literaturverzeichnis	91

Einleitung

In den letzten Jahren wurde eine umfangreiche Forschung nach Materialien betrieben, die gleichzeitig eine ferroelektrische als auch eine ferromagnetische Ordnung zeigen. Solche Materialien werden als Multiferroika bezeichnet und sind erstmalig in den 60er und 70er Jahren vom sowjetischen Forscher G.A. Smolenskii untersucht worden. In den 90er Jahren ist das Interesse an diesen Materialien sprunghaft gestiegen, da es möglich geworden ist, Multiferroika mit einer hohen Qualität herzustellen.

Von Interesse sind Multiferroika sowohl aus rein wissenschaftlicher als auch technologischer Sicht, denn die Koexistenz verschiedener langreichweitiger Ordnungen in einer Phase, kann durch die Wechselwirkung zwischen diesen zu neuen physikalischen Effekten und infolge dessen zu neuen technischen Anwendungen führen. Aus wissenschaftlicher Sicht ist hier die Kopplung zwischen den ferroischen Phasen zu nennen, die zu neuen Erkenntnissen in der Festkörperphysik führen kann.

Aus technologischer Sicht sind sie ebenfalls sehr interessant, aufgrund des Auftretens von magnetischem und elektrischem Verhalten in einer Phase, was dazu führen könnte, dass es zukünftige Anwendungen gibt, in denen Multiferroika als Speichermedien eingesetzt werden. Bei diesen wird es eventuell zu einem elektrischen Schreiben und einem magnetischen Auslesen der Daten kommen, was eine Beschleunigung dieser Vorgänge ermöglichen könnte. Um die spätere Anwendung von multiferroischen Materialien in Speichermedien zu ermöglichen, ist es von großem Interesse ihr Verhalten in Form von Dünnschichten zu untersuchen. Eine der Hauptaufgaben wird es sein, Multiferroika zu erzeugen, die auch noch bei hohen Temperaturen eine starke Kopplung zwischen den ferroischen Ordnungen zeigen, und die ein möglichst starkes magnetisches und elektrisches Feld erzeugen. Multiferroika in Dünnschichten könnten aufgrund von Gitterverzerrungen und Effekten der reduzierten Dimensionalität, auch ein ganz anderes Verhalten aufweisen als solches im einkristallinen Material. Diese Effekte gilt es zu untersuchen und zu verstehen, um sie für eventuelle mögliche technische Anwendungen nutzbar zu machen.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es TbMnO_3 -Dünnschichten hinsichtlich ihrer strukturellen und magnetischen Eigenschaften zu charakterisieren. Die strukturelle Charakterisierung wird mittels Röntgenstreuung durchgeführt. Hier ist von besonderem Interesse der Zusammenhang zwischen den Gitterparametern des Substrates und der aufgewachsenen Schicht. Dieses ist für die späteren Streuexperimente, mit denen die magnetische Struktur bestimmt wird, von großem Belang. Außerdem wurde die optimale Wachstumstemperatur der Dünnschichten ermittelt. Zur Untersuchung der magnetischen Struktur werden makroskopische Messungen und verschiedene Streuexperimente durchgeführt. Des Weiteren

wurden die magnetischen Eigenschaften eines TbMnO_3 -Einkristalls in der paramagnetischen Phase untersucht, um herauszufinden, ob in dieser Phase eine Kopplung zwischen den Mangan und Terbium-Momenten vorliegt.

Kapitel 1.

Multiferroika

1.1. Eigenschaften von Multiferroika

Multiferroika sind Materialien, die sich dadurch auszeichnen, dass ihr Verhalten in einer Phase gleichzeitig mindestens zwei der folgenden Eigenschaften ferromagnetisch, ferroelektrisch und ferroelastisch besitzen.

- Um ein ferromagnetisches Verhalten zu erzeugen, bedarf es nicht komplett gefüllter Schalen der Atome. Da sich die Schalen nach den Hundschen-Regeln füllen, gibt es nur in solchen Schalen ungepaarte Elektronen, welche nicht komplett gefüllt sind. Diese ungepaarten Elektronen führen zu einem magnetischen Moment des Atoms. Existiert eine Austauschwechselwirkung zwischen den Momenten, so kann sich eine langreichweitige magnetische Ordnung einstellen. Ferromagnetische Ordnung ist in Magnetisierungsmessungen in Form eines Hystereseverhaltens sichtbar.
- Ferroelektrizität tritt auf, wenn aufgrund einer Verschiebung verschieden geladener Ionen im Kristallgitter ein permanentes elektrisches Dipolmoment auftritt. Die elektrische Polarisierung von diesem Material durchläuft, in Abhängigkeit von der angelegten elektrischen Feldstärke, eine Hysteresekurve. Wie Ferromagnete, besitzen auch diese Materialien eine kritische Temperatur, oberhalb der sie ihr ferroelektrisches Verhalten verlieren.
- Ferroelastisch bezeichnet das Verhalten eines Körpers, seine Kristallstruktur bei Einwirken einer äußeren Kraft zu verändern. Ferroelastische Materialien zeigen in einem Kraft-Verformungs-Diagramm ein Hystereseverhalten.

Einen Überblick über die verschiedenen Formen der ferroischen Phasen und ihr Zusammenspiel gibt Abbildung 1.1.

Bei einigen multiferroischen Materialien gibt es eine Kopplung zwischen der elektrischen Polarisierung und dem magnetischen Moment. Bei ihnen beruht das ferroelektrische Verhalten in der multiferroischen Phase nicht auf einer Verschiebung des Ladungsschwerpunktes, sondern wird durch die Anordnung der Spinnmomente dieser Verbindungen induziert.

Das gleichzeitige Auftreten von Ferroelektrizität und Ferromagnetismus in einem Material, lässt sich anhand der Landau-Theorie erklären. Hierbei bedient man sich der freien Energie

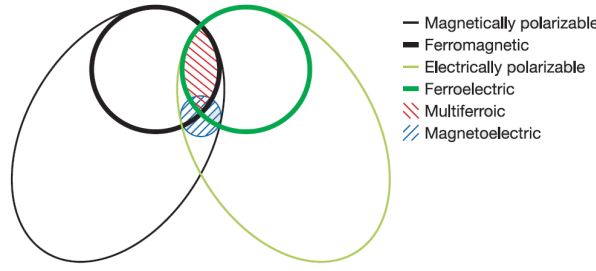


Abbildung 1.1.: Darstellung des Zusammenspieles zwischen multiferroischen und magnetoelektrischen Materialien. Abbildung entnommen aus [39].

F und schreibt sie als Summe über die Einsteinschen Koeffizienten. Es ergibt sich folgende Entwicklung:

$$F(\vec{E}, \vec{H}) = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \dots \quad (1.1)$$

Hierbei sind P^S und M^S die spontane Polarisierung und Magnetisierung der Probe, ϵ und μ die elektrische und magnetische Suszeptibilität und α_{ij} entspricht einem Tensor, der die Kopplung zwischen dem magnetischen und dem elektrischen Feld beschreibt. Differenziert man die Gleichung (1.1) der freien Energie nach dem elektrischen Feld, so erhält man die Polarisierung (1.2). Bei Differenzierung von (1.1) nach dem magnetischen Feld erhält man die Magnetisierung (1.3).

$$P_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^S + \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \dots \quad (1.2)$$

$$M_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^S + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_i + \dots \quad (1.3)$$

Der Tensor α_{ij} beschreibt somit einerseits die Induktion einer magnetischen Polarisierung durch ein elektrisches Feld und andererseits die Induktion einer elektrischen Polarisierung durch ein magnetisches Feld. Dieser Effekt wird als linearer magnetoelektrischer Effekt (ME) bezeichnet. Wenn man Terme höherer Ordnung in Gleichung (1.3) berücksichtigt, treten auch nichtlineare Effekte auf. Für gewöhnlich wird der Begriff magnetoelektrischer Effekt aber nur für den linearen Term verwendet.

Eine weitere Eigenschaft, die multiferroische Materialien auszeichnet ist, dass in ihnen eine doppelte Symmetriebrechung sowohl hinsichtlich Zeitumkehr als auch hinsichtlich Raum-inversion vorliegt. Bei einem rein ferroelektrischen Material ist eine Zeitumkehr möglich, ohne dass die Polarisierung $\vec{P}$ ihr Vorzeichen ändert. Anwendung einer Inversionsoperation kehrt das Vorzeichen von $\vec{P}$ um. Bei ferromagnetischen Materialien ist Zeitumkehrsymmetrie gebrochen, weil bei der Zeitumkehr das magnetische Moment $\vec{M}$ sein Vorzeichen umkehrt, hingegen lassen inversionssymmetrische Abbildungen das magnetische Moment $\vec{M}$ unverändert. Bei multiferroischen Materialien ist diese Symmetriebrechung von beiden

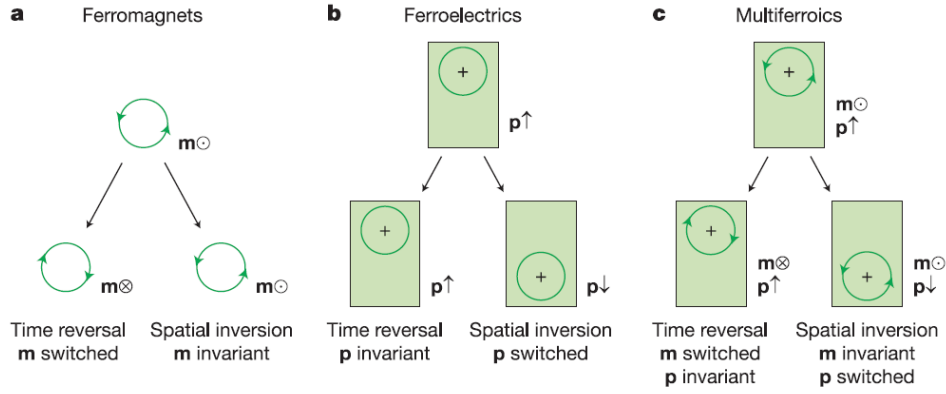


Abbildung 1.2.: Symmetriebrechung der Magnetisierung $\vec{M}$ und der elektrischen Polarisation $\vec{P}$ in ferroischen Materialien. Abbildung entnommen aus [39].

Eigenschaften gleichzeitig vorhanden, so dass sie weder invariant gegen Zeitumkehr, noch gegen Rauminversion sind. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 1.2 graphisch illustriert.

Auch bei einer insgesamt zentrosymmetrischen Kristallstruktur kann die Lagesymmetrie des magnetischen Atoms nicht zentrosymmetrisch sein. Darüber hinaus kann die Inversionssymmetrie aufgrund von Modulationen gebrochen werden. Solch ein Verhalten liegt vor, wenn die Spinnomente der einzelnen Atome eine nicht zentrosymmetrische Struktur aufweisen. In diesem Fall ist es möglich, dass die Anordnung der Spinnomente eines Elementes eine elektrische Polarisation induziert. Dieses ist in Abbildung 1.3 für verschiedene Spinanordnungen gezeigt. In Abbildung 1.3 a ist der Fall einer Spinanordnung gezeigt, die aufgrund der immer noch inversionssymmetrischen Anordnung der Spins, keine Nettopolarisation aufweist. Um nun eine spontane Polarisation aufzubauen, bedarf es einer Spinstruktur, wie sie in Abbildung 1.3 b gezeigt ist. Eine solche Spinstruktur kann sich in einem frustrierten Spinsystem ausbilden. Frustration bedeutet in diesem Fall, dass die Austauschwechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn ferromagnetisch ist, während es eine antiferromagnetische Kopplung zu den übernächsten Nachbarn gibt. Da aber bei einigen Elementen die Wechselwirkung zu den übernächsten Nachbarn aufgrund der räumlichen Nähe auch sehr stark ist, kommt es zu einer Situation, in der beide Bedingungen nicht mehr gleichzeitig erfüllt werden können. Die dem Energieminimum entsprechende Spinstruktur kann nicht alle Bindungen (zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn) voll befriedigen, man spricht von Frustration.

Es ist möglich eine Aussage über die Stärke und Richtung der spontanen Polarisation zu treffen [42, 10]. Gleichung (1.4) gibt den Zusammenhang zwischen Polarisation und Anordnung der Spinnomente [13], $\vec{e}_{ij}$ ist hierbei ein Einheitsvektor der in Richtung der Verbindung der jeweiligen Spinnomente zeigt und $\vec{S}_i$ und $\vec{S}_j$ sind die Spinnomente der Atome an den Positionen i und j.

$$\vec{P} \propto \vec{e}_{ij} \times (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \quad (1.4)$$

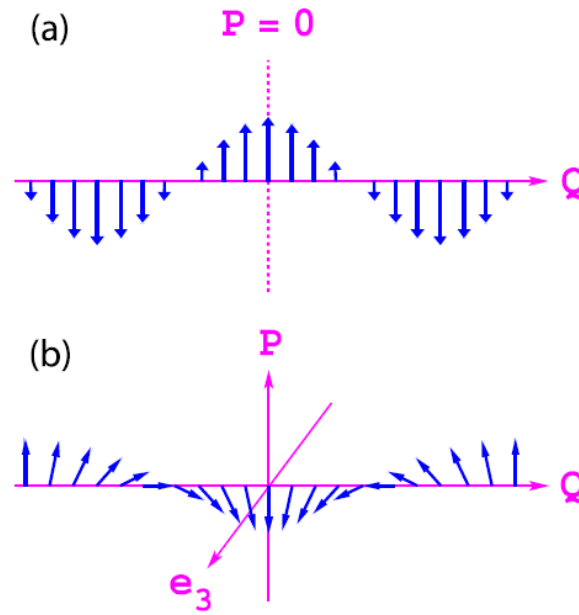


Abbildung 1.3.: (a) Darstellung einer Spindichtewelle, die keine Polarisation induziert. (b) Bei einer Spiralstruktur kann eine Polarisation auftreten. Abbildung aus [29].

Hieraus ist ersichtlich, dass ein magnetoelektrischer Effekt vorliegt, da die Spinnmomente eine elektrische Polarisation hervorrufen, die an die magnetische Ordnung gekoppelt ist.

Eine Klasse bei der ein solches Verhalten auftritt, sind einige Seltenerd-manganate SeMnO_3 . Bei ihnen wird aufgrund einer Spinfustration bei tiefen Temperaturen eine inkommensurable Spinstruktur induziert. Diese kommt aufgrund der magnetischen Frustration der Spinnmomente des Mangan zustande, die mit ihren nächsten und übernächsten Nachbarn eine ferromagnetische bzw. antiferromagnetische Kopplung eingehen. Einen Überblick über die verschiedenen Seltenerd-manganate verschafft Abbildung 1.4. In dieser Abbildung ist die magnetische Struktur in einem Phasendiagramm mit dem Mn-O-Mn Bindungswinkel und der Temperatur für verschiedene Seltenerd-atome dargestellt. Der Ionenradius der Seltenerden ist bei den Elementen mit kleinerem Winkel ebenfalls kleiner, was einen Effekt auf die Kristallstruktur und die magnetische Wechselwirkung zwischen den Nachbarn und nächsten Nachbarn hat. Für Seltenerden mit großen Mn-O-Mn Bindungswinkel kommt es zur Ausbildung eines A-Typ Antiferromagnetismus [31]. Dieses bedeutet, dass sich ganze Ebenen antiferromagnetisch zueinander anordnen [40]. Alle SeMnO_3 zeigen bei höheren Temperaturen ein paramagnetisches Verhalten und bei Temperaturen unter 700K eine orbitale Ordnung. Deutlich zu sehen ist, dass es bei den Seltenerdelementen Dy und Tb zur Ausbildung einer inkommensurablen antiferromagnetischen (IC-AF) Spinstruktur unter einer Temperatur von etwa $T \approx 41\text{K}$ kommt. Inkommensurabel bedeutet hierbei, dass der Propagationsvektor der Spinwelle nicht mehr ein einfach rationales Vielfaches der entsprechenden Elementarzellendimension ist. Nur die Seltenerd-manganate mit diesen beiden Elementen zeigen auch unterhalb von etwa $T = 28\text{K}$, der Lock-in Temperatur,

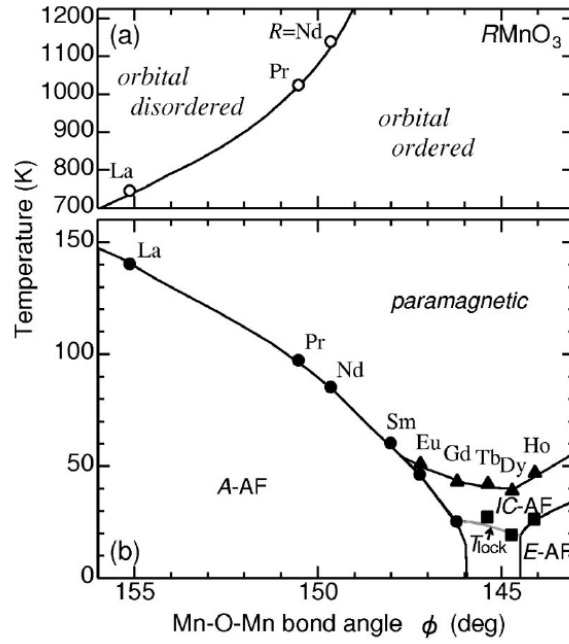


Abbildung 1.4.: Magnetisches Phasendiagramm der Ordnungsphänomene bei den verschiedenen RMnO_3 als Funktion des Mn-O-Mn Bindungswinkels. Abbildung entnommen aus [24].

die Ausbildung einer multiferroischen Phase, in der die Spinstruktur der Mn-Atome Ferroelektrizität induziert.

1.2. Multiferroisches TbMnO_3

TbMnO_3 besitzt eine orthorhombische Kristallstruktur mit der Raumgruppe $Pbnm$ (62) [14]. Die Einheitszelle hat in dieser Raumgruppe die folgenden Gitterparameter $a = 5,3019 \text{ \AA}$, $b = 5,8557 \text{ \AA}$ und $c = 7,4009 \text{ \AA}$ (aus [18]). Einen Überblick über die Positionen, welche die Atome in der Elementarzelle einnehmen, verschafft Abbildung 1.5. Die Mn-Atome befinden sich in Oktaederlücken, welche durch den Sauerstoff aufgespannt werden, und in Abbildung 1.5 als lila Polygone dargestellt sind. Es liegt eine verzerrte Perovskitstruktur vor, was durch die Oktaeder, welche gegeneinander verkippt sind, bedingt ist. Die O2 Sauerstoffatome liegen daher nicht mehr in einer Ebene, wie es in einer normalen perovskitischen Struktur der Fall ist. In einer Elementarzelle befinden sich 4 Terbium-, 4 Mangan- und 12 Sauerstoffatome. Die Lage dieser Atome und ihre Symmetrieeigenschaften sind in Tabelle 1.1 dargestellt.

Unter Berücksichtigung der Elektronegativität der jeweiligen Elemente und unter der Annahme einer rein ionischen Bindung, folgt für die Elemente folgende Besetzungen der Elektronenschale. Die Manganatome liegen hier als Mn^{3+} vor, was dazu führt, dass diese aufgrund ihrer Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^4$ keine besetzten s -Schalen mehr haben

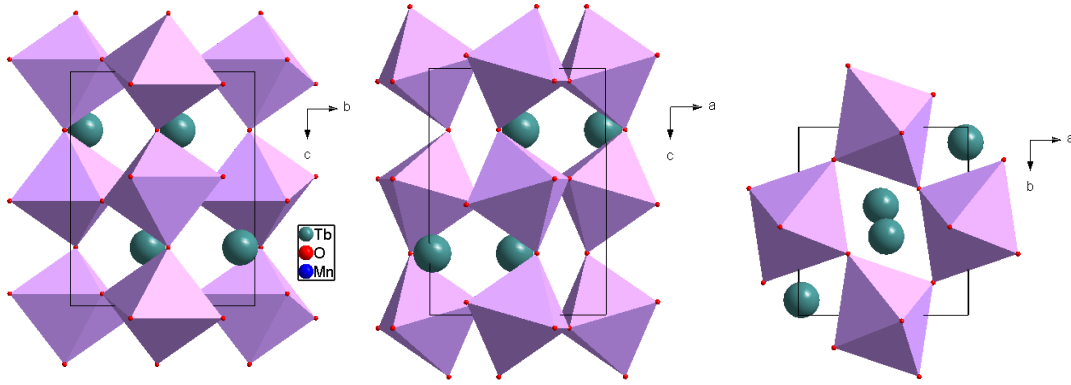


Abbildung 1.5.: Darstellung der perovskitischen Kristallstruktur des TbMnO_3 entlang der a, b und c Richtung projiziert.

und die d -Schalen nicht ganz gefüllt sind. Daher hat dieses Element bei einer solchen Elektronenkonfiguration ein nicht verschwindendes Spinmoment. Die Sauerstoffatome liegen in dieser Verbindung aufgrund ihrer hohen Elektronegativität als O^{2-} vor und zeigen kein magnetisches Verhalten, da ihre p -Schalen bei dieser Elektronenkonfiguration $[\text{He}]2s^22p^6$, durch die zusätzlichen Elektronen gefüllt sind und daher kein magnetisches Moment besitzt. Das Terbium liegt wie das Mangan in der Form Tb^{3+} vor und hat daher bei der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^8$ nicht gefüllte f -Orbitale. Hieraus folgt für das Terbium in dieser Elektronenkonfiguration, dass es ein Gesamtbahnmoment von $L = 3$ und einen Gesamtspin von $S = 3$ hat. Daraus folgt ein Gesamtdrehimpuls von $J = 6$. Aufgrund der Oxidationszahl vom Mangan würde dieses ein Gesamtbahnmoment von $L = 2$ haben, da aber das Bahnmoment des Mangan gequencht ist folgt, dass $L = 0$ ist. Gequencht heißt, dass es aufgrund der Bindung von den Atomen im Kristall zu einer anderen Besetzung der Energieniveaus, durch die Elektronen kommt, was eine Reduzierung des Bahnmomentes bewirkt [32] und nur das Spinmoment übrig bleibt. Daraus ergibt sich mit $S = 2$ ein Gesamtmoment von $J = 2$ für das Mangan.

Element	Wyckoff Position	x	y	z
<i>Tb</i>	4c	0,9826	0,0815	0,250
<i>Mn</i>	4b	0,5	0	0
<i>O1</i>	4c	0,0991	0,481	0,250
<i>O2</i>	8d	0,697	0,3363	0,044

Tabelle 1.1.: Positionen der Atome in der TbMnO_3 Struktur und ihre Symmetrieeigenschaften. Daten entnommen aus [41].

Das magnetische Phasendiagramm als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 1.6 zu sehen. Das magnetische Verhalten ist entlang der drei Hauptrichtungen unterschiedlich, es liegt also ein magnetisch anisotropes Verhalten vor. Ab einer Temperatur von $T=41\text{ K}$ geht das paramagnetische Verhalten in eine Phase über, in der sich die Mn-Momente antiferromagnetisch in einer inkommensurablen Struktur mit einem Propagationsvektor

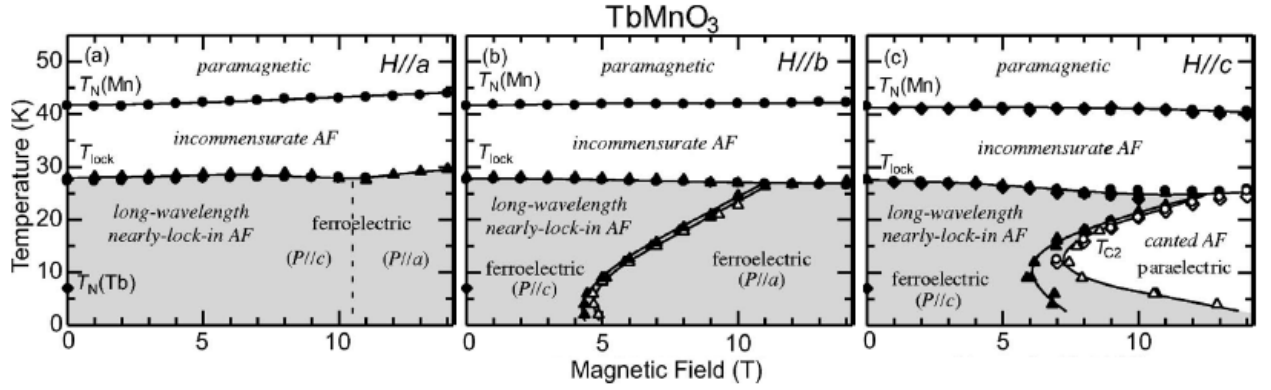


Abbildung 1.6.: Magnetisches Phasendiagramm des TbMnO_3 als Funktion der Temperatur für verschiedenen Hauptachsenrichtungen. Abbildung entnommen aus [23].

von $\vec{Q} = (0q_m0)$, $q_m = 0,29 \text{ r.l.u.}$ anordnen. Unterhalb von $T=28 \text{ K}$ tritt ein erneuter Phasenübergang auf, bei dem Ferroelektrizität auftritt und somit ein multiferroisches Verhalten vorliegt.

Aufschluss über die Anordnung der Spinmomente in den zwei inkomensurablen Phasen, in denen es zu einer Anordnung der Mn-Spinmomente kommt, gibt Abbildung 1.7. Hier wird die Ausrichtung der Spins in der bc -Ebene gezeigt, zum einen bei einer Temperatur von $T=35 \text{ K}$, und zum anderen bei einer Temperatur von $T=15 \text{ K}$. Bei der Temperatur von $T=35 \text{ K}$ richten sich die Mn-Momente in den benachbarten Ebenen antiferromagnetisch in einer inkomensurablen sinusförmigen Ordnung aus. In diesen Ebenen ordnen sich die Momente in b -Richtung, mit einem Propagationsvektor von $q_m = 0,29 \text{ r.l.u.}$ aus. Eine Veränderung der magnetischen Struktur tritt bei einer Temperatur von $T=28 \text{ K}$ auf, hier ordnen sich jetzt die Mn-Momente in einer chiralen Struktur in der bc -Ebene an und wie vorher beschrieben tritt aufgrund des Brechens der Inversionssymmetrie eine spontane ferroelektrische Polarisation in c -Richtung auf [22].

Unter einer Temperatur von ca. $T=8 \text{ K}$ setzt eine langreichweitige Ordnung der Terbium Momente ein [34]. Diese zeigen einen Propagationsvektor von $\vec{Q} = (0q_{m,Tb}0)$, der einer Modulation von $q_{m,Tb} = 0,41 \text{ r.l.u.}$ hat. Es ist möglich diese Polarisation durch Anlegen eines magnetischen Felds von ca. 2 T in a -Richtung zu drehen [42, 10], was darauf zurückzuführen ist, dass sich die Mn-Momente nicht mehr in der bc -Ebene befinden, sondern deren Ausrichtung durch das Magnetfeld in die ab -Ebene gedreht wird.

Es ist auch über eine Gitterverzerrung berichtet worden [37, 33], die aufgrund einer magnetoelastischen Kopplung auftritt. Diese Kopplung ist Proportional zu M^2 , was aufgrund der Tatsache, dass $M \propto \sin(q_m)$ ist, zu einer Propagation der Form $\vec{Q} = (0q0)$ mit $q \approx 2 q_m$ führt.

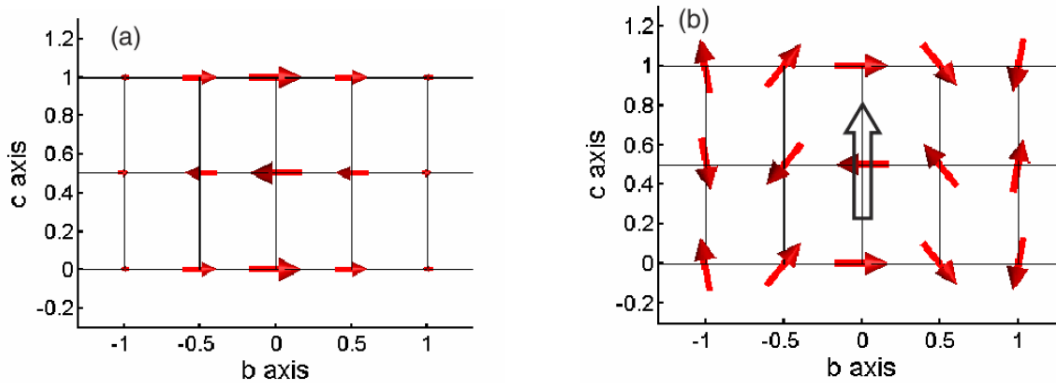


Abbildung 1.7.: Spinstruktur der Mangan Momente bei den verschiedenen Ordnungstemperaturen in der bc-Ebene gezeigt. In (a) ist die Ausrichtung bei einer Temperatur von 35 K und in (b) bei einer Temperatur von 17 K . Der schwarze Pfeil gibt die Richtung der elektrischen Polarisation in der multiferroischen Phase an. Abbildung entnommen aus [22].

1.3. TbMnO_3 als Dünnschicht

Ein Ziel dieser Diplomarbeit ist es, das strukturelle und magnetische Verhalten von TbMnO_3 -Dünnschichten zu untersuchen. [3]. Als Trägermaterial, auf dem die TbMnO_3 -Dünnschichten aufgewachsen werden sollen, dient in diesem Fall LaAlO_3 als Substrat. Dieses wurde von der Firma MATECK geliefert. Dieses Material hat nur ein sehr schwaches diamagnetisches Verhalten und eignet sich daher als Substrat für dünne magnetische Schichten. Die Gitterkonstanten sind in dem kubischen Material $a = b = c = 3.7896\text{ \AA}$ [6]. Es wurde bereits von der Firma in Substrate der Größe $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ in Richtung der kubischen Elementarzelle zugeschnitten.

Es wurde bereits von verschiedenen Gruppen über die Herstellung multiferroischer Schichten auf LaAlO_3 berichtet und auch schon Experimente durchgeführt [9]. Jung-Hyuk Lee [20] berichtete bereits darüber, dass es gelungen ist, TbMnO_3 in einer hexagonalen Phase auf einem YSZ (Yttrium stabilisiertes Zirkonium) Substrat epitaktisch aufwachsen zu lassen. Bei diesen Dünnschichten wurde bei der ferroelektrischen Phase eine Erhöhung der Ordnungstemperatur von 27 K auf 60 K beobachtet. Das Ziel solcher Untersuchungen ist es, den multiferroischen Charakter dieser Materialien durch Veränderungen der Gitterparameter zu verändern. In Kapitel 1.1 wurde bereits gezeigt wie empfindlich das magnetische Verhalten dieser Seltenerd-manganate auf den Mn-O-Mn Bindungswinkel reagiert. Dieser Bindungswinkel ist abhängig von der Größe des im System eingebauten Seltenerd-atomes und somit könnte es auch möglich sein, durch gezieltes Verändern der Elementarzelle das multiferroische Verhalten zu beeinflussen. Ein weiterer Effekt, der bei diesen multiferroischen Schichten einen Einfluss haben kann, ist die Reduzierung der Dimensionalität bei sehr dünnen Schichten, was zu einem ganz anderen Verhalten dieser Materialien führen kann.

Kapitel 2.

Streutheorie

Die Abstände, in denen sich die Atome in einem Festkörper anordnen, liegen bei Kristallen in der Größenordnung von einigen Ångström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} m$). Um genaue Aussagen über die Kristallstruktur und Anordnung der Atome in einer periodischen Struktur treffen zu können, bedient man sich Streuexperimenten. Die Wellenlänge der Sonden, mit denen man die Proben untersucht, sollte eine Größenordnung haben, die mindestens so klein ist, wie die Struktur der zu untersuchenden Materie.

Um Aussagen über das Streuverhalten verschiedener Sonden mit Materie treffen zu können, ist es notwendig, das System quantenmechanisch zu betrachten. Hierbei wird das zu streuende Teilchen beschrieben als eine Wellenfunktion, die sich im Raum als ebene Welle fortbewegt. Man geht davon aus, dass das Teilchen an einem Potential $V(r)$ gestreut wird. Was durch die Schrödingergleichung der Form (2.1) beschrieben werden kann.

$$H\Psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \right) \Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi \quad (2.1)$$

In dieser Gleichung ist Ψ die Amplitude der Aufenthaltswahrscheinlichkeit und m die Masse des Teilchens. Im Falle einer elastischen Streuung ist die Energie des einfallenden Teilchens gleich der Energie des gestreuten Teilchens. Die Zeitabhängigkeit der Schrödingergleichung (2.1) kann durch den Faktor $\exp(-i\frac{E}{\hbar}t)$ abgespalten werden. Unter Berücksichtigung des Wellenvektors, welcher das Streupotential berücksichtigt (2.2), kann Gleichung (2.1) in eine zeitunabhängige Schrödingergleichung der Form (2.3) geschrieben werden.

$$k^2(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(\vec{r})) \quad (2.2)$$

$$\Delta\Psi + k^2(\vec{r})\Psi = 0 \quad (2.3)$$

Diese Gleichung (2.3) läßt sich für den Fall $V(\vec{r}) = 0$ durch ebene Wellen einfach lösen. Um diese Differentialgleichung mit Potential zu lösen, wird der Term mit dem Potential separiert und als Konstante χ behandelt, wie in Gleichung (2.4) gezeigt.

$$(\Delta + k^2) \Psi = \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}) \Psi =: \chi \quad (2.4)$$

Zu Gleichung (2.4) lassen sich nun Lösungen finden die dieses Problem für ein festes χ lösen, diese sind von der Form:

$$(\Delta + k^2) G(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (2.5)$$

Hierbei repräsentiert die Gleichung die Streuung einer ebenen Welle an einem punktförmigen Potential. Für G ergibt sich somit eine Lösung von:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{4\pi |\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.6)$$

Diese Lösung (2.6) wird gemeinhin als Greensche Funktion bezeichnet. Als Gesamtlösung mit einem ausgedehnten Streupotential setzt man nun die vorher definierte Substitution χ ein und erhält:

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi^0(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} \int G(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \Psi(\vec{r}') d^3r' \quad (2.7)$$

Um diese integrale Gleichung zu lösen, kann man die einfallende ebene Welle Ψ^0 als nullte Näherungslösung auf der rechten Seite für Ψ einbringen. Dadurch läßt sich die obige Gleichung schreiben als $\Psi^1 = \Psi^0 + \mathbf{G}V\Psi^0$, bekannt als die erste Born'sche Näherung. Hierin beschreibt der Operator $\mathbf{G}$ die Greenesche Funktion. Die zweite Born'sche Näherung ist eine erneute Anwendung des Operators $\mathbf{G}$ auf der ersten, wie in Gleichung (2.8) gezeigt wird.

$$\Psi^2 = \Psi^0 + \mathbf{G}V\Psi^1 = \Psi^0 + \mathbf{G}V\Psi^0 + \mathbf{G}V\mathbf{G}V\Psi^0 \quad (2.8)$$

Diese Gleichung ist nun ein iteratives Verfahren zum Erlangen der Lösung. Bei einem schwachen Streupotential und kleinem Streuvolumen reicht es, nach dem ersten Schritt abzubrechen, da eine Mehrfachstreuung nicht sehr wahrscheinlich ist.

Zur Beschreibung eines Streuprozesses reicht es also für gewöhnlich in erster Born'sche Näherung zu rechnen, wodurch sich nun einige Näherungen machen lassen. Unter der Annahme, dass die Größe der Probe sehr viel kleiner ist als der Abstand der Probe zum Detektor, kann die Fraunhofer Näherung (Fernfeldnäherung) auf die Greensche Funktion angewendet werden:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{4\pi |\vec{r} - \vec{r}'|} \approx \frac{\exp(ik(R - \vec{r}' \cdot \vec{R}))}{R} \approx \frac{\exp(ikR)}{R} \cdot e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} \quad (2.9)$$

Diese Näherung ist gültig, wenn die Position des Detektors im Raum $|\vec{R}| = |\vec{r} - \vec{r}'|$ in Bezug auf die Probe, sehr viel größer ist als die Ausdehnung der Probe $|\vec{r}'|$. Dies eingesetzt in Gleichung (2.7) ergibt als Lösung (2.10).

$$\Psi^1(\vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}} + \frac{e^{ikR}}{R} \frac{2m}{4\pi\hbar^2} \int V(\vec{r}') e^{i\vec{Q}\vec{r}'} d^3r' \quad (2.10)$$

und ist die Summe der Streuamplituden des einfallenden Strahls mit dem gestreuten Strahl, wobei der zweite Term die Amplitude des gestreuten Strahls darstellt. Die Intensität ist proportional zum Betragsquadrat der Streuamplitude, welche die Fouriertransformation des Streupotentials repräsentiert, wie in Gleichung 2.11 zu sehen ist.

$$I(\vec{Q}) \propto |F(\vec{Q})|^2 = \left| \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int V(\vec{r}') e^{i\vec{Q}\vec{r}'} d^3r' \right|^2 = |\mathcal{F}[V(\vec{r})]|^2 \quad (2.11)$$

Da bei Streuexperimenten nur Intensitäten gemessen werden können, und diese proportional zum Betragsquadrat der Amplitude sind, geht die Phaseninformation verloren. Somit ist eine direkte Rücktransformation der gemessenen Intensitäten mittels Fouriertransformation nicht möglich.

Ausschlaggebend für das Streuverhalten verschiedener Teilchen ist die Struktur des Streupotentials $V(\vec{r})$, was für die unterschiedlichen Sonden mit denen die Materie untersucht werden kann recht unterschiedlich ist. Die folgenden Kapitel geben einen Überblick über die Röntgen- und Neutronenstreuung und deren Wechselwirkungen mit dem Probenmaterial.

2.1. Braggsche Gleichung und Röntgenstreuung

Trifft ein Teilchenstrahl auf ein Streuzentrum, so werden die Teilchen kohärent gestreut. In der Annahme, dass sich diese Zentren nun in Ebenen befinden, kommt man zu dem in Abbildung 2.1 gezeigten Bild.

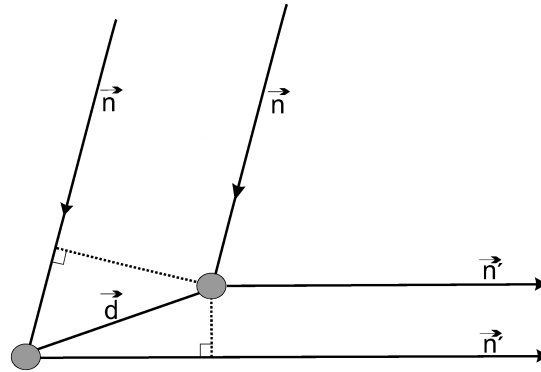


Abbildung 2.1.: Darstellung der Wegdifferenz bei der Streuung an unterschiedlichen Streuzentren.

Um die Bedingung für konstruktive Interferenz herzuleiten, betrachten wir den Wegunterschied, den ein Strahl bei den beiden unterschiedlichen Wegen durchläuft, unter Annahme, dass die beiden Zentren durch den Abstand $\vec{d}$ voneinander getrennt sind und der einfallende Strahl die Richtung $\vec{n}$ hat. Der Wellenvektor des einfallenden Strahls wird wie folgt

definiert: $\vec{k} = 2\pi\vec{n}/\lambda$. Der ausfallende Strahl soll die gleiche Form haben, nur eine andere Richtung, was wie folgt aussieht: $\vec{k}' = 2\pi\vec{n}'/\lambda$. In diesem Fall wird davon ausgegangen, dass es zu keinem Energieübertrag kommt, da die Wellenlänge durch den Streuprozess unverändert bleibt. Es ist aus Abbildung 2.1 ersichtlich, dass der Wegunterschied beider Strahlen nach dem Streuprozess wie Gleichung (2.12) definiert ist.

$$\Delta s = \vec{d} \cdot \vec{n} - \vec{d} \cdot \vec{n}' = \vec{d} \cdot (\vec{n} - \vec{n}') \quad (2.12)$$

Die Bedingung für konstruktive Interferenz ist, dass der Wegunterschied ein ganzzahliges Vielfaches m von der Wellenlänge λ sein sollte. Somit ergibt sich hieraus, unter Verwendung der Definitionen von $\vec{k}$ und $\vec{k}'$ folgende Gleichung:

$$\vec{d} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m \quad (2.13)$$

Ersetzt man nun in Gleichung (2.13) $\vec{d}$ durch einen beliebigen Vektor des Bravaisgitters $\vec{R}$, ergibt sich folgendes Bild (2.14):

$$\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m \quad (2.14)$$

Man definiert nun den reziproken Raum als die $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}'$ für die diese Bedingung gilt, wie in Gleichung (2.15) dargestellt ist.

$$e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{R}} = 1 \quad (2.15)$$

Dies kann man auch mit Hilfe der Ewald-Konstruktion grafisch darstellen. Hierbei sind die Bedingungen für konstruktive Interferenz, dass der Streuvektor $\vec{Q}$ einem Vektor $\vec{G}$ des reziproken Raumes entspricht. Somit ist das reziproke Gitter eine Fouriertransformation der Gitterpunkte. Aus Abbildung 2.2 ist es möglich, eine Bedingung für Punkte zu finden, an denen es zur konstruktiven Interferenz kommt. Bei dieser wird nur der Winkel θ zwischen einfallendem $\vec{k}$ und gestreuten Strahl $\vec{k}'$ verwendet. Das ist eine rein geometrische Überlegung, woraus mit $|\vec{k}| = |\vec{k}'| = 2\pi/\lambda$ und Gleichung (2.13) folgt:

$$\sin(\theta) = \frac{|\vec{Q}|}{2|\vec{k}|} = \frac{|\vec{k} - \vec{k}'|}{2|\vec{k}|} = \frac{m\lambda}{2d} \Rightarrow m\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.16)$$

Als Ergebnis dieser Überlegungen erhält man die Braggsche Gleichung. Sie gibt an, unter welchem Beugungswinkel es bei vorgegebener Wellenlänge und Gitterabstand ein Intensitätsmaximum gibt.

Die Braggsche-Gleichung sagt nur aus, unter welchen Bedingungen Intensitätsmaxima beobachtet werden, nicht aber, welche Intensität zu erwarten ist. Um Aussagen über die zu erwartende Intensität zu machen, ist die Verteilung der Atome in der Elementarzelle von Belang. Hierzu gibt man die Position des Atoms α in Einheiten der Basisvektoren des Gitters an.

$$\vec{r}_\alpha = u_\alpha \vec{a}_1 + v_\alpha \vec{a}_2 + w_\alpha \vec{a}_3 \quad (2.17)$$

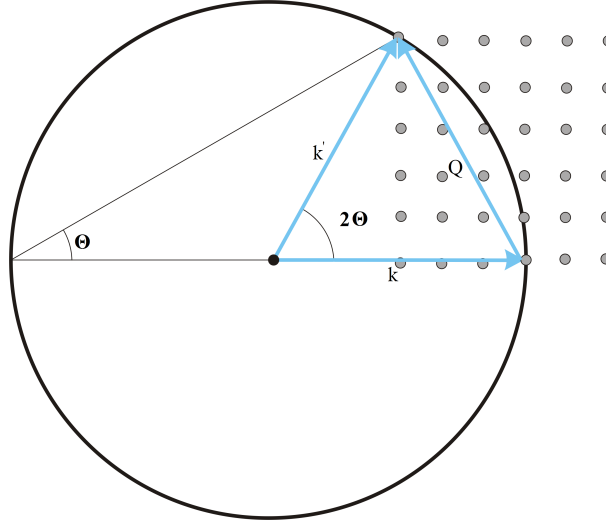


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der Ewaldkonstruktion für Streuexperimente.

Der Strukturfaktor lässt sich wie folgt berechnen:

$$F_{hkl} = \sum_{\alpha} f_{\alpha}(\vec{Q}) e^{-2\pi i(hu_{\alpha} + kv_{\alpha} + lw_{\alpha})} \quad (2.18)$$

$F(\vec{Q})$ in der obigen Gleichung ist der Strukturfaktor, er gibt an, welche Intensität bei einem Braggreflex zu erwarten ist. Seine Abhängigkeit ist von den einzelnen Streuzentren, die sich in dem Material befinden, gegeben. Sie gehen über den Formfaktor $f_{\alpha}(\vec{Q})$ mit in die Streuamplitude ein. Der Formfaktor gibt an, wie sich die Streuamplitude bei der Streuung an einem einzelnen Teilchen bei unterschiedlichem Streuvektor $\vec{Q}$ verhält. Die Intensität ist wie in Gleichung 2.11 proportional zum Quadrat des Strukturfaktors:

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad (2.19)$$

Aufgrund der Tatsache, dass jedes Atom in der Elementarzelle seinerseits als Streuzentrum wirkt, kann es sein, dass sich die Intensität dieser Streuzentren, an der Stelle wo es laut der Bragg Gleichung ein Reflex gibt, aufheben. Dieses ist von der Symmetrie der Kristallstruktur abhängig.

Röntgenbeugung

In der Gleichung 2.18 ist $f_{\alpha}(\vec{Q})$ der Formfaktor. Er hängt von der Anzahl der Elektronen und ihre Verteilung an einem einzelnen Atom ab und ist somit elementspezifisch. Seine genaue Definition ist in Gleichung (2.20) gegeben.

$$f_{\alpha}(\vec{Q}) = \int \rho_{\alpha}(\vec{r}) e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}} d^3r \quad (2.20)$$

Hierin ist $\rho_\alpha(\vec{r})$ die Elektronendichte der einzelnen Atomsorten. Dieses bedeutet, dass Atome mit einer hohen Anzahl von Elektronen eine sehr hohe Streuwahrscheinlichkeit haben. Aus diesem Grund ist es mit Röntgenstrahlung äußerst schwierig leichte Elemente wie Wasserstoff nachzuweisen.

2.2. Neutronenstreuung

Mit Hilfe von Neutronen ist es ebenfalls möglich Streuexperimente durchzuführen. Alle Teilchen haben nach de Broglie eine Wellenlänge, die mit ihrem Impuls zusammenhängt, was auch bei der Neutronenbeugung verwendet wird. So haben Neutronen bei einer gewissen Energie eine Wellenlänge von:

$$\lambda_n = \frac{h}{\sqrt{2Em_n}} \quad (2.21)$$

Gleichung (2.21) sagt z.B. aus, dass thermische Neutronen mit einer Energie von $E = 25 \text{ meV}$ eine Wellenlänge von $\lambda_n = 1,8 \text{ \AA}$ haben. Somit ist mit ihnen eine Strukturbestimmung möglich, da sich die Wellenlänge im Bereich der üblichen Kristallgitterabstände befindet.

Nukleare Streuung

Um Aussagen über die Intensität der Streuung zu machen, muss das Streupotential bekannt sein. Ein Lösungsansatz ist das Streupotential in Gleichung (2.22). Dieses Potential wird als Fermi-Pseudo-Potential bezeichnet und beruht darauf, dass die Wellenlänge der Neutronen sehr viel größer ist als die Ausdehnung des Atomkerns. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die Neutronen nur am Kern gestreut werden können. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist abhängig von der Streulänge b_i , die für verschiedene Elemente und auch verschiedene Isotope sehr unterschiedlich sein kann.

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \sum_i b_i \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (2.22)$$

Die Streuamplitude lässt sich nun nach Gleichung (2.23) berechnen und ist ein Äquivalent zum Strukturfaktor für elektromagnetische Strahlung, nur das der Formfaktor für die Kernstreuung der Neutronen unabhängig von $\vec{Q}$ ist.

$$F(\vec{Q}) = \sum_i b_i e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_i} \quad (2.23)$$

Wenn man nun verschiedene Isotope nimmt, die die Atompositionen R_i zufällig besetzen, muss man zur Berechnung der Intensität ein solches Verhalten berücksichtigen und den Erwartungswert bilden (2.24).

$$I(\vec{Q}) \propto |F(\vec{Q})|^2 = \left\langle \sum_i b_i e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_i} \cdot \sum_j b_j^* e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j} \right\rangle \quad (2.24)$$

Daraus ergibt sich, dass es zu einer Aufspaltung in zwei Terme kommt. Der erste Term, welcher noch den Phasenfaktor beinhaltet, ermöglicht eine Interferenz der verschiedenen Streuzentren, was als kohärente Streuung bezeichnet wird. Der zweite Term beinhaltet keine Phase mehr und ist daher nicht in der Lage bei einem Streuprozess für Interferenzen zu sorgen. Solch ein Verhalten wird inkohärente Streuung genannt.

$$I(\vec{Q}) \propto \left| F(\vec{Q}) \right|^2 = \langle b \rangle^2 \left| \sum_i e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_i} \right|^2 + N \langle (b - \langle b \rangle)^2 \rangle \quad (2.25)$$

Die inkohärente Streuung ist für viele Streuexperimente eine Ursache für einen erhöhten Untergrund und es sollten Isotope gewählt werden, die einen geringen inkohärenten Streuquerschnitt haben.

Magnetische Streuung

Bis jetzt wurde nur über Streuung der Neutronen am Kernpotential gesprochen, Neutronen besitzen aber im Gegensatz zu Photonen ein magnetisches Moment, was sie empfindlich macht auf die magnetischen Felder im Festkörper. Das Neutron wechselwirkt mit dem durch die Elektronen erzeugten magnetischen Dipolmoment. Das Wechselwirkungspotential hierfür ist in Gleichung (2.26) dargestellt.

$$V_m = \gamma_n \mu_N \vec{\sigma} \cdot \vec{B} \quad (2.26)$$

γ_n ist das gyromagnetische Verhältnis des Neutrons. Es ist definiert als der Quotient aus magnetischem Moment und Gesamtdrehimpuls des Teilchens. Für Neutronen hat es einen Wert von $\gamma_n = -1.931 \cdot \mu_N$. μ_N ist das Kernmagneton des Atomkerns und $\vec{B}$ das Magnetfeld, welches durch den Spin und die Orbitalbewegung des Elektrons ($\vec{B} = \vec{B}_s + \vec{B}_L$) erzeugt wird. Ein Streuprozess, bei dem nun das Neutron seine Bewegungsrichtung ändert und auch die Projektion seines Spinzustandes auf eine Quantisierungsachse z, kann durch die erste Bornsche Näherung wie folgt ausgedrückt werden:

$$I(Q) \propto \frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \langle \vec{k}' \sigma'_z | V_m | \vec{k} \sigma_z \rangle \right|^2 \quad (2.27)$$

Durch Berücksichtigung des magnetischen Feldes und nach einigen Rechenschritten ergibt sich folgender Ausdruck für den Streuquerschnitt der magnetischen Streuung:

$$I(Q) \propto \frac{d\sigma}{d\Omega} = (\gamma_n r_0)^2 \left| -\frac{1}{2\mu_B} \langle \sigma'_z | \hat{\sigma} \cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q}) | \sigma_z \rangle \right|^2 \quad (2.28)$$

Aus Gleichung (2.28) wird ersichtlich, dass nur die Komponente $\vec{M}_\perp(\vec{Q})$ der Magnetisierung senkrecht zum Streuvektor $\vec{Q}$ einen Beitrag zum Streuquerschnitt liefert. In Gleichung (2.28) sind $\hat{\sigma}$ die Pauli Spinmatritzen und σ_z entspricht dem Spinnmoment der einfallenden und gestreuten Neutronen entlang der z-Richtung. Es ist also nur möglich

Magnetisierungen senkrecht zum Streuvektor $\vec{Q}$ zu messen. Auch die Streuung von Neutronen kann durch einen Strukturfaktor beschrieben werden. Er hängt vom magnetischen Moment ab, das in der Streuebene liegt.

$$\vec{F}_M(\vec{Q}) \propto \int \vec{M}_\perp(\vec{r}) e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d^3r \quad (2.29)$$

Auch die magnetische Streuung besitzt einen Formfaktor für ihre Streuzentren. Er ist definiert über die Fouriertransformation der Spindichte $\rho_s(\vec{r})$ eines einzelnen Atoms. Sie verhält sich ähnlich wie der Formfaktor für elektromagnetische Strahlung, nur dass er von der Verteilung der Spinnmomente bei den einzelnen Atomen abhängt, wie Gleichung (2.30) zeigt.

$$f_m(\vec{Q}) = \int \rho_s(\vec{r}) e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d^3r \quad (2.30)$$

Für Atomsorten, die ein Spinnmoment und auch ein Bahnmoment haben, kann in der Dipolnäherung der magnetische Formfaktor jetzt ausgedrückt werden durch folgende Funktion (2.31)

$$f_m(Q) = \langle j_0(Q) \rangle + C_2 \langle j_2(Q) \rangle \quad (2.31)$$

Diese Gleichung beachtet, dass einzelne Ionen einen Spin und einen orbitalen Beitrag zum magnetischen Moment haben. Die $\langle j_l(Q) \rangle$ sind die sphärischen Transformationen der Besselfunktion $j_l(Qr)$ mit der radialen Dichteverteilung der Elektronen $R(r)$, wie in Gleichung (2.32) gezeigt.

$$\langle j_l(Q) \rangle = 4\pi \int_0^\infty j_l(Qr) R^2(r) r^2 dr \quad (2.32)$$

Aus Experimenten sind Anpassungen bekannt, um die $\langle j_l(Q) \rangle$ als Funktion einiger Parameter zu beschreiben. Diese Parameter und ihre zugrunde liegende Funktion sind in [5] angegeben. Somit ist es möglich, den Formfaktor für verschiedene Ionen der Atomsorten zu beschreiben.

2.3. Magnetisch resonante Röntgenstreuung

Eine der am meisten verwendeten Methoden zur Untersuchung magnetischer Strukturen ist die Neutronenstreuung. Sie beruht auf der Tatsache, dass das Neutron ein magnetisches Moment hat und daher mit dem magnetischen Moment der Probe wechselwirken kann, wie in Kapitel 2.2 besprochen.

Es ist aber auch möglich mit Photonen die magnetische Struktur einer Probe zu untersuchen. Photonen sind elektromagnetische Strahlung. Ihre Wechselwirkung mit den Elektronen der Atome ist hinreichend lange bekannt und wird bei den meisten Streuexperimenten zur Strukturbestimmung verwendet. Diese Strahlung hat aber auch einen magnetischen Anteil und geht auch mit den magnetischen Momenten der Atome eine Wechselwirkung

ein. Diese Wechselwirkung ist eine relativistische Korrektur bei der Streuung und daher um etwa sechs Größenordnungen kleiner als die elektrische Wechselwirkung mit den Elektronen. Sie kann nur mit sehr hohen Intensitäten nachgewiesen werden. Somit ist es ersichtlich, dass die magnetische Röntgenstreuung erst mit dem Aufkommen der Synchrotronstrahlung erste Erfolge feiern konnte. Einen Überblick über die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit einem freien Elektron und einem magnetischen Moment gibt Abbildung 2.3. Hier ist veranschaulicht, wie sich die Polarisation der Strahlung bei einem Streueignis ändert.

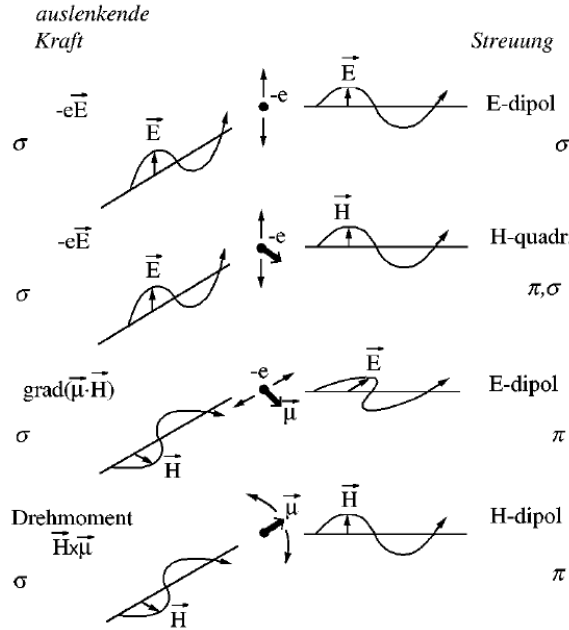


Abbildung 2.3.: Streuung einer elektromagnetischen Welle an einem Elektron. Dargestellt ist das Verhalten der Polarisation bei der Art der Streuung. Abbildung entnommen aus [4].

Aus Abbildung 2.3 wird deutlich, dass bei der reinen Ladungsstreuung, wie sie bei der Strukturbestimmung verwendet wird, keine Änderung der Polarisation auftritt. Zur Polarisationsänderung der Photonen kommt es nur, wenn eine magnetische Streuung vorliegt. Daher lassen sich Ladungsstreuung und magnetische Streuung gut voneinander trennen.

Eine Methode zur Erhöhung der Intensität der magnetisch gestreuten Strahlung ist die resonante Röntgenstreuung. Hierbei wird die Energie der Strahlung so gewählt, dass sie nahe der Absorptionskante eines Elements liegt. Dadurch werden Elektronen aus inneren Schalen in virtuelle Zustände oberhalb der Fermienergie ϵ_F angeregt. Da die Bänder nahe der Fermikante für verschiedene Spinpolarisationen der Elektronen durch die Austauschwechselwirkung aufgespalten sind, ergibt sich hieraus eine Empfindlichkeit der Streuung auf die magnetische Struktur der Probe. Abbildung 2.4 verschafft einen Überblick über die zugrundeliegenden Prinzipien. Durch die Möglichkeit speziell nur Resonanzen eines Elementes zu betrachten, ist es zudem möglich, die magnetische Ordnung elementspezifisch zu untersuchen.

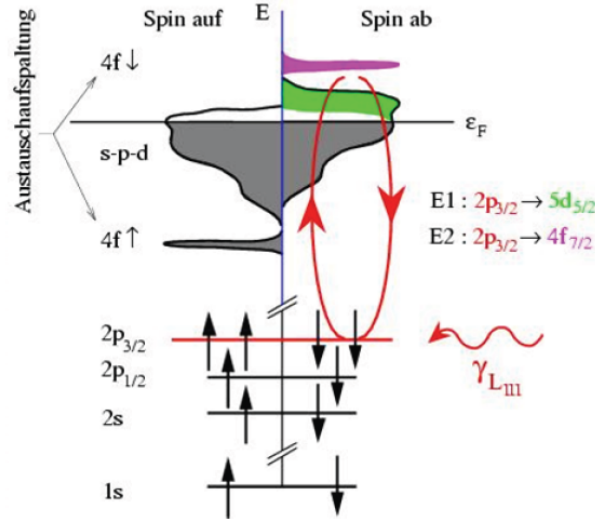


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung der magnetisch resonanten Röntgenstreuung am Beispiel des Gadoliniums. Das einfallende Photon mit der Energie an der L_3 -Kante des Gadoliniums führt zu virtuellen Übergängen der Elektronen oberhalb der Fermikante ϵ_F aus dem $2p_{3/2}$ -Niveau. Abbildung entnommen aus [17].

Mit weicher Röntgenstrahlung können Dipolübergänge der Art $3d \rightarrow 4f$ beim Terbium angeregt werden. Diese haben einen sehr großen Verstärkungsfaktor [11]. Des Weiteren ist es möglich die Übergänge vom Mangan $2p \rightarrow 3d$ zu untersuchen. Diese beiden Übergänge zeigen einen großen Verstärkungseffekt, da die Übergangsmatrixelemente F_M^1 zwischen den f - und d -Zuständen groß sind. Für Dipolübergänge lautet der Term für die Streuamplitude in 2. Näherung Störungstheorie (2.33) nach [25].

$$f_{res}^{E1}(E) = f_0(E) + f_{circ}(E) + f_{lin}(E) \quad (2.33)$$

Mit den einzelnen Termen als:

$$\begin{aligned} f_0(E) &= (\vec{\epsilon}' \cdot \vec{\epsilon}) (F_{+1}^1 + F_{-1}^1) \\ f_{circ}(E) &= i(\vec{\epsilon}' \times \vec{\epsilon}) \cdot \vec{m} (F_{-1}^1 - F_{+1}^1) \\ f_{lin}(E) &= (\vec{\epsilon}' \cdot \vec{m})(\vec{\epsilon} \cdot \vec{m}) (2F_0^1 - F_{+1}^1 - F_{-1}^1) \end{aligned} \quad (2.34)$$

Hierin ist f_0 der vom magnetischen Moment unabhängige Teil der Streuamplitude und das Streuverhalten entspricht dem Verhalten der Ladungsstreuung. In diesen Gleichungen gibt F_M^1 die energieabhängige Resonanzstärke für verschiedene Dipolübergänge mit Veränderung der Quantenzahl um M an. Die Terme f_{circ} und f_{lin} sind vom Magnetismus der Probe abhängig, nur unterscheidet sich ihr Verhalten voneinander. Der Ausdruck f_{lin} hängt quadratisch, f_{circ} hängt linear vom magnetischen Moment der Probe ab. Daher erscheinen die Reflexe von f_{lin} mit doppelten Propagationsvektor, was aufgrund der geringen Intensität nicht weiter in Betracht gezogen wurde. Die Polarisation des einfallenden

und gestreuten Strahls wird durch den Vektor $\vec{\epsilon}$ bzw. $\vec{\epsilon}'$ dargestellt. Für eine Polarisation senkrecht zur Streuebene, die sogenannte σ -Polarisation, ist $\vec{\epsilon}$ definiert als ein Vektor der Form $\vec{\epsilon} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$. Bei parallel einfallendem Strahl ist dieser Vektor $\vec{\epsilon} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$; diese wird als π -Polarisation bezeichnet. Einen Überblick über die hier zugrunde liegende Streugeometrie verschafft Abbildung 2.5. Der polarisationsabhängige Term in der Gleichung f_{circ} gibt

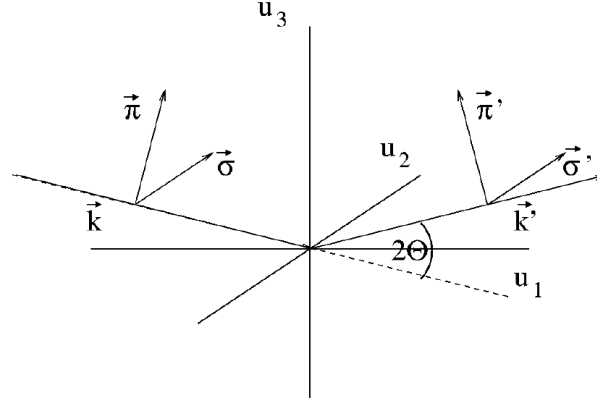


Abbildung 2.5.: Darstellung der Streugeometrie für die Definition der π - und σ -Polarisation. Abbildung entnommen aus [15]

an, welche Übergänge zwischen den jeweiligen Polarisationsrichtungen bei einem magnetischen Streuprozess möglich sind.

$$\vec{\epsilon}' \times \vec{\epsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{k} \cdot \vec{m} \\ -\vec{k}' \cdot \vec{m} & (\vec{k}' \times \vec{k}) \cdot \vec{m} \end{pmatrix} \quad (2.35)$$

Aus der Matrixdarstellung (2.35) wird deutlich, dass es bei einem Streuprozess zu Polarisationsänderungen kommen kann, es sind Übergänge der Art $\sigma \rightarrow \pi'$, $\pi \rightarrow \sigma'$, $\pi \rightarrow \pi'$ möglich. Ein Übergang der Art $\sigma \rightarrow \sigma'$ ist aber nicht möglich, da hier die Matrixelemente verschwinden. Anhand dieser Überlegungen ist es nun möglich aus polarisationsabhängigen Steuexperimenten, Rückschlüsse auf die Richtung der Magnetisierung $\vec{m}$ in einer Probe zu ziehen. Dies geschieht anhand der beobachteten Intensitäten bei verschiedenen Polarisationsrichtungen.

Kapitel 3.

Experimentelle Methoden

3.1. Probenherstellung

3.1.1. Pulsed Laser Deposition

Das 'Pulsed Laser Deposition', kurz PLD-Verfahren, ist eine Methode, bei dem das Material mittels eines leistungsstarken gepulsten Laserstrahls von einem Target auf ein Substrat als Schicht aufgebracht wird. Dieses recht junge Verfahren zur Erzeugung von Schichten und Schichtsystemen besetzt eine Lücke in den bereits ausgereiften und industriell etablierten Beschichtungsverfahren wie CVD 'Chemical Vapor Deposition' und MBE 'Molekular Beam Epitaxy', da sich hiermit recht einfach Schichten aus komplexen Materialien abscheiden lassen. Eine Skizze des typischen Aufbaus einer PLD-Anlage ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Ein weiterer Vorteil des PLD-Verfahrens ist die einfache Steuerung

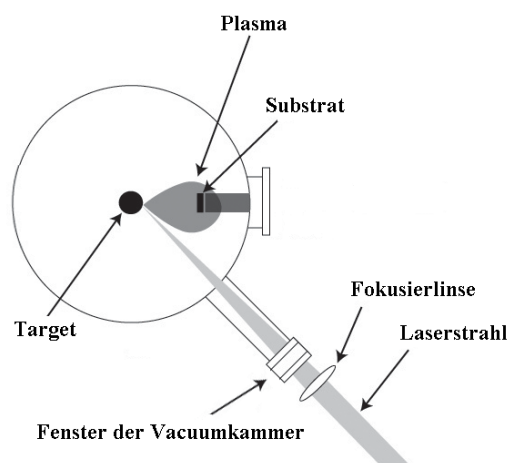


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung des Aufbaus einer PLD Anlage und die Führung des Laserstrahls auf das rotierende Target.

der Beschichtungsrate durch Änderung der Pulswiederholungsraten, ohne dabei großen

Einfluss auf andere Prozessparameter wie Druck und Temperatur auszuüben, die bei herkömmlichen Anlagen in einer Größenordnung von 0,05 bis 50 nm/s liegen.

Bei einer PLD-Anlage ist die Herstellung verschiedener Schichtdicken recht einfach zu überwachen. Die resultierende Dicke der Schicht ist linear proportional zu der Anzahl an Pulsen, die ein Herstellungsprozess hat. Der Abtrag des Materials geschieht mittels eines hochenergetischen Laserpulses, der auf das abzuscheidende Material fokussiert ist, und je nach Anforderungen des abzutragenden Materials Energiedichten von $100 MW/cm^2$ erzeugt. Bei dem $TbMnO_3$ Herstellungsprozess wurde eine Frequenz des Lasers von 10 Hz gewählt.

Das abzuscheidende Material liegt in einer gesinterten Form vor, welches das gleiche stöchiometrische Verhältnis der einzelnen Elemente aufweist, wie das zu erzeugende Material. Durch die extrem hohe Energiedichte, die der Laserstrahl auf der Oberfläche des Materials aufbringt, bildet sich ein Plasma aus, das zu einem Materialübertrag von dem Target zum Substrat führt. Das Substrat, auf dem das Schichtwachstum stattfindet, befindet sich am Rand des Plasmas und wird über einen elektrischen Heizdraht beheizt, um für ein kristallines Wachstum zu sorgen. Damit sich das Plasma ausbilden kann, findet der Abtrag in einer Vakuumkammer statt. Der Druck in der Kammer wird durch einen Sauerstoffstrom als Prozessgas auf $8 \cdot 10^{-8}$ $mbar$ gehalten. Bei der Herstellung der $TbMnO_3$ -Schichten wurde ein konstanter Sauerstofffluss von 100 ml/min gehalten. Die am häufigsten bei diesem Verfahren eingesetzten Laser sind Excimerlaser, die je nach Gas mit welchem sie betrieben werden, in einem Wellenlängenbereich von 193 nm bis 351 nm arbeiten können.

Herstellung der $TbMnO_3$ -Dünnschichten

Für diese Diplomarbeit wurden Schichten $TbMnO_3$ auf $LaAlO_3$ -Substrat aufwachsen gelassen. Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgte über eine Eichprobe, die mit einer Anzahl an Laserpulsen hergestellt wurde. An dieser Referenzschicht wurde mit Hilfe von Rutherford Rückstreuung die Schichtdicke bestimmt. Da ein linearer Zusammenhang zwischen der Anzahl an Pulsen, die ein Herstellungsprozess gedauert hat und der Schichtdicke besteht, konnte so eine definierte Schichtdicke erzeugt werden. Um die optimale Temperatur für den Herstellungsprozess zu finden, wurde ein Satz von vier Dünnschichtproben bei unterschiedlichen Heizströmen hergestellt. Der Heizstrom wurde hierbei in 1 A-Schritten von 2 A auf 5 A erhöht. Die Analyse dieser Schichten erfolgt in Kapitel 4.2.1 mithilfe eines Vierkreisdiffraktometers.

3.1.2. Floating Zone Ofen

Eine Methode um große Einkristalle aus einem polykristallinen Pulver herzustellen, ist die Methode des Zonenzüchtungsverfahrens (Optical Floating Zone Furnace). Der Herstellungsprozess hat mehrere Schritte, als erstes muss das Pulver aus verschiedenen Materialien hergestellt werden. Für einen $TbMnO_3$ -Kristall wurden die Pulver Tb_4O_7 und MnO_2 im richtigen stöchiometrischen Verhältnis für Mn und Tb zusammengebracht. Anschließend

wurde das Gemisch gemahlen und bei 1000°C kalziniert. Das Kalzinieren dient dazu, den überschüssigen Sauerstoff und andere leicht flüchtige Verunreinigungen aus dem Gemisch zu dampfen. Liegt nach diesem Prozess das TbMnO_3 -Pulver im richtigen stöchiometrischen Verhältnis vor, wird es unter hohem Druck zu Stäben gepresst und anschließend bei $1300^{\circ}\text{C} - 1350^{\circ}\text{C}$ gesintert. Beim Sinterprozess wird das Material kurz unterhalb des Schmelzpunktes gebracht, was zu einer Verfestigung der Stäbe führt. Dieser Schmelzpunkt liegt für TbMnO_3 bei etwa 1500°C . Eine höhere Temperatur beim Kalzinieren würde zum verstärkten Abdampfen des Mangan führen.

Nach diesen Schritten liegt TbMnO_3 in polykristalliner Stabform vor und kann in den Spiegelofen eingebaut werden. Bei diesem handelt es sich um eine Anordnung von 4 Ellipsoidspiegel mit jeweils einer Halogenlampe von 1000 W in einem Fokus und einem gemeinsamen Fokus aller vier Spiegel auf der Probe. In diesem Zentrum befinden sich nun zwei TbMnO_3 Probenstäbe deren Enden zusammengeführt und gemeinsam aufgeschmolzen werden. Die beiden Stäbe rotieren gegenläufig um für eine gute Durchmischung des Materials zu sorgen. Gleichzeitig bewegt sich diese Anordnung langsam nach unten durch den Fokus der Lampen. Dabei kristallisiert sich am unteren Ende beim Verfestigen der Schmelze ein TbMnO_3 -Einkristall heraus. Um zu verhindern, dass sich mehrere Kristallite bilden, kann statt des Keramikstabes ein zuvor gezüchteter Einkristall eingesetzt werden. Dieser dient zur Keimselektion und erhöht so die Wahrscheinlichkeit der Zucht eines größeren Einkristalls.

Nach Beendigung des Zuchtprozesses wird der so gewonnene Kristall mittels einer Lauekamere auf Einkristallinität überprüft. Der in Abbildung 3.2 gezeigte Kristall wurde mit dem oben erwähnten Prinzip hergestellt. Er wurde nach der Zucht entlang der Hauptorientierungen des TbMnO_3 geschnitten.

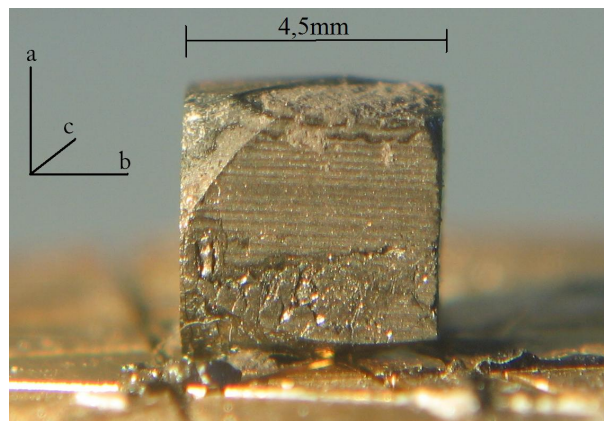


Abbildung 3.2.: Aufnahme des Kristalls mit der Zuchtnummer 110407 nach dem Schneiden entlang seiner Hauptorientierungen. Der Kristall hat Dimensionen von $a = 4,5\text{ mm}$, $b = 4,5\text{ mm}$ und $c = 3,8\text{ mm}$.

3.2. Rutherford Streuung

Bei der Rutherfordschen Rückstreuung werden hochenergetische Ionen auf die Dünnschichtprobe geschossen. Ein Detektor misst die He-Ionen, welche unter einem hohen Winkel meistens nahe 180° zurück gestreut werden energieaufgelöst. Da die Ionen bei ihrem Weg durch die Probe kontinuierlich Energie verlieren kann man aus dem aufgenommenen Energiespektrum, Rückschlüsse über die Probenzusammensetzung und die Verteilung in der Probe, ziehen. Bei einem Schichtsystem oder einer einfachen Dünnschicht verändert sich die Zusammensetzung mit der Tiefe. Dieses wird in dem aufgezeichneten Spektrum deutlich, da sich der Energieverlust der Ionen bei einem anderen Material abrupt ändert. Die Bestimmung wird umso genauer, je größer der Unterschied der Materialien in ihrer Dichte ist und je Unterschiedlicher die Ladungszahl Z der Elemente in den verschiedenen Schichten ist.

3.3. Magnetometrie

Die Magnetometrie gibt Auskunft über das magnetische Verhalten einer Probe bei Veränderung des äußeren Feldes H oder bei Änderung der Temperatur. Es müssen bei diesen Messungen mehrere Parameter wie Gewicht der Probe und Orientierung im Magnetfeld berücksichtigt werden. In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Magnetometriemessungen verwendet, die beide in diesem Kapitel erklärt werden.

3.3.1. PPMS - Physical Property Measurement System

Die Abkürzung PPMS steht für 'Physical Property Measurement System'. Es handelt sich um ein Gerät der Firma Quantum Design, welches in der Lage ist, verschiedene physikalische Eigenschaften wie spezifische Wärme und magnetische Eigenschaften der Probe zu messen. In dieser Arbeit soll nur auf die Möglichkeit eingegangen werden, das magnetische Moment einer Probe zu bestimmen. Für eine solche Messung wird dem PPMS ein 'Vibrating Sample Magnetometer'- kurz VSM-Aufsatz aufgeschraubt. Dadurch ist es möglich die Probe zwischen den zwei Aufnahmespulen mit einer Frequenz von 40 Hz oszillieren zu lassen. Diese Oszillation induziert aufgrund der Magnetisierung der Probe einen elektrischen Strom in den Spulen, wobei die Komponente der Spannung mit der Frequenz der Oszillation heraus gefiltert und analysiert wird. Dadurch ist es möglich mit Hilfe des Induktionsgesetzes Rückschlüsse auf das resultierende Gesamtmoment der Probe $M(H)$ zu treffen. Die eingebauten Proben sollten nicht sehr groß sein, da bei der Berechnung des Gesamtmomentes von einer punktförmigen magnetischen Dipolquelle ausgegangen wird. Das PPMS ist in der Lage die Magnetisierung bis zu einem äußeren Feld von 9 T und einer minimalen Temperatur des Helium-Kryostaten bis zu $1,8\text{ K}$ zu messen. Das magnetische Feld wird durch zwei supraleitende Spulen erzeugt, die sich im Heliumbad des Kryostaten befinden.

3.3.2. MPMS - Magnetic Property Measurement System

Das 'Magnetic Property Measurement System' der Firma Quantum Design misst den Magnetismus der Probe über ein 'Superconducting Quantum Interferenz Device' kurz SQUID. Seine Funktionsweise ist ähnlich dem des VSM beim PPMS, nur dass die Empfindlichkeit der Messung erheblich durch die SQUID-Spule gesteigert wird. Hierbei handelt es sich um eine Stromschleife in der zwei Josephson-Kontakte eingebaut sind. Dies sind dünne isolierende Schichten (Tunnelkontakte), die vom Suprastrom bei flüssiger Heliumtemperatur in der Spule durchtunnelt werden können. Aus quantenmechanischen Gründen kann in einem supraleitenden Ring nur ein magnetischer Fluss ϕ fließen, der ein ganzes Vielfaches des elementaren magnetischen Flussquants $\phi_0 = h/2e$ besitzt. Wird solch ein Ring jetzt durch einen magnetischen Fluß durchflossen, wird in diesem Ring ein Strom induziert, der den Fluss genau auf das nächste ganzzahlige Flussquant anhebt oder absenkt. Ein solches Verhalten zeigt sich in der U(I)-Kennlinie der SQUID Spule und ermöglicht es die Magnetisierung über eine Spannung zu messen. Beim MPMS befinden sich das SQUID getrennt von der Probenumgebung und das magnetische Moment wird über ein Spulensystem gemessen, bei dem externe Felder aufgehoben werden und somit nur die Magnetisierung der Probe gemessen wird. Das magnetische Signal wird durch die Induktionsspulen als Strom zum SQUID übertragen. Da die SQUID Spule nur eine Oberfläche von etwa 1mm^2 besitzt, ist die getrennte Anordnung von Spulensystem und SQUID besser, da die Dimension des Spulensystems größer gewählt werden kann. Der mögliche Magnetfeld-Messbereich des MPMS reicht von 0,01G bis 75kG, wobei die Temperaturen variabel wählbar von 1,8 K bis 300 K sind. Um eine genaue Bestimmung des magnetischen Momentes zu ermöglichen, sollte die eingebaute Probe wie beim PPMS nicht zu groß sein.

Die Magnetisierungsmessungen wurden im 'Reciprocating Sample Option' Modus aufgenommen, was bedeutet, dass die Probe kontinuierlich mit einer sinusidalen Bewegung durch die Aufnahmespule geführt wird. Es gibt zwei verschiedene Messmethoden, die sich dadurch unterscheiden, wie die Probe durch die Spule gefahren wird.

- Bei dem 'Center Scan' wird die Probe mit einer großen Amplitude (etwa 4 cm) durch die Aufnahmespulen gefahren, was eine größere Genauigkeit bei der Bestimmung des Momentes erlaubt. Aufgrund der großen Amplitude sind nur Frequenzen von 0.5 Hz bis 2 Hz möglich, was eine längere Messzeit erfordert. Dieses Messprinzip wird bei einer Magnetisierungsmessung als Funktion der Temperatur bevorzugt, da die Zeitintervalle zwischen den Messpunkten aufgrund der Temperatursteuerung recht lang sind.
- Bei dem 'Maximum Slope Scan' wird die Probe mit einer kleinen Amplitude (0.5 – 1 cm) in einem linearen Bereich mit höherer Frequenz (2 – 4 Hz) oszilliert und erlaubt somit eine schnellere Messung als beim 'Center Scan'. Dieses Verfahren wird bei der Messung von Hysteresekurven angewendet, um zu vermeiden, dass die Probe Feldinhomogenitäten erfährt.

Bei einer SQUID Messung im RSO Modus ist die maximale Empfindlichkeit $5 \cdot 10^{-9} \text{emu}$.

3.4. Röntgenbeugung

3.4.1. Vierkreisdiffraktometer

Ein Vierkreisdiffraktometer ist ein Röntgendiffraktometer für Einkristalluntersuchungen. Neben dem Detektorkreis besitzt es drei Kreise, mit denen er den Kristall, der auf Goniometer aufgebaut ist, in allen Richtungen ausrichten kann und es somit ermöglicht, sämtliche Netzebenen eines Einkristalls anzufahren, die mit ihrer Gitterkonstante im Bereich der Wellenlänge liegen. Die Winkel zum Orientieren des Kristalls sind ω , φ und χ welche in Abbildung 3.3 dargestellt sind. Der Winkel 2θ gibt den Winkel des Detektors in Bezug auf den einfallenden Röntgenstrahl an und ist ein Maß für den zu messenden Netzebenenabstand, wie er über die Braggsche-Gleichung definiert ist (siehe Kapitel 2.1). Es ist möglich den 2θ -Winkel in einem Bereich von -20° bis 170° zu fahren, was es ermöglicht eine Vielzahl von Netzebenen zu untersuchen. Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung wird

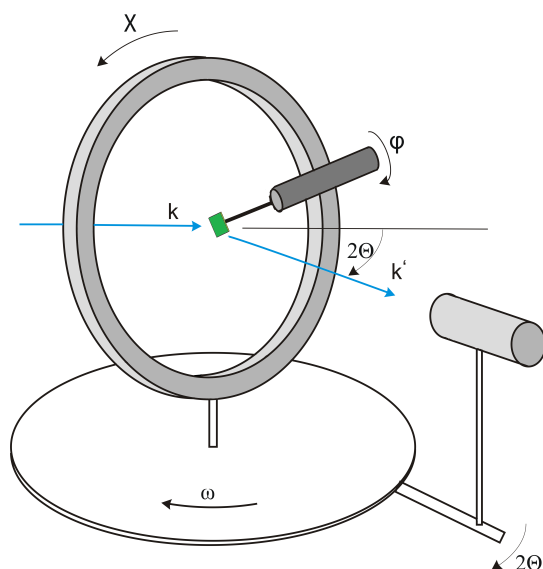


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung eines Vierkreisdiffraktometers mit der ihm zugrunde liegenden Streugeometrie und den vier fahrbaren Winkeln. Es ist eine Dünnschicht mit Substrat im Zentrum des Diffraktometers installiert.

eine Kupferanode mit Elektronen beschossen, welche durch eine Spannung von 40 kV beschleunigt werden. Durch diesen Beschuss werden Elektronen aus den Elektronenschalen der Kerne des Anodenmaterials geschlagen, deren Positionen durch zurückfallende aus höheren Energieniveaus neu besetzt werden. Die hierbei erzeugte Röntgenstrahlung hat eine Wellenlänge von $\lambda = 1,54\text{ \AA}$ und wird durch Elektronen erzeugt, die zurück in das $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ Energieniveau fallen. Die Intensität der so erzeugten Röntgenstrahlung kann über den Elektronenstrom, der auf die Kupferanode trifft gesteuert werden. Im Experiment wurde ein Strom von 35 mA gewählt. Da es für Einkristalluntersuchungen wichtig ist, mit

nur einer Wellenlänge zu arbeiten, ist der Röntgenröhre ein doppelt gekreuzter Göbelspiegel nachgeschaltet. Dieser dient zur gleichzeitigen Fokussierung und Monochromatisierung des Röntgenstrahls. Der Röntgenstrahl ist im Bereich der Probe ungefähr 1 mm^2 groß. Darum ist es wichtig bei solchen Experimenten nur eine kleine symmetrische Probenmenge zu verwenden, um Abschattungseffekte durch die Kristallstruktur auszuschließen.

In unserem Fall handelt es sich um Dünnschichten, die untersucht wurden. Hierbei war das Probenvolumen aufgrund des Substrates sehr groß und es konnten nicht alle Reflexe angefahren werden, da es zu Abschattungseffekten aufgrund der Dicke des Substrates kam.

Inbetriebnahme des Vierkreisdiffraktometers

Es stellte sich heraus, dass sich das Vierkreisdiffraktometer in einem Zustand befand, der es nicht ermöglichte Messungen mit diesem Gerät durchzuführen. Hierzu mussten mehrere Justagearbeiten an ihm durchgeführt werden, die in diesem Kapitel dargestellt werden. Um mit dem Vierkreisdiffraktometer Messungen durchzuführen, darf die Probe ihre Position im Raum nur minimal verändern. Der Bereich, in dem sich die Kugel bei unterschiedlichen Winkelpositionen befindet, wird auch als 'sphere of confusion' bezeichnet.

- Zunächst mussten die Rotationsachsen des Diffraktometers neu ausgerichtet werden, da sich herausgestellt hat, dass bei einem Winkel von $\chi = 0$ die Rotationsachse von φ nicht deckungsgleich mit der von ω war, was sie eigentlich sein sollte. Um diesen Fehler zu beheben, wurde eine Messkugel auf den Goniometerkopf installiert und in das Zentrum des Vierkreisers gebracht. Die Position der Kugel ist mittels einer Messuhr angezeigt worden. Nun wurde die Ausrichtung der φ -Achse solange mechanisch verschoben, bis sich bei Drehungen von φ und ω eine Abweichung der Kugel von ihrer Position von maximal $15\mu\text{ m}$ ergab. Es ergaben sich hier bei unserer Messung Abweichungen der Kugel vom Zentrum des Diffraktometers von ca. $15\mu\text{ m}$, was ausreichend für unsere Untersuchungen sein sollte.
- Nach der Justage des φ -Kreises wurde überprüft, ob eine Nachjustage des χ -Kreises erforderlich war. Hierzu wurde die Position der Kugel bei einer Bewegung des χ -Kreises, mittels einer Messuhr beobachtet. Es zeigte sich, dass diese Kugel eine leichte Bewegung von $20\mu\text{ m}$ beschrieb. Somit lag auch die Achse der χ -Drehung im Zentrum des Diffraktometers, was eine Justage nicht mehr erforderte.
- Nachdem die Rotationsachsen richtig lagen, wurde der Röntgenstrahl auf das Zentrum des Instrumentes neu ausgerichtet. Hierzu wurde eine Kollimationsstrecke mit zwei Lochblenden, die einen Lochdurchmesser von jeweils $d = 0.3\text{ mm}$ hatten und einem Abstand der beiden Löcher von 2 cm , mit dem Durchgang auf das Zentrum des Diffraktometers ausgerichtet und in Richtung des Röntgenstrahls gedreht. Danach wurde die Translation und Verkippungen der Röntgenröhre solange geändert,

bis sich eine maximale Intensität, die die Kollimationsstrecke passieren konnte, im Detektor bei $2\theta = 0$ eingestellt hat.

- Nach den obigen Arbeiten war der Vierkreiser mechanisch wieder betriebsbereit. Da es aber bei der Justage des Röntgenstrahls auf das Zentrum zu einer Veränderung der Streugeometrie gekommen ist, mussten die Nullpunkte der einzelnen Winkel 2θ , ω und χ neu bestimmt werden. Die hierbei angewendete Verfahrensweise ist in [28] beschrieben.

Nach diesen Justagearbeiten konnte der Vierkreiser, für die in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Untersuchungen verwendet werden.

3.4.2. Reflektometer

Ein Röntgenreflektometer besitzt im Gegensatz zum Vierkreisdiffraktometer nur zwei bewegbare Achsen, auf denen sich an einer Seite die Röntgenröhre befindet und auf der anderen der Detektor. Seine Stärke besteht darin, unter kleinen Winkeln in 2θ , Streuexperimente durchzuführen. Bei einem solchen Instrument ist es wichtig, dass es eine gute Vorjustage der Probe in der Streuebene gibt. Hierzu muss der Streuvektor $\vec{Q}$ bei gleicher Winkelposition von Detektor und Röntgenröhre immer senkrecht zur Probenoberfläche stehen.

Channelcut-Monochromator

Um die Wellenlängen zu unterdrücken, welche den Göbelspiegel des Reflektometers noch passieren können, bedient man sich eines Channelcuts Monochromators der Firma BRUKER. Dieser besteht aus einem einzigen Stück Silizium, in dem eine Kerbe parallel zu den (111)-Ebenen geschnitten ist. Bringt man diese Kerbe in einen Röntgenstrahl, kommt es zu einer doppelten Braggreflektion des Röntgenstrahles an dieser Ebene. Die übrigen Wellenlängen, welche nicht der Bragg-Gleichung bei dieser Position genügen, werden vom Material des Channelcuts absorbiert. Die Funktionsweise des Channelcuts ist in Abbildung 3.4 veranschaulicht. Der Channelcut wurde nach dem Göbelspiegel der Röntgenröhre installiert. Nach der Installation musste der Röntgenstrahl neu auf das Zentrum des Reflektometers ausgerichtet werden.

3.4.3. Resonante Röntgenbeugung am Bessy

An der Beamline UE56-PGM des Berliner Speicherrings BESSY wurden Experimente mit resonanter Röntgenstreuung durchgeführt. Diese Beamline verfügt über zwei Undulatoren (siehe Abbildung 3.5), die mit verschiedenen Polarisationen betrieben werden können. Es besteht die Möglichkeit die beiden Undulatoren parallel zu schalten um eine erhöhte Intensität (Faktor 2) zu bekommen, wovon in dem Experiment auch Gebrauch gemacht wurde. Nach den Undulatoren folgen verschiedene Blenden und fokussierende Spiegel.

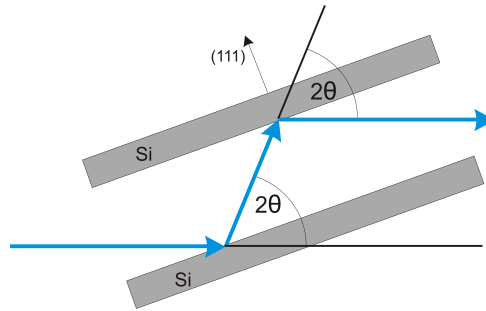


Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung der Funktionsweise des Channelcuts.

Der Strahl erreicht eine Größe von $900\mu\text{m}$ mal $900\mu\text{m}$ auf der zu messenden Probe. In Abbildung 3.5 ist noch der Monochromator dargestellt, der den Synchrotronstrahl über ein Gitter monochromatisiert. Um die Wellenlänge der Röntgenstrahlung zu ändern wird

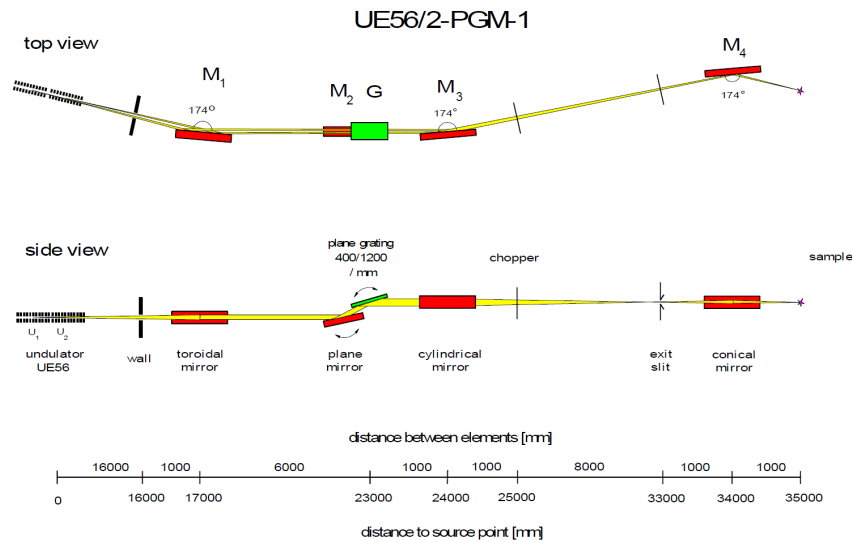


Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung der Beamline UE56-PGM am BESSY mit seinem Strahlengang. Abbildung entnommen aus [30].

der Einfallswinkel des Synchrotronstrahls auf das Gitter verändert, wodurch eine andere Wellenlänge ausselektiert wird. Somit besteht die Möglichkeit die Energie der Photonen in einem Bereich von 100 eV bis 1400 eV zu variieren, wobei die Intensität bei kleineren Wellenlängen stark abnimmt wie in [30] berichtet wird. Um bei höheren Energien die Intensität zu erhöhen, kann die Harmonische des Undulators verändert werden, was bedeutet, dass die Oszillationsfrequenz der Elektronen zwischen den Undulatormagneten verändert wird. In diesem Experiment wurde nur mit einem 1200er Beugungsgitter (Linien pro Millimeter) gearbeitet, da bei dieser Konfiguration noch die Möglichkeit besteht, mit kleinen Wellenlängen an den Terbium M-Absorptionskanten zu arbeiten. Mit Hilfe der Undulatoren lässt sich die Polarisation der Photonen verändern. Hierbei werden die

Positionen der Magnete gegeneinander verschoben, so dass die Elektronen beschleunigte Bewegungen in der jeweiligen Polarisationsrichtung durchführen, wodurch sich lineare Polarisierungen vertikal (π -Polarisation) und horizontal (σ -Polarisation) zur Streuebene erzeugen lassen. Ebenfalls kann man links oder rechts elliptisch polarisiertes Licht erzeugen.

Alice Kammer

In diesem Experiment wurde die Alice-Kammer verwendet, eine Probenumgebung die von der Ruhr-Universität Bochum bereit gestellt wurde. Die Kammer wird am Ende der Beamline installiert und auf den einfallenden Strahl justiert. Um eine genaue Streugeometrie zu gewährleisten, muss ein spezieller Probenhalter konstruiert werden. Es bestand bei dieser Messung nur die Möglichkeit in einer Ebene zu messen, d.h. man muss seine Streuebene vor dem Experiment sehr gut vorjustieren, da es keine Vorrichtung gibt, die Probe während des Experimentes zu verkippen. Einen Überblick über die Streugeometrie verschafft Abbildung 3.6. Hierin entspricht k_i dem einfallenden Synchrotronstrahl und k' zeigt hier die Detektorposition an. Die Probe kann mit dem gesamten Kryostaten um 360°

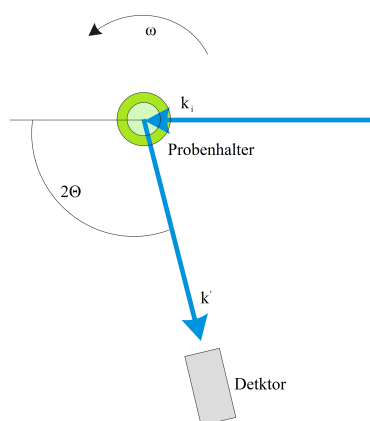


Abbildung 3.6.: Streugeometrie der Alice-Kammer, dargestellt in der Ebene in der die Streuung stattfindet.

in der Ebene gedreht werden, was als ω -Winkel bezeichnet wird. Für 2θ ist es möglich, in einem Bereich von $0^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$ mit dem Detektor zu fahren. Hierbei stellte sich heraus, dass bei Werten größer als 135° , aufgrund eines Drucksensors, Störsignale auftraten. Als Detektor dient eine Photodiode, deren Signal als Messwert aufgezeichnet wird. Da es beim BESSY-Speicherring keine kontinuierliche Injektion von Elektronen gibt, ist es sehr wichtig, sein Signal auf einen Monitor zu eichen. Hierzu wird der Photostrom aufgezeichnet, der vom letzten fokussierenden Spiegel stammt. Alle Messergebnisse werden auf diesen Strom geeicht, d.h. sie werden auf die Intensität des Primärstrahls normiert.

3.5. Neutronenbeugung

3.5.1. Dreiachsenspektrometer IN12

Das IN12 in Grenoble ist ein kaltes Dreiachsenspektrometer, einen Überblick über das Instrument verschafft Abbildung 3.7. Als Monochromator und Analysator wird bei diesem

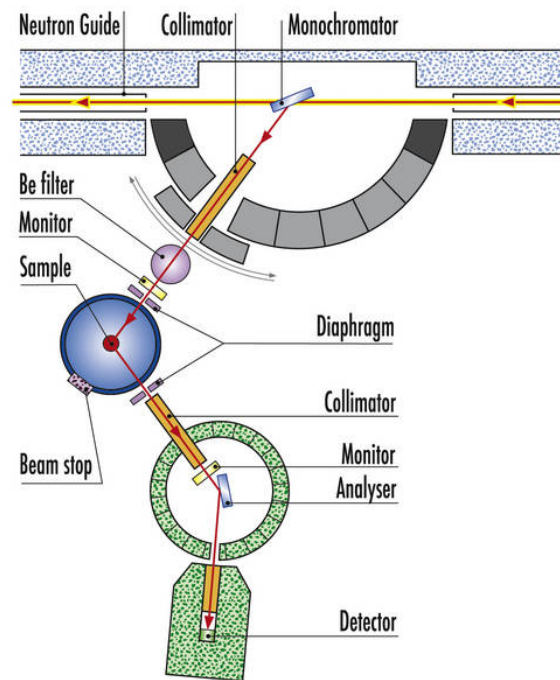


Abbildung 3.7.: Schematische Darstellung vom Instrument IN12 von oben gesehen. Abbildung entnommen aus [16].

Experiment ein pyrolitischer Graphitkristall verwendet, der es erlaubt, auf der Monochromatorseite einen Wellenlängenbereich zwischen $2,3 \text{ \AA}$ und $6 \text{ \AA}$ einzustellen. In dem Experiment wurde nur mit elastisch gestreuten Neutronen gearbeitet. Hierbei unterdrückt der Analysatorkristall die inelastisch gestreuten Neutronen und ermöglicht es somit mit einem sehr geringen Untergrund zu messen, was für das geringe Signal, welches von den TbMnO_3 -Schichten erwartet wird, von Vorteil ist. Hinter dem Analysatorkristall befindet sich der ^3He -Detektor. Um die $\lambda/2$ -Kontamination, die den Monochromator noch passieren kann, zu unterdrücken, befindet sich ein Berylliumfilter hinter diesem. Der Berylliumfilter besteht aus einem polykristallinen Berylliumpulver. Dieses hat eine kleine Gitterkonstante und ist daher in der Lage, Wellenlängen kürzer als $\lambda = 4 \text{ \AA}$ aus dem Strahl zu streuen. Um eine Trennung zwischen den im reziproken Raum nahe beieinander liegenden Substratreflexen und Dünnschichtreflexen zu gewährleisten, wurde eine Kollimation von $30'$ am Austrittsspalt, Analysator und Detektor gewählt. Das ganze Experiment wurde mit einer Wellenlänge von $3,141 \text{ \AA}$ durchgeführt. Der Neutronenstrahl hat bei dieser Kollimation

und Wellenlänge, einen Fluss von $7,4 \cdot 10^6 \text{ n/(s cm}^2\text{)}$. Dieser Wert konnte in diesem Experiment leider nicht erreicht werden, da der Reaktor aufgrund technischer Probleme nur mit 35 MW anstelle der üblichen 54 MW Leistung lief. Der Neutronenfluss sollte sich aber linear zur Reaktorleistung verhalten. Es besteht die Möglichkeit mit polarisierten Neutronen zu messen. Hiervon wurde in den Messungen kein Gebrauch gemacht. Die Probe befindet sich in einem Kryostaten mit geschlossenem Heliumkreislauf. Dieser ermöglicht es Temperaturen zwischen $1,8 \text{ K}$ und Raumtemperatur einzustellen.

3.5.2. Magnetische Strukturbestimmung am DNS

Ziel dieser Messung ist es gewesen, die magnetischen Reflexe des TbMnO_3 , welche auch bei der Messung am IN12 gesucht wurden, zu finden und zu untersuchen. Hierfür eignet sich das DNS besonders, da es zum einen einen großen Bereich des reziproken Raumes mit einer Messung abdecken kann und zum anderen die Möglichkeit besitzt, mit polarisierten Neutronen im Spinflip-Modus zu messen. Es wurden Streuexperimente am DNS (**D**iffuse **N**eutron **S**cattering) des JCNS durchgeführt. Das DNS befindet sich an der Forschungsneutronenquelle Heinz-Maier Leibnitz bei Garching. Einen Überblick über das Instrument verschafft Abbildung 3.8 aus [frm2.tum.de]. Das besondere am DNS ist seine Möglichkeit

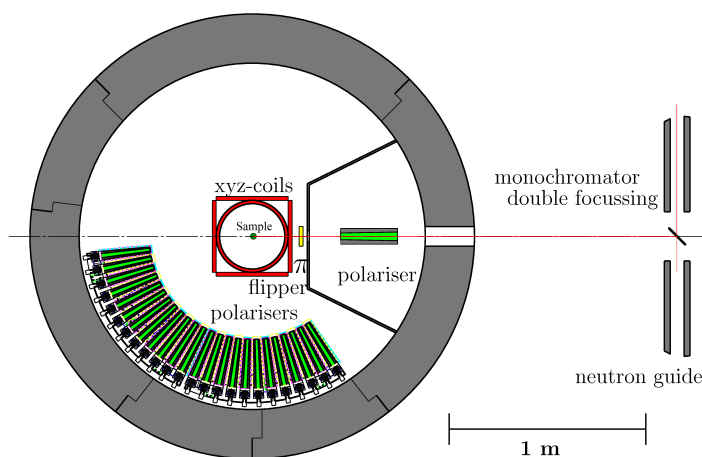


Abbildung 3.8.: Schematische Darstellung des DNS von oben gesehen.

bei einer Messung einen großen Bereich in 2θ mittels seiner 24 Detektoren, die in einer Detektorbank angeordnet sind, abzudecken.

$$0^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ \quad (3.1)$$

Diese Anordnung ermöglicht es, mit einer Messung sowohl die Struktur der Probe als auch die magnetischen Eigenschaften in einer Ebene zu untersuchen. Dieses ist für unsere TbMnO_3 -Dünnschichten von großem Vorteil, da die genaue magnetische Struktur

noch nicht bekannt ist. Die Detektoren stehen 5° auseinander und decken jeweils einen Winkel von etwa $2,5^\circ$ in der Streuebene ab, was bedeutet, dass es zwischen ihnen einen toten Winkel von etwa $2,5^\circ$ gibt. Dieses macht es erforderlich, zwei Messungen mit unterschiedlichen Stellungen der Detektorbänke durchzuführen, um eine volle Abdeckung des zu messenden Bereichs in 2θ zu gewährleisten. Abbildung 3.9 gibt einen Eindruck über eine Messung und ihr Ergebnis. Hierbei wurde die Probe um einen Winkel von $\omega = 120^\circ$ in der Ebene gedreht. Der Wellenvektor k_i entspricht dem einfallenden Neutronenstrahl

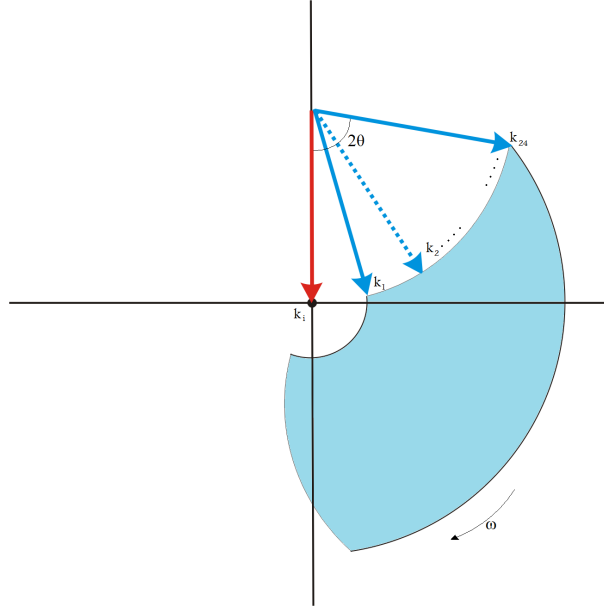


Abbildung 3.9.: Streugeometrie des DNS bei einer Messung um den Winkel $\omega = 120^\circ$ und einer festen Wellenlänge.

und die verschiedenen Detektoren sind durch k_1 bis k_{24} gekennzeichnet. Der einfallende Strahl lässt sich, bedingt durch den (002)-Reflex des pyrolytischen Graphitkristall als Monochromator, in einem Wellenlängenbereich von

$$2,4 \text{ \AA} \leq \lambda \leq 6,0 \text{ \AA} \quad (3.2)$$

variieren.

Die Probe wird auf einen Probentisch montiert, der sich um $\omega = 360^\circ$ in der Ebene drehen lässt. Ebenfalls kann auch noch eine Verkippung der Probenumgebung vorgenommen werden, was es bei der Justage am Anfang der Messung ermöglicht, die Streuebene besser einzustellen. Vor den ^3He Detektoren befinden sich die Analysatoren, welche nur Neutronen mit einer Polarisation senkrecht zur Streuebene durchlassen. In diesem Fall handelt es sich um Superspiegel, die nur Neutronen einer Polarisationsrichtung reflektieren, während Neutronen der anderen Polarisationsrichtung in einer Absorberschicht absorbiert werden. Die Polarisation wird über den reflektierten Teil des Strahles selektiert und zum Detektor geführt.

Um den Einfluss von Störfeldern auf die Polarisation zu vermeiden, ist es erforderlich, ein relativ schwaches Führungsfeld von 5 Gauss am Probenort anzulegen, was bei der Messung in z-Richtung angelegt wurde, um die Polarisation in jene Richtung zu stabilisieren. Der Primärstrahl wird ebenfalls über einen Superspiegel polarisiert und es kann mittels eines Magnetfeldes die Polarisation des Strahls in Bezug auf das Führungsfeld gedreht werden. Dieses Magnetfeld wird durch Aluminium-Spulen erzeugt, die ein Magnetfeld senkrecht zur Polarisation und Ausbreitungsrichtung des Strahles erzeugen und somit über der Lamor-Präzision der Neutronen in der Lage sind, diese um 180° zu drehen. Um die $\lambda/2$ -Kontamination gering zu halten, befindet sich zwischen dem Monochromator

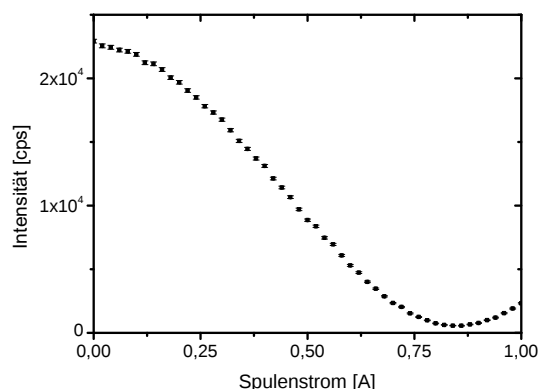


Abbildung 3.10.: Gemessene Intensität des PG(002)-Reflexes als Funktion, des am π -Flipper angelegten elektrischen Stromes.

und den Spulen zur Polarisationsänderung noch ein Berylliumfilter (siehe hierzu Kapitel 3.5.1). Während des ganzen Experimentes wurde bei einer Wellenlänge von $4,74 \text{ \AA}$ gearbeitet, da hierbei alle erforderlichen Reflexe erreicht werden konnten. Der Strahl hat im Bereich der Probe ohne Blenden eine Größe von $1\text{cm} \times 4\text{cm}$ und wird mittels Blenden auf eine Größe von $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ reduziert. Hierbei befand sich die Probe noch unter allen angefahrenen Positionen im Strahl, die Reduzierung der Strahlgröße am Probenort bewirkt eine Verminderung des Untergrundes.

Die Probe wird im Zentrum des Diffraktometers in einem Helium-Durchfluss-Kryostaten eingebaut, welcher eine minimale Temperatur von etwa 2 K erreichen kann, was zum Erreichen der magnetischen Ordnungsphänomene im TbMnO_3 ausreicht.

Einstellung der polarisierten Messung

Um eine genauere Aussage über die magnetische Struktur der Probe treffen zu können, wurden auch Messungen mit polarisierten Neutronen durchgeführt. Hierbei sind vor allem die Messungen mit Spinflip sehr interessant, da diese Art der Streuung nur von magnetischen Strukturen hervorgerufen werden kann. Um in diesem Modus arbeiten zu können,

musste die Polarisation des DNS eingestellt werden. Abbildung 3.10 veranschaulicht die Abhängigkeit der detektierten Intensität von dem an der Spule angelegten Strom. Hierbei wurde die Intensität eines (002)-Reflexes von einem pyrolytischen Graphitkristall genutzt. Dieser Reflex ist kohärent, d.h. die gestreuten Neutronen behalten ihre Polarisation nach der Streuung bei. Das Maximum der Intensität wird bei einem Spulenstrom von 0 A erreicht. Somit haben die Neutronen die richtige Polarisationsrichtung für den Analysator. Bei einem Strom von 0,86 A ist die Polarisation der Neutronen hingegen um genau 180° gedreht, was dazu führt, dass sie den Analysator nicht mehr passieren können. Dass die Intensität an diesem Punkt nicht genau auf Null abfällt, liegt an der nicht vollkommenen Polarisation des Primärstrahls durch den Superspiegel. Über diese Messung wird nun das Flipverhältnis des Instruments bestimmt. Dieses ist definiert als Intensität bei passender Polarisation zu Intensität bei nicht passender Polarisation. In dem Experiment am DNS wurde ein Flipverhältnis von etwa 40 erreicht, was ebenfalls aus der Abbildung 3.10 deutlich wird. Das Flipverhältnis wurde bestimmt ohne den Einbau des Kryostaten. Da der Kryostat aus Aluminium besteht, nimmt er keinen Einfluss auf die Magnetfelder, die zur Führung der Neutronen dienen.

3.5.3. Spindichteverteilung am 5C1

Um Aussagen über die Spindichteverteilung im TbMnO_3 -Einkristallen zu bekommen, wurden Untersuchungen am 5C1 durchgeführt. Das Instrument 5C1 am Laboratoire-Leon-Brillouin (LLB) ist ein Zwei-Achsen-Diffraktometer mit polarisierten Neutronen in 'Lifting Counter' Geometrie (siehe hierzu Abbildung 3.11). Da die Spindichteverteilung in einer Ebene bestimmt wird, besteht die Möglichkeit die Probe um 360° in dieser zu drehen. Der Detektor kann in den Winkelbereich $2\theta = 0^\circ$ bis 120° um die Probe verdreht werden und seine vertikale Verkippung kann um -5° bis 30° verstellt werden. Als Detektor wird ein ^3He -Detektor verwendet, dessen Auflösung mittels Blenden variiert werden kann. Auch die Kollimation des einfallenden Strahls kann durch Veränderung der Blenden geändert werden.

Die Neutronen aus der heißen Quelle werden über einen ferromagnetischen Cu_2MnAl Heusler Einkristall monochromatisiert und polarisiert, wobei der (111)-Reflex des Kristalls für die Polarisation genutzt wird. Bei diesem Reflex sind der magnetische und nukleare Strukturfaktor bei einem magnetischen Feld von $0,5\text{ T}$ gleich groß, so dass die Intensität dieses Reflexes für eine Polarisationsrichtung verschwindet. Es wird bei diesem Prinzip eine Polarisationsrate von $P = 90\%$ erreicht. Die noch nach der Monochromatisierung vorhandene $\lambda/2$ -Kontamination wird durch einen Erbiumfilter, der im Strahl installiert ist, unterdrückt. Dieses funktioniert ähnlich dem Verfahren des Berylliumfilters beim IN12 in Kapitel 3.5.1. Um die Polarisation der Neutronen aufrecht zu erhalten, ist ein permanentes magnetisches Führungsfeld von 200 Gauss in Richtung der Polarisation angelegt. Bei dieser Messung ist es die z-Richtung. Es besteht die Möglichkeit die Polarisation über einen Flipper zu drehen. Hier wird wie beim DNS die Polarisation der Neutronen über die Larmor-Präzession, welche durch ein Magnetfeld erzeugt wird, um 180° gedreht. Um den

Unterschied in Reaktorleistung bei einer Messung zu kompensieren, wurde die Polarisationsrichtung der Neutronen in Intervallen von 30 s umgedreht. Der maximale Fluss der heißen Quelle am Reaktor liegt bei einer Wellenlänge von $\lambda = 0,84 \text{ \AA}$, was eine Messung in einem weiten Bereich des reziproken Raums erlaubt.

Die Probe wird in einem Kryostaten eingebaut, der sich zwischen zwei supraleitenden Spulen befindet, was ermöglicht, bei sehr tiefen Temperaturen (bis 1,5 K) und hohen Magnetfeldern (bis zu 7,5 T) zu messen. Durch die Größe des Kryostaten mit den supraleitenden Magneten, ist es nicht möglich, eine große Verkippung in vertikaler Richtung der Probenumgebung zu erzeugen; hier sind Winkel von -5° bis 30° möglich. Um die Messung

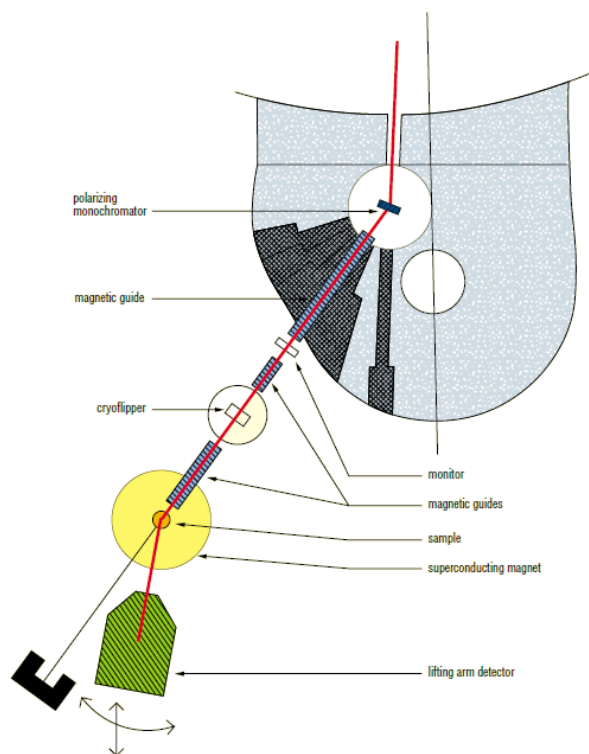


Abbildung 3.11.: Schematische Darstellung vom Instrument 5c1 von oben gesehen. Abbildung entnommen aus [12].

durchzuführen ist ein TbMnO_3 -Kristall in unserem Institut mit Hilfe des 'Floating Zone' Prinzips 3.1.2 hergestellt und mittels einer Lauekamera in die a-Richtung auf einem Goniometerkopf vororientiert worden. Der Kristall hat die Zuchtnummer 110407, was besagt, dass er am 11.04.2007 gezogen worden ist. Als Klebstoff zur Befestigung des Kristalls auf den Aluminiumhalter des Experimentes, wurde ein UHU-Zweikomponentenkleber verwendet. Diese Vorjustage musste sehr genau geschehen, da eine Korrektur der Lage des Kristalls am Instrument eine Einschränkung im befahrbaren Winkel bedeutet hätte und somit der reziproke Raum, welcher der Messung zur Verfügung steht, eingeschränkt wäre.

3.6. Maximum Entropy Methode

Die Methode der Maximalen Entropie dient dazu, die beste Lösung eines Problems, bei einem begrenzten Datensatzes zu finden. Der zugrunde liegende Algorithmus wird in [7] erläutert. Bei der Fouriertransformation mit einem begrenzten Datensatz kann es aufgrund mehrere Einflüsse zu einer Veränderung des Ergebnisses kommen.

- Aufgrund des eingeschränkten Q -Bereichs eines jeden Instrumentes, können nicht alle Bragg Reflexe angefahren werden. Dies führt zu Oszillationen in der transformierten Lösung, die als Artefakte bezeichnet werden.
- Die statistischen Fehler der Messwerte werden auch mit transformiert und führen ebenfalls zu zusätzlichen Artefakten in der Fouriertransformation.

Hier soll nur ein kleiner Einblick in die Methodik des Verfahrens gegeben werden. Die wahrscheinlichste Lösung des Problems ist diejenige mit der höchsten Entropie, welche definiert ist über Gleichung (3.3).

$$S = - \sum_{pixel} \rho \ln(\rho) \quad (3.3)$$

Bei der Betrachtung in Gleichung (3.3) wird die Einheitszelle in verschiedene Pixel aufgeteilt und für jeden dieser Pixel, der zu optimierende Parameter als Dichte ρ ausgerechnet. Um eine gute Anpassung an dem Modell zu gewährleisten, werden die N gemessenen Daten über ein χ^2 mit in Betracht gezogen, welches durch den Algorithmus 3.5 auf 1 reduziert werden soll. Die Definition von χ^2 ist in Gleichung (3.4) gegeben.

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_j \frac{|F_m^{cal} - F_m^{obs}|^2}{\sigma_j^2} \quad (3.4)$$

In Gleichung (3.4) ist σ der Fehler auf den gemessenen Werte. Nun werden die Werte ρ_i solange nach dem iterativen Algorithmus 3.5 verändert bis sich ein $\chi^2 = 1$ ergibt.

$$\rho_l(n+1) = \rho_l(n) e^{-\lambda \frac{\delta \chi^2}{\delta \rho_l}} \quad (3.5)$$

Es wird mit einer flachen Verteilung von ρ bei Beginn der Iteration gestartet. Wenn in einem Zyklus der Wert von χ steigt, was einer Entfernung des Modells von der Lösung gleich kommt, wird der Wert von λ halbiert und der Zyklus wird wiederholt. Die δ -Werte in der Exponentialfunktion geben die Veränderung der jeweiligen Parameter an. Dies Iteration wird so oft wiederholt, bis sich ein χ^2 von eins einstellt und die so erhaltene Lösung, die wahrscheinlichste ist. Bei der Modellbildung zur Spindichtevertelung ist ein negativer Beitrag der einzelnen Momente auch möglich. In dem obigen Beispiel ist die normierte Verteilung ρ nur positiv. Solch ein Problem wird dadurch gelöst, dass ρ in zwei Terme aufgespalten wird, wobei einer den negativen Beitrag repräsentiert $\rho = \rho^+ + \rho^-$. Die Auswertung erfolgt nun analog, nur das jetzt beide Terme berücksichtigt werden müssen.

Kapitel 4.

Ergebnisse und Diskussion

4.1. Ergebnisse der Messung am Einkristall

Ziel dieser Messung war es, die Spindichteverteilung in der bc -Ebene zu bestimmen. Untersuchungen in unserem Institut haben gezeigt, dass es in der paramagnetischen Phase des TbMnO_3 bei makroskopischen Messungen zu einer geringeren Magnetisierung kommt als aus der theoretischen Betrachtungsweise folgen würde. Dieses wurde auch durch Streuexperimente, mit resonanter Röntgenstreuung bestätigt [19]. Ziel dieser Untersuchungen war es herauszufinden, ob es in der paramagnetischen Phase eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den magnetischen Momenten des Mangans und des Terbiums gibt.

4.1.1. Messung der Spindichteverteilung im TbMnO_3

Vor Ort ist der Kristall in einen Helium-Durchfluss-Kryostaten eingebaut worden und strahlnahe Abschnitte des Probenhalters wurden in Cadmiumfolie eingewickelt. Cadmium hat einen sehr hohen Absorptionsquerschnitt für Neutronen und schirmt daher sehr effizient störende Materialien im Streuzentrum ab. Nach dem Einbau der Probe wurde diese auf etwa $T = 60\text{ K}$ abgekühlt und es konnte damit begonnen werden, die Orientierungsmatrix zu erstellen. Nicht nur die Orientierungsmatrix wurde bestimmt, sondern auch die Gitterparameter des Kristalls aus 20 gefundenen Reflexen verfeinert, um ein genaueres Anfahren der jeweiligen Reflexe zu ermöglichen. Es ergaben sich aus dieser Justage die folgenden korrigierten Gitterparameter $b = (5,87 \pm 0.02)\text{ \AA}$ und $c = (7,45 \pm 0.02)\text{ \AA}$, mit einer orthorombischen Elementarzelle. Diese Werte weichen also nur gering von den in der Literatur und im Kapitel 1.2 angegebenen Werten ab. Der Gitterparameter in a -Richtung konnte nicht verfeinert werden, da die Streugeometrie des Instrumentes diesen Bereich des reziproken Raumes nicht genügend abdeckt. Hier wurde der Literaturwert von ($a = 5,301\text{ \AA}$) für diese Gitterkonstante verwendet [18].

4.1.2. Strukturbestimmung

Es wurden Messungen der integralen Intensität durchgeführt, um die genaue Kristallstruktur und die Positionen der Atome in der Elementarzelle zu bestimmen. Um eine gute Verfeinerung der Struktur zu bekommen, ist es wichtig, die integralen Intensitäten möglichst vieler Reflexe zu bestimmen. Die Messungen zur Strukturbestimmung fanden bei einer Temperatur von $T = 50\text{ K}$ und ohne angelegtes äußeres Feld statt. In zwei Messreihen wurde bei über insgesamt 220 Reflexen ein ω -Scan gefahren. Dabei beinhaltete die erste Messreihe die Reflexe bis zu einem $\sin(\theta)/\lambda = 0,4\text{ \AA}^{-1}$ und die zweite bis zu einem $\sin(\theta)/\lambda = 0,8\text{ \AA}^{-1}$. Der Unterschied zwischen beiden Messungen bestand darin, dass bei dem zweiten Messwerten aufgrund des größeren Streuwinkels und dem damit verbundenen Ausweiten des Reflexes, wegen des nicht vollständig monochromatisierten Neutronenstrahls, eine Korrektur während der Messung vorgenommen werden musste, damit der Reflex nicht aus dem Detektor läuft. Die Korrektur wurde in Form eines $\theta/2\theta$ -Scans vorgenommen. Dieses vermeidet, dass bei 2θ -Werten Intensität verloren geht, da der Reflex seine Position bei einem solchen Scan ändert. Des Weiteren wurde die Blendenöffnung vor dem Detektor von 10 mm auf 15 mm vergrößert.

Die gesammelten Reflexintensitäten wurden mit dem Programm 'Coll5' [1] ausgewertet. Bei diesem Programm wird ein Untergrund definiert, der sich links und rechts des Maximums befindet, wonach die Reflexstruktur und deren integrale Intensität bestimmt werden kann. Es werden nur Reflexe ausgewertet, bei denen das Programm auf beiden Seiten der Messung vier Punkte dem Untergrund zuordnen kann.

Um nun aus der gemessenen Intensität den Strukturfaktor zu berechnen, wurde der Lorentzfaktor L berücksichtigt. Er berücksichtigt die Art und Weise, wie bei einem Scan der reziproke Gitterpunkt durch die Ewaldkugel tritt. Der Zusammenhang zwischen Strukturfaktor F_S und integraler Intensität I_I ist in Gleichung (4.1) gegeben.

$$F_S \approx \sqrt{\frac{I_I}{L}} \quad \text{mit} \quad L = \frac{1}{\sin(2\theta)} \quad (4.1)$$

Es wurde keine Absorptionskorrektur bei dieser Verfeinerung berücksichtigt.

Aus den bestimmten Strukturfaktoren der Reflexe wurde nun mittels dem Programm 'maglsq' aus [27] eine Strukturverfeinerung durchgeführt. Dem Programm wurde als Startwert die aus 1.1 und [41] bekannten Positionen der Atome in der Elementarzelle gegeben und die Streulängen der einzelnen Elemente aus [8]. Die Methode, die bei Strukturverfeinerung durch das Programm 'maglsq' verwendet wird, ist die Minimierung des χ^2 -Wertes. Die Ergebnisse dieser Verfeinerung sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Abweichungen von den in 1.1 dargestellten Werten sind nur gering. Bei dieser Verfeinerung wurden auch noch der 'isotrope Temperaturfaktor' ITF bestimmt, um die thermische Bewegung der Atome bei der aktuellen Temperatur zu berücksichtigen. Eine wichtige Aussage über den Zusammenhang, zwischen dem in der Verfeinerung erreichten Modell und dem Experiment, liefert der R -Wert, dessen Definition in Gleichung (4.2) dargestellt ist.

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_{Experiment}| - |F_{Modell}||}{\sum_{hkl} |F_{Experiment}|} \quad (4.2)$$

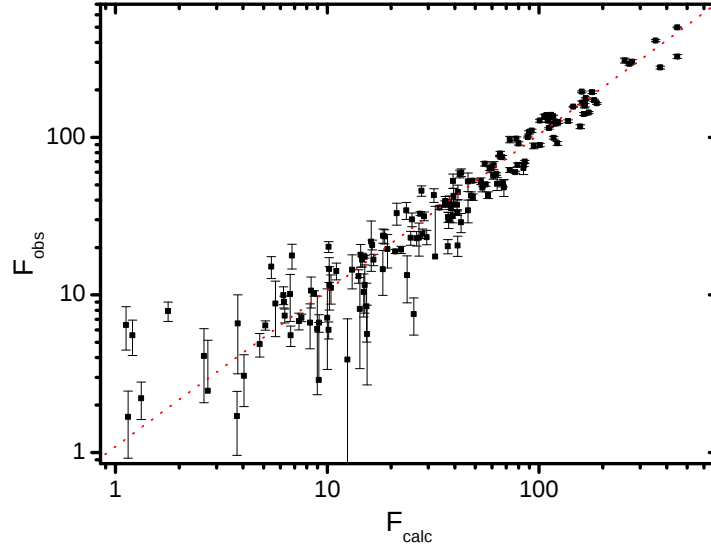


Abbildung 4.1.: Zusammenhang zwischen den gemessenen und den aus der Strukturverfeinerung bestimmten Strukturfaktoren.

Der R -Wert, mit 100 multipliziert, gibt die mittlere prozentuale Abweichung zwischen Modell und experimentellen Daten an. Bei dem R -Wert geht die Gewichtung der Daten nicht mit ein und aufgrund dessen, wird auch der gewichtete R -Wert wR verwendet. Seine Definition ist in Gleichung (4.3) dargestellt.

$$wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} (w(F_{Experiment} - F_{Modell})^2)^2}{\sum_{hkl} (wF_{Experiment}^2)^2}} \quad (4.3)$$

Hierin ist $w = 1/\sigma^2$ der Gewichtungsfaktor. Dieser gibt an, wie stark die einzelnen Terme in die Lösung mit einfließen. Aufgrund der Geometrie des Instrumentes, die nicht auf eine solche Strukturbestimmung ausgelegt ist, wurde keine sehr gute Strukturverfeinerung erzielt. Daher liegen die R - und wR -Werte bei 17% bzw. 2,7%, was vom Optimum eines guten Datensatzes entfernt liegt [26]. Bei einem guten Kristall und einer guten Verfeinerung sollten die R -Werte in einem Bereich von unter 10% liegen. Die Abweichung zwischen

Element	Wyckoff Position	x	y	z	ITF
Tb	4c	0,99(1)	0,080(3)	0,250	0,2(2)
Mn	4b	0,5	0	0	0,3(2)
O1	4c	0,010(9)	0,46(5)	0,250	0,3(7)
O2	8d	0,70(8)	0,326(8)	0,05(1)	0,4(8)

Tabelle 4.1.: Ergebnisse der Strukturverfeinerung bei einer Temperatur von 50 K.

wR - und R -Wert gibt an, dass einige Werte stark streuen, aber ihre Fehler auch groß sind und somit ihr Gewicht klein ist. Abbildung 4.1 zeigt eine Auftragung der gemessenen Strukturfaktoren gegen die berechneten. Es wurde bei dieser Anpassung ein χ^2 pro Freiheitsgrad von 2,3 erreicht. Aus diesen Messungen sind die neuen Gitterparameter und die verfeinerte Atompositionen für die späteren Berechnungen übernommen worden.

Es wurde noch versucht die Extinktionskorrektur bei der Verfeinerung der Kristallstruktur zu beachten. Extinktion berücksichtigt den Fall, dass sich die Mosaikstruktur eines Einkristalls dem des Idealkristalls annähert, also fast verschwindet. Dies hat zur Folge, dass der Primärstrahl in den oberen Schichten des Kristalls bereits so stark gestreut wird, dass wenig Intensität für tiefer liegende Schichten zur Verfügung steht. Es kann auch zu dem Effekt kommen, dass ein starker Reflex selbst zum Primärstrahl wird, der durch weitere Reflexe geschwächt wird. Diese Verfeinerung wurde ebenfalls mittels dem Programm 'maglsq' durchgeführt. Es konnte aber unter Berücksichtigung der Extinktion keine Verfeinerung erzielt werden, da diese nicht konvergierte.

4.1.3. Spindichteverteilung

Nach der Verfeinerung der Atomstruktur konnte die Spindichteverteilung in der bc -Ebene bei zwei verschiedenen Messungen bestimmt werden, einmal bei 50 K und 7 T und einmal bei 60 K und 6 T. Diese Temperaturen wurden gewählt, da laut Kimura [23] bei diesen beiden Temperaturen eine paramagnetische Phase vorliegt. Hierzu wurde an verschiedenen Bragg-Reflexen die sogenannten Flipverhältnisse gemessen. Sie geben an, wie sich die Intensität eines Bragg-Reflexes bei positiver Polarisation im Verhältnis zur negativen Polarisation verhält. Gleichung (4.4) gibt einen Überblick über diese Definition.

$$R(\vec{Q}) = \frac{(\text{Reflex} - \text{Untergrund})_+}{(\text{Reflex} - \text{Untergrund})_-} = \frac{I_+}{I_-} \quad (4.4)$$

Aus Gleichung (4.4) wird deutlich, dass das Flipverhältnis in Bezug auf den Untergrund gemessen werden muss. In diesem Experiment wurde ein Skript gefahren, um das Maximum eines Reflexes zu finden. An der gefundenen Position wurde dann in Intervallen von 10 s die Intensität für beide Polarisationsrichtungen 10 Minuten lang gemessen. Danach wurde ω jeweils um 2 Grad in beide Richtungen vom Messpunkt gedreht, um den Untergrund an beiden Seiten für die zwei unterschiedlichen Polarisierungen für jeweils 1 Minute zu bestimmen.

Auswertung der Daten

In diesem Kapitel soll ein Überblick gegeben werden, wie die magnetischen Strukturfaktoren aus den gemessenen Flipverhältnissen bestimmt werden können [12]. Aus Kapitel 2.2 sind der magnetische und der nukleare Strukturfaktor bekannt. Bei einem solchen Experiment mit Magnetfeld addieren sich nun beide Faktoren zu einem gemeinsamen Strukturfaktor. Für verschiedene Polarisationsrichtungen sind die magnetischen Strukturfaktoren

unterschiedlich.

$$I_+ \propto \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{++} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{+-} \quad \text{und} \quad I_- \propto \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{--} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{-+} \quad (4.5)$$

Weil die Intensität ohne Polarisationsanalyse gemessen wurde, müssen auch die Spinflip-Prozesse berücksichtigt werden, wie in Gleichung (4.5) zu sehen ist. Dieses ausgedrückt in Strukturfaktoren, sieht wie folgt aus:

$$I(\vec{Q})_{\pm} \propto \left[F_N^2 \pm (F_N^* F_M^{\perp z} + F_N F_M^{\perp z*}) + F_M^{\perp z^2} \right] \quad (4.6)$$

Hierbei ist $F_M^{\perp z}$ die Komponente des magnetischen Strukturfaktors, die senkrecht zu dem Streuvektor $\vec{Q}$ steht und auf die Richtung des magnetischen Feldes projiziert wird; sie kann geschrieben werden als:

$$F_M^{\perp z} = \sin(\alpha) F_M^{\perp} = \sin^2(\alpha) F_M = q^2 F_M \quad (4.7)$$

Bei einer zentrosymmetrischen Struktur, wie sie im TbMnO_3 vorliegt, ist $F^* = F$ und Gleichung (4.8) wird dadurch real, Hierbei ist α der Winkel zwischen dem Streuvektor $\vec{Q}$ und dem magnetischen Strukturfaktor $\vec{F}_M$. Aus diesen Überlegungen ergibt sich nun der Zusammenhang zwischen Flipverhältnis R und dem Strukturfaktor:

$$R(\vec{Q}) = \frac{F_N^2 + 2Pq^2 F_N F_M + q^2 F_M^2}{F_N^2 - 2Pq^2 e F_N F_M + q^2 F_M^2} \quad (4.8)$$

Dabei ist P der Polarisierungsgrad des Neutronenstrahls, der bei dem Experiment einen Wert von $P = 0.9$ hatte. Und e bezeichnet die Flippereffektivität, welche den Unterschied zwischen dem Polarisierungsgrad für die unterschiedlichen Polarisationsrichtungen angibt. In dem Experiment hatte e einen Wert nahe bei 1. Teilt man in Gleichung (4.8) Zähler und Nenner jeweils durch F_M^2 und stellt diese nach $\gamma = F_M/F_N$ um, ergibt sich folgende quadratische Gleichung:

$$\gamma^2 + B\gamma + C = 0 \quad (4.9)$$

Hierin sind die Konstanten B und C wie folgt beschrieben:

$$B = -2P \left(\frac{R(\vec{Q})e + 1}{R(\vec{Q}) - 1} \right) \quad C = \frac{1}{q^2} \quad (4.10)$$

Somit kann man jetzt zu einem Reflex, für den das Flipverhältnis bestimmt wurde, über die in Kapitel 4.1.2 bestimmte Kristallstruktur, den magnetischen Strukturfaktor bestimmen nach:

$$F_M = F_N \gamma(R) \quad (4.11)$$

Ein Vorteil dieser Methode ist, dass es hierüber möglich ist, den magnetischen Strukturfaktor mit einer Phase zu bestimmen. Dieses erlaubt es, die direkte inverse Fouriertransformation durchzuführen um die Spindichte zu bestimmen.

Um, wie in diesem Abschnitt gezeigt wurde, die Rohdaten aus dem Instrument aufzuarbeiten, wurde das Programm 'Sorgam' aus [27] benutzt. Hierbei wurden die Flipverhältnisse mit Hilfe der Instrumentparameter in die magnetischen Strukturfaktoren umgerechnet und symmetrisch äquivalente Reflexe wurden zusammengefasst, wobei die vorher verfeinerte Kristallstruktur als Grundlage für die nuklearen Strukturfaktoren verwendet wurde.

Die Messungen wurden bei einem Magnetfeld von 6 T bzw. 7 T durchgeführt. Die hierbei auftretenden Werte für die Flipverhältnisse sind sehr groß, so dass es für die Lösung der quadratischen Gleichung (4.9) für γ zwei physikalisch sinnvolle Lösungen gibt. Aufgrund der Tatsache, dass diese Messung in der paramagnetischen Phase durchgeführt wurde, ist eine Vergleichsmessung bei einem Magnetfeld von 1 T durchgeführt und mit den beiden vorher erhaltenen Werten bei 6 T bzw. 7 T verglichen worden. Danach konnte entschieden werden, welcher der beiden γ -Werte bei 6 T bzw. 7 T der physikalisch richtige ist. Sind nun genügend magnetische Strukturfaktoren bekannt, ist es möglich, über die inverse Fouriertransformation die Magnetisierungsdichte bei beiden Messungen zu bestimmen. Siehe hierzu Kapitel 2.2.

Maximum Entropy Methode

Da der zugrunde liegende Datensatz nicht ausreicht, um eine genaue Rekonstruktion der Spindichte mittels einer Fouriertransformation zu erhalten, bedient man sich der Maximum-Entropy-Methode. Diese vermeidet Artefakte aufgrund des limitierten Datensatzes. Die ihr zugrunde liegende Funktionsweise wurde in Kapitel 3.6 erläutert. Die so erhaltenen Daten der Spindichte wurden mit dem Programm 'Surfer6' auf die bc-Ebene projiziert.

Das Ergebnis der beiden Messungen ist für ihre Elementarzellen in Abbildung 4.2 gezeigt. Zur Verdeutlichung der Mangan- und Sauerstoffumgebung wurden die Daten ab einem Wert von $20\mu_B/\text{\AA}^2$ bzw. $30\mu_B/\text{\AA}^2$ abgeschnitten. Bei der rekonstruierten Spindichteverteilung gehen die Werte auf der Position des Terbium Atoms bis zu einem Wert von $80\mu_B/\text{\AA}^2$ bzw. $120\mu_B/\text{\AA}^2$ hoch. Diese unbearbeiteten Darstellungen befinden sich im Anhang A. Aus der Abbildung 4.2 wird ersichtlich, dass ein Großteil des magnetischen Momentes auf dem Terbium liegt, jedoch hat die Spindichte in der Umgebung des Mangans eine negative Ausrichtung zum äußeren Feld, was auf eine Kopplung zwischen den Mn- und Tb-Momenten deutet.

Magnetische Strukturverfeinerung

Die magnetische Struktur wurde ebenfalls mit dem Programm 'maglsq' aus [27] verfeinert. Nur wurden in diesem Fall nicht die Atompositionen, sondern das magnetische Moment auf den einzelnen Positionen geändert. Hierzu wurden aus der 'Cambridge Library of Crystallography' [5] die Beschreibung der magnetischen Formfaktoren für Tb^{3+} und Mn^{3+}

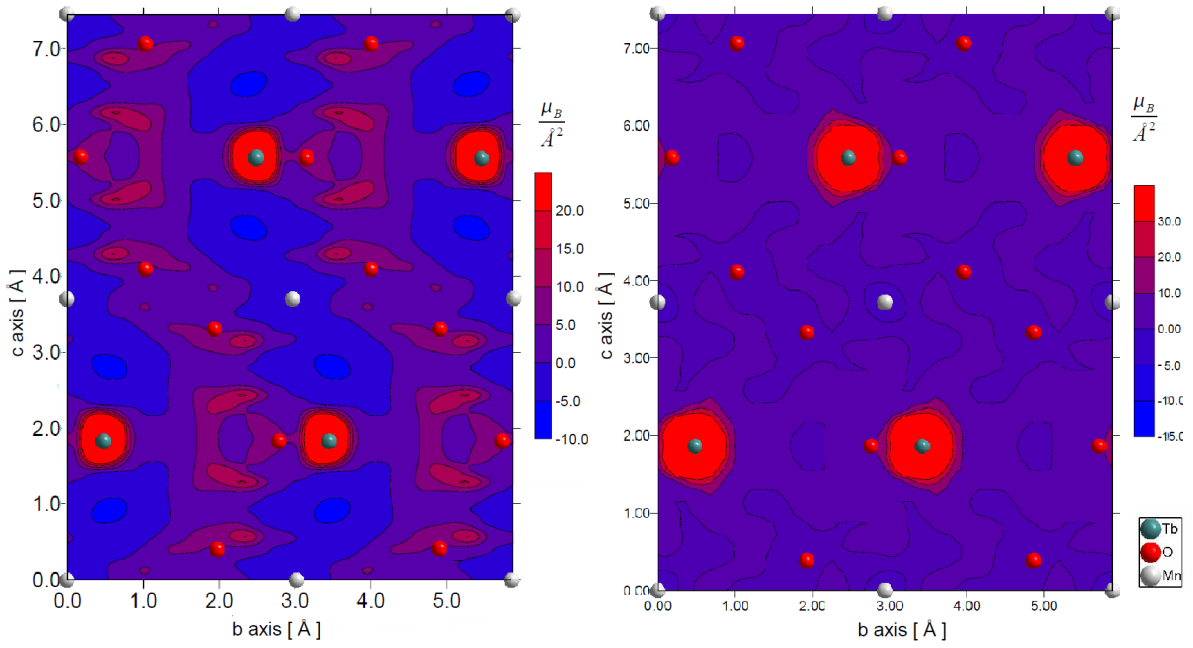


Abbildung 4.2.: Darstellung der Projektion der Spindichteverteilung bei Links: 60 K und 6 T und Rechts: 50 K und 7 T. Die Verteilung ist in der Elementarzelle auf die bc-Ebene mit der jeweiligen Atomsorte eingetragen.

verwendet und es wurden nur sphärische Beiträge in Betracht gezogen, welche durch die Bessel-Funktion berücksichtigt werden wie in 2.2 beschrieben.

$$f_m(\vec{Q}) = \langle j_0(\vec{Q}) \rangle \quad (4.12)$$

Mit Gleichung (4.12) ist es möglich, den Formfaktor der verschiedenen Elemente zu beschreiben und auch einen Rückschluss auf das jeweilige Moment zu ziehen, welches sich auf einer Atomsorte befindet, da der wirksame Formfaktor proportional zur Magnetisierung m_i auf den einzelnen Atomen ist.

$$F_m(\vec{Q}) = \sum_i m_i f_m e^{-i\vec{Q}\vec{R}_i} \quad (4.13)$$

Das Ergebnis dieser Auswertung ist in Tabelle 4.2 dargestellt, wo verdeutlicht wird, dass der größte Teil des Magnetismus vom Terbium erzeugt wird.

Die Auswertung ergab bei der Messung mit 60 K und 6 T, einen R -Wert von $R = 27\%$, was zeigt, dass das Modell noch nicht wirklich zu den Messungen passt. Der gewichtete wR -Wert beläuft sich auf $wR = 12,14\%$, was wie bei der Strukturbestimmung darauf schließen lässt, dass einige Werte sehr stark abweichen. Bei dieser Anpassung wurde ein χ^2 pro Freiheitsgrad von 4,74 erreicht. Für die Messung mit 50 K und 7 T wurde ein R -Wert von $R = 16,99\%$ und ein $wR = 8,14\%$ bei einem χ^2 pro Freiheitsgrad von

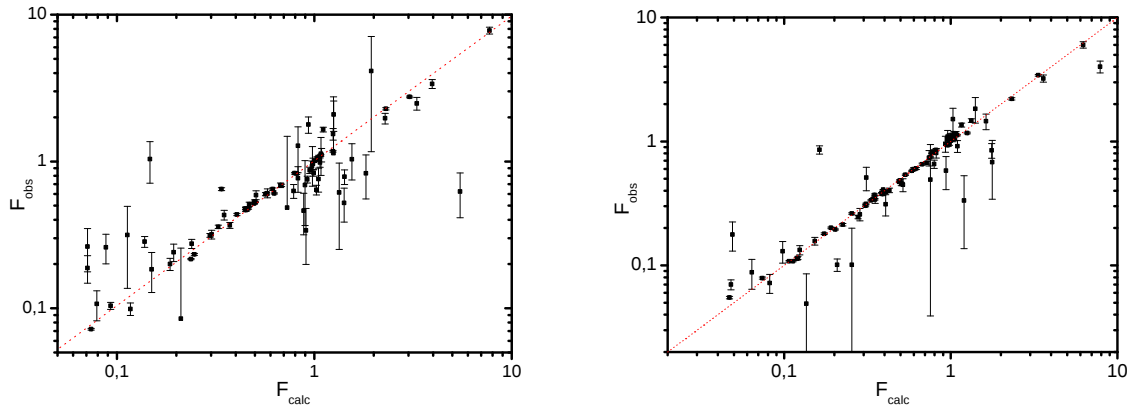


Abbildung 4.3.: Zusammenhang zwischen den gemessenen magnetischen Strukturfaktoren und den aus der Verfeinerung über 'maglsq' bestimmten magnetischen Strukturfaktoren. Diese Werte sind jeweils gegeneinander aufgetragen. Links: Werte bei 60 K und 6 T; Rechts: bei 50 K und 7 T.

2,87 erreicht. Die Werte dieser Messung scheinen eine bessere Übereinstimmung zwischen Verfeinerung der Momente und den Gemessenen Werten zu erreichen.

Abbildung 4.3 gibt einen Überblick über die gemessenen und simulierten magnetischen Strukturfaktoren der beiden Messungen, die hier gegeneinander aufgetragen wurden. Einige Werte fallen deutlich auf, die sehr stark von der zu erwartenden Geraden abweichen und einen sehr großen Fehler haben. Dies ist der Grund für den besseren wR -Wert, da solche Werte nicht stark ins Gewicht fallen.

	60 K und 6 T	50 K und 7 T
Element	Moment [μ_B]	Moment [μ_B]
Tb	2,9(9)	4,1(4)
Mn	-0,2(8)	-0,1(2)
O1	-0,06(8)	-0,01(6)
O2	-0,1(1)	-0,09(4)

Tabelle 4.2.: Verteilung des Momentes auf die einzelnen Atome bei den beiden durchgeführten Messungen.

Es wird aber sowohl in der Spindichtevertellung, die aus der 'Maximum Entropy Methode' kommt, als auch in der 'maglsq'-Auswertung [27] ein negatives Moment auf dem Mangan nachgewiesen. Aus der Tabelle 4.2 kann das magnetische Moment pro Formeleinheit TbMnO_3 bestimmt werden, was bei der Messung bei 60 K und 6 T, $M = M[\text{Tb}] + M[\text{Mn}] + M[\text{O1}] + 2M[\text{O2}] = (2,4 \pm 0,12) \mu_B/f.u.$ beträgt. Das Moment auf dem O2-Atom muss doppelt gezählt werden, da es keine Symmetrieposition in der Elementar-

zelle besetzt, siehe hierzu die Wyckoff-Position des O2 in Tabelle 4.1. Bei der Messung mit 50 K und 7 T wurde ein Gesamtmoment von $M = (3,81 \pm 0,07) \mu_B/f.u.$ berechnet.

4.1.4. Vergleich mit der Bestimmung der makroskopischen Magnetisierung

Um zu überprüfen, ob die aus der Spindichteverteilungsmessung mittels 'mglsq' bestimmten magnetischen Momente auch mit denen aus einer makroskopischen Messung übereinstimmen, wurde ein TbMnO_3 -Einkristall in ein 'Physical Property Measurement' System PPMS der Firma Quantum Design (siehe hierzu Kapitel 3.3.1) eingebaut und eine Magnetisierungsmessung in a -Richtung durchgeführt. Der Kristall wurde mittels einer Lauekamera justiert und seine Fläche so geschnitten, dass sie diese Richtung repräsentiert. Er stammt aus der gleichen Kristallzucht wie der in Saclay gemessene Kristall. Der für diese Messung verwendete Kristall hatte eine Masse von $13,4\text{ mg}$. Zur Befestigung wurde er mit einem Araldit-Kleber auf den Quarzprobenhalter angebracht und zur weiteren Befestigung noch mit Teflonband auf dem Probenhalter fixiert.

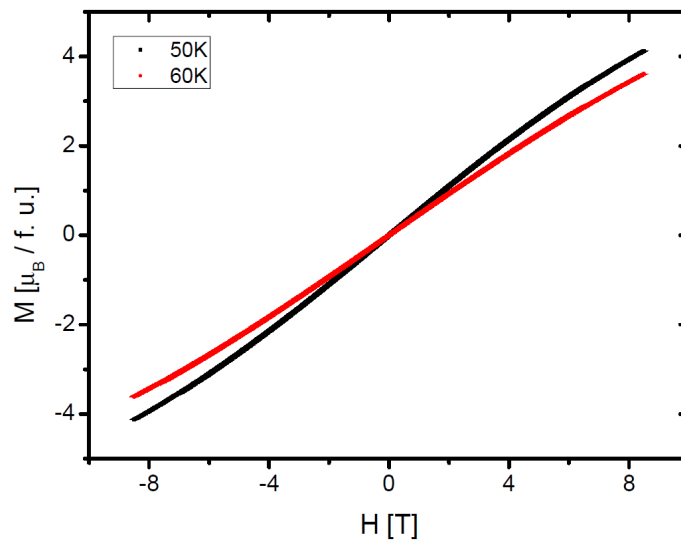


Abbildung 4.4.: Messung der Hysteresekurven bei 50 K und 60 K . Die Fehlerbalken sind kleiner als die darstellenden Punkte der Kurve.

Es wurden komplette Hysteresen in einem Bereich von $-8,5\text{ T}$ bis $8,5\text{ T}$ und bei 60 K bzw. 50 K aufgenommen. Die hieraus erhaltene Kurve ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Es ist keine Öffnung der Hysteresen zu beobachten, was auf ein paramagnetisches Verhalten schließen lässt. Die Fehler auf den einzelnen Messpunkten sind kleiner als deren Darstellung. Die Einheit $\mu_B/f.u.$ wurde aus dem Gewicht der gemessenen Probe mit einer Molmasse von $m(\text{TbMnO}_3) = 261,86\text{ g/mol}$ und der Gesamtmagnetisierung berechnet. Das PPMS gibt

als Einheit für die Magnetisierung 'emu' heraus. Um nun hieraus auf die Einheit μ_B zu kommen, gilt ein Umrechnungsfaktor von: ($M[\mu_B] = M[emu] \cdot 1,079 \cdot 10^{20}$).

Aus der dargestellten Magnetisierungsmessung wurde bei 60 K und 6 T eine Magnetisierung von $2,67 \mu_B/f.u.$ ermittelt, was dem Ergebnis aus der Messung am 5C1 von $(2,4 \pm 0,12) \mu_B/f.u.$ nahe kommt. Bei der Messung mit 50 K und 7 T wurde aus der PPMS-Messung eine Magnetisierung von $(3,5381 \mu_B/f.u.)$ ermittelt, was dem Ergebnis aus der 5C1 Messung von $(3,81 \pm 0,07) \mu_B/f.u.$ ebenfalls nahe kommt.

Zusammenfassung

Es wurde in diesem Kapitel eine gute Übereinstimmung zwischen den makroskopisch (PPMS-Messung) und mikroskopisch ('maglsq'-Verfeinerung) ermittelten magnetischen Momenten, in beiden Messungen gefunden. Dieses läßt darauf schließen, dass die Verteilung der magnetischen Momente, auf den jeweiligen Atomsorten, welche aus der 'maglsq'-Verfeinerung stammen schon in guter Übereinstimmung mit der makroskopischen Messung sind. Bei beiden Messungen, wird hier ein negatives Moment auf dem Mangan vorhergesagt. Die negativen Momente, welche auf den Sauerstoffen nachgewiesen werden sind nicht eindeutig, da es bei der Spindichterekonstruktion auf ihnen keinen klaren Nachweis von einem negativen Moment auf ihnen gibt. Hingegen beim Mangan wurde bei beiden Spindichterekonstruktionen eine negative Spindichte auf der Position des Mangans und in seiner Umgebung nachgewiesen. Die Struktur welche diese negative Spindichte im Bereich des Mangans aufweist, ist noch nicht ganz verstanden, hier werden Simulationen eventuell Klarheit schaffen. Bei beiden Messungen ist das Moment vom Terbium der dominierende Beitrag in der Spindichteverteilung.

4.2. Ergebnisse der Messungen an den Dünnschichten

In diesem Kapitel wird über die Charakterisierung der mittels des PLD-Prozesses hergestellten TbMnO₃-Dünnschichten berichtet. Es werden erst Röntgenmessungen präsentiert, anhand derer die optimalen Wachstumstemperaturen für den PLD-Prozess gefunden wurden und die Orientierung dieser Dünnschicht auf dem LaAlO₃-Substrat bestimmt worden ist. Anschließend werden bei 100 nm dicken Dünnschichten verschiedene Methoden angewandt, um deren magnetische Struktur zu bestimmen.

4.2.1. Strukturbestimmung

Mittels Messungen an einem Röntgenreflektometer und einem Vierkreisdiffraktometer sollte die Struktur und Schichtdicke der aufgewachsenen Schichten bestimmt werden. Die Ergebnisse dieser Messungen werden hier vorgestellt und diskutiert.

Reflektometer

Die Probe wurde mit Hilfe eines Röntgenreflektometers untersucht, um herauszufinden, ob es ein kristallines Wachstum der TbMnO₃ Dünnschicht in Richtung der Probennormalen des Substrates gibt. Hierzu wurde das Reflektometer auf der Oberfläche der Probe justiert und es konnte ein $\theta/2\theta$ -Scan über einen großen Bereich gefahren werden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 4.5 für verschiedene Proben und das reine LaAlO₃-Substrat zu sehen.

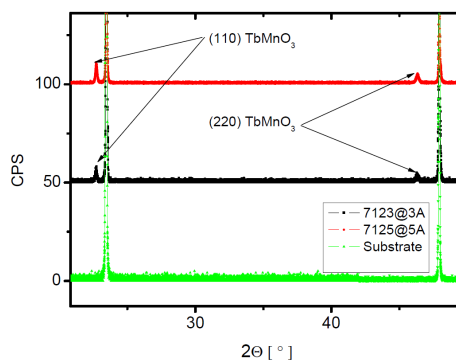


Abbildung 4.5.: $\theta/2\theta$ -Scan bei den Proben 7123, 7125 und dem reinen Substrat. Bei den beiden Proben ist der Heizstrom beim Herstellungsprozess mit angegeben. Zur Verdeutlichung wurden die einzelnen Messungen um 50 cps versetzt dargestellt. Die Intensitäten sind auf das Maximum des (100)-Substratreflexes normiert.

Es ist ein deutlicher Reflex erkennbar, der nicht vom Substrat stammt. Dieser konnte als (110)- bzw. (220)-Reflex des TbMnO_3 identifiziert werden. Untersuchungen haben bereits gezeigt [9], dass es bei diesem Substrat zu einem derartigen Wachstum des TbMnO_3 in Richtung der Probennormalen kommt. Ebenfalls konnte der Gitterparameter aus dieser Messung berechnet werden, wobei sich ein Wert für den Abstand der (110)-Netzebenen von $(3,88 \pm 0,06) \text{ \AA}$ ergab, welche kaum vom Literaturwert von $3,95 \text{ \AA}$ für das einkristalline Material, abweicht. Diese Abweichung liegt im Rahmen des Fehlers der Messung und die Angaben zu Gitterkonstanten variieren bei verschiedenen Veröffentlichungen. Die geringen Intensitäten der Dünnschichtreflexe sind auf die Verwendung des Channelcut-Monochromators zurückzuführen, der alle Wellenlängen bis auf $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ ausselektiert (siehe hierzu Kapitel 3.4.2). Es ist deutlich zu sehen, dass keine anderen Orientierungen der Schicht in dieser Richtung aufgewachsen sind. Somit kann davon ausgegangen werden, dass dies die Hauptwachstumsrichtung des TbMnO_3 auf dem LaAlO_3 -Substrat ist. Aus diesen Messungen konnte keine klare Aussage über die Qualität der aufgewachsenen Schicht in Abhängigkeit von der beim PLD-Prozess verwendeten Temperatur getroffen werden, da nur Reflexe des TbMnO_3 angefahren werden konnten, die in unmittelbarer Nähe zu den Substrat-Reflexen liegen. Dies liegt daran, dass es in der Richtung der Probennormalen eine Kopplung zwischen den TbMnO_3 (110)-Reflexen und den LaAlO_3 (100)-Reflexen gibt.

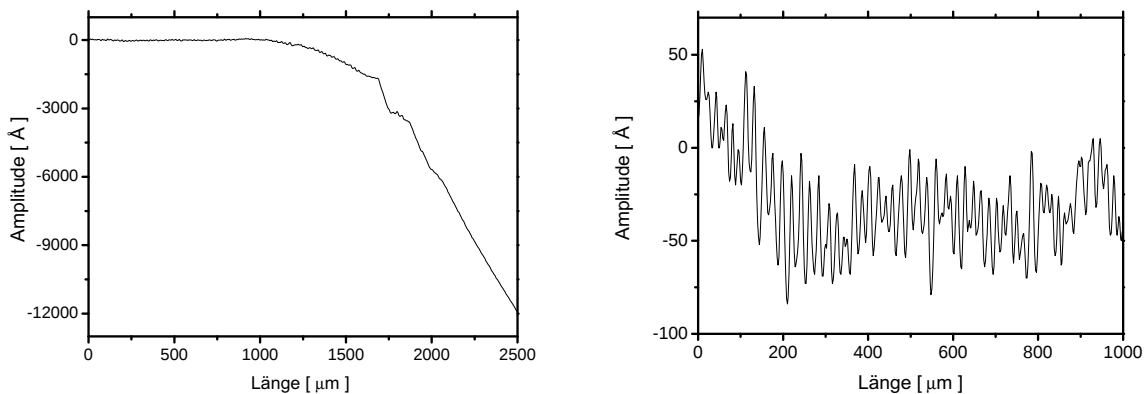


Abbildung 4.6.: Oberflächenprofil der Probe 7125. Rechts: Ein kurze Daktak-Messung über einen kleinen Bereich der Probe. Links: Eine Messung über einen großen Bereich der Probe. Beide Messungen sind vom gleichen Punkt aus gestartet.

Es wurde versucht die Schichtdicke der aufgewachsenen TbMnO_3 -Dünnschichten mittels einer Reflektometriemessung zu bestimmen. Hier zeigte sich aber, dass es aufgrund der Rauigkeit des Substrates zu keiner Schichtdickenoszillationen kam. Eine DakTak Messung in Abbildung 4.6 bestätigte dieses. Hier wurden Sprünge auf dem Substrat nachgewiesen die Höhen von mehreren 100 nm hatten und somit weit über der Größenordnung der zu untersuchenden Schichtdicke liegen. Diese Sprünge wurden bei mehrfachen Messungen nachgewiesen und an unterschiedlichen Stellen auf der Probe, so dass sie von der

Messmethode unabhängig sind.

Diese Sprünge können eventuell auf einen Phasenübergang zurückgeführt werden, den das LaAlO_3 beim Aufheizen im Herstellungsprozess durchläuft. Diese Phasenumwandlung findet bei einer Temperatur von $T = 544^\circ\text{C}$ statt und führt zu einer Verzwillingung des Substrates [6]. Bei einem Heizstrom von 5A werden Temperaturen von 800°C des Substrates in der PLD-Anlage erreicht, also über der Phasengrenze. Außerhalb dieser Bereiche, wo die Sprünge stattfinden, ist die Rauigkeit mit 6 nm wieder nah an dem Wert des Herstellers MATECK, welcher für seine Substrate eine Rauigkeit von 3 nm angibt. Somit musste sich auf die Schichtdickenangabe des RBS-Verfahrens, bei der Herstellung verlassen werden.

4-Kreis Diffraktometer

Mit Hilfe des 4-Kreis Diffraktometers wurde die Orientierung untersucht, mit welcher das TbMnO_3 als Dünnschicht auf das LaAlO_3 -Substrat aufwächst. Aus den Untersuchungen am Röntgenreflektometer ist bereits bekannt, dass das TbMnO_3 mit der (110)-Komponente senkrecht zur Substratebene aufwächst. Um nun Aussagen über die Orientierung der Schicht gegenüber dem Substrat in der Ebene treffen zu können, reicht die Geometrie des Röntgenreflektometers nicht mehr aus. Aus diesem Grund wurde ein 4-Kreisdiffraktometer herangezogen, womit ermöglicht wird, eine Vielzahl von Reflexen, die in unterschiedliche Richtungen ausgerichtet sind, anzufahren und zu untersuchen. Nun

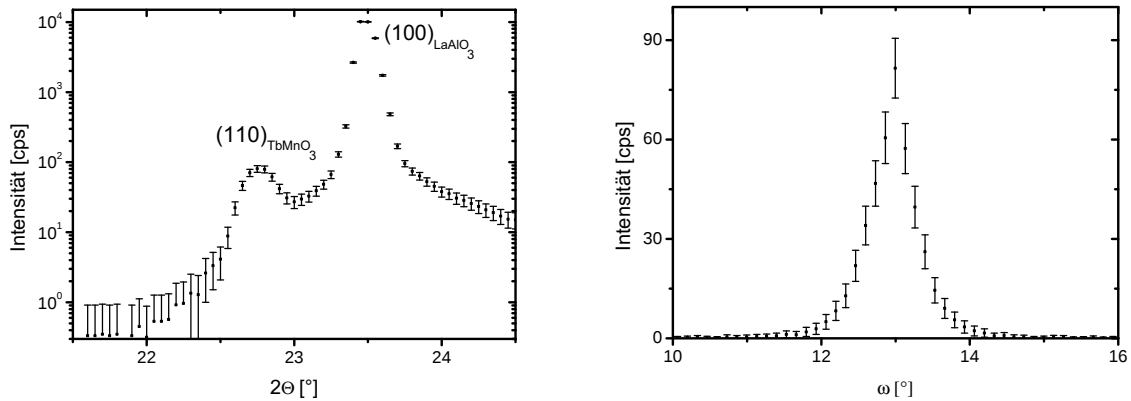


Abbildung 4.7.: Messungen an der Probe 7125 (5A). Rechts: ω -Scan über den TbMnO_3 (110)-Reflex. Links: $\theta/2\theta$ -Scan über die Probennormale.

konnte als erstes ein $\theta/2\theta$ -Scan in die Richtung der Probennormalen durchgeführt werden, was aus Abbildung 4.7 hervorgeht. Diese Streugeometrie ist dieselbe, wie bei dem

Röntgenreflektometer. Deutlich zu sehen ist der (110)-Reflex des TbMnO_3 . Der (100)-Substratreflex ist in der Indizierung des Substrates angegeben. Dieser ist in seiner Intensität um ein Vielfaches stärker, als der der Dünnschicht. Daher wurde eine logarithmische Auftragung bei der Darstellung 4.7 des $\theta/2\theta$ -Scan gewählt.

Um nun Informationen über die Mosaikstruktur der aufgewachsenen Dünnschicht zu bekommen, wurde ein ω -Scan über den (110)-Reflex gefahren. Der in Abbildung 4.7 dargestellte ω -Scan zeigt eine sehr spitze Form, was auf seiner Nähe zum Substratreflex zurückzuführen ist, wo aufgrund dessen ein schmalerer Peak zu erwarten ist, d.h es kommt zu einer Überlagerung beider Intensitäten.

Viele der TbMnO_3 -Reflexe befinden sich im reziproken Raum in unmittelbarer Nähe zu denen des LaAlO_3 , was eine gesonderte Betrachtung erschwert. Aufgrund der Gitterparameter des LaAlO_3 und des TbMnO_3 ist ein Aufwachsen der Form, wie sie in Abbildung 4.8 gezeigt wird, am wahrscheinlichsten. Aus dieser Überlegung findet sich folgender Zu-

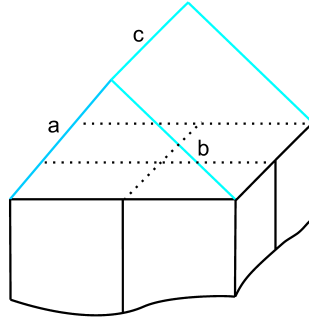


Abbildung 4.8.: Schematische Darstellung vom Wachstum der TbMnO_3 -Dünnschicht auf das kubische LaAlO_3 -Substrat. In dieser Darstellung repräsentieren die hellblauen Striche die TbMnO_3 -Elementarzelle.

sammenhang zwischen den Millerschen Indizes des TbMnO_3 und denen des LaAlO_3 , wie in den Gleichungen (4.14) dargestellt ist.

$$\begin{aligned} h_{\text{LaAlO}_3} &\approx \frac{1}{2} (h_{\text{TbMnO}_3} + k_{\text{TbMnO}_3}) \\ k_{\text{LaAlO}_3} &\approx \frac{1}{2} (h_{\text{TbMnO}_3} - k_{\text{TbMnO}_3}) \\ l_{\text{LaAlO}_3} &\approx \frac{1}{2} l_{\text{TbMnO}_3} \end{aligned} \tag{4.14}$$

Nach den Gleichungen (4.14) ist bei allen (hkl) -Reflexen des TbMnO_3 eine Entkoppelung vom Substratreflex zu erwarten, bei denen l eine ungerade Zahl ist. Abbildung 4.9 zeigt einen Bereich des reziproken Raumes in dem der (111)-Reflex zu sehen ist. Aus der Ab-

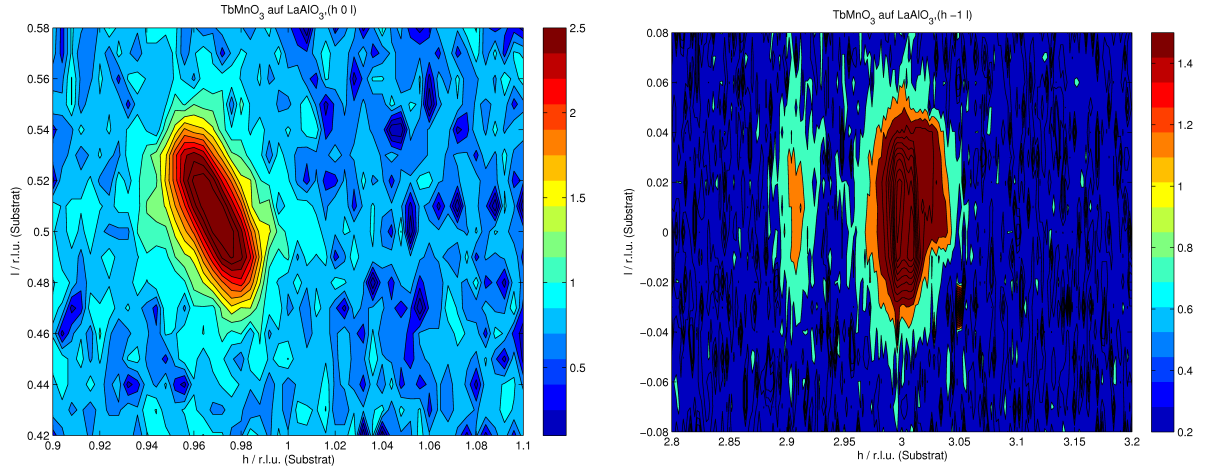


Abbildung 4.9.: Bereich des reziproken Raumes, in dem sich der (111)-Reflex (links) und rechts der (120)-Reflex (rechts) des TbMnO_3 befindet. Die Indizierung ist in der Kristallstruktur des LaAlO_3 angegeben. Die Messungen wurde an der Probe 7125 durchgeführt. Die Intensitäten sind auf einer logarithmischen Skala dargestellt.

Abbildung 4.9 ist deutlich zu sehen, dass es in diesem Bereich keinen Reflex gibt, der vom Substrat stammt.

Bei dem (111)-Reflex wurde die Halbwertsbreite des ω -Scans mittels einer Gaußanpassung mit Untergrund bestimmt, wie in Abbildung 4.10 zu sehen ist. Aus einer Anpassung anhand einer Gaußkurve erhält man als Lösung die Varianz σ . Der Zusammenhang zwischen Halbwertsbreite FWHM und Varianz σ ist: $FWHM = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma$. Bei dieser Schicht ergab sich eine Halbwertsbreite des (111)-Reflexes von $\Delta\omega = 1,24^\circ$ aus dem ω -Scan. Dieser Wert ist noch recht weit entfernt von dem Wert der Halbwertsbreite des Substrates und somit sollte eine Optimierung der Schicht noch möglich sein. Es wurde ebenfalls ein ω -Scan über den Substratreflex gefahren. Hier wurde eine Halbwertsbreite von $\Delta\omega = 0,3^\circ$ gemessen, was ein Maß für das Optimum der Halbwertsbreite ist, die die aufgewachsene TbMnO_3 -Schicht erreichen kann.

Es wurde noch ein φ -Scan durchgeführt, was bedeutet, dass die Probe um die Probennormale um den Winkel φ gedreht wird. Bei der Kristallstruktur vom TbMnO_3 ist zu erwarten, dass es aufgrund der Symmetrie zu einem erneuten Erscheinen des Reflexes nach einer Drehung von 180° kommt. Abbildung 4.10 zeigt aber, dass bereits nach einer Drehung von 90° in φ ein neuer Reflex erscheint. Dies bedeutet, dass die Dünnschicht aufgrund der kubischen Struktur des Substrates, ebenfalls um 90° gedreht, in der Ebene aufwächst, so dass eine Verzwillingung der Dünnschicht vorliegt. Die unterschiedlichen Reflexintensitäten beruhen auf einer nicht absolut deckungsgleichen Probennormalen mit der Achse der φ -Rotation. Nach Zentrieren der einzelnen Reflexe besaßen sie identische Werte für ihre Intensitäten, was auf eine gleichmäßige Verteilung der Zwillinge in der Schicht schließen lässt.

Aus der bekannten Struktur des TbMnO_3 und des LaAlO_3 folgt, dass die Gitterparameter

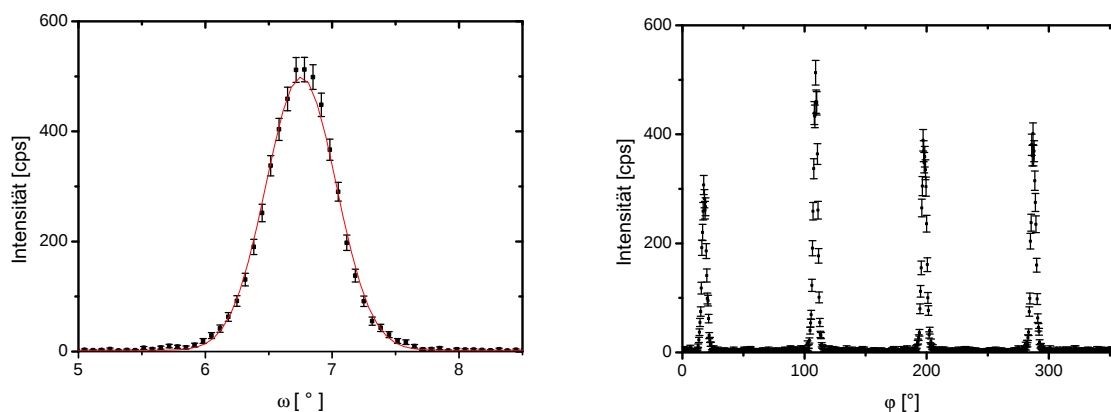


Abbildung 4.10.: Rechts: ω -Scan über den TbMnO_3 (111)-Reflex mit einer Gaußkurve angepasst. Links: φ -Scan des (111)-Reflexes um 360° bei Drehung um der Probennormale.

nicht aufeinander passen, sondern eine leichte Versetzung aufweisen. Diese beträgt für die (001)-Richtung des TbMnO_3 , welche in etwa die doppelte Gitterkonstante besitzt wie das Substrat, einen Unterschied im Gitterparameter von ca. 2,7 %. Die $(1\bar{1}0)$ -Richtung, welche ebenfalls in der Ebene aufwächst und in etwa den doppelten Gitterparameter aufweist wie das Substrat, hat eine Abweichung von ca. 3,3 %.

Es wurden Dünnschichten bei verschiedenen Temperaturen wachsen gelassen, die anhand der Halbwertsbreite des ω -Scans beim (111)-Reflex charakterisiert wurden. Durch dieses Verfahren wurde die optimale Prozesstemperatur des PLD-Verfahrens für den Herstellungsprozess der Dünnschichten gefunden. Einen Überblick über die Halbwertsbreite dieses Reflexes bei Dünnschichten, die mit unterschiedlicher Temperatur hergestellt wurden, gibt Abbildung 4.11. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Schichtwachstum von TbMnO_3 bei dem PLD-Prozess eine höhere Temperatur bevorzugt. Es war nicht möglich mit der gegebenen PLD-Anlage Schichtwachstum bei höheren Heizströmen zu realisieren. Daher wurden die Schichten für die nun folgenden Untersuchungen mit einem Heizstrom von 5 A hergestellt, was als bestmöglich zu erreichende Bedingung angesehen werden kann.

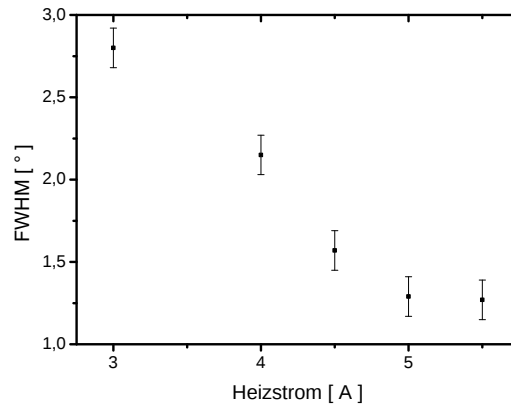


Abbildung 4.11.: Abhängigkeit des FWHM beim (111)-Reflex in Abhängigkeit von dem beim PLD-Prozess verwendeten Heizstromes.

4.2.2. SQUID Messungen

Es wurden MPMS Messungen an Schichten verschiedener Dicke durchgeführt um zu sehen ob die Phasenübergänge in den $M(t)$ -Diagrammen sichtbar sind. Hierzu wurden die Proben in kleinere Teile geschnitten und auf einem Quarzstab mittels eines Araldit-Klebers befestigt. Dieser Probenhalter hatte den Vorteil, dass er nur sehr schwach diamagnetisch ist und daher nur einen geringen magnetischen Untergrund erzeugt. Die Proben wurden aufgrund der Verzwillingung mit der (001)- und (110)-Richtung in das Magnetfeld eingebracht.

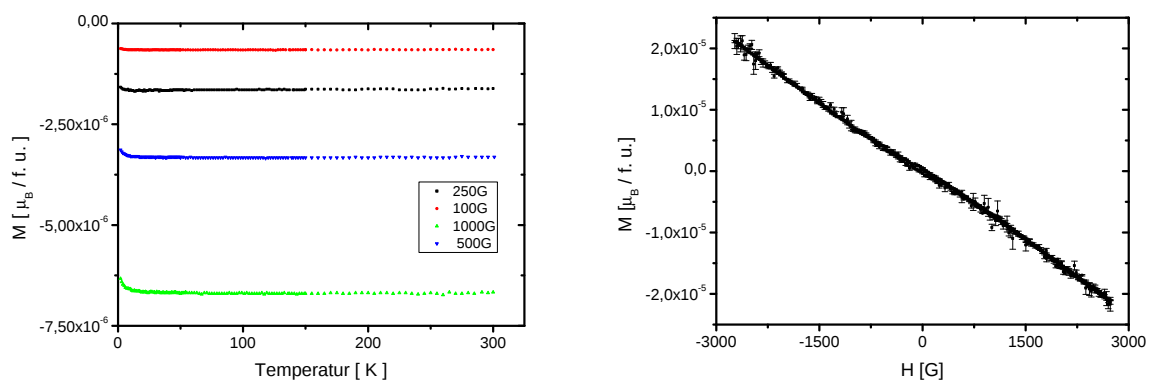


Abbildung 4.12.: Links: Magnetisierungsmessungen an einem LaAlO_3 -Substrat in einem Temperaturbereich von 2 K bis 300 K. Die Messungen wurden bei unterschiedlichen Magnetfeldern durchgeführt. Rechts: Hysteresekurve an einem LaAlO_3 -Substrat durchgeführt bei $T = 32 \text{ K}$.

Um die Magnetisierung des Substrates zu untersuchen wurde das magnetische Moment als Funktion der Temperatur und des angelegten äußeren Feldes untersucht. Abbildung 4.12 zeigt die Messwerte, umgerechnet in ein mittleres magnetisches Moment pro Formeleinheit. Es zeigt sich, dass sich die Magnetisierung des Substrates immer gegen das äußere Feld ausrichtet, es also diamagnetisch ist.

Bei den Messungen an den Schichten, wurde bei den Hysteresekurven der diamagnetische Anteil des Signales, welches vom Substrat stammt dadurch abgezogen, indem bei hohen Magnetfeldern eine Gerade angepasst und diese dann dem Signal abgezogen wurde. Die Ergebnisse der Hysteresekurven der TbMnO_3 -Dünnschichten sind in Abbildung 4.13 zu sehen. Bei diesen Kurven wurde die Probenmasse der Dünnschicht über die Dicke bestimmt, so dass es möglich wurde die Magnetisierung in $\mu_B/f.u.$ anzugeben.

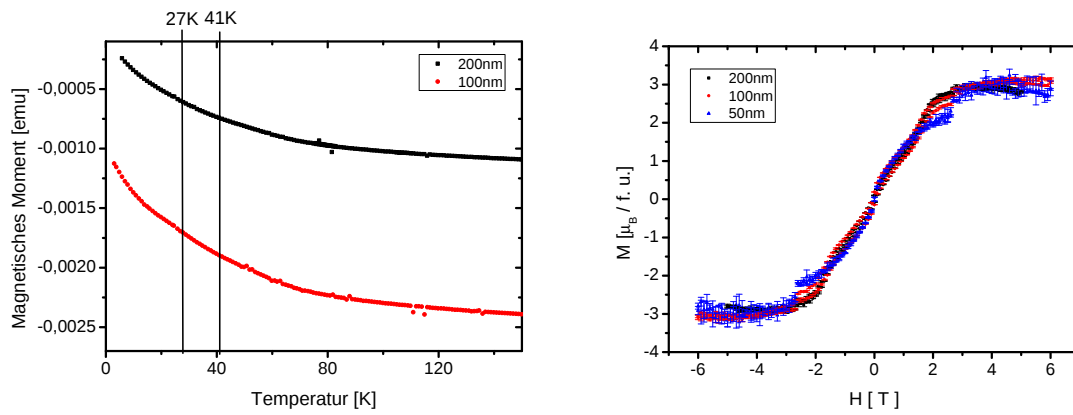


Abbildung 4.13.: Rechts: Magnetisierungsmessung als Funktion der Temperatur bei TbMnO_3 -Dünnschichten unterschiedlicher Dicke. Messung in einem Bereich von 3 K bis 135 K bei einem angelegten Feld von 1 kG ; Links: Hysteresekurven bei TbMnO_3 -Dünnschichten verschiedener Dicke bei einer Temperatur von $T = 2\text{ K}$. Die Probe ist aufgrund ihrer Verzwillingung mit der (001)- und (110)-Richtung zum äußeren Feld ausgerichtet. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3 K durchgeführt.

Es ist deutlich eine Sättigungsmagnetisierung in Abbildung 4.13 zu erkennen, ab welcher es zu keinem weiteren Anstieg des magnetischen Momentes der Dünnschicht kommt. Des Weiteren zeigen die Schichten unterschiedlicher Dicke keine großen Abweichungen in ihrem Magnetisierungsverhalten. Da aufgrund der Verzwillingung dieser Dünnschichten keine klare Hauptorientierung des TbMnO_3 in der Messrichtung vorlag, ist es schwierig, ein Vergleich mit den in [23] veröffentlichten Messungen zu machen. Die Magnetisierungsmessungen von [23] zeigen in a- und b-Richtung im einkristallinen Material ein ähnliches Verhalten bei 2 K wie die hier gemessenen Kurven. Die hier gemessene Magnetisierung könnte eine Überlagerung beider Richtungen darstellen. Der Beitrag in c-Richtung ist nur sehr gering.

In [23] werden für die Sättigungsmagnetisierung in a- und b-Richtung, Werte von $6\mu_B/f.u.$

bzw. $5\mu_B/f.u.$ erreicht. Die Messung in Abbildung 4.13 zeigt eine Sättigungsmagnetisierung von $3-4\mu_B/f.u.$, was die Hälfte der in dem einkristallinen Material entspricht. Diese kann eventuell auf die Verzwillingung zurückgeführt werden, da vermutlich nur die Hälfte einer Dünnschicht mit einer Orientierung in (110)-Richtung aufgewachsen ist.

Bei verschiedenen Schichtdicken wurde ebenfalls die $M(T)$ -Kurve aufgezeichnet. Diese sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Es konnten hier keine Phasenübergänge an denen aus dem Bulk bekannten Temperaturen festgestellt werden. Im Vergleich zu den Leersubstraten weisen diese Schichten aber einen erhöhten paramagnetischen Anteil auf, der auf das $TbMnO_3$ zurückzuführen ist. Es wurde versucht den diamagnetischen Anteil des Substrates herauszurechnen, um den Beitrag der Dünnschicht zum dem Signal zu bekommen. Dieses führte leider zu keinem Ergebnis. Daher ist das Ergebnis dieser Messung in Einheiten (emu) angegeben.

4.2.3. Messungen mit weicher resonanter Röntgenstrahlung am Bessy

Um herauszufinden, ob die TbMnO_3 -Dünnschichten eine magnetische Ordnung zeigen, wurden Streuexperimente mit resonanter Röntgenstreuung am BESSY durchgeführt. Die Probe 7125 wurde auf einem Probenhalter mit einem Kleber fixiert und um eine gute thermische Anbindung zu bekommen, mit Kupferscheiben festgehalten. Die Geometrie des Halters wurde so gewählt, dass sich die (001)- und (010)-Richtung in der Streuebene der Alice-Kammer befanden. Hierzu wurde ein Winkel von 43° zwischen Streuebene und Probennormale gewählt. Der Probenhalter wurde am Kaltfinger eines Helium-Durchfluss-Kryostaten angeschraubt. Um eine gute thermische Anbindung zu gewährleisten, wurde die Fläche zwischen Kaltfinger und Halter mit Indiumdraht umwickelt, welcher sehr weich ist und eine hohe thermische Leitfähigkeit besitzt. Der Temperatursensor befand sich auf der Außenseite des Probenhalters und ist in Abbildung 4.14 zu sehen. Auf dieser

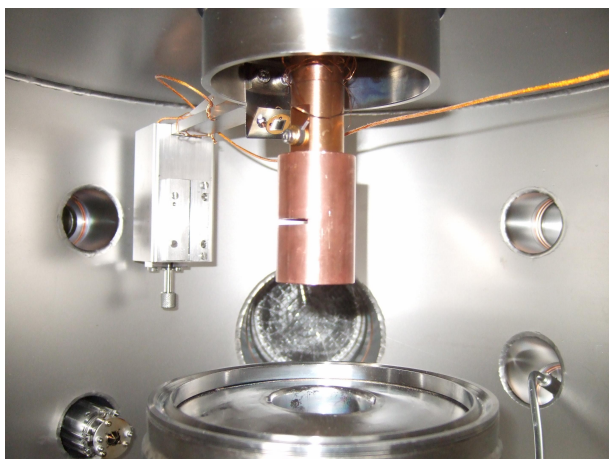


Abbildung 4.14.: Links: Innenansicht der Alice-Kammer mit Probenhalter am Kaltfinger des Kryostaten befestigt und Detektor. Rechts: Probenhalter mit aufgebrachtener Probe 7125.

Abbildung sind auch der Probenhalter mit seinem Wärmeschild zu erkennen. Mit diesem Aufbau konnten Temperaturen von etwa 10 K erreicht werden.

Das ganze Experiment wurde unter 'Ultra Hoch-Vakuum' UHV-Bedingungen ausgeführt, da die Probenkammer direkt mit dem Vakuum des Speicherrings verbunden ist. In der Kammer wurde ein Druck erreicht von $p = 10^{-8}\text{ mbar}$. Bei höheren Drücken kommt es zur Absorption der weichen Röntgenstrahlung am Restgas in der Kammer, was zu einer Absenkung der Intensität führt. Deswegen mussten alle genutzten Komponenten zuvor 30 min. lang, in einem Ultraschallbad mit Propanol gereinigt werden.

Gitterparameter

Die Probe wurde auf dem Probenhalter am (010)-Reflex orientiert. Der (010)-Reflex wurde, bei einer Temperatur von $T=10\text{ K}$ gefunden und seine Energieabhängigkeit bei einem festen Q -Wert um die Terbium M_4 - und M_5 -Kante untersucht. Die Energien für diese Kanten wurden aus [2] entnommen. Aufgrund des resonanten Übergangs $3d \rightarrow 4f$, zeigt sich, dass dieser Reflex eine hohe Resonanzverstärkung von etwa 100 hat. Die beiden Intensitätsmaxima liegen bei $1,265\text{ keV}$ und $1,233\text{ keV}$, also unterhalb der Bindungsenergien von $1,277\text{ keV}$ für die M_4 - und $1,241\text{ keV}$ für die M_5 -Kante des Terbiums [2], da sich die Bindungsenergie aufgrund des fehlenden Elektrons in der Schale verändert. Einen Überblick über diese Energiescans, die bei verschiedenen Polarisierungen gemessen wurden, gibt Abbildung 4.15.

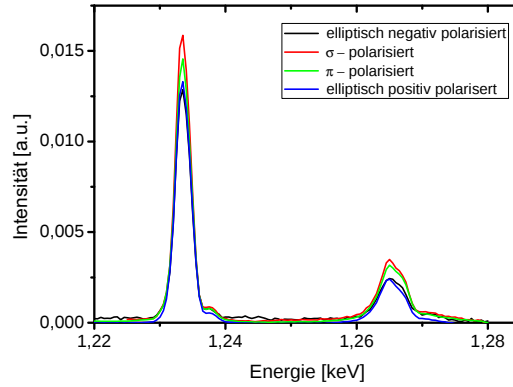


Abbildung 4.15.: Energieabhängigkeit des (010)-Reflexes vom TbMnO_3 um die Terbium M_4 - und M_5 -Kante bei einer Temperatur von ca. 10 K . Die Intensität ist auf den Monitor normiert. Bei der Messung am BESSY wurde die Probe 7125 verwendet.

Die temperaturabhängige Untersuchung des (010)-Reflexes wurde jetzt mit der Energie von $E = 1,233\text{ keV}$ bei maximaler Intensität, auf der M_5 -Kante des Terbiums durchgeführt. Hierbei wurde die Temperatur von 10 K auf 300 K stufenweise erhöht und die Position des (010)-Reflexes durch einen $\theta/2\theta$ -Scan verfolgt. Die integrierte Intensität wurde durch einen ω -Scan bestimmt. Jedoch musste die Probe öfter nachjustiert werden, da aufgrund der thermischen Ausdehnung des Kaltfingers am Kryostaten sich die Probe nicht mehr im Streuzentrum befand. Durch ein Herunterschrauben der Probe bis ins Intensitätsmaximum wurde dieser Fehler korrigiert. Die in der Abbildung 4.17 gezeigten Daten wurden durch folgende Funktion (4.15) angepasst.

$$I(\theta) = a + b(\theta - \theta_0) + c(\theta - \theta_0)^2 + A \cdot \exp\left(-\frac{(\theta - \theta_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.15)$$

Die integrale Intensität wurde bestimmt aus dem ω -Scan durch $I_I \propto A\sigma$, wobei σ in Gleichung (4.15) die Varianz der Gaußkurve ist und A deren Amplitude. Der Fehler auf I_I ist

durch die Anpassung an den Daten bestimmt worden. Eine typische Anpassung ist zusammen mit den Daten in Abbildung 4.16 gezeigt. Der Gitterparameter wurde anhand der

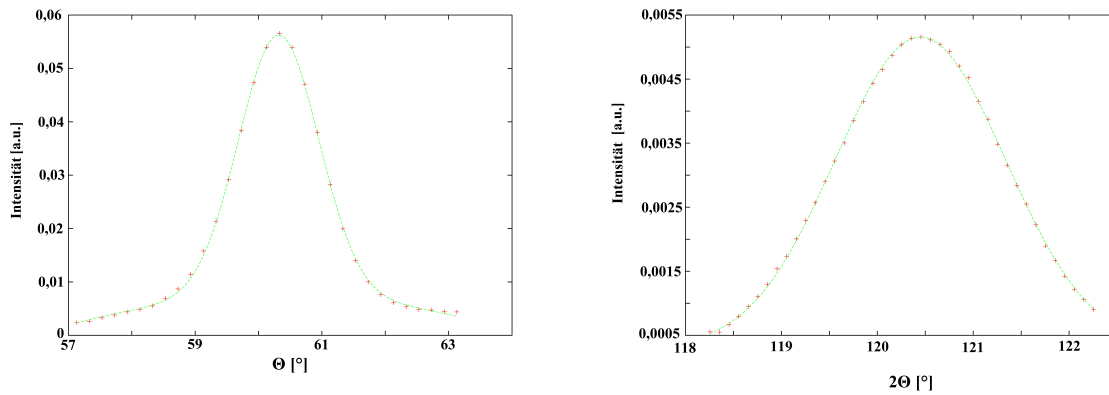


Abbildung 4.16.: Anpassungen der Gleichung (4.15) an einen gemessenen ω -Scan (links) und $\theta/2\theta$ -Scan (rechts), zur Bestimmung des Gitterparameters bei einer Temperatur von 10 K.

Wellenlänge bei der Energie von $E=1,233 \text{ keV}$ aus der Reflexposition der $\theta/2\theta$ -Messung mit $b = \lambda/(2 \sin(\theta))$ berechnet.

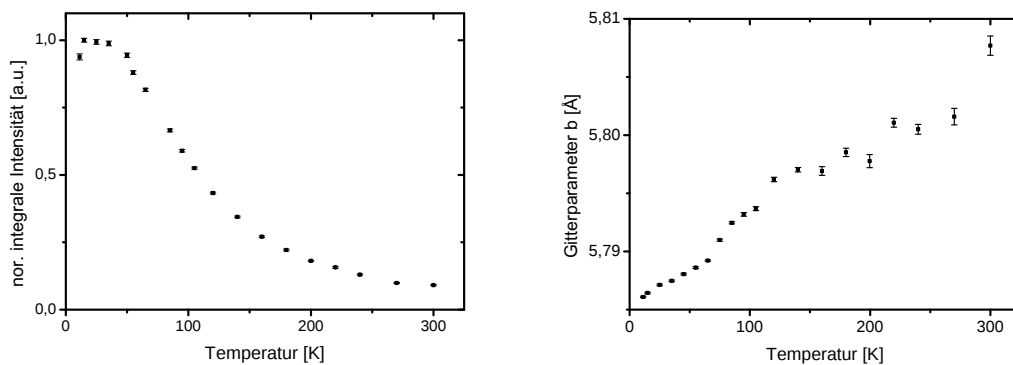


Abbildung 4.17.: Temperaturabhängigkeit des (010)-Reflexes und dem aus 2θ bestimmten Gitterparameter b und der integralen Intensität. Gemessen bei einer Energie von $E=1,233 \text{ keV}$.

In Abbildung 4.17 ist eine deutliche Abnahme der Intensität bei diesem (010)-Reflex mit steigender Temperatur zu beobachten. Dieser Reflex ist eigentlich in der Raumgruppe $Pbnm$, in der TbMnO_3 vorliegt, verboten. Der einfachste Grund für sein Auftreten ist, dass die Raumgruppe, unter welcher TbMnO_3 zugeordnet wird, nicht stimmt und daher verbotene Reflexe auftreten können.

Eine andere mögliche Ursache ist die sog. Templetonstreuung [35, 36]. Diese wird zurückgeführt auf eine Anisotropie der Umgebung, welche das Atom umgibt. Diese Anisotropie hat

einen Einfluss auf die Elektronen der Valenzschalen und daher sind diese Effekte auch gut unter resonanten Bedingungen zu beobachten. Der Grund dafür kann in der Reduzierung der lokalen Anisotropie bei steigender Temperatur liegen, die somit eine Reduzierung der Templetonstreuung zur Folge hat. Hierbei kann diese Anisotropie durch die magnetische Ordnung, welche im TbMnO_3 bei tiefen Temperaturen existiert, hervorgerufen werden.

Bei Temperaturen unterhalb der Ordnungstemperatur der Mangan-Momente sollte sich die Intensität auf diesen Reflex erhöhen. Da es zu einer Gittermodulation kommt [37, 33], die einen doppelten Propagationsvektor hat wie die Ordnung der Mangan-Momente. Somit stimmt bei tiefen Temperaturen die Raumgruppe nicht mehr und es können verbotene Reflexe auftreten. Diese Modulation nimmt mit steigender Temperatur ab, was zur Folge hat, dass die Raumgruppe $Pbmn$ stärker angenommen wird und sich der ursprünglichen Raumgruppe annähert.

Eine andere Erklärung besteht darin, dass bei der Nachjustage der Probe nur die Höhe verändert worden ist. Eine Verkipfung war aufgrund der Bauart der Alice-Kammer nicht möglich. Und aufgrund der thermischen Ausdehnung der Probe könnte es zu einer Verkipfung der Probe gekommen sein, welche für die hier beobachteten Intensitätsabnahme verantwortlich ist.

Die Bestimmung des Gitterparameters b ist in Abbildung 4.17 zu sehen. Es zeigt sich, dass es zu einer linearen Ausdehnung des Gitterparameters kommt, wo keine Anomalien auftreten. Diese Bestimmung kann nur als relative Korrektur betrachtet werden, da für eine genaue Bestimmung mehrere Reflexe ausgemessen werden müssten. Es ist aber möglich, die Aussage zu treffen, dass sich der Gitterparameter b mit steigender Temperatur vergrößert. Diese relative Änderung wurde für die weiteren Auswertungen berücksichtigt. Bei diesem Wellenlängenbereich und dieser Streugeometrie ist der (010)-Reflex der einzige zu erreichende strukturelle Reflex gewesen. Die Halbwertsbreiten der ω -Scans hatten einen konstanten Wert von $\Delta\omega = (1,350 \pm 0,009)^\circ$, was eine gute Übereinstimmung zu denen in Kapitel 4.2.1 bestimmten Werten an dieser Schicht ist.

Magnetischer Reflex

Nach den obigen Messungen war die Orientierung der Probe bekannt und es konnten die magnetischen Reflexe gesucht werden. Hierfür wurde über den möglichen zugänglichen Bereich des reziproken Raumes an der Mangan L_2 -Kante ein Scan in k und l gefahren, welcher in Abbildung 4.18 dargestellt ist. Deutlich ist ein Ausläufer des Primärstrahles bei niedrigen k -Werten zu erkennen und bei einem Wert von $k = 0,265 \text{ r.l.u.}$ taucht der inkommensurable Reflex der Manganordnung auf, welcher im einkristallinen Material einen ähnlichen Propagationsvektor hat [22]. Die Erhöhung der Intensität bei hohen k -Werten im unteren Bereich, liegt an einem Drucksensor, der bei einem 2θ -Wert von ca. 130° ein Störsignal liefert. Es gibt noch einen Reflex, der aufgrund einer Gitterverzerrung [37] in der geordneten Phase existiert. Dieser konnte in unserer Messung nicht gefunden werden. Er hat im Bulk einen Propagationsvektor von $q \approx 2q_m$, würde in unserer Messung also bei einem k -Wert von $k = 0,255 \text{ r.l.u.}$ auftauchen.

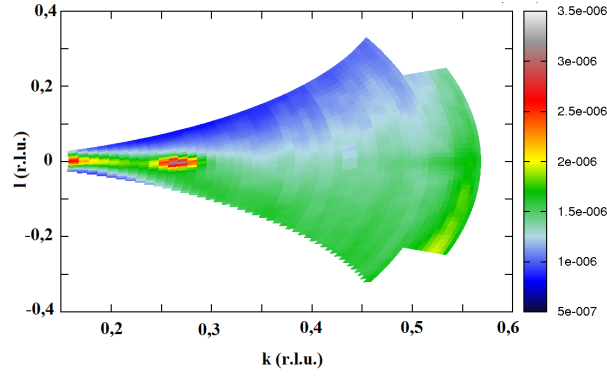


Abbildung 4.18.: Mehrere ω -Scans bei unterschiedlichen 2θ -Werten aufgenommen und in einer Darstellung zusammengefasst. Die Messung erfolgte bei einer Temperatur von 10 K und einer Energie von $0,652\text{ keV}$ mit linear horizontal polarisierten Photonen. Als Intensität ist der auf den Monitor normierte Detektorstrom angegeben.

Es ist eine Krümmung des Untergrundes zu beobachten, die darauf schließen lässt, dass die Probenoberfläche nicht in der gleichen Ebene liegt wie der $(0q_m0)$ -Reflex. Dieser asymmetrische Untergrund wurde in der Auswertung der Daten durch einen quadratischen Term in Gleichung (4.15) berücksichtigt. Er stammt vermutlich von der Reflektivität der Probe.

Des Weiteren wurde nach der Ordnung der Tb-Momente bei der minimal zu erreichenden Temperatur von ca. 10 K gesucht. Im einkristallinen Material ordnen sich ab einer Temperatur von etwa 8 K diese Momente mit einem Propagationsvektor von $(00,410)$ an [34]. Bei einem Scan in k -Richtung an der M_5 -Kante des Terbiiums konnte die Ordnung der Tb-Momente nicht nachgewiesen werden.

Es wurden Energiescans mit unterschiedlicher Polarisation im Bereich der Mn-Kante um den gefundenen Reflex der Mangan-Ordnung $(0q_m0)$ mit $q_m = 0,265\text{ r.l.u.}$ bei einer Temperatur von ca. 10 K durchgeführt. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 4.19 zu sehen. Es sind die Resonanzen an der Mangan L_2 - und L_3 -Kante bei allen vier verwendeten Polarisationsrichtungen deutlich zu erkennen, welche Übergänge der Form $2p \rightarrow 3d$ erzeugen. Bei dieser Resonanz wurde ein Verstärkungsfaktor des Signals um den Faktor 3,5 bei der 10 K Messung erreicht.

Um eine Veränderung der magnetischen Struktur, die im Bulk bei dieser Temperatur vorliegt (siehe hierzu Kapitel 1.2) zu untersuchen, wurden ebenfalls polarisationsabhängige Energiescans bei einer Temperatur von 37 K durchgeführt. Dieses ist in Abbildung 4.19 mit den polarisationsabhängigen Scans bei 11 K und 37 K gezeigt. Bei 11 K und 37 K sind beide L-Kanten des Mangans gut zu sehen. Bei der 11 K -Messung kommt es zu einem Doppelpeak auf der Mangan L_3 -Kante, für die es noch keine Erklärung gibt.

Da die Ausgabe der Daten von der Photodiode der Alice-Kammer ohne Fehler erfolgte, kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob die Struktur, welche bei der $T=37\text{ K}$

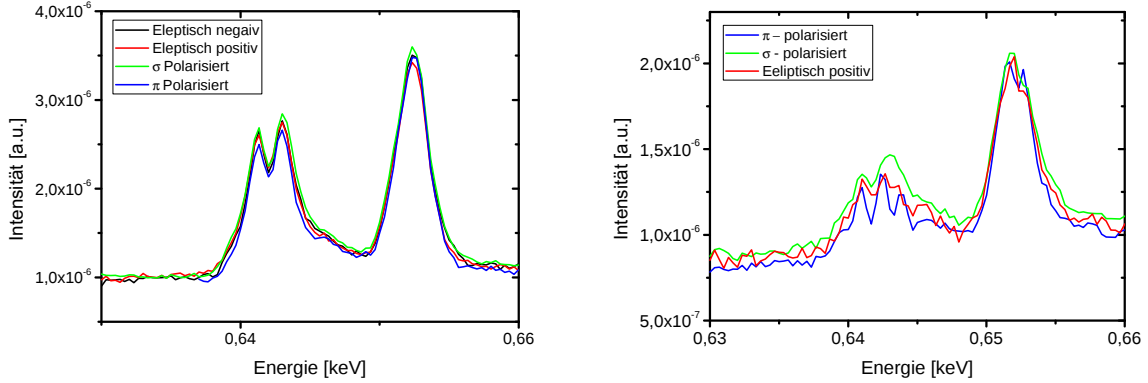


Abbildung 4.19.: Energieabhängigkeit des $(0q_m0)$ -Reflexes vom TbMnO_3 um die Mangan L_2 - und L_3 -Kante, bei einer Temperatur von ca. 10 K und 37 K . Die Intensitäten sind auf den Monitor normiert.

zu sehen ist, vom Rauschen stammt oder real ist. Die Intensitäten, welche aufgezeichnet wurden, liegen aber sehr nah an der Nachweisgrenze der Diode, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Abweichungen in der Intensität bei verschiedenen Polarisierungen eher statistischer Natur sind. Somit kann keine Aussage getroffen werden, über die Richtung des magnetischen Momentes, welches hier gemessen wurde.

Dieser $(0q_m0)$ -Reflex wurde ebenfalls mit einem Energiescan über die zu erreichenden Tb- und O-Kanten untersucht. Hier konnte aber keine Reflexstruktur über einen ω -Scan nachgewiesen werden, so dass es sich hierbei nur um einen Reflex handelt, der vom Mangan erzeugt wird.

In Abbildung 4.20 ist eine Untersuchung des magnetischen $(0q_m0)$ -Reflexes über die Temperatur durchgeführt worden. Es wird ersichtlich, dass bei der tiefstmöglichen Temperatur von 10 K der Propagationsvektor dieser Ordnung bei einem Wert von $q_m \approx 0,265\text{ r.l.u.}$ startet und mit steigender Temperatur zu niedrigeren Q -Werten läuft. Bei einer Temperatur von ca. 25 K erreicht dieser sein Minimum mit einem Propagationsvektor von $q_m \approx 0,255\text{ r.l.u.}$ und beginnt mit höheren Temperaturen schnell zu steigen. Bei einer Temperatur von 40 K verschwindet er bei einem Propagationsvektor von $q_m \approx 0,275\text{ r.l.u.}$, was durch die integrierten Intensitäten in Abbildung 4.20 verdeutlicht wird.

Die Werte der integrierten Intensitäten wurden aus der Amplitude A und der Varianz σ der Gaußverteilung, in Gleichung (4.15) bestimmt, die an den ω -Scans bei unterschiedlicher Temperatur angepasst und anschließend auf die maximale Intensität normiert wurden. Sie zeigen eine lineare Abnahme der Intensität des magnetischen Reflexes mit steigender Temperatur. Bei einer Temperatur von 40 K , konnte keine Reflexstruktur mehr nachgewiesen werden.

Die Varianz, oder das FWHM der $\theta/2\theta$ -Scans gibt Aufschluss darüber, welche Korre-

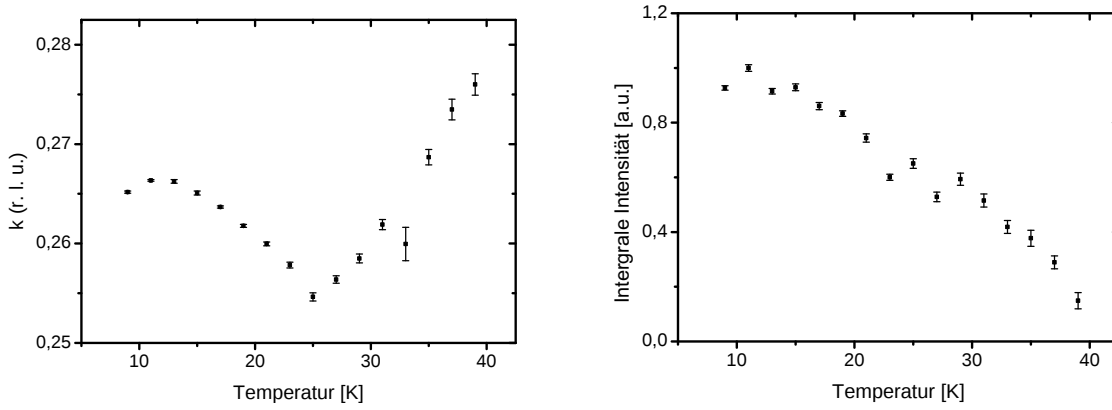


Abbildung 4.20.: Temperaturabhängigkeit der Position des $(0q_m0)$ -Reflexes und seiner integralen Intensität, welche auf den Maximalwert normiert wurde. Gemessen bei einer Energie von $0,652 \text{ keV}$ an der Mangan M_4 -Kante mit linear horizontal polarisierten Photonen.

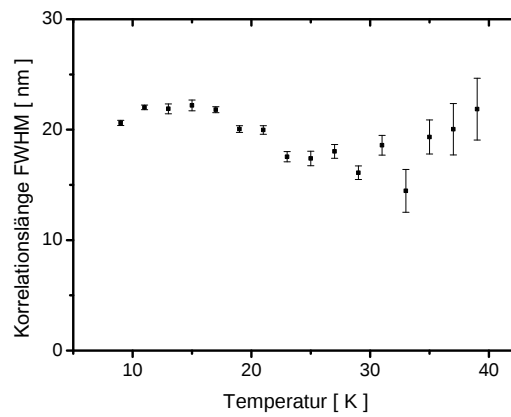


Abbildung 4.21.: Korrelationslänge berechnet aus der Varianz des $\theta/2\theta$ -Scans als Funktion der Temperatur, aufgenommen mit einer Energie von $0,652 \text{ keV}$.

lationslänge die dem Reflex zugrunde liegende Ordnung aufweist. Bei dem Experiment befand sich der Detektor in einem Abstand von 40 cm von der Probe entfernt und hatte eine Blendenöffnung von 1 mm. Hieraus wurde für eine Wellenlänge von 19 Å das Auflösungsvermögen des Instrumentes von 0,0014 r.l.u. in (010)-Richtung ($\Delta Q/Q = \cot(\theta)\Delta\theta$) abgeschätzt. Dies ist geringer als die Halbwertsbreiten der magnetischen Reflexe, die eine Größenordnung von $\Delta hkl = 0,024$ r.l.u. haben.

Die Korrelationslänge ξ berechnet sich nach $\xi = b/\Delta hkl$. Hierin ist b der b-Gitterparameter des TbMnO₃. Eine Auftragung der mit Gleichung (4.15) bestimmten Korrelationslängen gegen die Temperatur ist in Abbildung 4.21 gegeben. Es zeigt sich, dass es zu keiner großen Veränderung der Korrelationslängen mit der Temperatur kommt. Diese Korrelationslängen entsprechen ca. 20 nm (in FWHM) und sind um ein Vielfaches kürzer als im einkristallinen Material, wo Werte von 125 nm (in FWHM) erreicht werden [19]. Dieses kann auf die schlechtere Kristallinität der Schichten, im hier untersuchten Fall, zurückgeführt werden.

Aus dieser Messung kann die Aussage getroffen werden, dass es zu einer magnetischen Ordnung der Mn-Momente in der Schicht kommt. Aufgrund dessen, dass nur der (0 q_m 0)-Reflex der magnetischen Ordnung gefunden wurde, ist es nicht möglich, genaue Aussagen über die Struktur der Ordnung in dieser Schicht zu treffen. Der beobachtete (0 q_m 0)-Reflex zeigt aber ein Verhalten mit der Temperatur wie es auch im einkristallinen Material vorliegt, was die Annahme bekräftigt, dass es in der Schicht eine gleiche Ordnung der Mn-Momente wie im Bulk-Material gibt. Die in dem Kapitel 4.1 untersuchte Kopplung zwischen den Mangan- und Terbium-Momenten [19] konnte hier nicht nachgewiesen werden. Da es für den resonanten Übergang $3d \rightarrow 4f$, der hier verwendet wurde, keine große Aufspaltung der Zustandsdichten oberhalb der Fermikante für die verschiedenen Spinpolarisationen gab, ist es somit nicht möglich gewesen, an dieser Kante magnetische Strukturen auf dem Terbium zu messen. Daher ist es auch nicht möglich gewesen die Ordnung der Mangan Momente an den Terbiumkanten zu untersuchen.

4.2.4. IN12-Messung

Am IN12 in Grenoble wurde nach den magnetischen Reflexen der Schicht 7134 gesucht, um herauszufinden, ob es zu einer Ordnung der Mangan-Momente in dieser kommt. Hierzu wurde ein Probenhalter benutzt, wie er in Abbildung 4.22 zu sehen ist. Dieser ermöglichte es bei unseren dünnen Schichten in die $(0k0)$ -Ebene zu streuen. Diese Messungen wurden bei einer Temperatur von ca. 2 K durchgeführt. Zunächst wurden die Reflexe des

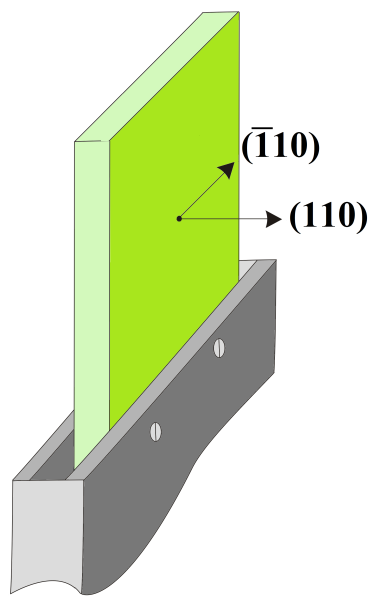


Abbildung 4.22.: Schematische Darstellung des Probenhalters bei der IN12-Messung. In dem Experiment sollten sich die TbMnO_3 (110) - und $(\bar{1}10)$ -Reflexe in der Streuebene befinden, so dass ein $(0k0)$ -Scan möglich ist.

Substrates gesucht und die Orientierungsmatrix der Probe aufgestellt. Nun konnte der (220) -Reflex des TbMnO_3 neben dem LaAlO_3 -Substratreflex gesehen werden. Bei einer Kollimation von $30'$ war dieser als schwacher Reflex vor dem Substratreflex bei einem $\theta/2\theta$ -Scan zu sehen, was in Abbildung 4.23 gezeigt wird. Dieser Reflex besitzt keine Komponente in der Ebene. Um zu sehen welche Orientierung die Schicht in der Substratebene hat, musste noch ein Reflex gefunden werden, der eine Komponente in dieser besitzt. Als ein solcher wurde der (221) -Reflex gefunden, wie in Abbildung 4.23 zu sehen ist. Anhand der gefundenen Reflexe ist es nicht möglich gewesen, einen q -Scan entlang der $(0k0)$ -Richtung des TbMnO_3 zu fahren, da die Streuebene durch die $(hh0)$ - und $(00l)$ -Richtungen aufgespannt wurde. Deswegen wurde nach Zwillingen gesucht, die aufgewachsen sind, wie zuvor in Abschnitt 4.2.1 gezeigt worden ist. Diese würden eine Orientierung vorweisen, die einen $\theta/2\theta$ -Scan in die $(0k0)$ -Richtung erlauben, da die Streuebene dann durch die (110) - und $(\bar{1}10)$ -Richtungen aufgespannt werden würde. Diese Richtung ist im TbMnO_3 -Einkristall eine Richtung, in der die magnetische Ordnung zu beobachten ist, wie von Kajimoto berichtet wurde [21]. Leider konnte dieser Teil der Untersuchung aufgrund einer Reaktorabschaltung nicht mehr durchgeführt werden.

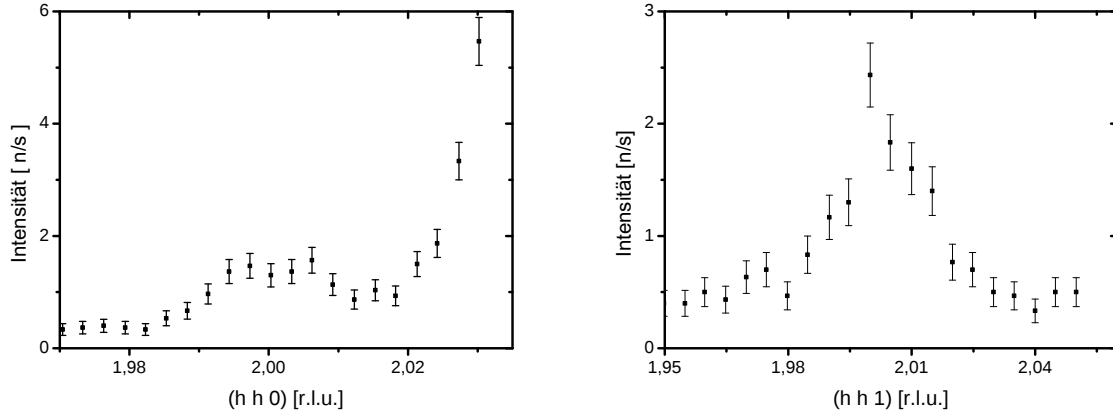


Abbildung 4.23.: Bei der IN12-Messung gefundene Dünnschichtreflexe. Links: Der (220)-Reflex des TbMnO_3 nahe dem Substratreflex. Rechts: Der (221)-Reflex. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 2 K durchgeführt.

Diese Messungen haben gezeigt, dass es möglich ist eine 100 nm dicke TbMnO_3 Dünnschicht mit Neutronen zu untersuchen.

Abschätzung der Intensitäten der Mangan-Ordnung

Die zu erwartenden Intensitäten der magnetischen Streuung werden hier abgeschätzt. Es wurden Streuexperimente mit Neutronen von Kajimoto [21] zur Untersuchung magnetischer Ordnung der Mangan- und Terbium-Momente, in der $(0k0)$ -Richtung durchgeführt. Hierin wurden die Ordnungsphänomene der Momente beider Elemente bei einer Temperatur von 4 K beobachtet. Die Intensität der magnetischen Streuung, auch die der (010) - und (020) -Reflexe des TbMnO_3 , sind bei seiner Untersuchung gemessen worden. Die zu erwartenden Intensitäten werden hier mit Hilfe der Struktur Faktoren abgeschätzt. Der (020) -Reflex, hat einen Strukturfaktor von $F_{(020)} = 0,44$ und der (221) -Reflex hat einen Strukturfaktor von $F_{(221)} = 1,43$. Hieraus folgt, dass es zwischen diesen beiden Reflexen einen Unterschied in Intensität um den Faktor 10 gibt. Die Tatsache, dass der (221) -Reflex bei dieser Messung gerade über den Untergrund zu sehen ist, macht eine Beobachtung der Reflexe der Mn-Ordnung unwahrscheinlich, da diese bei der Messung von Kajimoto eine geringere Intensität als der (020) -Reflex haben. Es sollte aber möglich sein am IN12 die magnetische Ordnung der Tb-Momente der Dünnschicht, bei einer Temperatur von 4 K nachzuweisen. Da diese nach [21] eine Intensität um den Faktor 15 höher haben als der (020) -Reflex und somit annähernd die gleiche Zählrate haben sollte wie der Gemessene (221) -Reflex.

Es wurde durch Kajimoto [21] auch eine Messung in der $(0k1)$ -Richtung durchgeführt. Hier zeigte sich, dass der $(0q_m1)$ -Reflex des Mangans eine Intensität hat, die um den

Faktor 28 höher ist als die des (021)-Reflexes. Der (021)-Reflex hat einen Strukturfaktor von $F_{(021)} = 0,44$. In dieser Richtung sollte es also möglich sein, die Ordnung der Mangan-Momente in der Dünnschicht nachzuweisen. Hier eine kleine Abschätzung (4.16) der zu erwartenden Intensität auf dem $(0q_m1)$ -Reflex bei einer Intensität von 2 cps auf dem (221)-Reflex, wie in Abbildung 4.23 zu sehen ist.

$$I_{(0q_m0)} = 28 \frac{F_{(021)}^2}{F_{(221)}^2} I_{(221)} \approx 5 \text{ cps} \quad (4.16)$$

Somit ist es also möglich, magnetische Reflexe der Mangan-Ordnung in dieser Schicht zu Messen. Hierzu muss nur die Streugeometrie geändert werden, so dass in die (0k1)-Richtung gemessen werden kann.

4.2.5. Magnetische Strukturbestimmung am DNS

Die Messungen am BESSY haben gezeigt, dass es magnetische Ordnungsphänomene in den 100 nm dicken TbMnO_3 -Dünnschichten gibt. Bei diesen Synchrotron-Messungen konnten aufgrund der verwendeten Wellenlänge und der Streugeometrie keine weiteren Reflexe erreicht werden, oder Reflexe die existieren sollten wurden nicht gesehen. Mit einer Messung am DNS sollte die magnetische Struktur der Probe in der geordneten Phase untersucht werden. Eine genaue Beschreibung des Instrumentes ist in Kapitel 3.5.2 zu finden. Es wurde ein Probenhalter konstruiert, der die gleiche Streugeometrie wie am BESSY ermöglichte. Dieser wurde aus Aluminium hergestellt und ist aufgrund des geringen Streuquerschnittes dieses Elements für Neutronen kaum sichtbar und daher nicht hinderlich für diese Messung. Die Probe 7134 wurde auf dem Probenhalter, mit Hilfe der eingefräßten Kante ausgerichtet und mittels Aluminiumfolie und Aluminiumdraht fixiert. Um die für diese Messung erforderlichen tiefen Temperaturen zu erreichen, wurde die Probe in einem Helium-Durchfluss-Kryostaten eingebaut. Ein guter thermischer Kontakt zwischen Probenhalter und Kaltfinger des Kryostaten wurde durch eine Wärmeleitpaste gewährleistet.

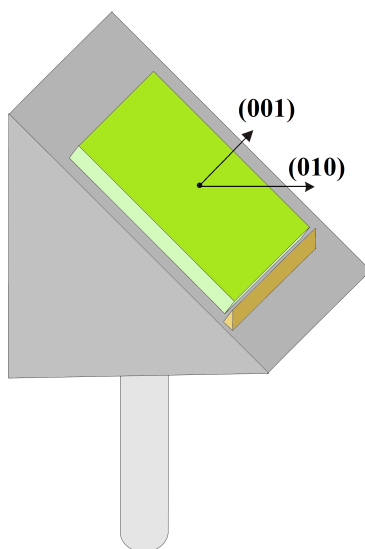


Abbildung 4.24.: Schematische Darstellung des Probenhalters. Es ist die Streuebene gezeigt in welcher gemessen wurde. Diese wird durch die TbMnO_3 (010)- und (001)-Reflexe aufgespannt.

Aufgrund der bekannten Orientierung der Dünnschicht auf dem Substrat, konnte die Probe anhand der Substratreflexe für die Messung justiert werden. Mit Hilfe der (001)- und (110)-Substratreflexe konnte die Probe in der richtigen Streuebene ausgerichtet werden, siehe hierzu Abbildung 4.24. Es wurden zwei Messungen durchgeführt: bei der ersten wurde ohne jegliche Polarisationsanalyse gemessen und bei der zweiten wurde mit polarisierten Neutronen im Spinflip-Modus gemessen. Diese beiden Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten dargestellt.

Bei beiden Messungen wurde der Untergrund dadurch berücksichtigt, dass eine Mittelung des Untergrundes der einzelnen Detektoren bei verschiedenen ω -Positionen vorgenommen wurde. Auch wurde noch die unterschiedliche Empfindlichkeit der Detektoren durch eine Vanadium-Messung geeicht. Vanadium ist ein inkohärenter Streuer für Neutronen, so dass man hiermit die unterschiedliche Empfindlichkeit der einzelnen Detektoren bestimmen und in der Auswertung berücksichtigen kann.

Unpolarisierte Messung

Bei dieser Messung wurde die Probe, wie anfangs beschrieben, in das DNS eingebaut und eine Messung über einen Winkelbereich von 20° bis 240° in ω mit 1° -Schritten bei einer Temperatur von etwa 8 K , durchgeführt. Bei jeder Probenposition in ω wurden für 300 Sekunden die detektierten Neutronen in den einzelnen Detektoren gemessen. Nach der ersten Messreihe war es erforderlich, aufgrund des toten Winkels zwischen zwei benachbarten Detektoren, die Messung mit einer Detektorbankverschiebung von $2\theta = +2,5^\circ$ und gleicher Probenrotation zu wiederholen.

Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 4.25 zu sehen. Hier ist eine Auftragung des reziproken Raumes gezeigt. Die Reflexe des LaAlO_3 -Substrates sind indiziert. Auch sind Reflexe zu beobachten, die von dem Rest der $\lambda/2$ -Wellenlänge herrühren, die den Monochromator passieren kann. Ebenfalls sind noch Pulverringe des Probenhalters aus Aluminium, die durch die $\lambda/2$ -Wellenlänge erzeugt werden, zu erkennen. Zum Vergleich

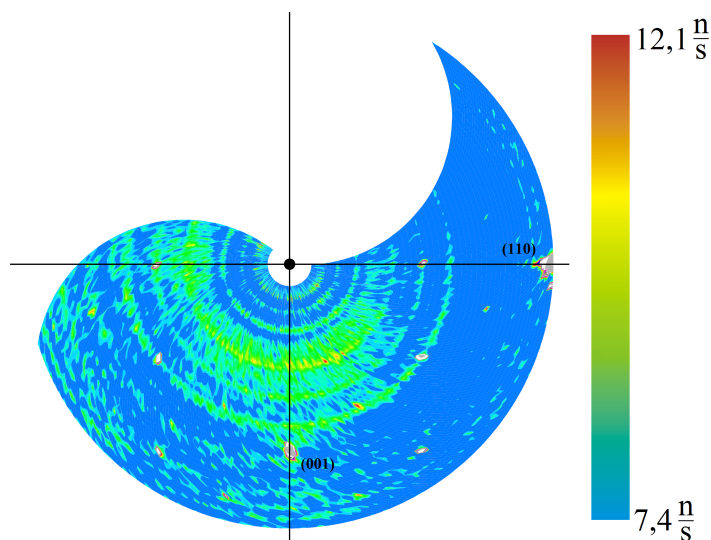


Abbildung 4.25.: Darstellung des reziproken Raumes einer DNS-Messung, bei einer Wellenlänge von $4,74\text{\AA}$ und einer Temperatur von ca. 6 K . Gemessen mit unpolarisierten Neutronen. Die Intensitäten über der Farbskala sind als Grau dargestellt. Die Indizierung ist in der des Substrates angegeben.

wurde noch eine Messung bei Raumtemperatur durchgeführt, um zu sehen, welche der gezeigten Reflexe magnetischen Ursprungs sein könnten. Diese Messung wurde mit gleichen Schrittweiten und Detektorbankpositionen durchgeführt, nur der Bereich in ω wurde eingeschränkt. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 4.26 zu sehen. Es ist zu er-

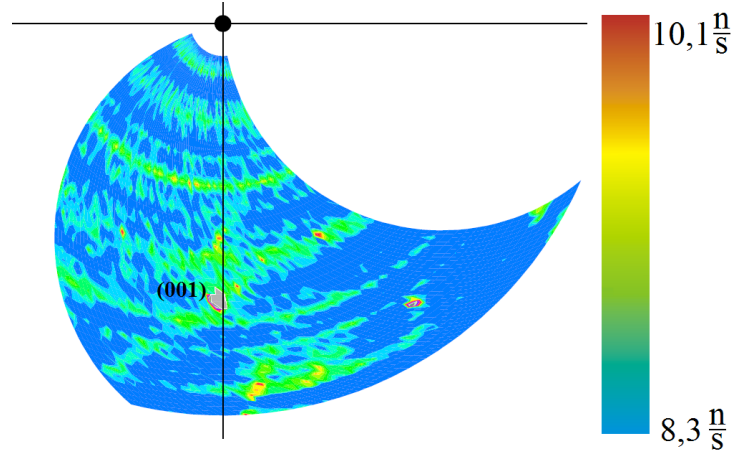


Abbildung 4.26.: Darstellung des reziproken Raumes einer DNS-Messung, bei einer Wellenlänge von $4,74\text{\AA}$ und einer Temperatur von ca. 300 K . Gemessen mit nicht polarisierten Neutronen. Die Intensitäten über der Farbskala sind als Grau dargestellt. Die Indizierung ist in der des Substrates angegeben.

kennen, dass die Strukturen welche bei 6 K zu sehen waren, auch bei dieser Temperatur blieben. Das sagt aus, dass es mit unpolarisierten Neutronen zu keinem Nachweis der magnetischen Ordnung in der TbMnO_3 -Dünnschicht gekommen ist.

Polarisierte Messung

Da es zu keiner klaren Aussage bei der Messung mit unpolarisierten Neutronen gekommen ist, wurde die gleiche Messung mit polarisierten Neutronen wiederholt. Die Polarisation lag entlang der z -Richtung und es wurde im Spinflip-Modus gemessen, d.h. es wurden nur Neutronen gemessen die während des Streuprozesses ihre Polarisation geändert haben. Eine Erklärung der bei der polarisierten Messung durchgeführten Justage des DNS ist in Kapitel 3.5.2 gegeben. Der Neutronenfluss im Bereich der Probe nimmt aufgrund der Polarisation an Superspiegeln um einen Faktor 10 auf $\approx 10^6 n/(s\text{ cm}^2)$ ab, was aufgrund des verminderten Untergrundes keinen großen Nachteil darstellen sollte.

Die Änderung der Polarisation der Neutronen bei einem Streuprozess, kann nur durch ein magnetisches Moment hervorgerufen werden, das in der Streuebene liegt. Die Messung fand bei einer Temperatur von 2 K statt und es wurde ein Bereich in ω von 6° bis 126° mit 1° -Schritten abgefahren. Auch hier wurde mit zwei Detektorbankpositionen gemessen, die um $2\theta = +2, 5^\circ$ auseinander lagen. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 4.27 zu sehen.

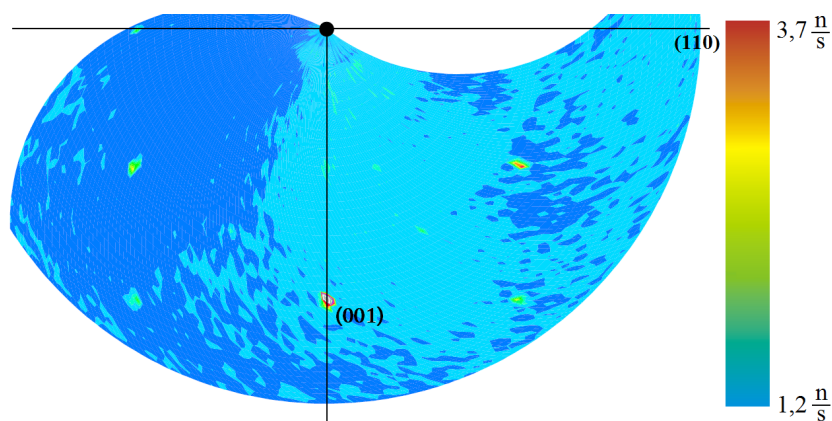


Abbildung 4.27.: Darstellung des reziproken Raumes einer DNS-Messung, bei einer Wellenlänge von $4,74 \text{ \AA}$ und einer Temperatur von ca. 2 K . Es wurde in den Spinflip-Kanälen in z-Richtung gemessen. Intensitäten über dem Farbbereich sind als grau dargestellt. Die Indizierung der Reflexe sind in denen des Substrates angegeben.

Anhand der aus dem Einkristall bekannten magnetischen Struktur, wäre es zu erwarten, hier deutliche Anzeichen auf eine magnetische Ordnung der Spinnomente des Mangans zu sehen. Dieser Fall konnte aber leider nicht bestätigt werden. Es sind nur die im Vergleich zur unpolarisierten Messung erheblich abgeschwächten Substratreflexe und die $\lambda/2$ -Kontamination dieser zu erkennen. Wegen dem epitaktischen Wachstum des TbMnO_3 auf dem Substrat, ist es nicht möglich, die Substratreflexe von denen des TbMnO_3 zu unterscheiden, da diese annähernd auf den gleichen Positionen liegen oder durch einen $\lambda/2$ -Reflex des Substrates überdeckt werden. Aus diesem Grund ist es schwer zu sagen, ob die Strukturreflexe der Schicht sichtbar sind. Es sind keine Anzeichen für eine magnetische Ordnung der Mangan-Momente, wie aus der BESSY-Messung berichtet wurde, zu sehen.

Ein Grund hierfür kann sein, dass die bei diesen Messungen verwendete Probe nicht dieselbe ist, wie die bei der Untersuchung mit resonanter Röntgenstreuung am BESSY. Die Untersuchung mit weicher resonanter Röntgenstreuung ist sehr oberflächennah, da es zu einer hohen Absorption der Strahlung durch das Probenmaterial kommt. Dies sorgt für einen geringeren Untergrund als bei den Untersuchungen mit Neutronen. Auch muss berücksichtigt werden, dass nur ein geringer Teil des Neutronenflusses, welcher schon um den Faktor 10^5 schwächer ist, als der Photonenfluss am BESSY, am Probenmaterial gestreut wird. Untersuchungen von J.Voigt [38] haben gezeigt, dass es möglich ist Ordnungssphänomene in 700 nm dicken $[\text{Er}]/[\text{Tb}]$ -Schichtsystemen mit dem DNS nachzuweisen und zu untersuchen.

Da die RBS-Methode zur Bestimmung der Schichtdicke nicht zwischen einkristallinem und amorphen Material unterscheiden kann. Könnte eine Erklärung dafür sein, dass es zu einem Nachweis der Ordnung der Mangan-Momente mit resonanter Röntgenstreuung gekommen ist, aber nicht mit Neutronen, dass es nur in der oberflächennahen Schicht zu einem kristallinen Wachstum der Schicht gekommen ist.

Kapitel 5.

Fazit

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass es möglich ist 100 nm dicke TbMnO₃-Dünnschichten mittels des 'Pulsed Laser Deposition'-Verfahrens auf einem LaAlO₃-Substrat aufwachsen zu lassen und die Orientierung, welche das Schichtmaterial auf dem Substrat annimmt, mit einem Vierkreisdiffraktometer zu untersuchen. Es konnte eine erste Optimierung des Schichtwachstums vorgenommen werden. Auch konnte mittels resonanter Röntgenstreuung gezeigt werden, dass es zu einer Ordnung der Mangan-Momente in diesen Schichten kommt. Die gefundene Ordnung entspricht annähernd denen des einkristallinen Materials, was anhand des ($0q_m o$)-Reflexes untersucht wurde. Die verschiedenen Untersuchungen mit Neutronen haben gezeigt, dass es möglich ist, die Struktur der Dünnschicht zu untersuchen, aber es zu keinem messbaren Ergebnis der magnetischen Ordnung mittels Neutronen in diesen Dünnschichten kam. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die angewendeten Methoden der Herstellung und Untersuchung bei dünnen Schichten von Multiferroika ein erster Anfang sind und weitere Optimierungen nötig sind.

Bei den Messungen am Einkristall wurde eine antiferromagnetische Kopplung der Mangan und Terbium Momente in der paramagnetischen Phase nachgewiesen. Diese Kopplung wurde bei zwei Messungen mit zwei unterschiedlichen Auswertungsmethoden festgestellt.

Ausblick

Um eine genaue Bestimmung der Ordnung in den Dünnschichten nachweisen zu können, sollte eine weitere Verbesserung des PLD-Wachstumsprozesses vorgenommen werden und/oder um eine bessere Anpassung der Gitterparameter von Schicht und Substrat zu erreichen, also ein Wechsel des Substrates. Der Substratwechsel würde auch die Möglichkeit eröffnen, die Schichten mittels Reflektometrie zu untersuchen, was bei dem hier verwendeten LaAlO₃ nicht möglich gewesen ist. Ein System, was von Interesse sein könnte, ist YAlO₃. Es ist ebenso wie TbMnO₃ orthorhombisch und hat ähnliche Gitterparameter wie das TbMnO₃. Dieses Substrat weist auch keinen strukturellen Phasenübergang im Temperaturbereich bis 1000°C auf.

Diese Optimierung der Schichtqualität und die Erzeugung dünnerer Schichten als 100 nm , könnten zu ganz neuen Effekten der Multiferroika führen, die eventuell noch bei Raumtemperatur eine starke Kopplung zwischen den verschiedenen Phasen aufweisen. Daher ist es vielversprechend eine genaue Studie des multiferroischen Verhaltens als Funktion der Schichtdicke durchzuführen. Als ebenfalls realisierbar, wäre die Herstellung anderer Dünnschichten verschiedener multiferroischer Materialien oder sogar Vielfachschichten unterschiedlicher Multiferroika.

Die Untersuchungen am einkristallinen Material mit Neutronen lassen erkennen, dass es in der paramagnetischen Phase zu einer nachweisbaren antiferromagnetischen Ordnung der Mangan- und Terbium-Momente kam. Diese Beobachtungen müssen noch durch Simulationen, bekräftigt werden. Es sind ebenfalls Messungen zur Bestimmung der Spindichte in Vorbereitung, die diese Beobachtung mit angelegtem Feld in der a -Richtung bestätigen sollen.

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle einigen Leuten danken, die mir bei der Durchführung dieser Arbeit sehr geholfen haben und ohne die es nicht möglich gewesen wäre, diese Arbeit durchzuführen:

- **Prof. Dr. Thomas Brückel** möchte ich herzlichst dafür danken, dass er diese Untersuchungen ermöglichte und mir immer mit Ratschlägen zur Seite stand. Ich möchte ihm auch für das Vertrauen danken, welches er mir bei der Messungen in Saclay, München und Grenoble entgegengebracht hat.
- **Prof. Dr. Matthias Wuttig** möchte ich dafür danken, dass er die Zweitkorrektur meiner Arbeit übernommen hat.
- **Dr. Emmanuel Kentzinger** für die Betreuung meiner Diplomarbeit und seiner ständigen Unterstützung bei der Durchführung meiner Arbeit.
- **Dr. Jürgen Schubert** für die Herstellung der TbMnO_3 -Dünnschichten und ihrer Charakterisierung mittels des RBS-Verfahrens.
- **Dr. Jörg Perßon** für das Züchten des TbMnO_3 -Einkristalles für die Spindichtemessung und die Herstellung des Targets für den PLD-Prozess.
- **Dr. Jörg Voigt** für seine ständige Unterstützung und die Hilfe bei der Durchführung der Messung am BESSY. Und die aufmunternden Worte am Ende meiner Arbeit.
- **Dr. Stefan Mattauch** für die Unterstützung und vielen Ratschläge bei der Inbetriebnahme des Vierkreisdiffraktometers und seine Hilfe bei der Bedienung dieses.
- **Dr. Arsen Gukassov** und **Dr. Beatrice Gillon** für die Unterstützung bei der Durchführung und Auswertung der Spindichtemessungen in Paris. Ich möchte mich auch bei diesen beiden für die fachliche Unterstützung nach der Messung bedanken.
- **Dr. Yixi Su** für die Unterstützung bei der DNS-Messungen.
- **Dr. Karin Schmalz** für die Unterstützung bei der Messung am IN12 in Grenoble.
- **Dr. Florin Radu** für die Unterstützung bei der Installation und den Betrieb der Alice-Kammer am BESSY in Berlin.
- **Dr. Willy Mahler** für die Unterstützung bei der Durchführung der Messungen am BESSY.

Am Ende dieser Arbeit, bevor es zum Anhang übergeht, möchte ich noch allen anderen Leuten des Institutes für Streumethoden danken, für die freundliche Atmosphäre mit der ich empfangen wurde und den vielen Ratschlägen die ich von allen bekommen habe. Ein besonderer Dank geht an allen meinen Freunden, die ich während meiner Studienzeit in Aachen kennen gelernt habe und mit denen ich eine fröhliches und erfolgreiches Studium verbracht habe. Ganz besonderes danke ich noch meinen Eltern dafür, dass sie mir dieses Studium ermöglicht haben.

Anhang A.

Rekonstruktion der Spindichteverteilung beider Messungen

Rekonstruktion der Spindichte nach Kapitel 4.1.3.

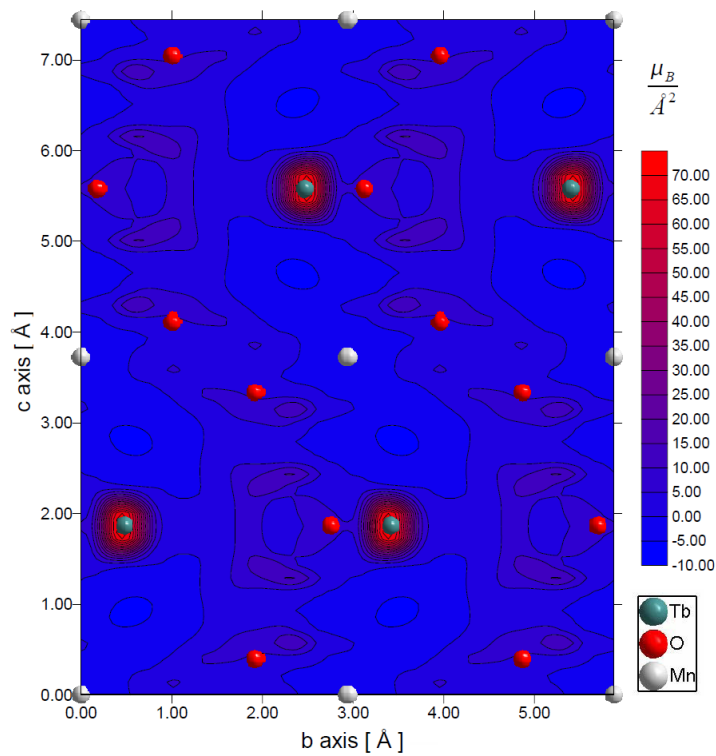


Abbildung A.1.: Spindichterekonstruktion des TbMnO_3 . Die Darstellung zeigt eine Projektion der Spindichte entlang der a -Richtung der Einheitszelle. Die Werte wurden aufgenommen bei $T = 60 \text{ K}$ und einem Magnetfeld von 6 T .

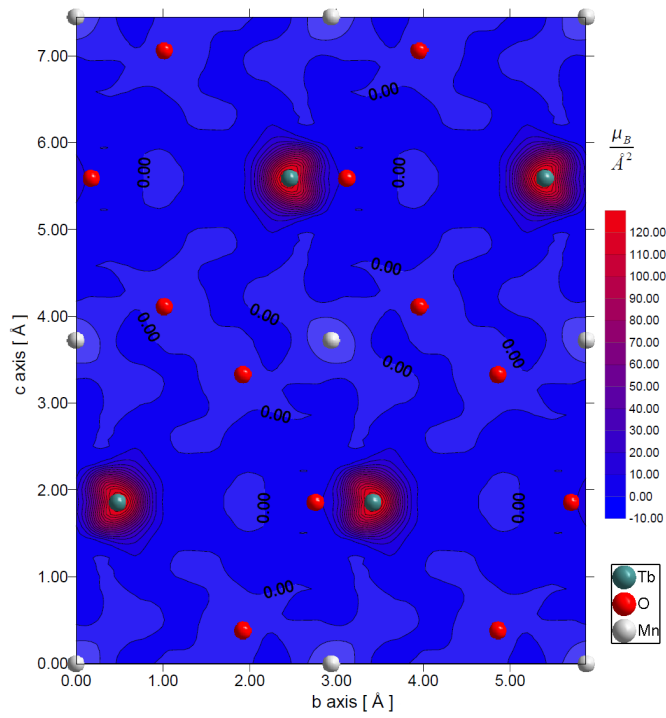


Abbildung A.2.: Spindichterekonstruktion des TbMnO₃. Die Darstellung zeigt eine Projektion der Spindichte entlang der a-Richtung der Einheitszelle. Die Werte wurden aufgenommen bei $T = 50\text{ K}$ und einem Magnetfeld von 7 T .

Anhang B.

Daten der Strukturverfeinerung

In diesem Anhang befinden sich die gemessenen Daten mit denen des Programms 'maglsq' für die Strukturverfeinerung berechneten. Die Reflexe sind einander gegenübergestellt. Als Weight wird der Gewichtungsfaktor $w = 1/\sigma^2$ bezeichnet. Die Daten wurden bei einer Temperatur von 50 K ohne angelegtem magnetischen Feld gemessen.

h	k	l	F _N (obs)	F _N (calc)	Weight	$\frac{ F_o - F_c }{\sigma}$	h	k	l	F _N (obs)	F _N (calc)	Weight	$\frac{ F_o - F_c }{\sigma}$
1	1	0	67,954	55,487	0,2245	5,90704	2	6	2	17,96	14,364	0,1157	1,22317
2	1	0	30,436	37,787	0,5167	5,28403	1	7	2	134,63	116,77	0,06677	4,615
0	2	0	2,21	1,324	2,873	1,50176	0	8	2	21,82	16,106	0,01695	0,74392
1	2	0	63,407	58,384	0,3884	3,13042	1	8	2	64,45	59,414	0,05165	1,14451
2	2	0	49,428	54,411	1,895	6,85955	2	8	2	20,35	37,072	0,2246	7,92489
1	3	0	9,056	6,242	1,642	3,60588	1	0	3	163,135	164,643	0,01837	0,20439
2	3	0	1,7	3,748	1,826	2,76745	1	1	3	53,085	48,618	0,4696	3,06112
0	4	0	47,913	53,998	0,1245	2,14707	2	1	3	16,713	16,542	0,5221	0,12356
1	4	0	171,936	182,12	0,1195	3,52048	0	2	3	156,655	144,903	0,4996	8,30659
2	4	0	5,532	6,721	1,474	1,44355	1	2	3	6,405	5,109	5,137	2,93738
1	6	0	-3,19	0,647	0,1941	1,69046	2	2	3	1,685	1,148	1,706	0,7014
2	6	0	277,44	373,073	0,02952	16,43107	1	3	3	89,385	100,881	0,2211	5,40557
0	8	0	307,62	253,4	0,00833	4,94711	2	3	3	66,613	84,877	0,5862	13,98359
1	8	0	0,07	11,431	0,06097	2,80527	0	4	3	33,06	41,123	0,8789	7,55904
1	0	1	1,237	0,18	2,014	1,50005	1	4	3	10,95	0,518	0,6504	8,41313
1	1	1	17,438	15,047	8,858	7,11619	2	4	3	143,49	171,487	0,2143	12,96052
2	1	1	52,711	53,064	0,1593	0,14089	1	5	3	20,58	41,328	0,1082	6,8248
0	2	1	3,88	0,711	2,1	4,59232	2	5	3	6,44	1,123	0,2577	2,69913
1	2	1	32,787	27,501	1,082	5,49846	0	6	3	15,1	5,44	0,1736	4,02487
2	2	1	62,03	72,7	0,1953	4,71537	1	6	3	107,71	89,56	0,1303	6,55162
1	3	1	114,375	111,567	0,4975	1,98059	1	7	3	3,89	12,446	0,1001	2,707
2	3	1	7,164	7,571	6,531	1,04012	0	8	3	23,08	27,091	0,03342	0,73326
0	4	1	35,839	33,87	0,8973	1,86515	1	8	3	37,73	35,983	0,3121	0,97598
1	4	1	13,152	14,059	0,6209	0,71469	2	8	3	91,55	121,848	0,1457	11,56495
2	4	1	6,828	7,344	1,459	0,62327	1	9	3	8,14	14,241	0,04451	1,28715
1	5	1	91,44	80,069	0,189	4,94344	0	0	4	177,513	166,566	0,2914	5,90935
0	6	1	31,56	28,627	0,2403	1,43777	2	0	4	7,39	6,302	1,833	1,47303
2	6	1	2,78	0,052	0,3052	1,50708	1	1	4	37,442	39,629	0,8905	2,06379
0	8	1	165,84	159,192	0,06157	1,64959	2	1	4	4,865	4,801	1,453	0,07715
2	8	1	13,32	23,786	0,05165	2,37857	0	2	4	16,726	14,611	0,3654	1,27848
0	0	2	76,1	65,242	1,602	13,74299	2	2	4	6,655	9,143	1,383	2,92591
2	0	2	325,758	448,841	0,0117	13,31346	2	3	4	8,82	5,69	0,08702	0,92332
1	1	2	10,234	8,665	6,25	3,9225	0	4	4	23,75	18,327	0,1639	2,19548
2	1	2	14,182	11,045	0,3336	1,81187	1	4	4	17,51	32,36	0,00278	0,78284
0	2	2	411,501	354,523	0,02521	9,04677	2	4	4	7,56	25,613	0,25	9,0265
1	2	2	100,525	88,509	0,6669	9,81274	1	5	4	5,65	15,41	0,1134	3,28667
2	2	2	18,879	20,942	3,047	3,6011	2	5	4	11,57	10,24	0,0798	0,37571
1	3	2	19,368	22,303	0,9555	2,86895	0	6	4	59,72	42,901	0,09183	5,09674
2	3	2	5,998	10,142	1,782	5,53189	1	6	4	10,14	6,681	0,08911	1,03256
0	4	2	50,296	56,069	0,5941	4,44971	2	6	4	117,12	156,48	0,09409	12,07332
1	4	2	22,835	26,419	0,1785	1,51421	1	7	4	7,15	10,002	0,06999	0,75451
2	4	2	7,9	1,772	0,8116	5,52064	2	7	4	28,89	42,76	0,06157	3,44161
1	5	2	193,33	177,916	0,07036	4,08863	0	8	4	135,42	105,985	0,04251	6,06889
2	5	2	43,01	57,468	0,2124	6,66324	2	8	4	31,22	37,25	0,1924	2,64496
0	6	2	138,42	108,501	0,1362	11,04169	1	0	5	58,451	62,898	0,8612	4,12685
1	6	2	45,73	27,853	0,08163	5,10763	1	1	5	3,065	4,046	0,8105	0,88317

h	k	l	F _N (obs)	F _N (calc)	Weight	$\frac{ F_o - F_c }{\sigma}$	h	k	l	F _N (obs)	F _N (calc)	Weight	$\frac{ F_o - F_c }{\sigma}$
2	1	5	60,047	77,171	1,315	19,63668	1	5	8	42,93	31,906	0,05536	2,5938
0	2	5	23,243	29,477	0,1683	2,55746	2	5	8	41,87	48,754	0,2551	3,47693
1	2	5	70,038	85,639	0,5086	11,12604	0	6	8	302,4	275,37	0,01343	3,13245
2	2	5	164,27	187,447	0,2104	10,63115	1	6	8	34,41	23,645	0,05434	2,50942
1	3	5	127,72	110,329	0,1322	6,32325	2	6	8	2,89	9,134	0,06889	1,63886
0	4	5	194,62	159,04	0,1446	13,52976	1	1	9	10,43	14,85	0,09827	1,38558
1	4	5	29,9	37,379	0,08257	2,14909	2	1	9	38,7	37,629	0,07073	0,28483
2	4	5	20,19	10,151	0,3956	6,3142	1	2	9	8,45	15,333	0,0855	2,01262
1	5	5	127,64	100,795	0,1303	9,69026	2	2	9	42,67	47,799	0,1639	2,07645
2	5	5	24,47	28,16	0,3501	2,18335	2	3	9	6,08	8,984	0,07111	0,77439
0	6	5	52,36	46,236	0,01978	0,86129	0	4	9	23,49	18,656	0,1708	1,99779
1	6	5	48,11	68,174	0,02834	3,37767	1	4	9	10,64	8,384	0,178	0,95181
2	6	5	2,46	2,732	0,1372	0,10075	2	4	9	14,46	13,115	0,0798	0,37995
0	8	5	293,4	266,837	0,02962	4,57162	1	5	9	66,27	61,181	0,06782	1,32529
1	8	5	44,97	41,385	0,04414	0,75319	0	6	9	19,53	19,227	0,04489	0,0642
0	0	6	498,52	449,128	0,05751	11,84482	0	0	10	770,6	644,99	0,01945	17,51798
2	0	6	66,9	79,18	0,2986	6,71032	2	0	10	11,07	10,408	0,1826	0,28288
1	1	6	5,53	1,205	0,5102	3,08927	0	2	10	52,95	39,202	0,03133	2,43343
0	2	6	128,09	109,77	0,08451	5,32573	1	2	10	39,35	36,03	0,1294	1,19428
2	2	6	99,39	117,26	0,2427	8,80358	2	2	10	158,79	163,974	0,03656	0,99122
1	3	6	56,9	60,817	0,1424	1,47812	1	3	10	96,78	72,784	0,04747	5,22816
0	4	6	17,8	6,813	0,09951	3,46587	0	4	10	6,21	0,076	0,05027	1,3753
1	4	6	58,54	42,216	0,09072	4,91675	1	4	10	122,91	120,196	0,04726	0,59001
2	4	6	9,97	6,219	0,5917	2,88535	2	4	10	11,57	15,026	0,06508	0,88165
1	5	6	121,06	114,602	0,08753	1,91063	2	1	11	35,56	38,416	0,04234	0,58767
2	6	6	31,66	39,141	0,1149	2,53583	2	2	11	50,77	63,325	0,04322	2,61011
1	7	6	88,32	94,514	0,07344	1,67856	1	3	11	63,81	84,452	0,03144	3,6601
2	7	6	34,38	46,198	0,03133	2,09182							
0	8	6	14,54	18,31	0,04705	0,81775							
1	0	7	125,01	123,303	0,1626	0,68833							
1	1	7	37,36	41,038	0,1502	1,42543							
2	1	7	20,76	16,287	0,4565	3,02217							
0	2	7	138,765	113,864	0,162	10,02246							
1	2	7	4,09	2,619	0,2451	0,72826							
2	2	7	6,19	0,041	0,9426	5,96992							
1	3	7	110,09	92,447	0,1468	6,75983							
2	3	7	74,67	66,997	0,2163	3,56856							
0	4	7	30,08	25,121	0,1134	1,66994							
2	4	7	126,57	137,326	0,1294	3,86917							
1	5	7	42,5	39,514	0,03937	0,59248							
1	6	7	78,94	65,618	0,1575	5,287							
2	6	7	6,59	3,781	0,085	0,81896							
0	0	8	7,33	0,005	0,2124	3,37586							
2	0	8	140,46	162,646	0,1141	7,49414							
1	1	8	32,97	21,314	0,0367	2,23297							
2	1	8	14,61	10,213	0,1468	1,68469							
0	2	8	135,93	107,359	0,1034	9,18725							
1	2	8	97,94	78,185	0,1206	6,86042							
2	2	8	6,66	8,304	0,2246	0,77912							
1	4	8	23,01	24,803	0,1795	0,75965							
2	4	8	51,01	67,662	0,1457	6,35618							

Anhang C.

Daten der magnetischen Strukturverfeinerung bei 60 K und 6 T

In diesem Anhang befinden sich die gemessenen Daten mit denen des Programms 'maglsq' für die magnetische Struktur berechneten. Die Reflexe sind einander gegenübergestellt. Als Weight wird der Gewichtungsfaktor $w = 1/\sigma^2$ bezeichnet.

h	k	l	F _m (obs)	F _m (calc)	Weight	h	k	l	F _m (obs)	F _m (calc)	Weight
1	1	0	0.263	0.071	134.9	0	4	4	0.275	0.239	2577.
2	1	0	0.522	1.416	54.55	1	4	4	0.754	0.921	589.1
0	2	0	2.756	3.039	730.5	2	4	4	0.432	0.349	940.9
1	2	0	0.786	1.423	123.5	1	5	4	0.184	0.150	321.2
0	4	0	0.359	0.326	0.1108E+0	0	6	4	0.318	0.302	2143.
1	4	0	0.836	0.994	575.1	1	7	4	0.085	0.211	33.84
1	5	0	0.035	0.073	589.1	0	2	5	9.039	10.297	4.068
1	6	0	0.690	0.897	9.567	1	2	5	1.110	1.087	72.06
1	7	0	0.316	0.113	31.07	1	3	5	0.314	0.296	0.1132E+0
1	1	1	0.188	0.071	625.0	0	4	5	0.479	0.464	0.3429E+0
2	1	1	0.629	0.785	217.5	1	4	5	0.970	0.978	11.69
0	2	1	0.606	0.627	0.3078E+0	1	5	5	0.648	0.616	5827.
1	2	1	2.092	1.252	4.177	1	6	5	1.070	1.053	929.5
2	2	1	0.284	0.138	1722.	1	8	5	0.965	0.984	131.5
0	4	1	0.104	0.093	0.3189E+0	0	0	6	0.530	0.502	0.1372E+0
1	4	1	1.784	0.934	19.36	1	1	6	2.485	3.303	16.76
1	5	1	0.478	0.449	0.1487E+0	0	2	6	0.517	0.496	0.2687E+0
1	6	1	0.614	1.336	7.610	1	2	6	1.035	1.549	12.23
0	0	2	0.072	0.074	0.1235E+0	1	3	6	1.046	1.032	1068.
2	0	2	0.648	0.339	4691.	1	4	6	0.870	0.948	543.4
2	1	2	1.280	0.827	5.130	1	5	6	0.602	0.570	6610.
0	2	2	0.533	0.498	4628.	1	7	6	0.689	0.674	1587.
1	2	2	1.010	1.009	6610.	1	0	7	1.104	1.077	3956.
2	2	2	0.260	0.088	287.3	1	1	7	0.474	0.450	3906.
0	4	2	2.285	2.304	681.7	0	2	7	0.466	0.450	0.1524E+0
1	4	2	1.537	1.245	50.51	1	2	7	0.462	0.883	47.56
1	5	2	0.511	0.468	3228.	1	3	7	0.435	0.405	0.1778E+0
2	5	2	1.650	1.109	271.4	0	4	7	3.378	3.955	17.68
1	7	2	0.599	0.566	4565.	1	5	7	0.608	0.579	543.4
1	0	3	1.174	1.243	3906.	0	6	7	1.138	1.251	0.3804
0	2	3	0.233	0.247	0.9183E+0	0	0	8	0.339	0.907	51.09
2	2	3	1.966	2.283	37.41	1	1	8	0.241	0.194	918.3
1	3	3	0.200	0.186	2741.	0	2	8	0.688	0.681	6200.
2	3	3	0.640	1.025	423.4	1	2	8	0.927	0.973	155.1
0	4	3	7.797	7.721	5.581	1	3	8	0.769	0.826	43.06
1	4	3	0.831	1.827	13.14	0	4	8	0.484	0.728	1.001
1	5	3	0.367	0.373	3460.	1	4	8	0.985	1.069	195.1
1	7	3	4.136	1.943	0.1134	1	5	8	0.590	0.507	592.0
0	0	4	0.216	0.237	0.2770E+0	0	6	8	0.832	0.794	8264.
1	1	4	0.107	0.079	1639.	1	2	9	0.759	1.049	50.16
0	2	4	0.099	0.117	0.1085E+0	0	6	9	1.130	1.081	9.341
1	3	4	0.624	5.475	22.55	0	0	10	0.828	0.814	6719.
0	2	11	1.038	0.147	9.404						

Anhang D.

Daten der magnetischen Strukturverfeinerung bei 50 K und 7 T

In diesem Anhang befinden sich die gemessenen Daten mit denen des Programms 'maglsq' für die magnetische Struktur berechneten. Die Reflexe sind einander gegenübergestellt. Als Weight wird der Gewichtungsfaktor $w = 1/\sigma^2$ bezeichnet.

h	k	l	$F_m(\text{obs})$	$F_m(\text{calc})$	weight	h	k	l	$F_m(\text{obs})$	$F_m(\text{calc})$	weight
1	1	0	0,262	0,255	0,7716E+05	0	4	5	0,342	0,340	0,1111E+06
1	3	0	2,208	2,321	466,5	1	4	5	1,047	0,958	2475,
0	4	0	0,213	0,225	0,4938E+05	1	5	5	0,539	0,534	0,1877E+05
1	6	0	0,582	0,936	33,18	0	6	5	1,356	1,160	441,4
1	7	0	0,088	0,064	1765,	1	6	5	1,119	1,056	2204,
0	8	0	0,827	0,780	4691,	0	8	5	0,854	0,815	6009,
1	8	0	0,959	0,929	51,02	1	8	5	0,963	0,980	1034,
1	0	1	0,510	0,311	83,25	0	0	6	0,408	0,393	0,4444E+06
1	1	1	0,201	0,191	0,1041E+06	0	2	6	0,389	0,407	0,7716E+05
1	3	1	0,108	0,113	0,8264E+06	1	2	6	1,453	1,629	23,18
0	4	1	0,055	0,047	0,5917E+06	1	3	6	1,126	1,095	3956,
1	5	1	0,342	0,351	0,4726E+05	0	4	6	4,011	7,872	5,057
0	6	1	1,472	1,328	414,8	1	5	6	0,483	0,495	0,2778E+05
1	6	1	1,831	1,405	5,536	1	7	6	0,605	0,621	7182,
1	9	1	0,101	0,255	102,4	1	1	7	0,370	0,349	0,1984E+05
1	1	2	3,420	3,352	387,5	0	2	7	0,335	0,332	0,7716E+05
0	2	2	0,375	0,390	0,1208E+05	1	2	7	0,656	0,795	409,8
1	3	2	1,169	1,257	2829,	1	3	7	0,313	0,310	0,5408E+05
0	4	2	3,219	3,599	21,73	0	4	7	6,017	6,231	7,547
1	5	2	0,385	0,384	0,1111E+06	1	4	7	0,680	1,772	8,733
0	6	2	0,302	0,308	0,5408E+05	1	5	7	0,454	0,504	4890,
1	7	2	0,471	0,492	0,2100E+05	1	6	7	0,933	0,965	3265,
1	8	2	1,042	1,032	439,5	1	1	8	0,133	0,124	7972,
1	1	3	0,180	0,174	0,1111E+06	0	2	8	0,579	0,584	0,2520E+05
0	2	3	0,115	0,121	0,8651E+05	1	2	8	0,934	0,954	7182,
1	3	3	0,113	0,120	0,1736E+06	1	3	8	0,806	0,819	198,9
0	4	3	15,007	16,255	0,6265	0	4	8	0,491	0,755	4,897
1	4	3	0,846	1,761	76,01	1	4	8	1,161	1,075	577,8
1	5	3	0,245	0,278	0,1984E+05	1	5	8	0,403	0,428	3380,
1	6	3	0,940	0,947	6610,	0	6	8	0,745	0,754	0,1984E+05
1	8	3	1,510	1,030	8,535	1	6	8	1,094	0,995	254,4
1	9	3	0,311	0,407	275,9	1	1	9	0,341	0,352	1694,
0	0	4	0,108	0,107	0,4444E+06	0	2	9	0,177	0,049	458,5
1	1	4	0,079	0,074	0,4444E+06	1	2	9	1,071	1,061	401,6
0	2	4	0,070	0,048	0,2367E+05	1	3	9	0,481	0,494	0,1417E+05
0	4	4	0,157	0,153	7972,	0	4	9	0,258	0,285	1141,
1	5	4	0,072	0,082	6299,	1	4	9	1,095	0,958	59,45
0	6	4	0,101	0,208	7305,	1	5	9	0,672	0,716	4328,
1	7	4	0,049	0,136	754,7	0	6	9	0,916	1,097	99,40
0	8	4	0,739	0,741	91,92	0	0	10	0,803	0,770	0,7716E+05
1	1	5	0,130	0,098	1502,	1	1	10	0,333	1,202	25,92
0	2	5	17,593	20,594	2,344	0	2	10	0,598	0,599	3265,
1	3	5	0,195	0,203	0,2066E+06	1	2	10	1,166	1,044	811,7
1	1	11	0,447	0,517	348,1	1	3	10	1,052	1,033	2311,
0	2	11	0,856	0,163	229,6	1	4	10	0,996	0,982	4959,
1	3	11	0,655	0,674	6104,						

Abbildungsverzeichnis

1.1.	Darstellung des Zusammenspiels zwischen multiferroischen und magnetoelektrischen Materialien. Abbildung entnommen aus [39].	4
1.2.	Symmetriebrechung der Magnetisierung $\vec{M}$ und der elektrischen Polarisation $\vec{P}$ in ferroischen Materialien. Abbildung entnommen aus [39].	5
1.3.	(a) Darstellung einer Spindichtewelle, die keine Polarisation induziert. (b) Bei einer Spiralstruktur kann eine Polarisation auftreten. Abbildung aus [29].	6
1.4.	Magnetisches Phasendiagramm der Ordnungsphänomene bei den verschiedenen SeMnO_3 als Funktion des Mn-O-Mn Bindungswinkels. Abbildung entnommen aus [24].	7
1.5.	Darstellung der perovskitischen Kristallstruktur des TbMnO_3 entlang der a,b und c Richtung projiziert.	8
1.6.	Magnetisches Phasendiagramm des TbMnO_3 als Funktion der Temperatur für verschiedenen Hauptachsenrichtungen. Abbildung entnommen aus [23].	9
1.7.	Spinstruktur der Mangan Momente bei den verschiedenen Ordnungstemperaturen in der bc-Ebene gezeigt. In (a) ist die Ausrichtung bei einer Temperatur von 35 K und in (b) bei einer Temperatur von 17 K. Der schwarze Pfeil gibt die Richtung der elektrischen Polarisation in der multiferroischen Phase an. Abbildung entnommen aus [22].	10
2.1.	Darstellung der Wegdifferenz bei der Streuung an unterschiedlichen Streuzentren.	13
2.2.	Schematische Darstellung der Ewaldkonstruktion für Streuexperimente. . .	15
2.3.	Streuung einer elektromagnetischen Welle an einem Elektron. Dargestellt ist das Verhalten der Polarisation bei der Art der Streuung. Abbildung entnommen aus [4].	19
2.4.	Schematische Darstellung der magnetisch resonanten Röntgenstreuung am Beispiel des Gadoliniums. Das einfallende Photon mit der Energie an der L_3 -Kante des Gadoliniums führt zu virtuellen Übergängen der Elektronen oberhalb der Fermikante ϵ_F aus dem $2p_{3/2}$ -Niveau. Abbildung entnommen aus [17].	20
2.5.	Darstellung der Streugeometrie für die Definition der π - und σ -Polarisation. Abbildung entnommen aus [15]	21
3.1.	Schematische Darstellung des Aufbaus einer PLD Anlage und die Führung des Laserstrahls auf das rotierende Target.	23

3.2.	Aufnahme des Kristalls mit der Zuchtnummer 110407 nach dem Schneiden entlang seiner Hauptorientierungen. Der Kristall hat Dimensionen von $a = 4,5\text{ mm}$, $b = 4,5\text{ mm}$ und $c = 3,8\text{ mm}$	25
3.3.	Schematische Darstellung eines Vierkreisdiffraktometers mit der ihm zugrunde liegenden Streugeometrie und den vier fahrbaren Winkeln. Es ist eine Dünnschicht mit Substrat im Zentrum des Diffraktometers installiert.	28
3.4.	Schematische Darstellung der Funktionsweise des Channelcuts.	31
3.5.	Schematische Darstellung der Beamline UE56-PGM am BESSY mit seinem Strahlengang. Abbildung entnommen aus [30].	31
3.6.	Streugeometrie der Alice-Kammer, dargestellt in der Ebene in der die Streuung stattfindet.	32
3.7.	Schematische Darstellung vom Instrument IN12 von oben gesehen. Abbildung entnommen aus [16].	33
3.8.	Schematische Darstellung des DNS von oben gesehen.	34
3.9.	Streugeometrie des DNS bei einer Messung um den Winkel $\omega = 120^\circ$ und einer festen Wellenlänge.	35
3.10.	Gemessene Intensität des PG(002)-Reflexes als Funktion, des am π -Flipper angelegten elektrischen Stromes.	36
3.11.	Schematische Darstellung vom Instrument 5c1 von oben gesehen. Abbildung entnommen aus [12].	38
4.1.	Zusammenhang zwischen den gemessenen und den aus der Strukturverfeinerung bestimmten Strukturfaktoren.	43
4.2.	Darstellung der Projektion der Spindichtevertelung bei Links: 60 K und 6 T und Rechts: 50 K und 7 T . Die Verteilung ist in der Elementarzelle auf die bc-Ebene mit der jeweiligen Atomsorte eingetragen.	47
4.3.	Zusammenhang zwischen den gemessenen magnetischen Strukturfaktoren und den aus der Verfeinerung über 'maglsq' bestimmten magnetischen Strukturfaktoren. Diese Werte sind jeweils gegeneinander aufgetragen. Links: Werte bei 60 K und 6 T ; Rechts: bei 50 K und 7 T	48
4.4.	Messung der Hysteresekurven bei 50 K und 60 K . Die Fehlerbalken sind kleiner als die darstellenden Punkte der Kurve.	49
4.5.	$\theta/2\theta$ -Scan bei den Proben 7123, 7125 und dem reinen Substrat. Bei den beiden Proben ist der Heizstrom beim Herstellungsprozess mit angegeben. Zur Verdeutlichung wurden die einzelnen Messungen um 50 cps versetzt dargestellt. Die Intensitäten sind auf das Maximum des (100)-Substratreflexes normiert.	51
4.6.	Oberflächenprofil der Probe 7125. Rechts: Eine kurze Daktak-Messung über einen kleinen Bereich der Probe. Links: Eine Messung über einen großen Bereich der Probe. Beide Messungen sind vom gleichen Punkt aus gestartet.	52
4.7.	Messungen an der Probe 7125 (5A). Rechts: ω -Scan über den TbMnO ₃ (110)-Reflex. Links: $\theta/2\theta$ -Scan über die Probennormale.	53
4.8.	Schematische Darstellung vom Wachstum der TbMnO ₃ -Dünnschicht auf das kubische LaAlO ₃ -Substrat. In dieser Darstellung repräsentieren die hellblauen Striche die TbMnO ₃ -Elementarzelle.	54

4.9. Bereich des reziproken Raumes, in dem sich der (111)-Reflex (links) und rechts der (120)-Reflex (rechts) des TbMnO_3 befindet. Die Indizierung ist in der Kristallstruktur des LaAlO_3 angegeben. Die Messungen wurde an der Probe 7125 durchgeführt. Die Intensitäten sind auf einer logarithmischen Skala dargestellt.	55
4.10. Rechts: ω -Scan über den TbMnO_3 (111)-Reflex mit einer Gaußkurve angepasst. Links: φ -Scan des (111)-Reflexes um 360° bei Drehung um der Probennormale.	56
4.11. Abhängigkeit des FWHM beim (111)-Reflex in Abhängigkeit von dem beim PLD-Prozess verwendeten Heizstromes.	57
4.12. Links: Magnetisierungsmessungen an einem LaAlO_3 -Substrat in einem Temperaturbereich von 2 K bis 300 K. Die Messungen wurden bei unterschiedlichen Magnetfeldern durchgeführt. Rechts: Hysteresekurve an einem LaAlO_3 -Substrat durchgeführt bei $T = 32 \text{ K}$	57
4.13. Rechts: Magnetisierungsmessung als Funktion der Temperatur bei TbMnO_3 -Dünnschichten unterschiedlicher Dicke. Messung in einem Bereich von 3 K bis 135 K bei einem angelegten Feld von 1 kG; Links: Hysteresekurven bei TbMnO_3 -Dünnschichten verschiedener Dicke bei einer Temperatur von $T = 2 \text{ K}$. Die Probe ist aufgrund ihrer Verzwillingung mit der (001)- und (110)-Richtung zum äußeren Feld ausgerichtet. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3 K durchgeführt.	58
4.14. Links: Innenansicht der Alice-Kammer mit Probenhalter am Kaltfinger des Kryostaten befestigt und Detektor. Rechts: Probenhalter mit aufgebrachter Probe 7125.	60
4.15. Energieabhängigkeit des (010)-Reflexes vom TbMnO_3 um die Terbium M_4 - und M_5 -Kante bei einer Temperatur von ca. 10 K. Die Intensität ist auf den Monitor normiert. Bei der Messung am BESSY wurde die Probe 7125 verwendet.	61
4.16. Anpassungen der Gleichung (4.15) an einen gemessenen ω -Scan (links) und $\theta/2\theta$ -Scan (rechts), zur Bestimmung des Gitterparameters bei einer Temperatur von 10 K.	62
4.17. Temperaturabhängigkeit des (010)-Reflexes und dem aus 2θ bestimmten Gitterparameter b und der integralen Intensität. Gemessen bei einer Energie von $E=1,233 \text{ keV}$	62
4.18. Mehrere ω -Scans bei unterschiedlichen 2θ -Werten aufgenommen und in einer Darstellung zusammengefasst. Die Messung erfolgte bei einer Temperatur von 10 K und einer Energie von 0,652 keV mit linear horizontal polarisierten Photonen. Als Intensität ist der auf den Monitor normierte Detektorstrom angegeben.	64
4.19. Energieabhängigkeit des ($0q_m0$)-Reflexes vom TbMnO_3 um die Mangan L_2 - und L_3 -Kante, bei einer Temperatur von ca. 10 K und 37 K. Die Intensitäten sind auf den Monitor normiert.	65

4.20. Temperaturabhängigkeit der Position des $(0q_m0)$ -Reflexes und seiner integralen Intensität, welche auf den Maximalwert normiert wurde. Gemessen bei einer Energie von $0,652\text{ keV}$ an der Mangan M_4 -Kante mit linear horizontal polarisierten Photonen.	66
4.21. Korrelationslänge berechnet aus der Varianz des $\theta/2\theta$ -Scans als Funktion der Temperatur, aufgenommen mit einer Energie von $0,652\text{ keV}$	66
4.22. Schematische Darstellung des Probenhalters bei der IN12-Messung. In dem Experiment sollten sich die TbMnO_3 (110) - und $(\bar{1}10)$ -Reflexe in der Streuebene befinden, so dass ein $(0k0)$ -Scan möglich ist.	68
4.23. Bei der IN12-Messung gefundene Dünnschichtreflexe. Links: Der (220) -Reflex des TbMnO_3 nahe dem Substratreflex. Rechts: Der (221) -Reflex. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 2 K durchgeführt.	69
4.24. Schematische Darstellung des Probenhalters. Es ist die Streuebene gezeigt in welcher gemessen wurde. Diese wird durch die TbMnO_3 (010) - und (001) -Reflexe aufgespannt.	71
4.25. Darstellung des reziproken Raumes einer DNS-Messung, bei einer Wellenlänge von $4,74\text{ \AA}$ und einer Temperatur von ca. 6 K . Gemessen mit unpolarisierten Neutronen. Die Intensitäten über der Farbskala sind als Grau dargestellt. Die Indizierung ist in der des Substrates angegeben.	72
4.26. Darstellung des reziproken Raumes einer DNS-Messung, bei einer Wellenlänge von $4,74\text{ \AA}$ und einer Temperatur von ca. 300 K . Gemessen mit nicht polarisierten Neutronen. Die Intensitäten über der Farbskala sind als Grau dargestellt. Die Indizierung ist in der des Substrates angegeben.	73
4.27. Darstellung des reziproken Raumes einer DNS-Messung, bei einer Wellenlänge von $4,74\text{ \AA}$ und einer Temperatur von ca. 2 K . Es wurde in den Spinflip-Kanälen in z -Richtung gemessen. Intensitäten über dem Farbbereich sind als grau dargestellt. Die Indizierung der Reflexe sind in denen des Substrates angegeben.	74
A.1. Spindichterekonstruktion des TbMnO_3 . Die Darstellung zeigt eine Projektion der Spindichte entlang der a -Richtung der Einheitszelle. Die Werte wurden aufgenommen bei $T = 60\text{ K}$ und einem Magnetfeld von 6 T	79
A.2. Spindichterekonstruktion des TbMnO_3 . Die Darstellung zeigt eine Projektion der Spindichte entlang der a -Richtung der Einheitszelle. Die Werte wurden aufgenommen bei $T = 50\text{ K}$ und einem Magnetfeld von 7 T	80

Anhang E.

Literaturverzeichnis

- [1] *COLLEGE 5 DATA REDUCTION SYSTEM*, 1998.
- [2] *X-RAY DATA BOOKLET*. Lawrence Berkeley National Laboratory, 2007.
- [3] BALCAR, E. und S. W. LOVESEY: *Theory of magnetic neutron and photon scattering*. Clarendon Press, Oxford, 1989.
- [4] BERGEVIN M. BRUNEL, F. DE: *Diffraction of X-rays by Magnetic Materials*. Acta Cryst., A37:314–324, 1981.
- [5] BROWN, P.J.: *The Cambridge Crystallography Library*.
- [6] BUEBLE, S.: *Ferroelastische Verzwillingung trigonaler Kristalle*. Doktorarbeit, Ruhr-Universität Bochum, Oktober 2000.
- [7] BURGER, K.: *Enhanced versions of the Maximum Entropy program MEED for x-ray and neutron diffraction*. Institut für Kristallographie der Universität Tübingen.
- [8] CICOGNANI, GIOVANNA: *ILL Neutron Data Booklet*. ILL.
- [9] CUI, YIMIN: *TbMnO₃ epitaxial thin films by pulsed-laser deposition*. Solid State Communication, 133:641–645, 2005.
- [10] D. SENFF, P.LINK, K.HRADIL A. HIESS L.P. REGNAULT Y. SIDIS N. ALIOUANE D.N. ARGYRIOU und M. BRADEN: *Magnetic Excitations in Multiferroic TbMnO₃: Evidence for a Hybridized Soft Mode*. PRL, 98:137206, 2007.
- [11] E.D. ISAACS D. B. MC WHAN C. PETERS G. E. ICE, D. B. HASTINGS, C. VET-TIER und O. VOGT. *PRL*, 62:1671, 1989.
- [12] GILLON, B.: *The classical flipping ratio technique applied to non classical magnetic materials*. J. Phys. IV France 1, Pr1-1, 2007.
- [13] H. KATSURA, N. NAGAOSA und A. BALATSKY: *Spin Current and Magnetoelectric Effect in Noncollinear Magnets*. PRL, 95:057205, 2005.
- [14] HAHN, TH.: *International Tables for Crystallography Vol.A, Space Group Symmetry*. Kluwer Academic.

- [15] HILL, J.P.: *X-Ray Resonant Exchange Scattering: Polarization Dependence and Correlation Functions*. Acta Cryst., A52:236–244, 1996.
- [16] HTTP://WWW.ILL.EU/D20/HOME: *YellowBook*.
- [17] HUPFELD, D.: *Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von $Gd_xEu_{1-x}S$ mit resonanter Austauschstreuung*. Dissertation, Universität Hamburg, 1998.
- [18] J. BLASCO, C. RITTER, J. GARCIA J.M. DE THERESA: *Structural and magnetic study of $Tb_{1-x}Ca_xMnO_3$ perovskites*. PRB, 62:5609, 2000.
- [19] J. VOIGT, J. PERSSON, J.W. KIM G. BIHLMAYER und TH. BRÜCKEL: *Strong coupling between the spin polarization of Mn and Tb in multiferroic $TbMnO_3$ determined by x-ray resonance exchange scattering*. PRB, 76:104431, 2007.
- [20] JUNG-HYUK LEE, PATTUKKANU MURUGAVEL und TAE WON NOH: *Epitaxial Stabilization of a New Multiferroic Hexagonal Phase of $TbMnO_3$ Thin Film*. Advanced Materials, 18:3125, 2006.
- [21] KAJIMOTO, R.: *Magnetic structure of $TbMnO_3$ by neutron diffraction*. PRB, 70:012401, 2004.
- [22] KENZELMANN, M.: *Magnetic Inversion Symmetry Breaking and Ferroelectricity in $TbMnO_3$* . PRL, 95:087206, 2005.
- [23] KIMURA, T.: *Magnetoelectric phase diagrams of orthorhombic $RMnO_3$ ($R=Gd, Tb$, and Dy)*. PRB, 71:224425, 2005.
- [24] KIMURA, T., S. ISHIHARA, H. SHINTANI, T. ARIMA, K. T. TAKAHASHI, K. ISHIZAKA und Y. TOKURA: *Distorted perovskite with e_g^1 configuration as a frustrated spin system*. Phys. Rev. B, 68(6):060403, Aug 2003.
- [25] LOVESEY, S.W. und S.P. COLLINS: *x-Ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials*. Oxford series on synchrotron radiation, 1, 1996.
- [26] MASSA, WERNER: *Kristallstrukturbestimmung*. Teubner, 2007.
- [27] MATTHEWMAN, J. C., P. THOMPSON und P. J. BROWN: *The Cambridge Crystallography Subroutine Library*. Journal of Applied Crystallography, 15(2):167–173, Apr 1982.
- [28] MEVEN, MARTIN: *Entwicklung eines hochauflösenden Röntgen-Einkristalldiffraktometers*. Doktorarbeit, RWTH-Aachen, 2001.
- [29] MOSTOVOY, MAXIM: *Ferroelectricity in Spiral Magnets*. PRL, 96:067601, 2006.
- [30] M.R. WEISS, R. FOLLATH, K.J.S. SAWHNEY W. MAHLER: *The elliptically polarized undulator beamline at BESSY II*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A:449, 2001.

- [31] S. QUEZEL, F.TCHEOU, J. ROSSAT-MIGNOD G.QUEZEL und E.ROUDAUT: *Magnetic structure of the perovskite-like compound TbMnO₃*. Physica B+C, 86-88:916, 1977.
- [32] SCHRÖDER, K.: *Magnetism goes Nano*. Forschungszentrum Jülich GmbH, 2005.
- [33] T. ARIMA, T.GOTO, Y.YAMASAKI S. MIYASAKA K. ISHII M. TSUBOTA T. MURAKAMI und Y. Y. TOKURA: *Magnetic-field-induced transition in the lattice modulation of colossal magnetoelectric GdMnO₃ and TbMnO₃*. PRB, 72:100102, 2005.
- [34] T. GOTO, T.KIMURA, G. LAWES A.P. RAMIREZ und Y.TOKURA: *Ferroelectricity and Giant Magnetocapacitance in Perovskite Rare-Earth Manganites*. PRL, 92:257201, 2004.
- [35] TEMPLETON, D. H. und L. K. TEMPLETON: *Polarized X-ray Absorption and Double Refraction in Vanadyl Bisacetylaceton*. Acta Cryst., A36:237–241, 1980.
- [36] TEMPLETON, D.H. und L.H. TEMPLETON: *Polarized Dispersion, Glide-Rule-Forbidden Reflections and Phase Determination in Barium Bromate Monohydrate*. Acta Cryst., A48:746–751, 1992.
- [37] T.KIMURA, T. GOTO, H. SHINTANI K. ISHIZAKA T. ARIMA: *Magnetic control of ferroelectric polarization*. Nature, 426:55–58, 2003.
- [38] VOIGT, J.: *Magnetische Strukturen in [Er/Tb]-Schichtsystemen: Einfluss der magnetischen Nachbarschaft und konkurrierender Anisotropien*. Doktorarbeit, RWTH-Aachen, 2003.
- [39] W.EERENSTEIN: *Multiferroic and magnetoelectric materials*. Nature, 442, 2006.
- [40] WOLLAN, E. O. und W. C. KOEHLER: *Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds [(1-x)La, xCa]MnO₃*. Phys. Rev., 100(2):545–563, Oct 1955.
- [41] YAN, CHEN: *Crystal growth and magnetic property of orthorhombic RMnO₃ (R=Sm-Ho) perovskite by mild hydrothermal synthesis*. Journal of Crystal Growth, 305:242–248, 2007.
- [42] Y.YAMASAKI, H.SAGAYAMA, T.GOTO M. MATSUURA K. HIROTA T. ARIMA und Y.TOKURA: *Electric Control of Spin Helicity in a Magnetic Ferroelectric*. PRL, 98:147204, 2007.