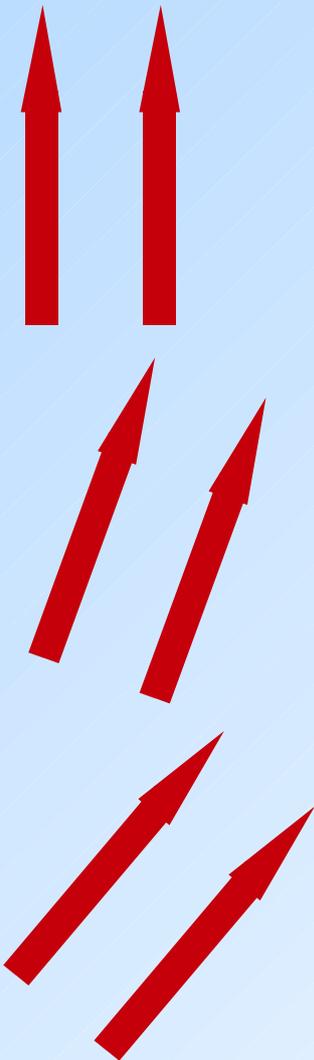


Analyse magnetischer Korrelationen
in geschichteten oder multiferroischen
Übergangsmetalloxiden
durch Neutronenstreuung

Thomas Finger



Analyse magnetischer Korrelationen in geschichteten oder multiferroischen Übergangsmetalloxiden durch Neutronenstreuung

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Thomas Finger

aus Düsseldorf

Köln, Oktober 2013

Berichterstatter:

Prof. Dr. Markus Braden
Priv.-Doz. Dr. Thomas Lorenz

Vorsitzender der Prüfungskommission:

Prof. Dr. Ladislav Bohatý

Tag der mündlichen Prüfung:

06. Dezember 2013

Meinen Eltern

Education is learning what
you didn't even know you
didn't know.

Daniel Joseph Boorstin
(1914–2004)

Copyright references:

For figures 6.1, 6.2 (b) and (c), 6.3:

Reprinted with kind permission from D. SENFF, *Neutron Scattering Studies on Magnetic Excitations in Complex Ordered Manganites*, Dissertation, Universität zu Köln, Köln 2007.

For figures labelled with „Copyright by the American Physical Society“:

Readers may view, browse, and/or download material for temporary copying purposes only, provided these uses are for noncommercial personal purposes. Except as provided by law, this material may not be further reproduced, distributed, transmitted, modified, adapted, performed, displayed, published, or sold in whole or part, without prior written permission from the American Physical Society.

For all other figures:

Readers may view, browse, and/or download material for temporary copying purposes only, provided these uses are for noncommercial personal purposes. Except as provided by law, this material may not be further reproduced, distributed, transmitted, modified, adapted, performed, displayed, published, or sold in whole or part, without prior written permission from the author.

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Magnetische Neutronenstreuung	5
2.1	Streuquerschnitt	6
2.2	Drei-Achsen-Spektrometer	10
2.3	Polarisationsanalyse und CRYOPAD	12
3	Magnetische Anregungen in einfach geschichteten Kobaltaten	17
3.1	Eigenschaften von $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CoO}_4$	19
3.2	Experimentelles	21
3.3	Magnetische Struktur der Sr-dotierten Systeme	22
3.4	Magnetische Anregungen der Sr- und Ca-dotierten Systeme . . .	33
3.4.1	Beschreibung der Dispersionen	34
3.4.2	Magnonendispersion in La_2CoO_4	35
3.4.3	Magnonendispersion und Anisotropie in $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_4$.	41
3.4.4	Magnetische Anisotropie	43
3.4.5	Dispersion des Ca-Systems	50
4	Multiferroika	55
4.1	Mechanismen und Klassifikation	57
4.1.1	DZYALOSHINSKII-MORIYA-Mechanismus	59
4.1.2	Polarisation in echten Schrauben	61
4.1.3	Polarisation bei kollinear magnetischer Ordnung	63
4.2	Spiralordnung und Ferroelektrizität in $(\text{Tb,Dy})\text{MnO}_3$	65
4.3	Mechanismus in MnWO_4	65
4.4	Chiralität und chirales Verhältnis	66
5	Chiraler Magnetismus in MnWO_4	69
5.1	Kristall- und Magnetstruktur	70
5.2	Experimentelles	72
5.3	Memory-Effekt	79
5.4	Hysteresen	81
5.5	Pinning und 2. Ordnung	86

Inhalt

5.6	Magnetische Anregungen	90
6	Untersuchungen an multiferroischen $RMnO_3$	95
6.1	Kristall- und Magnetstruktur	96
6.2	Experimente zur Chiralität in $TbMnO_3$	100
6.2.1	Chiralität und Hysterese	102
6.2.2	Diffuse chirale Streuung	102
6.2.3	Inelastische Chiralität	104
6.3	Magnetische Anregungen	106
6.3.1	Temperaturabhängigkeit des Elektromagnons	108
6.3.2	Elektromagnon im Phononkanal	108
6.4	Erste Experimente an $DyMnO_3$	111
6.4.1	Magnetische Anregungen	112
6.4.2	Magnetische Struktur-Hysterese	112
7	Zusammenfassung	117
	Literaturverzeichnis	119
	Liste der Teilveröffentlichungen	135
	Kurzdarstellung	137
	Abstract	139
	Offizielle Erklärung	141

Abbildungsverzeichnis

2.1	Drei-Achsen-Spektrometer	11
2.2	Cryopad	14
3.1	Spinzustände des Co-Ions	18
3.2	Kristallstruktur von $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CoO}_4$	19
3.3	Magnetische Ordnung in $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_4$	23
3.4	Spinblockade	25
3.5	Ideales Schachbrett in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$	26
3.6	Datenbeispiel für Messungen an $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$	26
3.7	Dotierungsabhängigkeit der Inkommensurabilität	28
3.8	Phasendiagramm von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$	29
3.9	Meßdaten zur Ladungsordnung	30
3.10	Datenbeispiel für Messungen an $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_4$	31
3.11	Strukturmodell zur Inkommensurabilität in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$	33
3.12	Magnetische Übergänge in La_2CoO_4	35
3.13	Datenvergleich mit Literatur von La_2CoO_4	37
3.14	Datenbeispiel zur Magnonendispersion in La_2CoO_4	37
3.15	Energielücke von La_2CoO_4	38
3.16	Magnetstruktur und Wechselwirkungsparameter in La_2CoO_4	39
3.17	Magnonendispersion in La_2CoO_4	40
3.18	Magnonendispersion in $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_4$	42
3.19	Hochenergiesignal in $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_4$	43
3.20	Magnonendispersion in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$	44
3.21	Energiescans bei kleinen und mittleren Energien in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$	45
3.22	Magnonendispersion in $\text{La}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_4$	47
3.23	Dispersion des <i>c</i> -polarisierten Beitrags in $\text{La}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_4$	47
3.24	Hochenergiesignal in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$: Übersicht	48
3.25	Hochenergiesignal in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$: Zonenzentrum	49
3.26	Hochenergiesignal in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$: Zonenrand	49
3.27	Magnonendispersion in $\text{La}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_4$: Datenbeispiel	51
3.28	Magnonendispersion in $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_4$: Datenbeispiel	52
3.29	Magnonendispersion in $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_4$	53

4.1	Magnetische Spiraltypen	58
4.2	Magnetischer Grundzustand einer frustrierten Spinkette	59
4.3	Prinzip der DZHALOSHINSKII-MORIYA-Wechselwirkung	60
4.4	Symmetrien in echten Schrauben	62
5.1	Phasendiagramm von MnWO_4	69
5.2	Kristallstruktur von MnWO_4	70
5.3	Spinstruktur von MnWO_4	71
5.4	Magnetstruktur von MnWO_4 in der AF2-Phase	71
5.5	Experimenteller Aufbau MnWO_4	73
5.6	Temperaturabhängigkeit der magnetischen Streuung	75
5.7	Vergleich von chiralem Beitrag und ferroelektrischer Polarisation	75
5.8	Skalierung von chiralem Beitrag und ferroelektrischer Polarisation	78
5.9	Memory-Effekt	80
5.10	Zusammenstellung der Hysteresekurven	83
5.11	Hysteresen an äquivalenten Q-Positionen	85
5.12	Streuung 2. Ordnung	87
5.13	Austauschstriktion	88
5.14	Magnetische Anregungen in MnWO_4	91
5.15	Magnetische Anregungen in der AF1-Phase	92
5.16	Magnetische Anregungen in der AF2-Phase	93
6.1	Kristallstruktur von RMnO_3	96
6.2	Phasendiagramm für RMnO_3	98
6.3	Magnetstruktur von TbMnO_3	99
6.4	Temperaturgang in TbMnO_3	101
6.5	Hysteresekurven in TbMnO_3	102
6.6	Diffuse chirale Streuung in TbMnO_3	103
6.7	Temperaturabhängigkeit der diffusen Streuung	104
6.8	Dispersion des Phasons und der Elektromagnonen	105
6.9	Chiralität des Phasons	106
6.10	Temperaturabhängigkeit des Elektromagnons	109
6.11	Elektromagnon im Phononkanal	110
6.12	Kein Elektromagnon im Phononkanal	110
6.13	Magnonendispersion in DyMnO_3	113
6.14	Struktur-Hysterese in DyMnO_3	114

Tabellenverzeichnis

2.1	Winkel für CRYOPAD	15
3.1	Vergleich der elektrischen Widerstände	20
3.2	Vergleich der Energielücken	21
3.3	Übersicht der Dispersionsparameter	54
4.1	Übersicht Multiferroika	64
5.1	Polarisationsmatrix am (020)	74
5.2	Magnetische Polarisationsmatrizen	77
5.3	Polarisationsmatrix zweiter Ordnung	89
6.1	Gitterkonstanten von $R\text{MnO}_3$	97
6.2	Polarisationmatrix für $Q = (20.281)$ in TbMnO_3	101

1 Einleitung

Übergangsmetalloxide zeigen eine große Vielfalt von physikalischen Eigenschaften, deren Ursprung im Wechselspiel von Ladung, Spin und Orbitalen sowie deren Kopplung an das Kristallgitter begründet liegt. Schon die elektronischen Eigenschaften können ganz verschieden ausgeprägt sein: Einige Übergangsmetalloxide sind Isolatoren, andere Halbleiter, Metalle oder gar Supraleiter. Viele zeigen eine Reihe interessanter Phasenübergänge. Da die verschiedenen Phasen oftmals energetisch eng zusammenliegen, können sie durch externe Parameter wie Temperatur, Druck oder äußeres (magnetisches oder elektrisches) Feld geschaltet werden. Hieraus ergeben sich breite Anwendungsmöglichkeiten, die zu einer regen Forschungstätigkeit geführt haben.

Dennoch ist die Kenntnis der Physik der Übergangsmetalloxide bei weitem noch nicht vollständig, da die Vielfalt der beobachteten physikalischen Phänomene durch eine komplexe elektronische Struktur hervorgerufen wird, so daß trotz umfangreicher Forschungstätigkeit und neuerer experimenteller Methoden viele Mechanismen noch nicht verstanden sind. Komplex heißt dabei, daß viele verschiedene Einflüsse eine Rolle spielen und zusätzlich auch noch gekoppelt sein können. Dies umfaßt in erster Linie die genannten Freiheitsgrade Ladung, Spin, Orbitale und Kristallgitter. Die elektronischen Korrelationen führen oftmals zu einer Konkurrenz oder sogar einer Koexistenz von Zuständen mit ganz verschiedenen Eigenschaften, so daß kleine externe Störungen sehr große Auswirkungen haben und sogar zu neuartigem Verhalten führen können, zum Beispiel Hochtemperatur-Supraleitung.

Die direkte Untersuchung der Ladungs-, Spin- und Orbitalzustände sowie ihrer Anregungen kann eine große Hilfe beim Verständnis der zugrunde liegenden Physik dieser neuartigen Phänomene sein. Eine der Standardmethoden dabei ist die Neutronenstreuung. Schon kurz nach der Entdeckung des Neutrons wurde damit begonnen, Kristallstrukturen mithilfe von Neutronenstreuung aufzuklären. Neutronen wechselwirken in anderer Art und Weise als Photonen mit den Atomen im Kristall. Dadurch ergeben sich zahlreiche Vorteile für diese Art der Untersuchung, insbesondere im Hinblick auf die Beobachtung magnetischer Ordnung. Außerdem ist Neutronenstreuung auch inelastisch möglich, das heißt, die charakteristischen Anregungen des Kristall-

gitters oder der magnetischen Ordnung lassen sich auf diese Weise direkt messen. Das dazu benutzte Drei-Achsen-Spektrometer gehört heute zur Standard-Ausrüstung einer jeden Forschungsneutronenquelle.

Mittels Neutronenstreuung werden in dieser Arbeit die magnetischen Korrelationen einer Reihe von Übergangsmetalloxiden untersucht, die sich wie folgt einordnen lassen:

Nachdem in den Kupraten und Nickelaten sogenannte magnetische Streifenphasen entdeckt worden waren, rückten zunächst die Manganate in den Fokus der Forschung. Sie sind isostrukturell und auch bezüglich der magnetischen Eigenschaften oftmals vergleichbar. So folgt fast natürlich, daß viele Eigenschaften der Manganate ebenfalls mit dem Vorhandensein magnetischer Streifen erklärt werden können. Ein Austausch des Übergangsmetalls Mangan gegen Kobalt in diesen Systemen führt zu den ebenfalls isostrukturellen Kobaltaten, bei denen allerdings zusätzlich der Spinfreiheitsgrad besonders relevant und interessant ist und zur Modifikation der magnetischen Korrelationen führen kann. Diese Arbeit greift daher die Untersuchungen an den magnetischen Streifen in den Kobaltaten wieder auf und setzt im Hinblick auf den Spinfreiheitsgrad einen Schwerpunkt in der Analyse der magnetischen Anregungen dieser Systeme.

Ein Austausch des $4f$ -Metalls in den Manganaten hingegen führt zu gänzlich anderen magnetischen Eigenschaften und zeigt eindrucksvoll die große Bandbreite der möglichen Phänomene. TbMnO_3 und das ebenfalls Mn-haltige MnWO_4 gehören zu den Prototypen in der faszinierenden Klasse der multiferroischen Übergangsmetalloxide.

In diesen Systemen treten magnetische und ferroelektrische Ordnung gleichzeitig auf, dabei wurden auch neue kollektive Anregungen entdeckt, hybridisierte Magnon-Phonon-Schwingungen, die jetzt „Elektromagnonen“ genannt werden. Die physikalischen Eigenschaften dieser Systeme können mittlerweile durch Theorien erklärt werden, die die beobachtete Ferroelektrizität mit komplexen magnetischen Grundzuständen kombinieren.

Dementsprechend zielen die Experimente an MnWO_4 in dieser Arbeit darauf ab, die multiferroische Hysterese beschreiben zu können und vor allen Dingen darauf, einen Memory-Effekt näher zu charakterisieren. In TbMnO_3 liegt der Schwerpunkt auf der Beschreibung der chiralen Fluktuationen knapp oberhalb der multiferroischen Übergangstemperatur. Ferner wird versucht, die Chiralität der magnetischen Anregungen q -abhängig zu verfolgen.

Auch das dem TbMnO_3 vergleichbare System DyMnO_3 zeigt multiferroische Eigenschaften, entzog sich aber aufgrund der hohen Neutronenabsorption bisher der Untersuchung mittels Neutronenstreuung. Mit einem für diese Arbeit gezogenen speziellen Kristall, dessen Isotopenzusammensetzung erst-

malig auch Neutronenmessungen mit vernünftiger Meßzeit zuläßt, soll die Dispersion der tiefliegenden magnetischen Anregungen bestimmt werden.

Aufgrund der engen Verwandtschaft der hier vorgestellten Verbindungen läge es nahe, auch in Kobaltaten nach Multiferroizität zu suchen, und tatsächlich gibt es einige Co-haltige Systeme, wie beispielsweise in der Übersichtstabelle 4.1 angegeben, oder das System BiCoO_3 , in denen dies gelungen ist. Eine nähere Untersuchung solcher Systeme ist allerdings nicht Teil dieser Arbeit.

Demnach gliedert sich diese Arbeit wie folgt: Zunächst wird in Kapitel 2 eine sehr knappe Einführung in die Technik der Neutronenstreuung gegeben und dabei auch die für die folgenden Experimente häufig benutzte sphärische Polarisationsanalyse kurz erläutert.

In Kapitel 3 folgt zunächst eine kurze Einführung in die Kobaltat-Systeme und ihre Einordnung im Vergleich zu den Manganaten. Daran schließen sich dann die Darstellung und Diskussion der Messungen an den einfach geschichteten Kobaltaten an. Kapitel 4 schließlich gibt eine Einführung in die multiferroischen Systeme und die zugrundeliegenden Theorien, bevor in Kapitel 5 und 6 die Experimente an MnWO_4 bzw. TbMnO_3 und DyMnO_3 erläutert werden.

Das Kapitel 7 liefert eine Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit.

2 Neutronenstreuung an magnetischen Momenten

Die Geschichte der Streuexperimente in der Festkörperphysik reicht lange zurück: Im Jahr 1912 postulierte M. VON LAUE erstmals, daß Röntgenstrahlen, falls sie Wellennatur haben, von Kristallen gestreut werden können [1,2] und entsprechende Experimente bestätigten diese Theorie. In den folgenden Jahren begannen W. H. BRAGG und W. L. BRAGG, die Röntgenstreuung zur Kristallstrukturbestimmung erfolgreich zu etablieren, und tatsächlich ist sie bis heute eine Standardmethode zur Untersuchung von Festkörpern.

Bereits zwanzig Jahre nach VON LAUES Veröffentlichung wurde 1932 das Neutron von CHADWICK entdeckt [3]. Es hat eine Vielzahl von Eigenschaften, die geradezu ideal sind, um damit Festkörper zu untersuchen, und bereits vier Jahre nach seiner Entdeckung wurde gezeigt, daß Neutronen tatsächlich von Kristallen gebeugt werden können. Allerdings verlangsamte der geringe Fluß der seinerzeit benutzen Radium-Beryllium-Neutronenquellen die Experimente, aber dennoch wurden die Grundlagen der Neutronenstreuung geschaffen [4,5]. Seitdem wurde die Neutronenstreuung ergänzend zur Röntgendiffraktion genutzt und eröffnete weitere Untersuchungsbereiche, die durch letztere nicht zugänglich waren. Bahnbrechende Experimente in diesem Bereich führte SHULL [6] Anfang der 50er Jahre durch. Außerdem wurde durch die Entwicklung von Reaktoren mit weit höherem Fluß und die Erfindung des Drei-Achsen-Spektrometers durch BROCKHOUSE im Jahr 1961 auch inelastische Neutronenstreuung praktikabel und zur wichtigsten und schlagkräftigsten Methode [5] zur Untersuchung von Festkörpern. Folgerichtig erhielten SHULL und BROCKHOUSE im Jahr 1994 den Nobelpreis für Physik.

Verantwortlich für die gute Eignung des Neutrons für Streuexperimente sind seine physikalischen Eigenschaften. Eine Folge der großen Neutronenmasse, mit $m_n = 1.674928 \times 10^{-27}$ kg sogar größer als die Masse des Protons, ist, daß thermische Neutronen eine Energieverteilung im Bereich 1–100 meV haben. Das ist in der Größenordnung typischer kollektiver Anregungen im Festkörper und erlaubt deshalb die Analyse dynamischer Korrelationen. Auch heute noch kann dies mit Röntgenstrahlen nur unter großem experimentellen Aufwand erreicht werden, da ein Photon derselben Wellenlänge eine um

7–8 Größenordnungen höhere Energie verglichen mit dem Neutron hat und deswegen eine Energieauflösung von etwa $\Delta E/E \geq 10^{-7}$ für ähnliche Experimente erforderlich ist. [7] Der zweite große Vorteil ist, daß das Neutron elektrisch nicht geladen ist. Da deshalb keine Coulombbarriere überwunden werden muß, bemerkt das Neutron die Elektronenwolken in der Probe nicht und wechselwirkt ausschließlich mit den Atomkernen. Es dringt daher tief in die Probe ein und durchläuft außerdem jegliche Art von Probenhalterung oder -umgebung recht einfach, was für den Experimentator sehr praktisch ist. Das kurzreichweitige Kernwechselwirkungspotential führt auch zu einer großen Sensitivität auf leichte Elemente und zu einem meßbaren Kontrast sogar zwischen verschiedenen Isotopen. Schließlich hat das Neutron, obwohl es ungeladen ist, ein magnetisches Moment, das von seiner internen Quarkstruktur herrührt. Dieses kann mit Spins einer Probe wechselwirken und dazu genutzt werden, statische und dynamische magnetische Effekte in Festkörpern zu untersuchen. Außerdem ist es möglich, Neutronenstrahlen zu erzeugen, die nur Neutronen in einem der beiden erlaubten Spinzustände $\pm 1/2$ enthalten. Solche spinpolarisierten Neutronenstrahlen können beispielsweise genutzt werden, um die magnetischen und nuklearen Beiträge zur Streuung zu trennen, und haben breite Anwendungsmöglichkeiten, siehe unten. [5]

2.1 Streuquerschnitt

Zur Beschreibung von Streuexperimenten genügt der jeweils zugehörige Streuquerschnitt σ , der für einen monoenergetischen Neutronenstrahl, charakterisiert durch den Einfallswellenvektor k_i und den Fluß $\phi(k_i)$, die Rate der gestreuten Neutronen angibt: $\phi(k_i) \cdot \sigma$. Genauer gesagt interessiert die Rate, mit der Neutronen in ein vorgegebenes Raumwinkelelement $d\Omega_f$ in Richtung des Ausfallswellenvektors k_f mit einer Endenergie zwischen E_f und $E_f + dE_f$ gestreut werden. Diese Rate ist gegeben durch das Produkt von $\phi(k_i)$ und dem differentiellen Streuquerschnitt

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega_f dE_f}.$$

Im folgenden werden die wichtigsten Überlegungen zum Streuquerschnitt dargestellt, vor allen Dingen für die magnetische Streuung, ohne jedoch zu sehr ins Detail der zugrunde liegenden Theorie zu gehen. Hierzu sei auf Lehrbücher zur Neutronenstreuung verwiesen, siehe z. B. [4,8–10]. Die Darstellung hier ist entnommen aus [11], findet sich aber in ähnlicher Form auch in [5].

Die Streuung von Neutronen an geordneten Systemen kann als kleine Störung aufgefaßt werden. Durch den Streuprozess können sich die Quantenzustände, nicht jedoch die generelle Natur der Systeme ändern. Daher können die Streuquerschnitte durch FERMI'S Goldene Regel beschrieben werden. Seien der Anfangs- und Endzustand des streuenden Systems gegeben durch $|\lambda_i\rangle$ mit Energie E_i bzw. $|\lambda_f\rangle$ mit Energie E_f . Der Zustand des Neutrons, charakterisiert durch den Wellenvektor \mathbf{k} und den Spinzustand σ , ändert sich währenddessen von $|\mathbf{k}_i, \sigma_i\rangle$ zu $|\mathbf{k}_f, \sigma_f\rangle$. Damit wird der differentielle Streuquerschnitt zu:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \Big|_{\lambda_i \rightarrow \lambda_f} &= \frac{1}{N} \left(\frac{k_f}{k_i} \right) \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_{\lambda_i \sigma_i} p_{\lambda_i} p_{\sigma_i} \sum_{\lambda_f \sigma_f} |\langle \mathbf{k}_f \sigma_f \lambda_f | \hat{V} | \mathbf{k}_i \sigma_i \lambda_i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_i - E_f), \end{aligned} \quad (2.1)$$

dabei ist $\hbar\omega$ die Energiedifferenz zwischen einfallenden und gestreuten Neutronen. p_{λ_i} ist die Wahrscheinlichkeit, das System im Anfangszustand $|\lambda_i\rangle$ zu finden, analog p_{σ_i} , und \hat{V} beschreibt das Wechselwirkungspotential zwischen Probe und Neutron. Da hier zunächst keine weiteren Annahmen über dieses Potential gemacht werden müssen, ist Gleichung 2.1 sehr allgemein, und die Bestimmung des Streuquerschnitts reduziert sich auf die Bestimmung der Matrixelemente des jeweiligen Wechselwirkungspotentials. In vielen Büchern wird daher Gleichung 2.1 auch *Masterformula* genannt.

Die folgenden Überlegungen beschränken sich auf die Streuung von Neutronen an magnetischen Momenten, weil nur magnetische Streuung in dieser Arbeit relevant ist. Ganz analoge Überlegungen lassen sich aber auch anstellen zum Verständnis der elastischen und inelastischen Neutronenstreuung an Atomkernen, also am Kristallgitter.

Für die Beschreibung und Analyse der mittels elastischer Neutronenstreuung gewonnenen experimentellen Daten dieser Arbeit ist das Konzept des magnetischen Strukturformfaktors (Gleichung 2.10) von Bedeutung; die magnetischen Anregungen können beobachtet werden, weil auch inelastische Vorgänge zu Reflexen führen, wie mit den Gleichungen 2.12 und 2.13 gezeigt wird.

Die Streuung eines Neutrons mit Spin σ und damit verbundenem magnetischen Moment $-\gamma\mu_N\sigma$ an beweglichen Elektronen mit Impuls \mathbf{p} , Spin s und magnetischem Moment $-2\mu_B s$ kann beschrieben werden durch das Wechselwirkungspotential

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = -\gamma\mu_N 2\mu_B \sigma \left[\text{rot} \left(\frac{\mathbf{s} \times \mathbf{r}}{r^3} \right) + \frac{1}{\hbar} \frac{\mathbf{p} \times \mathbf{r}}{r^3} \right]. \quad (2.2)$$

Zur Bestimmung des differentiellen Streuquerschnitts muß dementsprechend das Matrixelement $\langle \mathbf{k}_f \lambda_f | \hat{V} | \mathbf{k}_i \lambda_i \rangle$ berechnet werden. Für ein System aus N Atomen erhält man

$$\langle \mathbf{k}_f \lambda_f | \hat{V} | \mathbf{k}_i \lambda_i \rangle = 4\pi\gamma\mu_N 2\mu_B \sigma \mathbf{D}_\perp(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f), \quad (2.3)$$

wobei der Operator \mathbf{D}_\perp gegeben ist durch

$$\mathbf{D}_\perp(\mathbf{Q}) = \sum_l \left[\frac{\mathbf{Q}(\mathbf{s}_l \times \mathbf{Q})}{Q^2} + \frac{i}{\hbar Q^2} (\mathbf{p}_l \times \mathbf{Q}) \right] e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_l}. \quad (2.4)$$

Einsetzen des Matrixelementes in Gleichung (2.1) liefert den differentiellen Streuquerschnitt:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{1}{N} \left(\frac{k_f}{k_i} \right) \frac{(\gamma r_0)^2}{2\pi\hbar} \sum_\alpha \int \langle \mathbf{D}_{\perp\alpha}(-\mathbf{Q}, 0) \mathbf{D}_{\perp\alpha}(\mathbf{Q}, t) \rangle e^{-i\omega t} dt, \quad (2.5)$$

dabei ist $\mathbf{D}_{\perp\alpha}(\mathbf{Q}, t)$ der Operator \mathbf{D}_\perp in der HEISENBERGDARSTELLUNG und r_0 der klassische Elektronenradius¹. Der wesentliche Teil des Streuquerschnitts ist der Vektoroperator $\mathbf{D}_\perp(\mathbf{Q}, t)$, der eine Projektion des Vektoroperators $\mathbf{D}(\mathbf{Q}, t)$ auf eine Ebene senkrecht zum Streuvektor \mathbf{Q} ist:

$$\mathbf{D}_\perp = \mathbf{D} - \frac{1}{Q^2} (\mathbf{D}\mathbf{Q})\mathbf{Q}. \quad (2.6)$$

Unter Berücksichtigung dieser geometrischen Bedingung wird der Streuquerschnitt zu:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{1}{N} \left(\frac{k_f}{k_i} \right) \frac{(\gamma r_0)^2}{2\pi\hbar} \sum_{\alpha\beta} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{Q^2} \right) \int \langle \mathbf{D}_\alpha(-\mathbf{Q}, 0) \mathbf{D}_\beta(\mathbf{Q}, t) \rangle e^{-i\omega t} dt. \quad (2.7)$$

Der Term $\delta_{\alpha\beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{Q^2}$ in Gleichung (2.7) zeigt, daß nur die Spinkomponente senkrecht zum Streuvektor \mathbf{Q} zur Streuung beiträgt.

Elastische Streuung Im Falle von elastischer Streuung vereinfacht sich der Streuquerschnitt in Gleichung (2.5) zu

$$\left(\frac{d\sigma}{dE} \right)^{\text{elastisch}} = \frac{1}{N} (\gamma r_0)^2 |\langle \mathbf{D}_\perp(\mathbf{Q}) \rangle|^2. \quad (2.8)$$

¹ $r_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{m_e c^2} = 2.8 \text{ fm}$

Der magnetische Strukturfaktor $M(\mathbf{Q})$ wird definiert durch

$$M(\mathbf{Q}) = \gamma r_0 \sum_{\alpha} f_{\alpha}(\mathbf{Q}) \langle \boldsymbol{\mu}_{\alpha} \rangle e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_{\alpha}} e^{-W_{\alpha}(\mathbf{Q})} \quad (2.9)$$

in Analogie zur Röntgenstreuung. Dabei ist $\boldsymbol{\mu}_{\alpha}$ das geordnete Moment des Atoms α und $f_{\alpha}(\mathbf{Q})$ der magnetische Atomformfaktor, also die FOURIERTRANSFORMATION der räumlichen Verteilung der magnetischen Momente im Atom. Der Faktor $e^{-W_{\alpha}(\mathbf{Q})}$ ist der DEBYE-WALLER-Faktor, der die mittlere quadratische Auslenkung des Atoms α von seiner Gleichgewichtsposition berücksichtigt und die beobachtete Intensität des BRAGGreflexes mit ansteigendem $|\mathbf{Q}|$ vermindert. Gemäß Gleichung 2.8 ist die Komponente senkrecht zum Streuvektor relevant, also

$$\mathbf{M}_{\perp}(\mathbf{Q}) = \gamma r_0 \sum_{\alpha} f_{\alpha}(\mathbf{Q}) \left(\boldsymbol{\mu}_{\alpha} - \frac{1}{Q^2} (\boldsymbol{\mu}_{\alpha} \cdot \mathbf{Q}) \mathbf{Q} \right) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_{\alpha}} e^{-W_{\alpha}(\mathbf{Q})} \quad (2.10)$$

Die elastische Streuung an einem magnetisch geordneten Kristall wird also beschrieben durch

$$\left(\frac{d\sigma}{dE} \right)^{\text{elastisch}} = \frac{1}{N} \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\boldsymbol{\tau}_M} \delta(\mathbf{Q} - \boldsymbol{\tau}_M) |\mathbf{M}_{\perp}(\boldsymbol{\tau}_M)|^2. \quad (2.11)$$

Inelastische Streuung Im Fall der inelastischen Streuung wird der magnetische Streuquerschnitt bestimmt durch den Imaginärteil $\chi''_{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega)$ der dynamischen Suszeptibilität [8]. Aus Gleichung (2.5) lassen sich Streuquerschnitte für die Erzeugung und Vernichtung eines Magnons im Streuprozess ableiten. Für den Spezialfall nur eines magnetischen Iones in der Zelle erhält man:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{+1}^{\text{inelastisch}} &= \left(\frac{k_f}{k_i} \right) \frac{(\gamma g r_0)^2 (2\pi)^3}{8Nv_0} (1 + Q_z^2) f^2(\mathbf{Q}) e^{-2W(\mathbf{Q})} \\ &\quad \times \sum_{\boldsymbol{\tau}_q} \langle n_q + 1 \rangle \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{q} - \boldsymbol{\tau}) \delta(\hbar\omega - \hbar\omega(\mathbf{q})), \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{-1}^{\text{inelastisch}} &= \left(\frac{k_f}{k_i} \right) \frac{(\gamma g r_0)^2 (2\pi)^3}{8Nv_0} (1 + Q_z^2) f^2(\mathbf{Q}) e^{-2W(\mathbf{Q})} \\ &\quad \times \sum_{\boldsymbol{\tau}_q} \langle n_q \rangle \delta(\mathbf{Q} + \mathbf{q} - \boldsymbol{\tau}) \delta(\hbar\omega + \hbar\omega(\mathbf{q})). \end{aligned} \quad (2.13)$$

Die Zustände sind thermisch besetzt gemäß der BOSESTATISTIK:

$$n_q = \frac{1}{e^{-\frac{E}{k_B T}} - 1}. \quad (2.14)$$

Die zwei δ -Funktionen in der Summe sichern die Erhaltung von Energie und Impuls im inelastischen Streuprozess. Außerdem führt die Vernichtung eines Magnons zu einem negativen, die Erzeugung zu einem positiven Energietransfer auf den Kristall, so daß die Erzeugung und Vernichtung eines Magnons $\hbar\omega_q$ zu zwei symmetrisch um den Energienullpunkt angeordneten Signalen führt.

2.2 Drei-Achsen-Spektrometer

Das am besten geeignete Instrument für inelastische Neutronenstreuung, das aber auch bei elastischer Streuung sehr effektiv arbeitet, ist das Drei-Achsen-Spektrometer. Es wurde von BROCKHOUSE vor etwa 50 Jahren (1961) erfunden und entwickelt. Die drei Achsen entsprechen denen der Drehung des Monochromators, der Probe und des Analysators. Abbildung 2.1 zeigt einen typischen Aufbau eines Drei-Achsen-Spektrometers, wie es auch für die Experimente dieser Arbeit benutzt wurde.

An der ersten Achse wird aus dem einfallenden Neutronenstrahl durch einen Monochromatorkristall ein Strahl definierter Richtung und definierten Neutronenimpulses. Der Analysator (dritte Achse) leistet eine vergleichbare Aufgabe für den gestreuten Strahl. Die gestreuten Neutronen werden als Funktion des Streuwinkels 2Θ gemessen, der durch eine Drehung um die zweite Achse verändert werden kann.

Auf diese Art und Weise bietet ein Drei-Achsen-Spektrometer die einzigartige Möglichkeit, nahezu beliebige Koordinaten im Energie-Impuls-Raum präzise anzufahren [5], denn wenn die Wellenvektoren k_i vor und k_f nach dem Streuprozess wie oben beschrieben bestimmt sind, ergibt sich der Impulsübertrag auf den Kristall gemäß

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$$

und der Energieübertrag entsprechend

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m_n}(k_i^2 - k_f^2).$$

Allerdings schränkt die räumliche Anordnung von Monochromator, Probe, Analysator und Detektor die Auswahl der möglichen Wellenvektoren k_i und k_f auf eine Ebene im Koordinatensystem des Spektrometers ein. Dementsprechend ist der Impulsübertrag \mathbf{Q} gleichermaßen limitiert auf eine bestimmte kristallographische Ebene, die sogenannte Streuebene, die vor dem Experiment mit Bedacht gewählt werden muß.

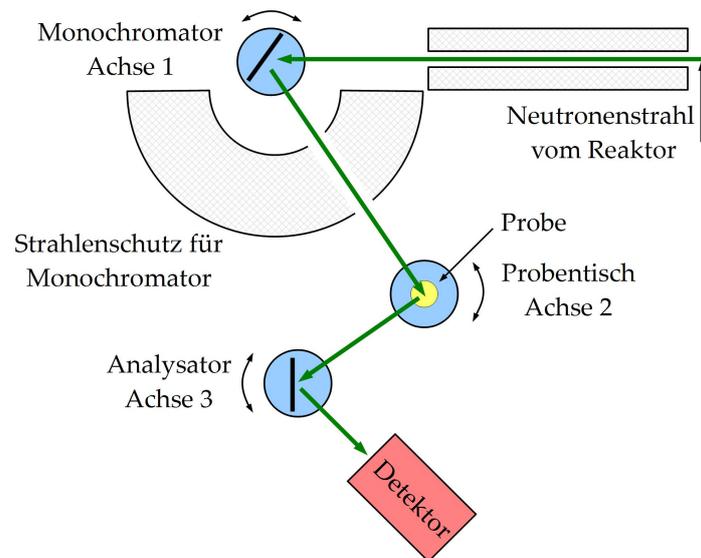


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau eines Drei-Achsen-Spektrometers in typischer Konfiguration. Zusätzliche Ausstattung wie etwa CRYOPAD ist nicht dargestellt.

Die Neutronenstreuexperimente in dieser Arbeit wurden durchgeführt an verschiedenen Strahlplätzen des Reaktors Orphée des Laboratoire Léon Brioulin (LLB) in Saclay, Frankreich, an der Forschungsneutronenquelle FRM-II der Technischen Universität München in Garching, sowie am Reaktor des Institut Laue Langevin (ILL) in Grenoble, Frankreich.

Die verschiedenen Geräte können in Gruppen unterteilt werden. Maßgeblich ist dabei jeweils die Energieverteilung der aus dem Reaktor zum Instrument gelangenden Neutronen. Dementsprechend werden kalte, thermische und heiße Spektrometer unterschieden. [5]

An den kalten Spektrometern sind die ankommenden Neutronen so moderiert, daß sie Energien um 25 K besitzen. Diese Instrumente sind gut geeignet für Experimente hoher Auflösung bei kleinen Energieüberträgen zwischen 0 und 10 meV. Als Beispiele seien hier die Instrumente PANDA am FRM-II, 4F am LLB oder IN12 am ILL genannt. Thermische Spektrometer besitzen einfallende Neutronen mit Energien um 300 K und werden daher für Experimente bei Energieüberträgen zwischen 10 und 100 meV genutzt. Sie bieten dabei einen hohen Neutronenfluß, allerdings bei reduzierter (Q, ω) -Auflösung. In dieser Arbeit wurden Experimente an den thermischen Spektrometern PUMA am FRM-II und 1T bzw. 2T am LLB gemacht. Heiße Spektrometer ermöglichen noch höhere Energieüberträge, wurden jedoch für die Experimente dieser Arbeit nicht genutzt.

2.3 Polarisationsanalyse und CRYOPAD

Als Polarisationsanalyse wird normalerweise ein Experiment bezeichnet, in dem ein polarisierter Strahl an einer Probe gestreut wird und die resultierende Polarisation im gestreuten Strahl gemessen wird. Die Richtung der einfallenden Polarisation wird durch den Polarisator bestimmt. Im allgemeinen ist sie definiert durch ein Magnetfeld, etwa das zur Magnetisierung des Monochromatorkristalls oder das zur Ausrichtung der Kernspins in einem ^3He -Filter. Genauso wird auch die Polarisation im gestreuten Strahl in Bezug auf ein angelegtes Feld bestimmt. Auf dem Weg vom Polarisator zum Analysator ist die Entwicklung der Polarisation abhängig von der Wechselwirkung mit Magnetfeldern nicht nur in der Probe, sondern auch im einfallenden und gestreuten Strahlweg. Gerade die letzteren müssen besonders behutsam kontrolliert werden, um sinnvolle experimentelle Ergebnisse zu erzielen. [5, 11]

Die Ergebnisse eines Polarisationsanalyseexperiments können durch verallgemeinerte Streuquerschnitte $\sigma_{ij}^{(\uparrow)(\downarrow)}$ ausgedrückt werden, die im wesentlichen durch die Streuintensitäten in den verschiedenen Polarisationskanälen gegeben sind. [11] Die Indizes i und j bezeichnen jeweils eine der drei orthogonalen Richtungen, die durch das Experiment definiert werden, wobei der Index i die Richtung der Polarisation im einlaufenden (k_i -Seite), der Index j die im gestreuten Strahl (k_f -Seite) angibt. In den Klammern $(\uparrow)(\downarrow)$ werden Pfeile angegeben, die die parallele oder antiparallele Stellung der Spins in der jeweiligen Richtung andeuten sollen. Die Gesamtheit oder Zusammenstellung aller möglichen Streuintensitäten

$$\left(\sigma_{ij}^{(\uparrow)(\downarrow)} \right) \quad (2.15)$$

für die verschiedenen Neutronen-Polarisationen wird im Folgenden *Polarisationsmatrix* genannt, obwohl es sich dabei nicht um die tatsächlichen Polarisationen in den Kanälen handelt. Diese können jeweils bestimmt werden durch

$$\mathcal{P}_{ij} = \frac{\sigma_{ij}^{\uparrow\uparrow} - \sigma_{ij}^{\uparrow\downarrow}}{\sigma_{ij}^{\uparrow\uparrow} + \sigma_{ij}^{\uparrow\downarrow}}. \quad (2.16)$$

Da aber die relevanten Größen in den Kapiteln 5 und 6 direkt aus den gemessenen Werten der sogenannten Polarisationsmatrix bestimmt werden können (siehe Abschnitt 4.4), wird in der Regel auf eine Umrechnung in tatsächliche Polarisationen verzichtet und dies nur an einigen Stellen ganz explizit vorgenommen, wenn die Güte von Experimenten bewertet werden soll.

Der erste und einfachste experimentelle Aufbau für die klassische Polarisationsanalyse mit Neutronen wurde durch MOON, RISTE und KOEHLER [12] in

den späten 1960er-Jahren beschrieben. In diesem Aufbau stehen alle Magnetfelder parallel zu einer einzigen Richtung, üblicherweise vertikal zur Streuebene, und die Neutronen werden in Bezug auf diese Richtung polarisiert und analysiert.

Wenn nun Neutronen der gewünschten Wellenlänge, die parallel zum Feld am Monochromator polarisiert sind, das Instrument durchlaufen, werden sie zunächst zu einem Spin-Flipper geleitet, der, wenn er eingeschaltet ist, den Spin der Neutronen um 180° rotiert. Der an der Probe gestreute Strahl wird anschließend zu einem zweiten Flipper und weiter zum Analysator geführt, der wiederum nur Neutronen einer gewünschten Wellenlänge, die parallel zum Feld am Analysator polarisiert sind, zum Detektor läßt. Bei dieser Art von Experiment werden gewöhnlich die vier Streuquerschnitte I^{++} , I^{+-} , I^{-+} und I^{--} untersucht. Die Zeichen $+$ und $-$ zeigen dabei eine Polarisation parallel oder antiparallel zur Feldrichtung an, das erste die Polarisation im einfallenden, das zweite die Polarisation im gestreuten Strahl, wobei $+$ benutzt wird, wenn der entsprechende Flipper ausgeschaltet ist.

Wenn das Magnetfeld vertikal zur Streuebene (gewöhnlich z -Richtung genannt) steht, sind diese Streuquerschnitte folgendermaßen mit den eben definierten verknüpft: $I^{++} = \sigma_{zz}^{\uparrow\uparrow}$, $I^{+-} = \sigma_{zz}^{\uparrow\downarrow}$, etc. [11]

Die gerade beschriebene experimentelle Technik erlaubt es allerdings nicht, Komponenten der Polarisation zu untersuchen, die senkrecht zur einfallenden Polarisation stehen. Falls eine derartige Streuung auftritt ($\sigma_{ij} \neq 0$, $i \neq j$), präzedieren die entsprechenden Komponenten um die Feldachse i , und nur ihre Projektion auf i wird im Analysator gemessen werden. Die Gesamtpolarisation $\mathcal{P}_{ii} = (\sigma_{ii}^{\uparrow\uparrow} - \sigma_{ii}^{\uparrow\downarrow}) / (\sigma_{ii}^{\uparrow\uparrow} + \sigma_{ii}^{\uparrow\downarrow})$ wird kleiner als eins sein, aber das Experiment kann nicht unterscheiden, ob der Strahl immer noch polarisiert ist, aber nicht parallel zu i , oder ob er echt depolarisiert ist, weil er beispielsweise in verschiedenen Teilen der Probe in verschiedene Richtungen gedreht wurde. [11]

Die nicht-diagonalen Terme der Polarisationsmatrix (σ_{ij} , $i \neq j$) können jedoch gemessen werden mittels der Technik der sphärischen Neutronenpolarimetrie (SNP), die im speziell hierzu entwickelten Gerät CRYOPAD (**cryogenic polarization analysis device**) zur Anwendung kommt [13, 14]. Das Besondere an diesem Aufbau ist die Benutzung von transversalen, für Neutronen transparenten, supraleitenden Schilden, die den MEISSNER-Effekt nutzen, um verschiedene magnetische Bereiche entlang des Neutronenwegs zu trennen. Beim Durchgang durch einen solchen dünnen kryo-gekühlten Schild stellen sich automatisch ein hoher longitudinaler Gradient und eine präzise transversale Feldgeometrie ein. Diese klar abgrenzenden Bedingungen sind unverzichtbar, um präzise Spinrichtungen einzustellen und sie auch beim Übergang von ei-

ner magnetischen Region zur nächsten nicht-adiabatisch zu halten. Eine weitere wesentliche Eigenschaft von MEISSNER-Schilden ist ihre extreme Effektivität, ein voreingestelltes magnetisches Vakuum zu halten. Sie werden daher genutzt, das Nullfeld in der Probenkammer zu halten, unabhängig von den Magnetfeldern, die außerhalb benötigt werden, um die ein- und ausfallende Polarisation zu kontrollieren [13].

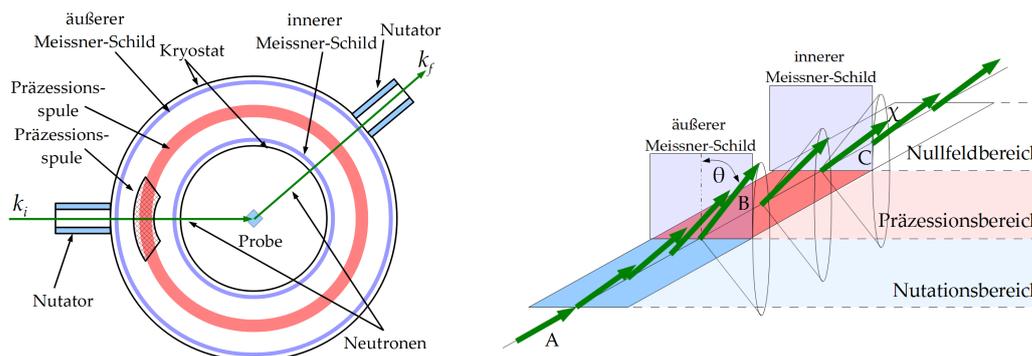


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau des CRYOPAD; siehe auch die Darstellung in [11]. Dort finden sich weitere Erläuterungen.

Die Grundlagen der Anwendung von CRYOPAD werden in [11] beschrieben und hier kurz wiedergegeben. Die wesentlichen Bauteile sind in Abbildung 2.2 dargestellt.

Links wird ein horizontaler Schnitt durch das Gerät gezeigt: Der Kryostat, der zwei zylindrische MEISSNER-Schilde enthält, hat selbst die Form eines Hohlzylinders, in dessen Zentrum die Probe samt einer unabhängigen Probeumgebung platziert werden kann. Die beiden Präzessionsspulen, die aus supraleitendem Draht gefertigt werden, liegen zwischen den beiden MEISSNER-Schilden. Die Primärspule ist ein kompletter Torus und die Sekundärspule ist Teil eines zweiten Torus. Sie wird in dem Bereich über die Primärspule gewickelt, in dem der Primärstrahl einfällt.

Abbildung 2.2(b), rechts, zeigt die Rotation des Neutronenspins im einfallenden Strahl, der in der Bewegungsrichtung polarisiert ist, angedeutet durch den Pfeil A. Der Neutronenstrahl fällt zunächst in den Nutationsbereich, in dem sich das Feld allmählich ändert: Zunächst parallel zu A schließt es dann mit der Vertikalen den Winkel θ_{in} ein. Die Neutronenspins folgen dem Feld adiabatisch und sind bei Ankunft am ersten MEISSNER-Schild parallel B. Zwischen den beiden MEISSNER-Schilden präzedieren die Spins um den Winkel χ_{in} unter dem Einfluß der Felder der beiden Präzessionsspulen um eine horizontale Achse und stehen dann parallel zum Pfeil C.

Der innere MEISSNER-Schild trennt den Nullfeldbereich von den Präzessionsfeldern, das heißt in diesem Bereich bleiben die Spins parallel zu C , wenn sie nicht durch Wechselwirkung mit der Probe geändert werden. Im auslaufenden Pfad werden die Spins durch gleichen Prozeß geführt, so daß diejenigen mit den gewünschten Winkeln θ_{out} , χ_{out} parallel zum Analysatorfeld stehen.

Die Winkel θ_{in} , θ_{out} werden durch die Rotation der magnetischen Felder in den Nutatoren, die Winkel χ_{in} , χ_{out} durch geeignete Ströme in den Präzessionspulen vorgegeben. Für eine Reflexion mit BRAGG-Winkel θ_B können die Richtungen der einfallenden und ausfallenden Polarisationen gemäß Tabelle 2.1 parallel zu den orthogonalen Richtungen x , y , und z gestellt werden. Dabei wird das übliche Koordinatensystem benutzt mit x parallel zum Streuvektor Q , $y \perp Q$, aber in der Streuebene und z senkrecht dazu.

	θ_{in}	χ_{in}	θ_{out}	χ_{out}
x	$\frac{\pi}{2} - \theta_B$	$\frac{\pi}{2}$	$\theta_B - \frac{\pi}{2}$	$-\frac{\pi}{2}$
y	$-\theta_B$	$\frac{\pi}{2}$	$-\theta_B$	$\frac{\pi}{2}$
z	0	0	0	0

Tabelle 2.1: Einstellungen des CRYOPAD für die verschiedenen Polarisationsrichtungen, siehe Text. Zusammenstellung entnommen aus [11].

3 Magnetische Anregungen in einfach geschichteten Kobaltaten

Infolge der umfangreichen Forschungsarbeit auf dem Gebiet der Streifenphasen in den geschichteten Kupraten $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ und auch den Nickelaten $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ rückten in den letzten Jahren zunächst die geschichteten Manganate $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$ in den Fokus der Forschung und dann schließlich auch die isostrukturellen Kobaltate $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$, da es vielversprechend schien, eine mögliche Existenz von Streifenordnung dort ebenfalls zu prüfen.

Dabei ist die charakteristische Eigenschaft der Kobaltate, die sie beispielsweise von den Manganaten und Kupraten unterscheidet [15], der Freiheitsgrad des Spinzustandes der Co^{3+} -Ionen: diese können einen Tiefspin-Zustand (engl. *low-spin*, im folgenden LS abgekürzt, mit $S = 0$) einnehmen, der unmagnetisch ist, einen Hochspin-Zustand (engl. *high-spin*, im folgenden HS, mit $S = 2$) und sogar einen Zwischenspin-Zustand (engl. *intermediate-spin*, im folgenden IS, mit $S = 1$) [16, 17], siehe Abbildung 3.1. Dagegen nimmt Co^{2+} mit sieben Elektronen in der d -Schale nach der HUNDSchen Regel in oktaedrischer Umgebung stets einen Hochspin-Zustand (HS) mit $S = 3/2$ ein. [19]

Der Spinfreiheitsgrad der Co^{3+} -Ionen ist somit ein weiterer Freiheitsgrad zusätzlich zu den bekannten orbitalen, Spin- (up/down) und Ladungsfreiheitsgraden, die schon die Manganate und Kuprate so interessant machen. Die möglichen Übergänge zwischen den verschiedenen Zuständen, die temperaturgetrieben sein können [20] oder auch von der Dotierung abhängen, sorgen dafür, daß sich die Analyse des Phasendiagramms spannend aber schwierig gestaltet und jeweils verschiedene Spinzustands-Szenarien vorgeschlagen werden. [21, 22]

Tatsächlich sind zahlreiche Kobaltatsysteme bekannt, die eine große Vielfalt von Eigenschaften zeigen, darunter Gigantischer Magnetwiderstand [23, 24], Supraleitung [25] und ferro-ferri-antiferromagnetische Übergänge mit verschiedensten Formen von Ladungs-, orbitaler und Spinordnung. [26–33]

Um den Charakter der magnetischen Ordnung in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ zwischen den Dotierungen $x = 0$ und $x = 0.5$ zu bestimmen, führte M. CWIK umfangreiche Neutronenstreuexperimente an verschiedenen Kristallen der Serie durch. Hierbei zeigte sich ein erstaunlich robuster Antiferromagnetismus bei

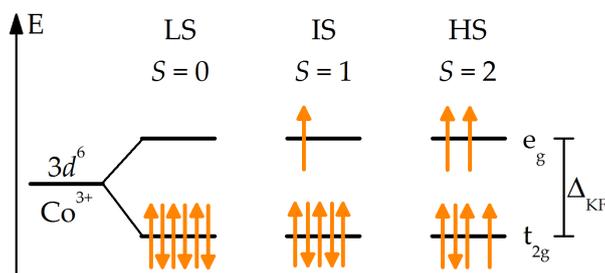


Abbildung 3.1: Der Spinzustand ist ein zusätzlicher Freiheitsgrad, der für die Physik der Kobaltate von Bedeutung ist: während für ein Co^{2+} -Ion nur der Tiefspin- (LS) oder Hochspin-Zustand (HS) infrage kommt, gibt es für das $3d^6$ -System Co^{3+} in oktaedrischer Kristallfeldumgebung noch eine weitere Spinkonfiguration, den Zwischenspin-Zustand (IS), siehe Text. Wenn die HUNDSche Kopplung J_H im Vergleich zur Kristallfeldaufspaltung Δ_{KF} die größere Energie ist, wird die LS-Konfiguration (links dargestellt) Grundzustand, andernfalls wird der HS-Zustand (rechts) Grundzustand. Die in der Mitte gezeigte IS-Konfiguration liegt energetisch höher als die beiden anderen Zustände; es ist Gegenstand der Diskussion, ob und wann auch ein IS zum Grundzustand werden kann. Für eine ausführliche Darstellung dazu siehe [18].

kleineren Dotierungen, sowie Hinweise auf Streifenphasen bei mittleren Dotierungen vergleichbar den Nickelaten und Kupraten. [34]

Die eigenen Experimente dieser Arbeit ergänzen und erweitern die Untersuchungen von M. CWIK; insbesondere die magnetische Struktur der Dotierungen von $x = 0.4$ und $x = 0.6$ wurde nochmals neu gemessen, damit die Meßgenauigkeit verbessert werden konnte, außerdem wurde die Ladungsordnung ergänzend gemessen, sowie die Intensitäten der magnetischen Überstruktureffekte ermittelt. Die wichtigsten Resultate der Messungen von M. CWIK und auch die im Rahmen dieser Arbeit dazu vorgenommenen Ergänzungen wurden zusammenfassend dargestellt in dem Artikel [Cwik09]. Zur besseren Übersicht und auch zur Vorbereitung des Folgenden findet sich eine zusammenfassende Darstellung von [Cwik09] in Abschnitt 3.3. Dieser Abschnitt wurde außerdem zur besseren Erläuterung einzelner Aspekte um weitere eigene Meßdaten ergänzt.

Der wesentliche Schwerpunkt der Experimente dieser Arbeit lag aber auf der Untersuchung der magnetischen Anregungen, die im anschließenden Abschnitt 3.4 dargestellt werden. Nach einer kurzen Zusammenfassung der auch hier von M. CWIK bereits durchgeführten Messungen werden die Ergebnisse dieser Arbeit präsentiert: Der Vergleich der Dispersionen der Sr- und Ca-dotierten Systeme, vor allen Dingen im Hinblick auf die vorliegenden Spinzustände.

stände, die Anisotropie und die magnetische Streuung bei hohen Energien.

3.1 Eigenschaften von $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CoO}_4$

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CoO}_4$, wobei A für eines der Erdalkalimetalle Calcium oder Strontium steht, kristallisieren in der einfach geschichteten Perowskit-Struktur des K_2NiF_4 -Typs.

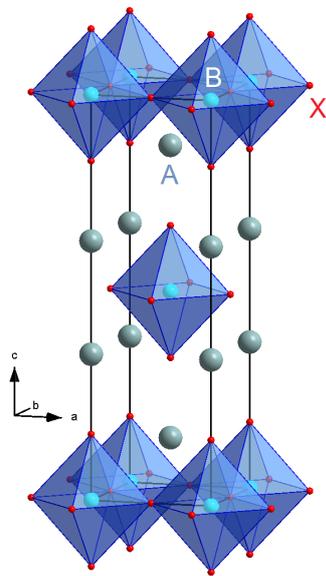


Abbildung 3.2: Kristallstruktur des idealen einfach geschichteten Perowskits A_2BX_4 . Angegeben ist die tetragonale Einheitszelle, Raumgruppe $I4/mmm$.

Die Vielfalt der physikalischen Phänomene in diesen Systemen wird durch elektronische Korrelationen hervorgerufen, die durch die Schichtung verstärkt werden, denn die Schichtung vergrößert die Anisotropie und verkleinert die Dimension. [35]

Reines La_2CoO_4 zeigt einen Phasenübergang, der durch die Verkipfung von CoO_6 -Oktaedern gekennzeichnet ist [19] und zu einer orthorhombischen Phase bei tiefer Temperatur führt (sogenannte „LTO“-Phase, von engl. *low-temperature orthorhombic*). Dies hängt mit einer Diskrepanz der Bindungslängen zwischen den $A-X$ und $B-X$ Bindungen (zur Benennung siehe Abbildung 3.2) zusammen, die im allgemeinen bei Perowskiten mit dichter Packung auftritt, und durch Verkipfung bzw. Rotation der BX_6 -Oktaeder, durch Verzerrung dieser Oktaeder oder durch eine Instabilität in der Stöchiometrie vermindert werden kann. [34]

Da im reinen La_2CoO_4 die Diskrepanz der Bindungslängen im Vergleich zu den dotierten Systemen noch vergrößert ist, liegt der Phasenübergang von der

	$\rho(335 \text{ K}) [\Omega\text{cm}]$	$\rho(363 \text{ K}) [\Omega\text{cm}]$
$\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ [21]	$\sim 7.5 \cdot 10^3$	$\sim 2 \cdot 10^3$
$\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_4$ [46]		~ 7.4
$\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$ [51]	~ 4.5	~ 2.5

Tabelle 3.1: Ausgewählte Daten zum spezifischen Widerstand der verschiedenen Kristallsysteme. Der Widerstand der Kobaltate ist drei Größenordnungen höher als in den vergleichbaren Systemen. Zusammenstellung entnommen aus [47].

tetragonalen Hochtemperatur-Phase in die orthorhombische Tieftemperatur-Phase bei einer hohen Temperatur von $T_{\text{LTO}} = 900 \text{ K}$. [36] Beim Kühlen tritt im weiteren Verlauf bei 135 K ein weiterer Phasenübergang in eine tetragonale Tieftemperatur-Phase auf, außerdem wird eine antiferromagnetische Nächste-Nachbar-Ordnung unterhalb von 275 K beobachtet [19].

Ähnlich wie bei den Phasendiagrammen der Nickelate und Kuprate wird durch eine Sr-Dotierung diese Kippverzerrung der Oktaeder sehr schnell unterdrückt: beispielsweise treten für eine Sr-Dotierung von 30% die für die LTO-Phase charakteristischen Überstrukturreflexe erst unterhalb von $T_{\text{LTO}} = 227 \text{ K}$ auf, siehe Abschnitt 3.3. Die strukturelle Verzerrung in den Kobaltaten ist allerdings größer als in den vergleichbaren Systemen. Dies zeigt sich in einer höheren Sr-Dotierung, die nötig ist, um das Verkippen der Oktaeder vollkommen zu unterdrücken: etwa 40% in den Kobaltaten, verglichen mit etwa 20% in den Nickelaten und Kupraten. [37]

Das System $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ zeigt sehr auffällige magnetische und Transporteigenschaften [21,22,38–45]. Es ist für einen weiten Bereich von x extrem isolierend und besitzt ungewöhnlich hohe Aktivierungsenergien für die elektrische Leitung, ganz anders als Mn-, Ni- oder Cu-Systeme. [15,21,46] Die Tabellen 3.1 und 3.2 geben dazu einige konkrete Beispiele. [47] Vergleichbar den Nickelaten werden die geschichteten Kobaltate erst dann metallisch, wenn eine recht hohe Dotierung von $x \sim 1$ erreicht wird. [21,48–50]

Die magnetische Struktur von reinem La_2CoO_4 , La_2NiO_4 und La_2CuO_4 in einer einzelnen Ebene ist identisch, aber die Richtung des geordneten Moments und die Stapelfolge der magnetischen Ebenen ist verschieden. Nimmt man die Raumgruppe $Bmab$ für die orthorhombische Tieftemperaturphase an, zeigen die Spins in La_2CoO_4 und La_2NiO_4 entlang der a -Richtung; diese Richtung ist auch die Verkippungsachse der Oktaeder in $Bmab$. In La_2CuO_4 zeigen die Spins entlang der b -Richtung und stehen somit senkrecht zur Verkippungs-Achse. [37] Aufgrund der DZYLASHINSKI-MORIYA-Wechselwirkung kommt es daher zu einer kleinen Verkantung der magnetischen Momente entlang c . [52] Die Stapelung der magnetischen Ordnung wird in allen drei Komponenten

Energilücke (eV)		
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$		
$x = 0.3$ [55]	0.82	
$x = 0.5$ [21]	1.11	
$x = 0.8$ [21]	0.48 ($T < 290$ K)	0.76 (290 K $< T < 500$ K)
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$		
$x = 0.6$ [46]	0.38	
$x = 0.8$ [46]	0.35 ($T < 770$ K)	0.47 ($T > 770$ K)
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$		
$x = 0.5$ [56]	0.016 ($T \leq 20$ K)	0.167 ($T > 200$ K)
$x = 0.8$ [56]	0.003 ($T \leq 20$ K)	0.024 ($T > 200$ K)

Tabelle 3.2: Die Tabelle vergleicht die Aktivierungsenergien für die elektrische Leitung in den verschiedenen Kristallsystemen. Die Kobaltate werden erst bei einer im Vergleich sehr hohen Dotierung von $x \sim 1$ metallisch. Zusammenstellung entnommen aus [47].

durch den Vektor (100) beschrieben, der aber zu verschiedenen magnetischen Strukturen führt, weil die magnetischen Momente in La_2CoO_4 und La_2NiO_4 bzw. La_2CuO_4 rotiert sind. Diese beiden Strukturtypen sind charakteristisch für viele Systeme mit K_2NiF_4 -Struktur und können sogar koexistieren, im Fall von La_2CoO_4 gibt es sogar einen temperaturgetriebenen Übergang zwischen ihnen, siehe Seite 36. [37,53]

Im Sr-dotierten System bleibt dieser kommensurable antiferromagnetische Zustand bis zu einem überraschend hohen Wert von $x = 0.3$ stabil. [45]

Das halb-dotierte $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ zeigt eine schachbrettartige Ladungsordnung mit einer außergewöhnlich hohen Übergangstemperatur von $T_{CO} = 825(27)$ K. In dieser sehr stabilen ladungsgeordneten Phase entsteht magnetische Ordnung erst um $T_{SO} \sim 30$ K. [37] Das Verhältnis der beiden Temperaturen beträgt etwa 30, was außergewöhnlich ist, denn es ist eine Größenordnung höher als in den Mn- und Ni-Materialien. [15,43,54] Die beiden Phänomene sind demnach effektiv entkoppelt, so daß anzunehmen ist, daß in diesem Kobaltat die Ladungsordnung ihren Ursprung in der Elektron-Gitter-Kopplung hat. [37,43,44]

3.2 Experimentelles

Für die Experimente wurden Einkristalle mit einer typischen Größe von 1 cm^3 verwendet, die von M. BENOMAR oder M. REUTHER nach Referenz [57] herge-

stellt wurden. Diese im Spiegelofen mittels des Zonenschmelzverfahrens gezogenen Proben wurden sowohl von M. Cwik bei seinen Experimenten verwendet als auch für diese Arbeit. Zusätzlich wurde von A. Komárek für die Bestimmung der magnetischen Anregungen in La_2CoO_4 ein entsprechender undotierter Kristall hergestellt.

Polykristalline Nährbarren wurden mittels Festkörperreaktion geeigneter Mengen von La_2O_3 -, SrCO_3 - und Co_3O_4 -Pulvern erzeugt, die zunächst isostatisch gepresst und danach für 24 Stunden bei 1050 – 1410 °C gesintert wurden. Der Argon-Atmosphäre wurde dabei Sauerstoff zugesetzt, dessen Konzentration von der gewünschten Dotierung abhing, denn wie die Nickelate neigen auch die geschichteten Kobaltate dazu, große Mengen Überschuß-Sauerstoff einzulagern, was die Einkristallzucht vor allem im schwach dotierten Bereich recht schwierig macht. [58–61] Pulverproben können dagegen einfacher kontrolliert werden. [21,62]

Die Stöchiometrie der Proben wurde im Anschluß durch Elektronenstrahlmikroanalyse¹, durch Absorptionsspektroskopie und auch durch Röntgendiffraktion sowohl am Einkristall als auch am Pulver untersucht und dabei die nominale Zusammensetzung der Kristalle unter stabilen Wachstumsbedingungen bestätigt. [34] Ferner wurden die Proben durch Messungen des elektrischen Widerstandes und der magnetischen Suszeptibilität charakterisiert. Dabei erhielt man beispielsweise $T_{CO} = 825(20)$ K und $T_{SO} = 50(5)$ K für $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$.

Die elastischen und inelastischen Neutronenstreuexperimente dieser Arbeit wurden an den Drei-Achsen-Spektrometern 4F.2 (kalt) und 1T.1 (thermisch) des Laboratoire Léon Brillouin, Saclay (hier vor allen Dingen die elastischen Experimente für Abschnitt 3.3), sowie am IN20 (thermisch) des Institut Laue Langevin, Grenoble, durchgeführt (vornehmlich die magnetischen Anregungen der dotierten Systeme). Die Magnonendispersion in der Muttersubstanz wurde am thermischen Drei-Achsen-Spektrometer PUMA am FRM2 gemessen (Abschnitt 3.4.2).

3.3 Magnetische Struktur der Sr-dotierten Systeme

Der Artikel [Cwik09] bespricht vor allen Dingen die magnetische Struktur der geschichteten Kobaltate. Der besondere Schwerpunkt liegt dabei auf den Sr-

¹Im Institut wird dazu in der Regel die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) angewendet. Dabei werden die Atome in der Probe durch einen Elektronenstrahl einheitlicher Energie angeregt und senden dann Röntgenstrahlung einer für das jeweilige Element spezifischen Energie aus, die Aufschluß über die Elementzusammensetzung der Probe gibt.

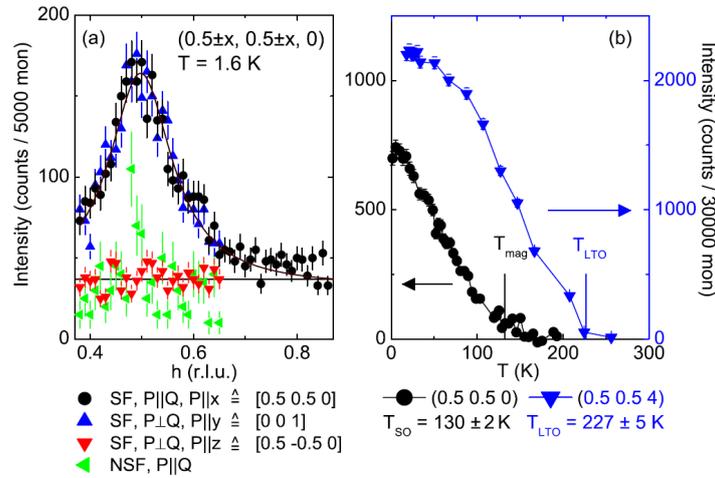


Abbildung 3.3: Magnetische und strukturelle Streuung in $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_4$. Die Scans in (a) wurden mittels Neutronenpolarisationsanalyse aufgenommen und zeigen die magnetische Natur des sehr breiten kommensurablen Signals bei tiefen Temperaturen. Angegeben ist die Spin-flip- (SF) und Non-spin-flip-Streuung (NSF) entlang $(\frac{1}{2} \pm x \ \frac{1}{2} \pm x \ 0)$ mit der Polarisation P der Neutronen senkrecht oder parallel Q bei $T = 1.6$ K. (b) zeigt die Temperaturabhängigkeit der Intensität des magnetischen Reflexes $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0)$ (multipliziert mit 10) und des strukturellen Überstrukturreflexes $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 4)$. Aus [Cwik09], Copyright 2009 by the American Physical Society.

dotierten Systemen. Zur Verdeutlichung der wesentlichen Erkenntnisse wird dieser Artikel hier nochmals vollständig dargestellt und zur besseren Erläuterung einiger Aspekte um weitere eigene Meßdaten ergänzt. Die im Artikel genannten Referenzen wurden der besseren Übersichtlichkeit halber auch hier wieder angegeben.

In einer Reihe mit steigender Dotierung wurde zunächst ein Sr-Gehalt von 30% untersucht. Der strukturelle Phasenübergang ist in diesem $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_4$ -Einkristall stark unterdrückt, sodaß die charakteristischen LTO-Überstrukturreflexe werden erst unterhalb von $T_{\text{LTO}} = 227$ K beobachtet werden; in Abbildung 3.3 findet sich als Beispiel der $(0.5 \ 0.5 \ 4)$. Die Wellenvektoren q werden dabei in reduzierten Einheiten von $\frac{2\pi}{a}$ angegeben, mit $a \sim 3.85$ Å. Die Polarisationsanalyse schließt jeglichen magnetischen Beitrag an diesem Übergang aus.

Unterhalb von $T_{\text{SO}} = 130$ K werden jedoch zusätzliche Überstrukturreflexe bei $(0.5 \ 0.5 \ q_l)$ beobachtet, deren magnetischer Ursprung durch die Polarisationsanalyse bestätigt wird.² Diese kommensurable quasi zweidimensionale

²Für die Streuebene $[110]/[001]$ sind die Polarisierungen $P \parallel x = (0.5 \ 0.5 \ 0) = Q$, $P \parallel y = (0 \ 0 \ 1) \perp Q$ und $P \parallel z = (1 \ -1 \ 0) \perp Q$

magnetische Streuung zeigt, daß das geordnete Moment vollständig in der ab -Ebene liegt, siehe Abbildung 3.3(a).

Die magnetische Ordnung in $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_4$ ist demnach vom selben antiferromagnetischen und kommensurablen Nächste-Nachbar-Typ wie die in La_2CoO_4 , aber die magnetische Streuung ist sehr breit, und es gibt keine messbare Korrelation entlang der c -Achse. Man findet eine LORENZ-Halbwertsbreite auf halber Peak-Höhe von $\kappa_{ab} = 0.18(2) \text{ \AA}^{-1}$. Dies entspricht einer Korrelationslänge in der Ebene von $5.5(5) \text{ \AA}$ und könnte auf eine Mischung verschiedener Ordnungsschemata hindeuten. Scans guter Auflösung in verschiedenen Richtungen schließen aus, daß das breite Signal tatsächlich von einer inkommensurablen Streifenphase herrührt, die der Dotierung $x = 0.3$ entspricht. [34] Dies stimmt damit überein, daß auch eine Extrapolation der für höhere Dotierungen gefundenen Regel, die im folgenden beschrieben wird (siehe zum Beispiel Abbildung 3.7) und für $x = 0.3$ eine Modulation von $q = (0.65 \ 0.65 \ 0)$ ergibt, das gemessene Signal nicht erklären kann.

Die glasähnliche Natur der magnetischen Ordnung kann ebenfalls in der magnetischen Suszeptibilität gesehen werden, die bei Kühlung durch T_{50} kontinuierlich ansteigt und die Effekte der Irreversibilität erst unterhalb von 16 K zeigt. [22]

Verglichen mit dem starken Einfluß der Sr-Dotierung in den Nickelaten und Kupraten ist der vergleichsweise schwache Effekt in den Kobaltaten bemerkenswert, aber der Einfluß ist immer noch größer als er für eine statische nicht-magnetische Verunreinigung erwartet wird. Eine Erklärung dafür könnte die reduzierte Mobilität der Ladungsträger in den geschichteten Kobaltaten sein, die nicht nur mit der erhöhten Elektron-Phonon-Kopplung zusammenhängt, sondern auch mit den Spinzuständen. [21] In den Kobaltaten ist eine magnetische Verunreinigung an die dotierte Ladung gekoppelt und kann daher hüpfen. Co^{2+} -Ionen mit $3d^7$ -Konfiguration bleiben immer in einem Hochspin-Zustand (HS) mit $S = 3/2$. Für ein Co^{3+} -Ion hingegen sind HS- mit $S = 2$, IS- mit $S = 1$ und LS-Zustände mit $S = 0$ möglich. MAIGNAN et al. untersuchten den möglichen Elektronentransfer zwischen benachbarten Co^{2+} - und Co^{3+} -Ionen für verschiedene Spinzustände in $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ und schlugen dafür den sogenannten Spin-Blockade-Mechanismus vor. [63]

In $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_4$ erscheint aus diesem Grund ein HS-Zustand für die Co^{3+} -Ionen unwahrscheinlich, weil er die magnetische Ordnung nur schwach stören sollte. Stärkere Einflüsse sind für IS- oder LS-Zustände zu erwarten, denn im Falle eines HS- Co^{2+} , das ein LS- Co^{3+} als Nachbarn hat, können die e_g -Elektronen des Co^{2+} nicht in die freien e_g -Orbitale des Co^{3+} hüpfen, weil dies zu zwei ungünstigen IS-Zuständen führt und daher sehr viel Energie kostet, siehe Abbildung 3.4. In einem Gitter von HS- Co^{2+} und LS- Co^{3+} sind die Elek-

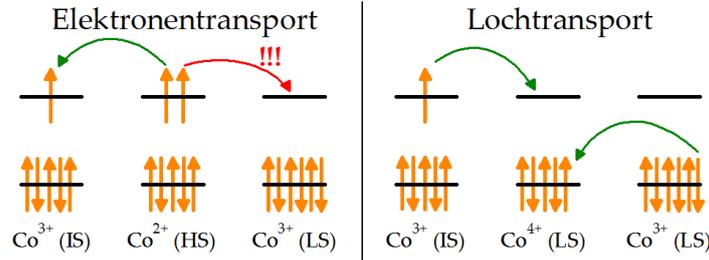


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Spinblockade. Elektronen (im Falle von Co^{2+}) oder Löcher (im Falle von Co^{4+}) hüpfen in die verschiedenen möglichen Zustände von Co^{3+} . Für den Elektronentransport kommt es dabei zu ungünstigen Zuständen, die Spinblockade wird deutlich.

tronen daher sehr unbeweglich, was den höheren Widerstand der geschichteten Kobaltate über einen großen Temperaturbereich erklärt.

Unter Umständen könnte die Spinblockade auch neue Möglichkeiten der Forschung eröffnen, wenn das Design von Materialien gezielt auf die Ausnutzung dieses Mechanismus' abgestimmt wird.

Der Nächste-Nachbar-Antiferromagnetismus in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ besitzt eine recht tiefe Übergangstemperatur T_{SO} . Dies ist ein starkes Indiz für die Anwesenheit von echt unmagnetischen Co^{3+} -Ionen. Die beobachtete Verringerung dieser Übergangstemperatur kann verglichen werden mit der Verringerung von T_{SO} in $\text{K}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{F}_4$, in das eine unbewegliche nicht-magnetische Verunreinigung eingetragen wurde. [34,64]

Wird die Sr-Konzentration weiter erhöht, so gibt es schon für $x = 0.4$ keine Anzeichen mehr für kommensurable antiferromagnetische Ordnung; statt dessen werden Hinweise auf eine diagonale Streifenordnung gefunden: Es treten Überstrukturreflexe bei $(\frac{1}{2} \pm \varepsilon - \frac{1}{2} \pm \varepsilon 0)$ mit $2\varepsilon = 0.3912(12)$ auf, was dem Ladungsträgergehalt von $x = 0.4$ sehr nahe kommt. Die entsprechenden Reflexe werden auch bei $(\frac{1}{2} \pm \varepsilon \frac{1}{2} \pm \varepsilon 3)$ beobachtet.

Die magnetische und auch die Ladungsordnung in dem halbdotierten System $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ wurde schon von ZALIZNYAK et al. [43,44] untersucht. Für den idealen Fall stellt sich die in Abbildung 3.5 dargestellte Struktur ein. Wir finden auch hier dieselben quasi zweidimensionalen Strukturreflexe und eine perfekte Übereinstimmung der Temperaturabhängigkeiten.

Allerdings tritt die magnetische Ordnung nicht exakt am kommensurablen magnetischen Propagationsvektor $(0.25 0.25 1)$ auf, sondern es gibt eine leichte Abweichung $\mathbf{q} = (0.25 + \delta 0.25 + \delta 1)$ mit $\delta = 0.0057(8)$, was etwas kleiner ist als die bisher beobachteten Werte.

Abbildung 3.6 zeigt Scans über das kommensurable Zentrum des Nächste-

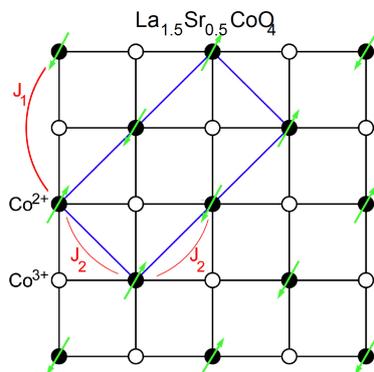


Abbildung 3.5: Ideale Ordnung von halbdotiertem $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$; die Ladungen ordnen schachbrettartig mit magnetischen Co^{2+} - und nicht-magnetischen Co^{3+} -Plätzen. Die magnetischen Austauschparameter zwischen den Co^{2+} -Ionen sind angegeben. Aus [Cwik09], Copyright 2009 by the American Physical Society.

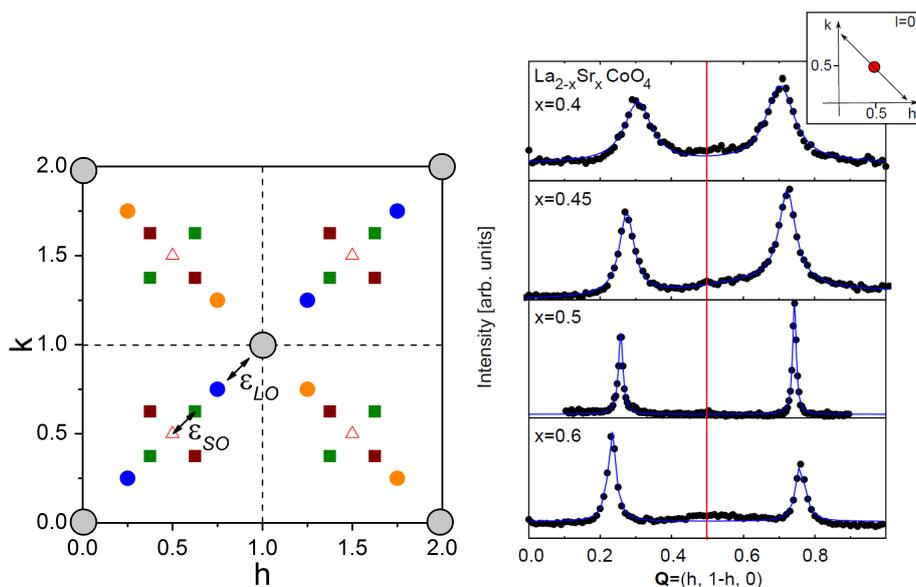


Abbildung 3.6: Die linke Abbildung zeigt den reziproken Raum für eine rein zwei-dimensionale Ordnung, siehe auch die Darstellung in [37]. Die magnetische und Ladungsmodulation führt zu korrespondierender Streuung bei Satelliten, die von den ursprünglichen BRAGG-Positionen um ϵ_{LO} und ϵ_{SO} verschoben sind. Rechts sind elastische Neutronenstreuenscans zur magnetischen Ordnung in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ aus [Cwik09] angegeben; die Scans verbinden zwei Satelliten wie links dargestellt mit der Position des kommensurablen Nächste-Nachbar-Antiferromagnetismus'. Für die rechte Abbildung: Copyright 2009 by the American Physical Society.

Nachbar-Antiferromagnetismus für $x = 0.4, 0.45, 0.5$ und 0.6 aus [Cwik09].

Alle gemessenen Reflexe stimmen perfekt mit der diagonalen Streifenordnung überein, wie sie in der Nickelatserie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ auftritt.

In diesem Bild ordnen sich die Co^{3+} - bzw. Ni^{3+} -Ionen zu geladenen aber unmagnetischen Streifen an, die entlang $[110]$ laufen und antiferromagnetische Streifen trennen, siehe Abbildung 3.5. Daraus folgt, daß die magnetische Modulation ε durch die dotierte Ladungskonzentration bestimmt ist: $2\varepsilon = x$. Vergleichbare magnetische Überstrukturreflexe treten in allen $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ -Kristallen bei mittlerer Dotierung, $x = 0.4, 0.45, 0.5$ und 0.6 , auf, siehe Abbildung 3.6. Dabei folgt die Position der oben genannten Regel $2\varepsilon = x$. Auch die perfekte Schachbrettordnung des halb-dotierten Systems kann dabei als Streifenphase mit $2\varepsilon = 0.5$ aufgefaßt werden, was einer alternierenden Anordnung von Co^{2+} - und Co^{3+} -Reihen entlang der $[110]$ -Richtung entspricht. Die leichte Inkommensurabilität, die in unserem halb-dotierten Kristall beobachtet wird, entspricht dann $2\varepsilon = 0.4886(16)$, was nur sehr geringfügig unter dem nominalen Loch-Gehalt liegt.

Die magnetische und Ladungsordnung wird vermutlich von orbitaler Ordnung begleitet, die allerdings sehr kontrovers diskutiert wird, wie am Beispiel von $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ deutlich wird:

- MORITOMO et al. haben in einer ersten Analyse [21] einen HS nach IS Übergang bei $x = 0.7$ vorgeschlagen.
- Für die magnetische Struktur wird in [43] ein effektiv unmagnetisches Co^{3+} vorgeschlagen.
- Die Analyse der strukturellen Verzerrungen wurde als Hinweis auf einen IS-Zustand interpretiert, denn der IS-Zustand mit seinem einzelnen Elektron in der e_g -Schale ist stark JAHN-TELLER-aktiv, so daß eine Streckung der Oktaeder am Co^{3+} -Platz als Hinweis auf einen IS Zustand gewertet wurde. [44]
- Aus den Daten der magnetischen Suszeptibilität wiederum wurde auf einen HS-Zustand geschlossen [21].

Eine strukturelle Analyse von M. CWIK mit einem Vierkreis-Diffraktometer, bei der wesentlich mehr Reflexe gemessen wurden [34], unterstützt die Annahme eines LS-Zustandes. Unter Berücksichtigung dieses Strukturmodells findet man mit DFT ebenfalls einen LS Zustand. [65] Untermauert wird dies außerdem durch eine quantitative Analyse der anisotropen magnetischen Suszeptibilität im Dotierungsbereich $0.4 < x < 0.8$ [22, 66]. Die magnetische Struktur

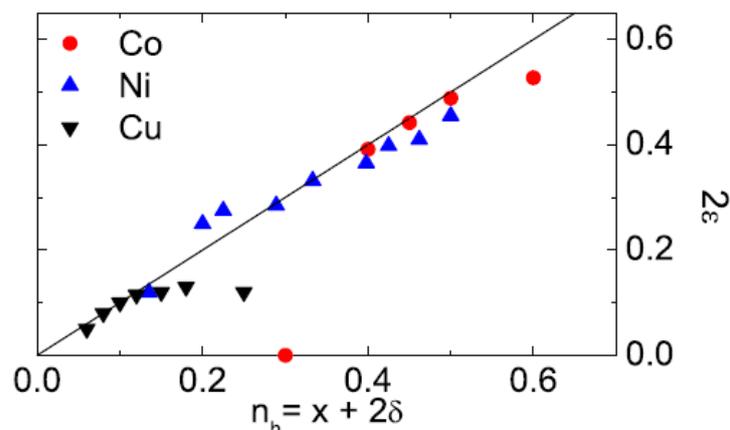


Abbildung 3.7: Abhängigkeit der magnetischen Inkommensurabilität von der Größe der Sr-Dotierung in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ im Vergleich mit Nickelaten [72–75] und Kupraten [76]. Die Werte für die Kuprate wurden dabei mit einem Faktor zwei skaliert, um der verschiedenen Besetzung der Ladung in einem Streifen Rechnung zu tragen. Aus [Cwik09], Copyright 2009 by the American Physical Society.

mit nicht-magnetischen Co^{3+} -Plätzen wie in Abbildung 3.5 gezeigt beschreibt perfekt sowohl die elastischen Reflexe [43], als auch die Spinwellendispersionen, die wir bestimmt haben, und die in den Abschnitten 3.4.4 und 3.4.5 besprochen werden.

Im Hinblick auf die große Anzahl sich widersprechender Interpretationen scheint eine abschließende Beurteilung des Spinzustandes in der Nähe der Halb-Dotierung nicht möglich. Es stellt sich vielmehr die Frage, ob einfache lokale Modelle die Physik von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ überhaupt beschreiben können. [40, 42, 67–70]

Der generelle Trend der Modulation legt es nahe, diese inkommensurablen Phasen als Streifenphasen ähnlich der Nickelate und Kuprate aufzufassen, allerdings können andere Interpretationen nicht ausgeschlossen werden. Beispielsweise könnte die inkommensurable Ordnung auch einen Spiral- oder Helix-Charakter haben [71], was allerdings die Relation $2\varepsilon = x$ nicht erklären würde.

Die Abbildung 3.7 vergleicht den Vektor der inkommensurablen Modulation für Kobaltate, Nickelate und Kuprate. Die Abhängigkeit der Inkommensurabilität von der Dotierung stimmt für $0.3 \leq x \leq 0.5$ fast perfekt mit den Erwartungen überein und fügt sich natürlich in die Relationen ein, die für die Kuprate und Nickelate erhalten werden, was einen allgemeinen Mechanismus in Art der Ladungsentmischung nahelegt.

In den Kupraten werden die streifenartigen Phänomene bereits für kleine

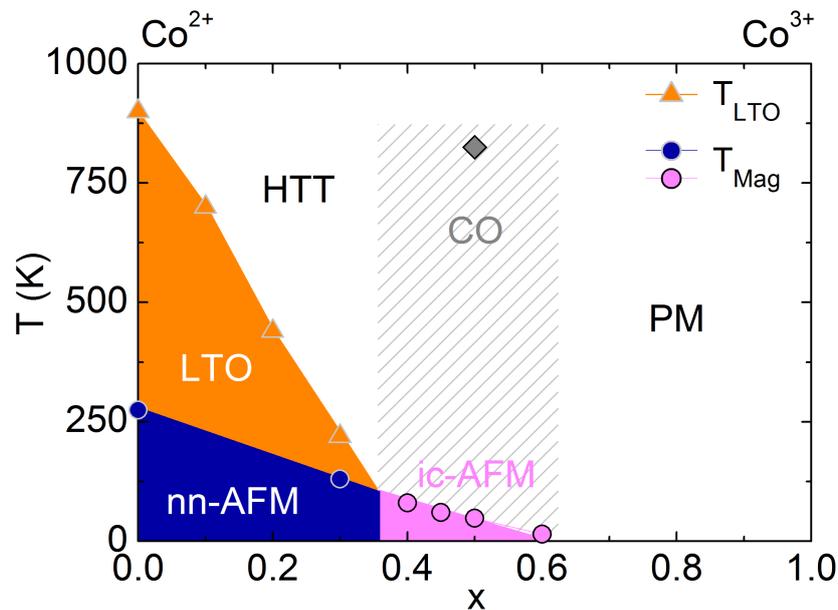


Abbildung 3.8: Das Phasendiagramm von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ zeigt den strukturellen Phasenübergang in die LTO Phase (Dreiecke), die Phase des kommensurablen Nächste-Nachbar-Antiferromagnetismus (blaue Kreise) und die inkommensurable magnetische Streifenordnung (rosa Kreise); alle Daten aus [Cwik09].

Lochdotierung beobachtet, in den Nickelaten und Kobaltaten jedoch ist die Streifenordnung zu höherer Dotierung hin verschoben, weil die Löcher in diesen Materialien nicht so beweglich sind. Dabei ist dieser Effekt in den Kobaltaten am stärksten. Dies stimmt mit dem sehr viel größeren elektrischen Widerstand und dem Spin-Blockade-Mechanismus überein [21, 63], weist damit aber auch auf die Grenzen des vollständig lokalisierten Streifenbildes in den Kobaltaten hin.

Das Phasendiagramm von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ ist in Abbildung 3.8 dargestellt und ähnelt qualitativ dem der Nickelate bzw. Kuprate. [75–77]

In all diesen Systemen verändert sich die antiferromagnetische Nächste-Nachbar-Ordnung zu einer modulierten Ordnung, die in der Nähe eines kommensurablen Wertes stabilisiert wird. Dies tritt in der Nähe der vollständigen Unterdrückung der strukturellen Verzerrung auf, jedoch noch in der verzerrten Phase.

Die Mischung von Lanthan und Strontium auf demselben Platz hat Einfluß auf lokale Verzerrungen durch Verkippungen. Dieses Phänomen wurde schon für $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ untersucht [78] und erzeugt eine signifikante Unordnung, die im Fall der Kobaltate aufgrund der höheren Sr-Dotierung noch größer sein sollte.

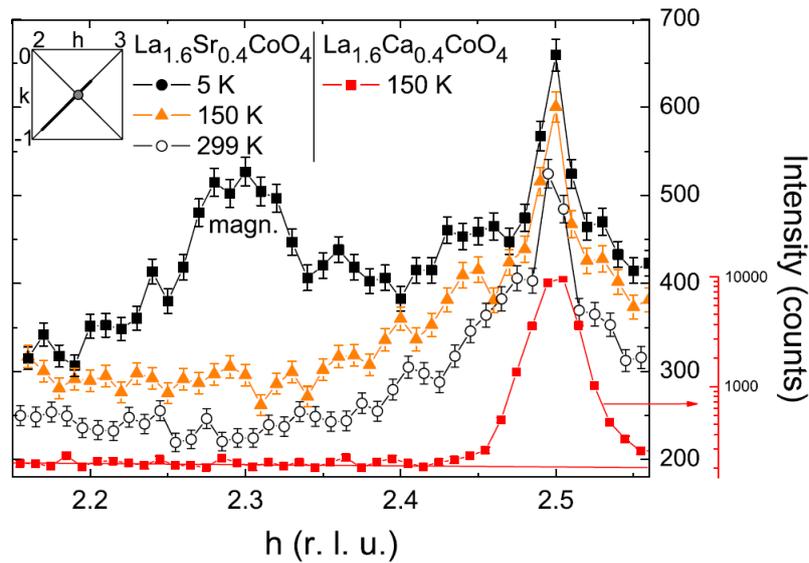


Abbildung 3.9: Scans über die Positionen, an denen in $\text{La}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_4$ und $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_4$ inkommensurable oder kommensurable Streuung aufgrund von Ladungsordnung erwartet wird. Die Reflexe im Ca-dotierten System sind sehr stark und sehr scharf, man beachte die logarithmische Skalierung. Sie enthalten wahrscheinlich einen Beitrag struktureller Verzerrungen, siehe Text. Aus [Cwik09], Copyright 2009 by the American Physical Society.

Wegen dieser Unordnung wird kein scharfer struktureller Phasenübergang erwartet, weder als Funktion der Temperatur noch als Funktion der Dotierung. Vielmehr sollten starke lokale Verzerrungen auf beiden Seiten des Übergangs existieren. Diese könnten die Streifenordnung bevorzugen und den kommensurablen Antiferromagnetismus weiter destabilisieren. [37]

Die magnetischen Übergangstemperaturen in Abbildung 3.8 sind dementsprechend nicht als exakt anzusehen, da sie wahrscheinlich von Zeit-Skalen-Einflüssen abhängen. Bei unserer Messung an einem kalten Instrument liegt die Auflösung bei $\Delta E \approx 50 \mu\text{eV}$. Damit ergibt sich nach $\Delta\tau = \hbar/\Delta E$ die charakteristische Zeitskala von 10^{-11} s, also ps-Bereich. Jegliche langsamere Fluktuation wird in diesem Experiment demnach als elastisches Signal erscheinen.

Es gibt einen klaren Trend, daß der magnetische Übergang in den Kobaltaten kontinuierlich und fast linear mit der Dotierung abfällt, auch über den Wechsel von kommensurablen zu inkommensurablen Magnetismus hinweg, was die Interpretation unterstützt, daß die Co^{3+} -Ionen nicht magnetisch aktiv sind.

Bei den Experimenten im Rahmen dieser Arbeit wurde außerdem im System $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_4$ nach den entsprechenden Reflexen für die Ladungsordnung gesucht. Dazu wurde diagonal über den Reflex $(2.5 \ 0.5 \ 0)$ gescannt, siehe

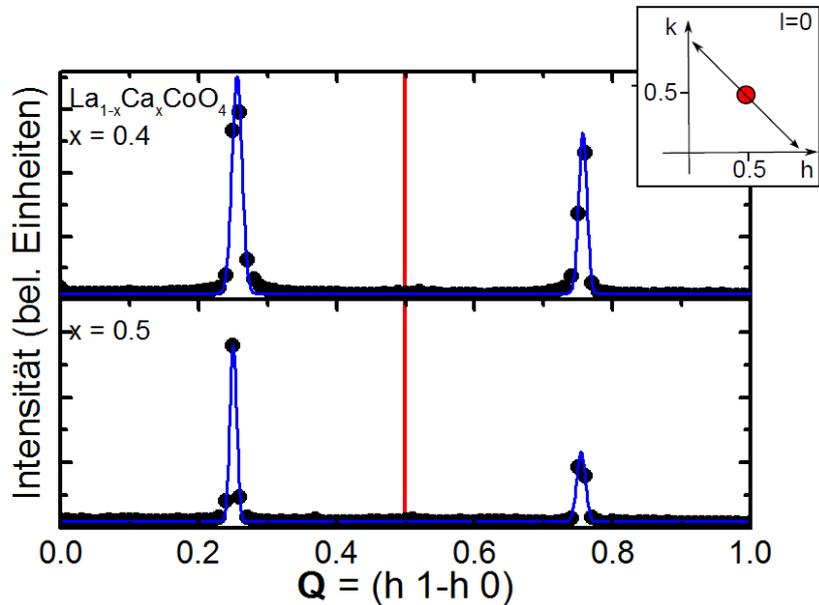


Abbildung 3.10: Elastische Neutronenstreuscan an $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_4$ zeigen beispielhaft die kommensurable magnetische Ordnung für $x = 0.4$ und $x = 0.5$; die Scans verbinden zwei Satelliten wie im kleinen Bild dargestellt dargestellt mit der Position des kommensurablen Nächste-Nachbar-Antiferromagnetismus. Die Daten wurden am kalten Spektrometer 4F.2 des LLB, Saclay, gemessen. Dabei war in beiden Fällen $T = 8 \text{ K}$ und $k_f = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$.

Abbildung 3.9. Um $\mathbf{q} = (0.5 \ 0.5 \ 0)$ finden wir eine beträchtliche diffuse Streuung im Sr-dotierten System, die im $\text{La}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_4$ -Kristall derselben Größe im gleichen Scan nicht beobachtet wird. Die Überlagerung von vier breiten Reflexen der Ladungsordnung bei $(0.5 \pm 0.1 \ 0.5 \pm 0.1 \ 0)$ kann nur einen Teil des Signals im Sr-dotierten System erklären, aber der beherrschende kommensurable Beitrag, der vielleicht von einer Verkippungsinstabilität herrührt, verhindert eine quantitative Analyse, so daß hier nur ein sehr geringer Hinweis auf eine inkommensurable Ladungsordnung gesehen wird.

Interessanterweise zeigt $\text{La}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_4$ eine kommensurable magnetische Ordnung und ist daher eine hervorragende Referenz für den Untergrund. Die kommensurable magnetische Ordnung wird in diesem System auch bei Halbdotierung beobachtet. Abbildung 3.10 zeigt gut ausgeprägte Reflexe an den zugehörigen Positionen. Die Daten wurden im Rahmen dieser Arbeit ergänzend zu den Messungen in [Cwik09] am kalten Spektrometer 4F.2 des LLB, Saclay, gemessen. Daraus erhält man $2\varepsilon = 0.5016(20)$ für $x = 0.4$ und $2\varepsilon = 0.5022(18)$ für $x = 0.5$.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist stärkere strukturelle Ver-

zerrung des Ca-dotierten Systems. In diesem Fall könnte eine zusätzliche Verkipfung der Oktaeder die viertel-indizierte magnetische Ordnung stabilisieren. Das würde aber bedeuten, daß die orthorhombische Phase bei tiefen Temperaturen (LTO, vergleiche dazu das Phasendiagramm der Sr-dotierten Systeme, Abbildung 3.8) sich im Ca-dotierten System zumindest bis in die Nähe der Halbdotierung hinaus ausdehnt, während es im Sr-dotierten System schon ab $x \gtrsim 0.4$ keine LTO-Phase mehr gibt. Ein weiterer Hinweis dafür ist das Auftreten scharfer Reflexe in $\text{La}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_4$ bei $(n + 1/2 \ m + 1/2 \ l)$ auf, die nur teilweise von der kommensurablen Ladungsordnung stammen können, siehe Abbildung 3.9, rote Datenpunkte.

Dabei ist allerdings zu bemerken, daß M. Cwik in [34] keinerlei Hinweise darauf findet, daß $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_4$ sich bei tiefen Temperaturen noch in einer orthorhombischen Phase befindet, so daß eine genauere Untersuchung an dieser Stelle wünschenswert wäre.

Die Tatsache, daß die magnetische Ordnung des Sr-Systems auch bei Halbdotierung nicht vollständig kommensurabel ist (wobei es bei verschiedenen Kristallen durchaus auch Abweichungen geben kann [43,44]), legt nahe, daß es einen weiteren Effekt im Hintergrund gibt, wie er auch beim halbdotierten Nickelat beobachtet wird, wobei dort die Abweichung von der Kommensurabilität um einen Faktor sechs stärker ist. [54]

Nimmt man eine perfekte Schachbrettordnung an, wie sie in Abbildung 3.5 gezeigt wird, sowie ein nichtmagnetisches Co^{3+} , wird die magnetische Struktur durch den Austausch zwischen zwei übernächsten Co^{2+} -Ionen in einem Abstand von 7.7 \AA erzeugt (J_1 , linearer Pfad $\text{Co}^{2+}\text{-O-Co}^{3+}\text{-O-Co}^{2+}$, Abstand $2a$). Dagegen ist die Nächste-Nachbar-Wechselwirkung zwischen $\text{Co}^{2+}\text{-Co}^{2+}$ entlang der Diagonalen (J_2 , Abstand $\sqrt{2}a$) frustriert.

Dies teilt die Co^{2+} -Plätze in zwei Gruppen auf, die nur über schwächere Zwischen-Schicht-Parameter koppeln können, und erzeugt so einen entarteten Grundzustand. In der Molekularfeld-Näherung³ wird die viertel-indizierte Struktur, die in Abbildung 3.5 gezeigt wird, für $J_1 > \frac{1}{2}J_2$ stabilisiert. Jedoch koppelt J_1 nur an die eine Hälfte der Co^{2+} -Ionen einer einfachen Ebene und zusätzlich ist J_2 fast vollständig frustriert.⁴ Aus diesem Grund ist die entartete Ordnung in der Ebene nicht sehr stabil, und die magnetische Struktur wird sich jeder kleineren Modifikation, die diese Entartung aufhebt, anpassen. [Cwik09]

³In der Molekularfeld-Näherung werden miteinander wechselwirkende Teilchen als Systeme freier Teilchen in einem externen Feld betrachtet.

⁴Nur die kleine orthorhombische Verzerrung, die mit der schachbrettartigen Ladungsordnung einhergeht, verkleinert die vollständige Frustration von J_2 aufgrund einer endlichen Zwischen-Ebenen-Kopplung.

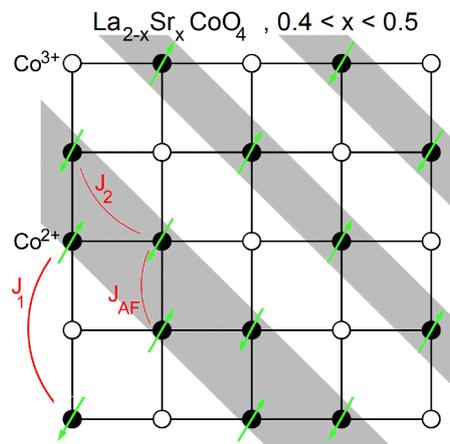


Abbildung 3.11: Streifenartige Modulation der Ordnung nahe unter Halbdotierung; zusätzliche magnetische Streifen stabilisieren die Ordnung durch den direkten Austausch J_{AF} . Aus [Cwik09], Copyright 2009 by the American Physical Society.

Dies könnte der Grund dafür sein, daß die magnetische Ordnung etwas abseits des für $x = 0.5$ erwarteten kommensurablen Wertes auftritt. Das Einfügen von zusätzlichen magnetischen Reihen von Co^{2+} oder allein die Polarisierung magnetischer Plätze in formalen Co^{3+} -Reihen hebt die Entartung effizient auf und stabilisiert die magnetische Ordnung aufgrund der starken direkten antiferromagnetischen Kopplung J_{AF} zwischen benachbarten Spins. (Abbildung 3.11 zeigt beispielhaft eine solche eingefügte Reihe.)

3.4 Magnetische Anregungen der Sr- und Ca-dotierten Systeme

Auch die magnetischen Anregungen in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ sind seit einiger Zeit Gegenstand ausgedehnter Untersuchungen, sodaß mittlerweile für viele der bereits genannten Systeme Daten vorliegen:

Die Magnonendispersion der Muttersubstanz La_2CoO_4 wurde im Rahmen dieser Arbeit gemessen (siehe Abschnitt 3.4.2) und unabhängig davon auch von BABKEVICH et al. [79]. Die magnetischen Anregungen von $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_4$ werden im Artikel [Cwik09] beschrieben. Außerdem liegen Messungen für das halbdotierte $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ [34, 80, 81] vor.

BOOTHROYD et al. [82] untersuchen die magnetischen Anregungen im System $\text{La}_{1.66}\text{Sr}_{0.33}\text{CoO}_4$ und finden dort eine Streifenordnung, die dem stabilen Zustand von $\text{La}_{1.66}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ sehr ähnlich ist. Die interessanteste Beobachtung ist allerdings, daß die Magnonendispersion für dieses System die Form einer

Sanduhr hat, wie es schon für viele Kuprate beobachtet wurde, siehe zum Beispiel [83]. Fluktuierende Streifen, wie sie bei den Kobaltaten vorkommen, könnten daher auch eine Grundlage zur Beschreibung der magnetischen Anregungen in den Kupraten werden. [37]

Die Experimente dieser Arbeit ergänzen die genannten Untersuchungen der Sr-dotierten Systeme für die Dotierung $x = 0.5$, wobei das Interesse der Anisotropie gilt, und liefern die Magnonendispersionen der Ca-dotierten Systeme mit $x = 0.4$ und $x = 0.5$ im Vergleich mit den Sr-Systemen.

3.4.1 Beschreibung der Dispersionen

Das Standard-Modell zur Beschreibung von Observablen magnetischer Moleküle ist das HEISENBERG-Modell. Der Magnetismus des Superaustausches der Elektronen wird in diesem Modell durch einfache bilineare Spin-Spin-Kopplungen beschrieben. Um eine bessere Übereinstimmung des Modells mit den experimentellen Ergebnissen zu erzielen, werden verschiedene Erweiterungen des HEISENBERG-Modells verwendet, die dem beobachteten System entsprechend gewählt werden. Die wesentlichen Erweiterungen sind dabei die Einzelionen-Anisotropie, die DZYALOSHINSKII-MORIYA-Anisotropie und weitere allgemeine Kopplungen zweiter Ordnung.

Für die Beschreibung der Dispersionen in den folgenden Abschnitten wird dabei lediglich die Berücksichtigung der Einzelionen-Anisotropie nötig sein. Diese Anisotropie, die oftmals auch „magnetokristalline Anisotropie“ genannt wird, beschreibt die Kopplung von Magnetisierung und Kristallgitter und wird bestimmt von der Wechselwirkung zwischen dem orbitalen Zustand des magnetischen Ions und dem umgebenden Kristallfeld, das in diesem Fall so stark ist, daß das orbitale Moment ausgelöscht wird. Daraus resultiert dann die Anisotropie, die stark an das Kristallgitter gekoppelt ist, weil das Kristallfeld genau die Symmetrie des Gitters hat.

Über die Spin-Bahn-Kopplung wird diese Wechselwirkung auf die magnetischen Momente übertragen, die Energie hängt dabei von der Magnetisierung relativ zu den Kristallachsen ab.

Für die Analyse der Magnonendispersionen in den verschiedenen dotierten Systemen werden die jeweils zu berücksichtigenden Austauschwechselwirkungen und auch die Anisotropieterme stets entsprechend angepaßt; dies ist in den einzelnen Abschnitten beschrieben. Bei der Muttersubstanz La_2CoO_4 wird dabei ein Ansatz von THURLINGS et al. [84] verwendet, die dotierten Systeme werden mittels der Überlegungen von Cwik [34] beschrieben. Dabei ist zu bemerken, daß beide Beschreibungen jeweils nur einen Austauschparame-

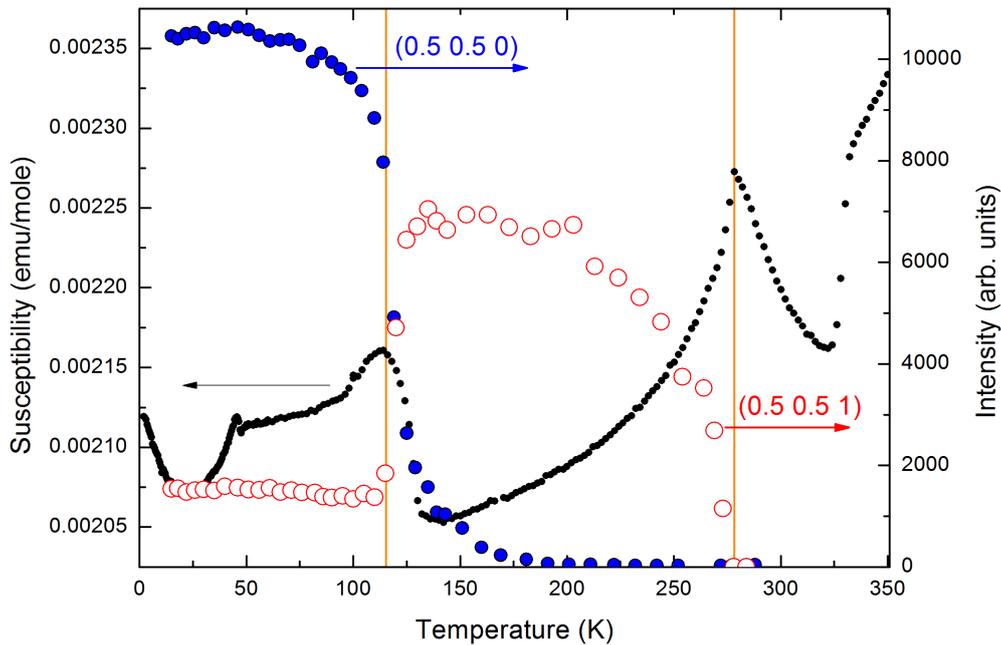


Abbildung 3.12: Charakterisierung der Muttersubstanz. Die magnetischen Übergänge, die durch die am Institut durchgeführte SQUID-Messung bestimmt wurden (schwarze Punkte), sind deckungsgleich mit denjenigen, die mittels Neutronenstreuung an den magnetischen Reflexen $(1/2\ 1/2\ 1)$ (rote Kreise) und $(1/2\ 1/2\ 0)$ (blaue Kreise) bestimmt wurden. Die Übereinstimmung mit Literaturwerten ist gut, siehe Text. Die Neutronenstreuung wurde durchgeführt am thermischen Instrument 3T.1 des LLB, Saclay.

ter berücksichtigen. Umfangreichere Modelle, wie zum Beispiel von BABKEVICH et al. [79], werden hier nur vergleichend herangezogen.

Sicher ist es lohnenswert und auch genauer, die vorliegenden Daten mit den passenden erweiterten Modellen zu beschreiben, in die unter Umständen auch noch weitere Anisotropieterme einfließen. Bei der Betrachtung zeigt sich aber, daß auch die einfachen Modelle sehr gute Werte für die hauptsächlich relevanten Austauschparameter liefern.

3.4.2 Magnonendispersion in La_2CoO_4

Als Referenzen für den Vergleich der komplexen Ordnung in den Nickeltaten, Kupraten und Kobaltaten eignen sich insbesondere auch die Muttersubstanzen der Dotierungsreihen, und tatsächlich gibt es für La_2CuO_4 [85] und La_2NiO_4 [86] bereits entsprechende Messungen. Die schwierige Herstellung einer reinen Probe von La_2CoO_4 , die zudem auch luftempfindlich ist, verhin-

derte bislang eine entsprechende Messung dieses Systems.

Die Messung der magnetischen Anregungen einer Probe mit niedriger Dotierung, beispielsweise dem Sr-Gehalt von $x = 0.3$, kann dabei nur eingeschränkt als Vergleich herangezogen werden, wie sich zeigen wird, weil die antiferromagnetische Ordnung in diesem System durch die Dotierung bereits gestört und daher keine gute Referenz für die reine Substanz ist.

Im Jahr 2010 gelang A. KOMAREK am Institut die Herstellung eines reinen La_2CoO_4 -Kristalls, der sehr gut charakterisiert werden konnte. Er zeigt, abgesehen von einer unvermeidlichen Verzwilligung, eine gut definierte Mosaizität.⁵ Dabei setzt die magnetische Ordnung bei $T_A = 277$ K ein, siehe Abbildung 3.12, was in guter Übereinstimmung mit der Literatur ist [19]. Daß unser Wert etwas höher als der in [19] ist, zeigt eine noch bessere Stöchiometrie an.

Auch die weiteren grundsätzlichen Eigenschaften der hier gemessenen Probe stimmen exzellent mit den Ergebnissen aus [19] überein. Wie schon zu Beginn des Kapitels beschrieben, befindet sich die Probe bei Raumtemperatur in einer orthorhombischen Phase (LTO). Unterhalb von $T_B = 135$ K laut [19], bei der hier gemessenen Probe etwas tiefer, findet ein struktureller Phasenübergang erster Ordnung in eine tetragonale Phase statt, jedoch nicht vollständig. In [19] verbleiben etwa 5% der Probe in der jeweiligen anderen Phase.

Dieser Phasenübergang wird außerdem begleitet von einem magnetischen Phasenübergang. Im Bereich zwischen T_A und T_B ist die Spinstruktur so wie in La_2NiO_4 . Etwa bei T_B findet der Übergang der Intensitäten der beiden gemessenen Reflexe statt, und die zugrundeliegende Spinstruktur kann durch Annahme einer La_2CuO_4 -artigen Spinstruktur beschrieben werden. Die beiden Spinstrukturen können durch eine Rotation der Spins um 90° ineinander überführt werden.

Zur Übersicht und zum direkten Vergleich zeigt Abbildung 3.13 die hier gemessenen Daten und die Daten aus [19]; dort sind auch die in den beiden magnetischen Phasen auftretenden Spinstrukturen dargestellt.

Die Magnonendispersion in La_2CoO_4 wurde am thermischen Drei-Achsen-Spektrometer PUMA am FRM2 gemessen. Dabei konnten die magnetischen Anregungen über die gesamte BRILLOUINZONE gut verfolgt werden. Abbildung

⁵Im Gegensatz zur perfekten dreidimensionalen Translationssymmetrie eines idealen Einkristalls nimmt man für reale Kristalle eine Mosaikstruktur an, d. h. der Kristall ist aus sehr kleinen Kristalliten (Mosaikblöcken) aufgebaut, die eine Größe von ca. 100 nm haben und ein klein wenig gegeneinander verkippt und versetzt sind. Im reziproken Raum entspricht dies einer Verteilung des Gitterpunktes (hkl) um einen festen Knoten. Die Mosaikverteilung gibt also die durchschnittliche Winkelverteilung der Orientierung dieser Mosaikblöcke an und hat bei guten Kristallen von kleinen Molekülen und Proteinen typische Werte von $0.2-0.1^\circ$. [87]

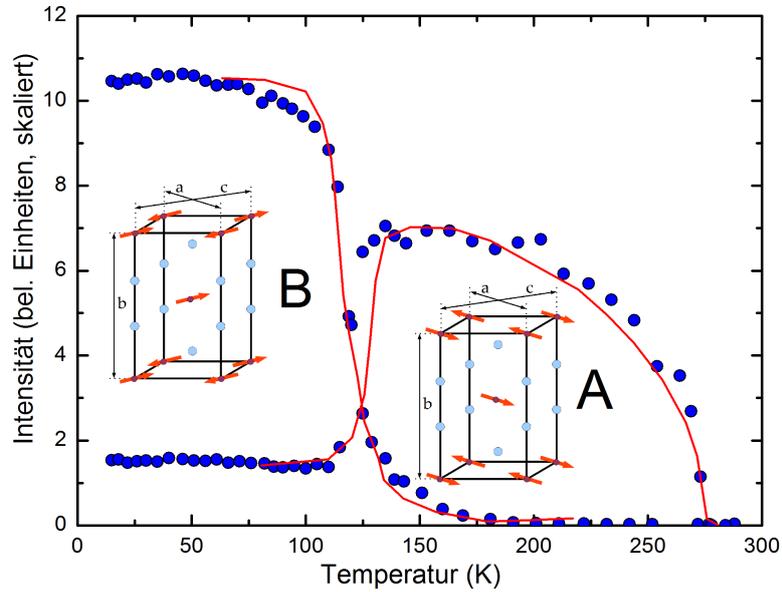


Abbildung 3.13: Die Qualität der hier untersuchten Probe von La_2CoO_4 wird eindrucksvoll bestätigt im direkten Vergleich mit Literaturwerten. Die blauen Kreise zeigen die hier gemessenen Daten, wie sie auch in der Abbildung 3.12 dargestellt sind. Die rote Linie gibt die Daten von K. YAMADA aus [19] wieder. Die Intensitäten sind aufeinander skaliert. Die magnetischen Strukturen der beiden Phasen sind jeweils stark vereinfacht dargestellt. Abgesehen von einem kleinen Unterschied bei T_B sind auch die quantitativen Verläufe an den Phasenübergängen identisch.

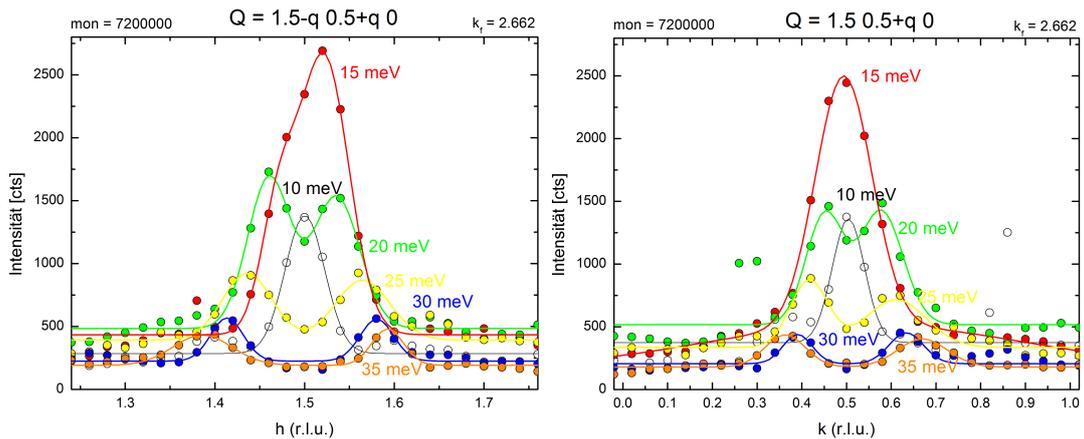
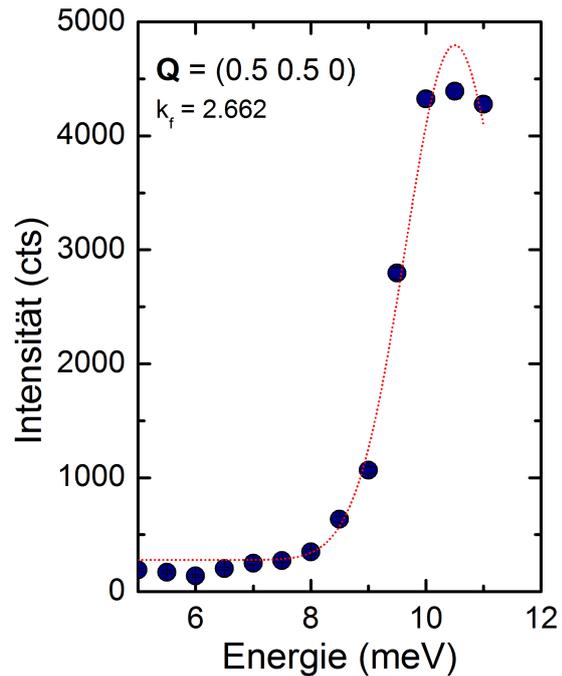


Abbildung 3.14: Die Magnonendispersion von La_2CoO_4 konnte gut durch die gesamte BRILLOUINZONE verfolgt werden. Die Abbildung zeigt typische Scans konstanter Energie in den Haupt-Symmetrie-Richtungen.

3.14 zeigt typische Scans konstanter Energie, Abbildung 3.15 eine Messung der Energielücke am Zonenzentrum. Sowohl in dem dort dargestellten Fall für $\mathbf{Q} = (0.5 \ 0.5 \ 0)$ als auch für $\mathbf{Q} = (1.5 \ 0.5 \ 0)$ können nur Energien bis 11 meV angefahren werden, bei denen der interessante Bereich gerade beginnt. Ein Wechsel von k_f auf 3.85 \AA^{-1} schaffte keine Abhilfe, da in diesem Fall durch die schlechtere Auflösung nur ein breites Anregungsband zwischen 10 und 16 meV beobachtet wird.

Abbildung 3.15: Das Zonenzentrum bei $\mathbf{Q} = (0.5 \ 0.5 \ 0)$ konnte in der gewählten Konfiguration des Experimentes mit $k_f = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$ nur bis etwa 11 meV gescannt werden. Dennoch kann die Energielücke recht gut beobachtet werden. Ein Fit wird in Ermangelung weiterer Daten allerdings nur angedeutet, liefert aber den recht gut mit den Scans konstanter Energie übereinstimmenden Wert von $E_0 = 10.5(6) \text{ meV}$.



Die gemessenen Daten lassen sich hervorragend mit dem von THURLINGS et al. in [84] beschriebenen Modell anpassen.

Dabei wird nur ein magnetischer Kopplungsparameter $J = J_{AF}$, wie er in Abbildung 3.16 dargestellt ist, benötigt. Außerdem werden die Einzelionen-Anisotropieterme, die bereits in Abschnitt 3.4.1 beschrieben wurden, berücksichtigt.

Für ein solches Einzelionen-Modell erhält man folgenden Hamiltonian:

$$\mathcal{H} = |J_{AF}| \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \sum_i [DS_{iz}^2 + E(S_{ix}^2 - S_{iy}^2)]. \quad (3.1)$$

Die Analyse der Spinwellen geht dabei von einem Spin-Hamiltonian für Co^{2+} in einem tetragonalen Kristallfeld aus, der außer einem HEISENBERG-Nächste-Nachbar-Austausch $-J_{AF}\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ auch die genannten Einzelionen-Anisotropien der Form DS_z^2 und $e(S_+^4 + S_-^4)$ enthält, wobei letztere sich auch als

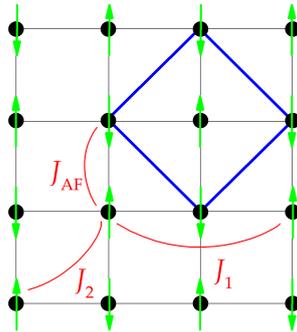


Abbildung 3.16: Magnetische Struktur von La_2CoO_4 in der Ebene. Die schwarzen Quadrate entsprechen der konventionellen Einheitszelle der HTT-Phase in der Raumgruppe $I4/mmm$. Das blaue Quadrat stellt die magnetische Einheitszelle dar, die mit der chemischen $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ -Einheitszelle der LTT-Phase übereinstimmt. Außerdem sind neben dem hier benutzten Kopplungsparameter J_{AF} auch die in [79] benutzten weiteren Kopplungskonstanten angegeben, siehe Text.

Anisotropie in der Ebene der Form $E(S_x^2 - S_y^2)$ mit temperaturabhängigem E auffassen läßt. Erstere dagegen beschreibt die Anisotropie aus der Ebene heraus. Zusammengenommen bevorzugen diese Anisotropien eine magnetische Ordnung entlang der magnetischen Achsen in der Ebene, wie es auch im Experiment zu sehen ist.

Das Co^{2+} -Ion liegt in diesem Fall im Hochspin-Zustand, also mit $S = 3/2$ vor, dabei ist die Elektronenkonfiguration $3d^7$. Für den Parameter der antiferromagnetischen Nächste-Nachbar-Wechselwirkung erhält man aus den Daten $J_{AF} = 8.5$ meV. Dabei werden hier und auch im Folgenden die Wechselwirkungsparameter jeweils als Energie pro Bindung angegeben, wie es auch in der Literatur zu den Kupraten üblich ist, und der Wellenvektor q wie üblich in reduzierten Einheiten von $\frac{2\pi}{a}$ mit $a \sim 3.85$ Å. Für die Anisotropieterme ergeben sich die Werte $D = 6.4$ meV und $E = 0.2$ meV. Alle Maßdaten und die Beschreibung durch Fits nach dem genannten Modell sind zusammenfassend dargestellt in der Abbildung 3.17.

Die Dispersion der magnetischen Anregungen besitzt Anregungslücken, die durch die Anisotropie erzeugt werden, und steigt von dort ausgehend bis auf etwa 60 meV an. Im Vorgriff auf Abschnitt 3.4.3 sei hier bereits gesagt, daß die Dispersion für die Dotierung von $x = 0.3$ nur bis zu etwa 40 meV ansteigt. In $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_4$ sind allerdings zusätzliche magnetische Leerstellen zu berücksichtigen, so daß die beiden Werte in der Gesamtschau solide erscheinen.

Zeitgleich zu dem hier vorgenommenen Experiment haben BABKEVICH et al. [79] ebenfalls die magnetischen Anregungen in La_2CoO_4 bestimmt, und die beiden Messungen stimmen gut überein: Die Anregungslücken liegen bei etwa

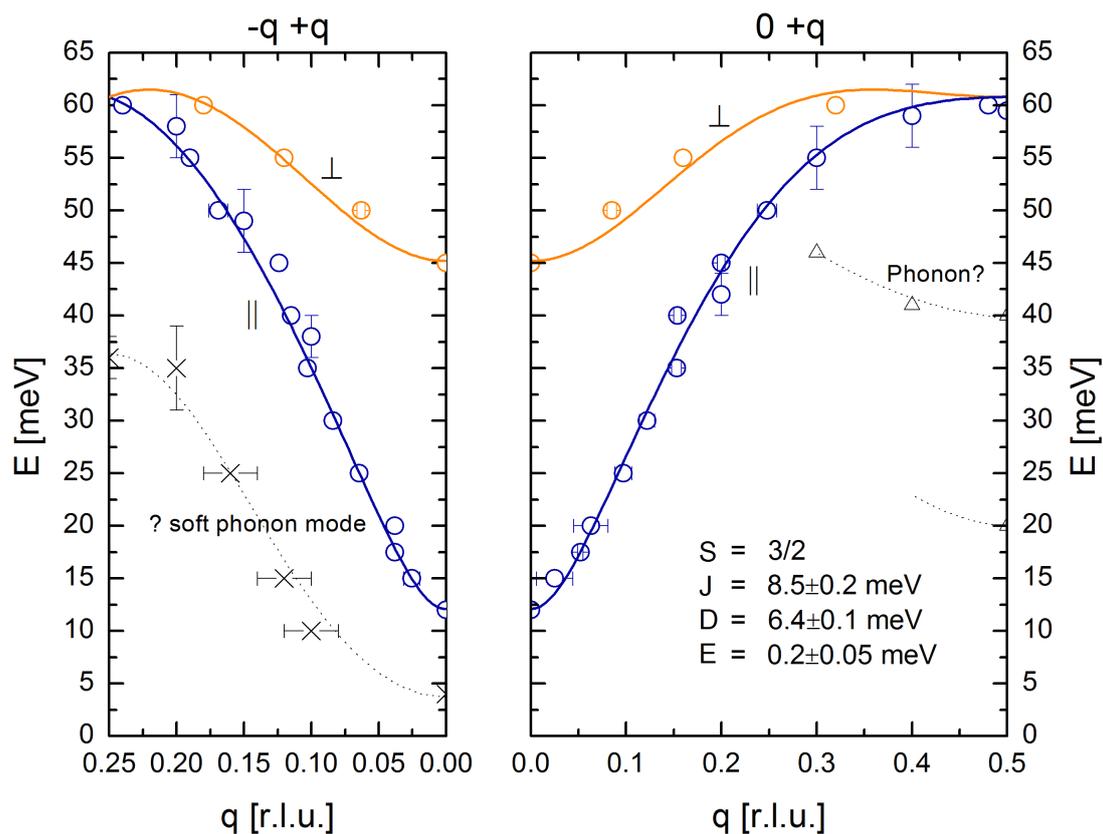


Abbildung 3.17: Übersicht der Magnonendispersion in La_2CoO_4 entlang der Haupt-Symmetrie-Richtungen. Die BRIOULLIN-Zone ist um $(0.5 \ 0.5 \ 0)$ zentriert, die linke Seite zeigt die diagonal davon weglauende Richtung, die den Zonenrand bei $(0.25 \ 0.25 \ 0)$ trifft, rechts ist die vertikale Richtung dargestellt, der Zonenrand liegt in diesem Fall bei $(0.5 \ 0 \ 0)$. Die Daten wurden mit dem Modell gemäß Text angepaßt.

10 meV bzw. bei 45 meV, die Dispersion steigt ebenfalls bis auf etwa 60 meV an. Auch BABKEVICH et al. nutzen zur Anpassung ein einfaches HEISENBERG-Modell mit $S = 3/2$. Allerdings werden zusätzlich die in Abbildung 3.16 dargestellten weiteren Kopplungsparameter für übernächste Nachbarn hinzugekommen. Die berücksichtigten Anisotropieterme sind aber auch in [79] nur Einzelionen-Terme. Als Ergebnis erhalten BABKEVICH et al.: $J_{AF} = 9.69(2)$ meV, $J_1 = 0.14(2)$ meV und $J_2 = 0.43(1)$ meV. Die Anisotropie aus der Ebene heraus wird mit 14.6(1) meV angegeben. Die Orientierung der magnetischen Momente in der Ebene wird durch eine kleine uniaxiale Anisotropie von 0.66(6) meV definiert und erzeugt wiederum die Anregungslücke am Γ -Punkt und äquivalent am magnetischen Zonenzentrum, wie es auch im Experiment zu sehen ist.

Der Vergleich der mit den beiden Modellen ermittelten Werte für J_{AF} zeigt eindrucksvoll, daß der Nächste-Nachbar-Austausch die hauptsächlich relevante Wechselwirkung in diesem System ist. Die sich ergebenden zusätzlichen Parameter J_1 und J_2 sind sehr klein, so daß auch das weitaus einfachere Modell ohne Berücksichtigung dieser Parameter eine gute Beschreibung der gemessenen Daten liefert.

3.4.3 Magnonendispersion und Anisotropie in $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_4$

Zur weiteren Charakterisierung der kommensurablen antiferromagnetischen Ordnung in $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_4$, die bereits in Abschnitt 3.3 beschrieben wurde, wurde auch für diese Substanz von M. CWIK die Dispersion der magnetischen Anregungen untersucht, die hier der Vollständigkeit halber kurz zusammengefaßt wird. [34] / [Cwik09]

Typische Scans konstanter Energie durch das antiferromagnetische Zonenzentrum werden in Abbildung 3.18(a) gezeigt. Das Experiment kann bei kleinen Energien die Moden nicht sauber auflösen, aber es lassen sich gut definierte Spinwellen-Moden bei höheren Energien finden, was bestätigt, daß der Charakter der magnetischen Korrelation kommensurabel antiferromagnetisch ist. Auch diese Dispersion kann mit linearer Spinwellentheorie angepaßt werden, wie sie in Abschnitt 3.4.1 beschrieben wurde.

Dabei werden nur Nächste-Nachbar- Co^{2+} - Co^{2+} -Wechselwirkungen berücksichtigt, also ausschließlich $J = J_{AF}$, wie in Gleichung 3.1 beschrieben.

Ausgehend von einem Co^{2+} -Ion im Hochspin-Zustand mit $S = 3/2$ erhält man so für die Wechselwirkung $J_{AF} = 5.97(8)$ meV, was eine intrinsische Co^{2+} - Co^{2+} -Wechselwirkung der Größenordnung $J_{AF\text{-intrinsisch}} = 8.5$ meV bedeutet.

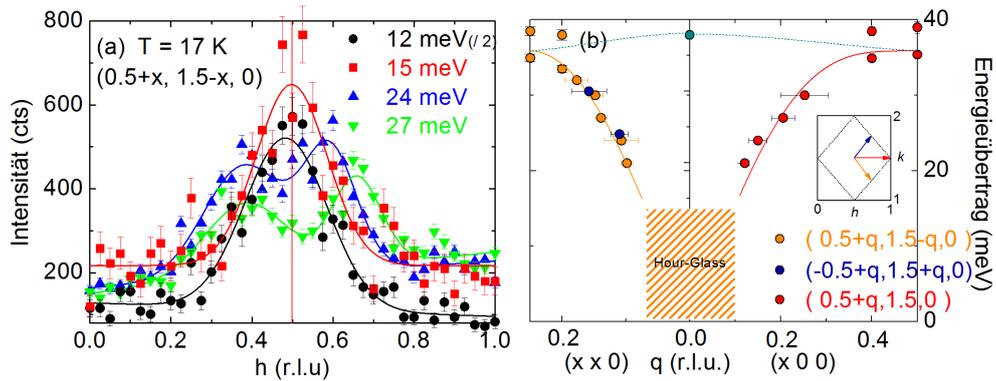


Abbildung 3.18: Spinwellen-Dispersion in $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_4$ bei $T = 17$ K. (a) Typische Scans konstanter Energie entlang der magnetischen Anregungen bei verschiedenen Energieüberträgen. (b) Die isotrope Dispersion der magnetischen Anregungen bei höheren Energien in der Ebene entlang der Richtungen $(x 0 0)$ und $(x x 0)$ kann gut mit linearer Spinwellentheorie beschrieben werden (durchgezogene Linien), die Daten und Rechnungen wurden entnommen aus [34]. Der Bereich niedriger Energien könnte ein Sanduhr-Bereich sein, siehe Text. Die flache Dispersion der c -polarisierten Mode wurde gemäß Abbildung 3.19 ergänzend angedeutet.

Die Energiescans am magnetischen Zonenrand von $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_4$ legen eine schwache Aufspaltung dieser Korrelationen nahe, siehe 3.18(b). Diese Aufspaltung ist typisch für nicht-homogene Magnete [88], wird aber auch in Systemen beobachtet, deren Dispersion die Form einer Sanduhr hat. BOOTHROYD et al. beobachten genau eine solche Sanduhr für $\text{La}_{1.66}\text{Sr}_{0.33}\text{CoO}_4$ [82], deren Scheitel bei etwa 12 meV liegt. Im Lichte dieser Beobachtung können auch die Scans kleiner Energien für die hier betrachtete Dotierung $x = 0.3$, Abbildung 3.18(a), als Fuß einer Sanduhr-förmigen Dispersion interpretiert werden. Der Scheitel läßt sich aus der Abbildung in guter Übereinstimmung mit [82] zu 15 meV ablesen.

In einem Experiment im Rahmen dieser Arbeit am thermischen Drei-Achsen-Spektrometer IN20 des ILL, Grenoble, wurde daher ergänzend auch die Anisotropie des Systems untersucht, die von der Wechselwirkung zwischen Nächste-Nachbar- Co^{2+} - Co^{2+} -Ionen bestimmt wird. Bei dieser Untersuchung wurde ein breites Signal am Zonenzentrum gefunden, das komplett im zz -SF-Kanal polarisiert ist und damit die entscheidende Komponente parallel zu den Ebenen besitzt, siehe Abbildung 3.19. Das beobachtete Maximum bei etwa 14-15 meV fügt sich gut in die Interpretation der magnetischen Anregungen als Sanduhr.

Außerdem zeigt Abbildung 3.19 bei etwa 38 meV ein scharfes, im yy -SF-Kanal polarisiertes Signal. Die zugehörige Mode ist demnach in c -Richtung

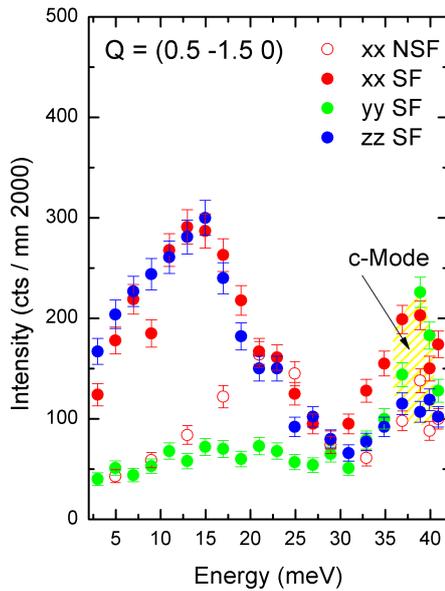


Abbildung 3.19: Energiescans am magnetischen Zonenzentrum $(0.5\ 0.5\ 0)$ in $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_4$ für die verschiedenen Polarisationen. Es gibt nur ein breites Signal, das zudem im zz -SF-Kanal zu sehen und damit komplett in der Ebene polarisiert ist. Bei etwa 38 meV ist ein scharfes Signal der c -polarisierten Mode zu erkennen, siehe Text. Das Experiment wurde durchgeführt am IN20, Grenoble, dabei war $T = 1.5\ \text{K}$ und $k_f = 2.662\ \text{\AA}^{-1}$.

polarisiert; die Schärfe des Reflexes zeigt eine sehr flach verlaufende Dispersion an. Dies ist in hervorragender Übereinstimmung mit den am Zonenrand zwischen 35 und 40 meV einlaufenden in der Ebene polarisierten Moden. Die c -polarisierte Mode ist daher in der Abbildung 3.18(b) ebenfalls angedeutet.

Die Ergebnisse zeigen, daß die magnetische Ordnung und die Anregungen deutlich komplexer sind als ein einfacher Antiferromagnet mit anisotropen Spinwellen. Das schwache c -polarisierte Signal kann außerdem nicht die komplette c -polarisierte Streuung darstellen, die für diesen Magnonzweig erwartet wird. Es könnte sein, daß das in diesem Kanal detektierte Signal durch Beimischung stärkerer Beiträge bei noch höheren Energien zustande kommt. Auf alle Fälle muß die Anisotropie deutlich stärker sein, als es das schwache Signal bei etwa 15 meV glauben läßt.

3.4.4 Magnetische Anisotropie in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ und $\text{La}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_4$

Auch die Dispersion der Spinwellen von $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ wurde bereits im Vorfeld von M. CWIK durch unpolarisierte Neutronenstreuung untersucht. [34] Die wichtigsten Ergebnisse sind in Abbildung 3.20 dargestellt: Es wurde eine Einzel-Magnon-Dispersion gefunden, die durch lineare Spinwellentheorie beschrieben werden konnte. Dabei wird eine antiferromagnetische Wechselwirkung J_1 zwischen übernächsten Co^{2+} - Co^{2+} -Paaren (Co^{2+} -O- Co^{3+} -O- Co^{2+} , Abstand 7.7 Å) angenommen, wie in Abschnitt 3.3 auf Seite 32 beschrieben,

3 Magnetische Anregungen in einfach geschichteten Kobaltaten

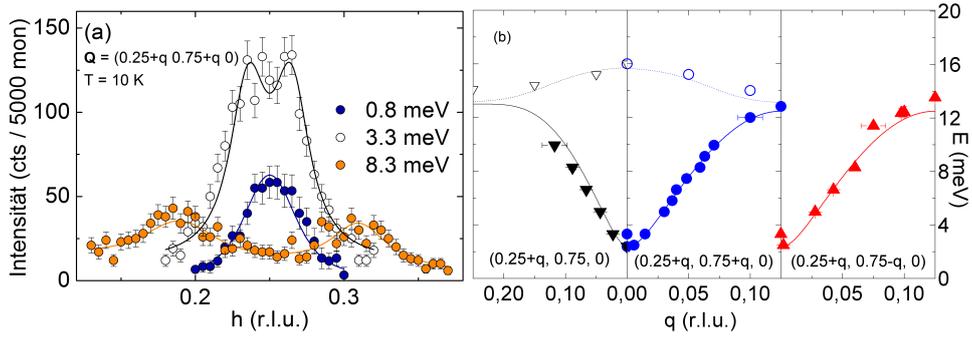


Abbildung 3.20: Spinwellendispersion in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ um $\mathbf{Q} = (0.25 \ 0.75 \ 0)$ bei $T = 10 \text{ K}$. (a) Typische Scans bei verschiedenen Energieüberträgen. (b) Dispersion entlang der Haupt-Symmetrierichtungen. Die Linien stellen Rechnungen dar, die nur Co^{2+} -Plätze und die J_1 -Wechselwirkung gemäß Gleichung 3.2 berücksichtigen, siehe Text. Die Daten der Scans in (a) und die ermittelte Dispersion für das akustische Magnon in (b) wurden [34] entnommen, die Daten für das optische Magnon in (b) stammen aus dem weiter unten beschriebenen Experiment am IN20.

die die antiferromagnetische Ordnung für die Hälfte der Co^{2+} -Plätze in einer Schicht stabilisiert. Es sei daran erinnert, daß die Nächster-Nachbar-Wechselwirkung Co^{2+} - Co^{2+} (J_2 , Abstand 1.41 \AA) vollständig frustriert bleibt und einen entarteten Grundzustand erzeugt.

Zur Beschreibung der Dispersion berücksichtigt man nur die Wechselwirkung J_1 und einen gemittelten Term G für die Anisotropie in der Ebene. Damit erhält man analog zu [34]:

$$\hbar\omega(\mathbf{q}) = 4SJ_1 \sqrt{\left[1 + \frac{G}{2J_1}\right]^2 - \frac{1}{4} [\cos(q_x 2\pi) + \cos(q_y 2\pi)]^2} \quad (3.2)$$

Dies beschreibt perfekt die Dispersion in der Ebene mit den Parametern $S = 3/2$, $J_1 = 2.04(9) \text{ meV}$ und $G = 0.074(7) \text{ meV}$, wobei die Kopplung zwischen den Ebenen eine Anisotropie zwischen der Dispersion parallel und senkrecht zur Modulation in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{CoO}_4$ bedingt.

Die Ergebnisse der Dispersion für die Sr-Dotierung von $x = 0.5$ decken sich sehr gut mit den in [81] ermittelten. Der tatsächliche Verlauf der Dispersionen ist ebenfalls gut vergleichbar. Für die Beschreibung der Dispersion wird auch in der genannten Veröffentlichung nur die Wechselwirkung zwischen übernächsten Nachbarn J_1 berücksichtigt, lediglich die Anisotropie wird etwas anders modelliert.

Das Ziel der Untersuchungen mit polarisierten Neutronen im Rahmen dieser Arbeit war die Analyse der Einzelionen-Anisotropie-Terme und die Un-

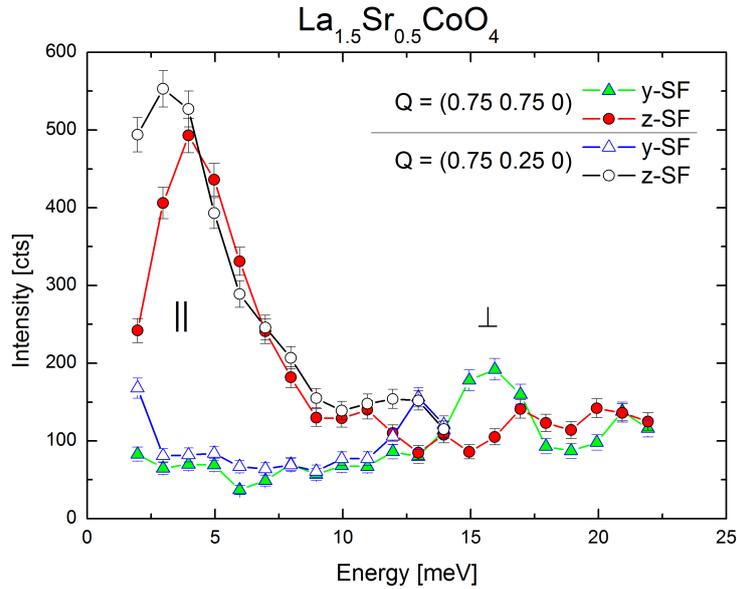


Abbildung 3.21: Energiescans in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ bei konstantem Streuvektor von $Q = (3/4 \ 1/4 \ 0)$ (Zonenzentrum) und $Q = (3/4 \ 3/4 \ 0)$ (Zonenrand in c -Richtung); dabei wurden jeweils die yy -SF- und zz -SF-Kanäle gemessen, $k_f = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$. Die Messungen zeigen deutlich die vorherrschende Komponente in der Ebene.

tersuchung der Frage, ob ein vergleichbares hochenergetisches magnetisches Signal, wie es über der Magnonendispersion in den Manganaten beobachtet wurde [89], auch in den Kobaltaten zu finden ist. Zunächst wurde in dem Experiment allerdings gezeigt, daß die hier beschriebenen Eigenschaften der Dispersion vollständig reproduziert werden können.

In diesem Experiment mit polarisierten Neutronen am IN20 des ILL, Grenoble wurden die zwei dotierten Kristalle $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ und $\text{La}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_4$ untersucht. In beiden Systemen tritt die schachbrettartige Ladungsordnung, wie sie in Abbildung 3.11 bereits gezeigt wurde, und die damit verbundene magnetische Ordnung mit einer Modulation um $Q = (0.25 \ 0.25 \ 0)$ herum auf. [Cwik09] Die im Experiment beobachteten Signale waren gut ausgeprägt und führten zu der Erkenntnis, daß die magnetischen Korrelationen in den beiden Systemen bei weitem komplexer sind als bisher angenommen bzw. für die in Abbildung 3.11 gezeigte schematische magnetische Struktur erwartet.

Abbildung 3.21 zeigt Scans konstanter Energie am magnetischen Zonenzentrum in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ für zwei Polarisationskanäle. Da die Proben so aufgebaut wurden, daß die c -Achse vertikal steht, und da außerdem das geordnete Moment in den genannten Materialien parallel zur ab -Ebene ausgerichtet ist, erlauben die yy - und zz -SF-Kanäle eine Unterscheidung zwischen Polarisatio-

nen aus der Ebene hinaus bzw. in der Ebene.

Weil das geordnete Moment vollständig in der ab -Ebene liegt [80], führen zwei verschiedene Anisotropie-Parameter zu zwei Zonenzentrums-Moden.

Die viertel-indizierte Ordnung in halbdotiertem $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ ist derjenigen im halbdotierten $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ in etwa vergleichbar und zeigt genau das gerade beschriebene Verhalten: Es treten zwei Anisotropie-Lücken auf, die mit den beiden Polarisierungen in der Ebene und aus der Ebene heraus in Zusammenhang stehen. [80] Diese Anisotropie in der Ebene spiegelt die zugrunde liegende orbitale Anordnung wider. [89]

In $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ jedoch trägt das Magnon nur zum parallelen Kanal bei, siehe Abbildung 3.21. Dies zeigt an, daß die Anisotropie im Kobaltat sehr viel stärker ist. Wie das halbdotierte Manganat besitzt auch das Kobaltat eine leichte Ebene (engl. *easy plane*, Vorzugsebene), jedoch mit einer bemerkenswerten Anisotropie-Energie.

Außerdem zeigen die Scans bei konstantem Streuvektor $\mathbf{Q} = (0.75 \ 0.25 \ 0)$, der dem magnetischen Zonenzentrum entspricht, sowie bei $\mathbf{Q} = (0.75 \ 0.75 \ 0)$, was der Zonengrenze entlang der c -Richtung entspricht, eine leicht aufgespaltene Zentrums-Mode bei 2.62(8) und 3.37(9) meV, ohne daß eine Dispersion senkrecht zu den Ebenen meßbar wäre, siehe Abbildung 3.21. Die ermittelten Energien sind in guter Übereinstimmung mit den Daten aus [34], siehe Abbildung 3.20.

Es ist bemerkenswert, daß eine vergleichbare Aufspaltung in allen hier untersuchten Systemen auftritt. Dabei ist für $\mathbf{Q} = (0.75 \ 0.75 \ 0)$ die ermittelte Energie in allen Fällen etwas größer. Dies liegt darin begründet, daß die beiden verschiedenen Streuvektoren jeweils verschiedene Untergitter messen.

Die magnetische Streuung parallel zur c -Achse ist am Zonenzentrum nach oben auf 15 meV verschoben. Die zugehörige Mode konnte in verschiedenen Richtungen durch die BRILLOUIN-ZONE verfolgt werden und wurde entsprechend in Abbildung 3.20 ergänzt.

Ein völlig identisches Verhalten zeigt das Ca-dotierte System mit $x = 0.4$. Auch hier konnte der rein in der Ebene polarisierte Zweig durch die BRILLOUIN-ZONE verfolgt werden, was die Güte und Effektivität des polarisierten Experimentes zeigt, siehe Abbildung 3.22. Außerdem konnte hier ebenfalls das in c -Richtung polarisierte optische Magnon gemessen werden.

Das Signal stimmt hervorragend mit den bisherigen Ergebnissen für die Sr-Dotierung überein. Der c -polarisierte Beitrag wurde auch für die Ca-Dotierung bei einem hohen Wert von etwa 13.5 meV gefunden.

Dabei ist zu beobachten, daß beim Eintritt in die BRILLOUIN-ZONE eine Mischung mit dem in der Ebene polarisierten Magnon erfolgt, siehe Abbildung 3.23, so daß es nicht zu einer ansteigenden Dispersion kommt, wie sie bei-

3.4 Magnetische Anregungen der Sr- und Ca-dotierten Systeme

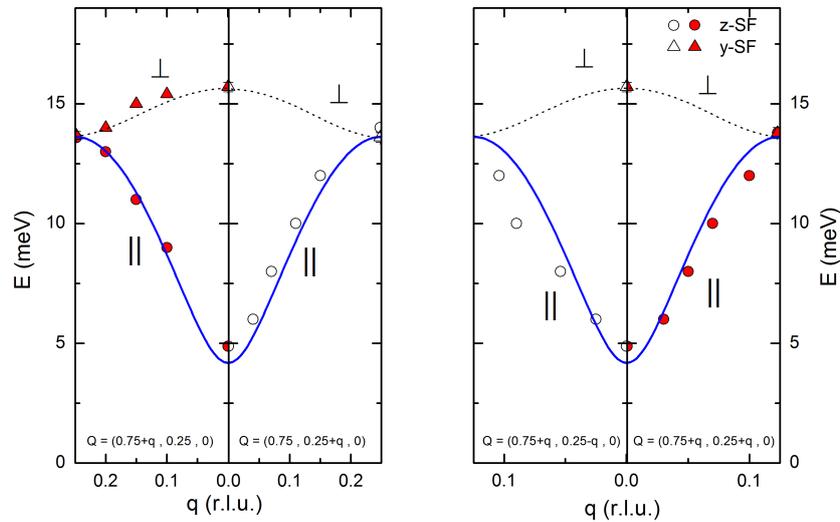


Abbildung 3.22: Dispersion in $\text{La}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_4$, gemessen mittels polarisierter Neutronenstreuung, in den wesentlichen Richtungen. Die durchgezogene Linie passt die Daten nach dem beschriebenen Modell an, Gleichung 3.2. Die Wechselwirkungsparameter, die sich aus den Daten ergeben, werden in Abschnitt 3.4.5 besprochen, außerdem werden dort die zugrundeliegenden Meßdaten gezeigt.

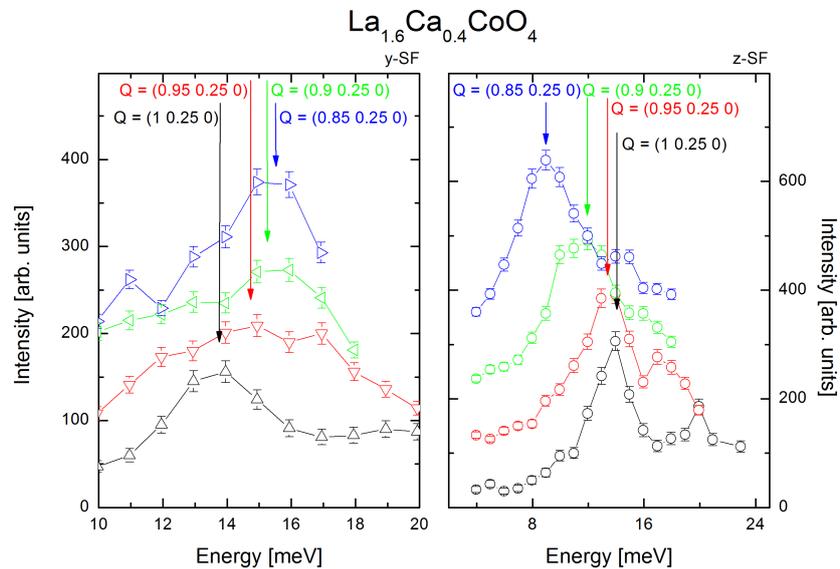


Abbildung 3.23: Dispersion in $\text{La}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_4$: Das spektrale Gewicht wird hier von der in c -Richtung polarisierten Mode bei 15 meV auf das „normale“ Magnon übertragen.

3 Magnetische Anregungen in einfach geschichteten Kobaltaten

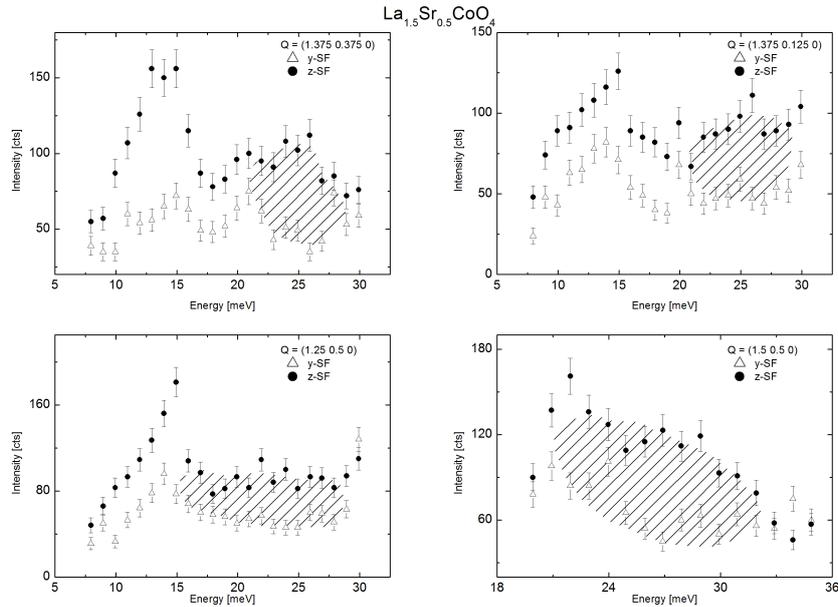


Abbildung 3.24: Auch das Signal, das bei einer hohen Energie zwischen 20 und 30 meV am Zonenrand in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ beobachtet wird, ist im wesentlichen in der Ebene polarisiert, hier also im zz-SF-Kanal zu sehen. Die Messungen am IN20 wurden bei $T = 1.5$ K und $k_f = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$ durchgeführt.

spielsweise für die Muttersubstanz (Abbildung 3.17) beobachtet wird. Die Parameter der Wechselwirkung, die sich aus den Daten ergeben, werden in Abschnitt 3.4.5 besprochen.

In einem zweiten Teil des Experimentes wurde außerdem nach einem hochenergetischen magnetischen Signal gesucht, das bei einem unpolarisierten Experiment von SENFF et al. [89] in den Manganat-Systemen beobachtet wurde, wobei zu bemerken ist, daß dies bei den Manganaten aufgrund der komplizierteren magnetischen Struktur zu erwarten ist. Im Energiebereich zwischen 20 und 30 meV läßt sich tatsächlich eine ansehnliche magnetische Streuung beobachten, die wiederum fast komplett in der Ebene polarisiert ist. Im Gegensatz zu dem genannten Experiment in [89] ist dieses magnetische Signal jedoch nicht q -abhängig, siehe Abbildung 3.24, sondern scheint mit einer lokalen Anregung zusammenzuhängen.

Es ist bemerkenswert, daß auch diese lokale Streuung immer noch völlig anisotrop ist und damit die Unausgewogenheit der beiden Polarisierungen noch verstärkt. Eine mögliche Erklärung könnte ein Spin-Übergang einer kontinuierlichen Streuung sein, die an itineranten Magnetismus erinnert.

Um den hochenergetischen Beitrag, der aus der Ebene heraus polarisiert ist, doch noch zu finden, wurden lange Energiescans am Zonenzentrum durch-

3.4 Magnetische Anregungen der Sr- und Ca-dotierten Systeme

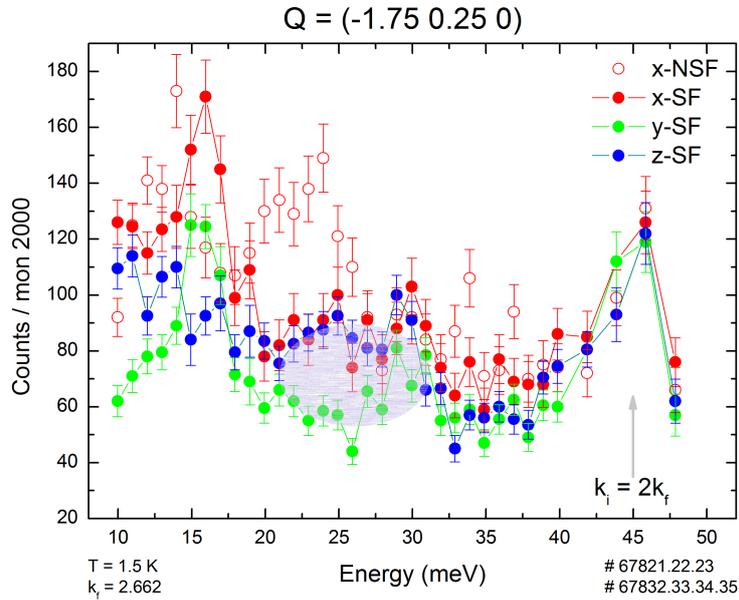


Abbildung 3.25: Energiescans am magnetischen Zonenzentrum in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf einen möglichst hohen Energieübertrag gelegt, da das aus der Ebene heraus polarisierte Signal bei hohen Energien zu finden sein könnte, siehe Text.

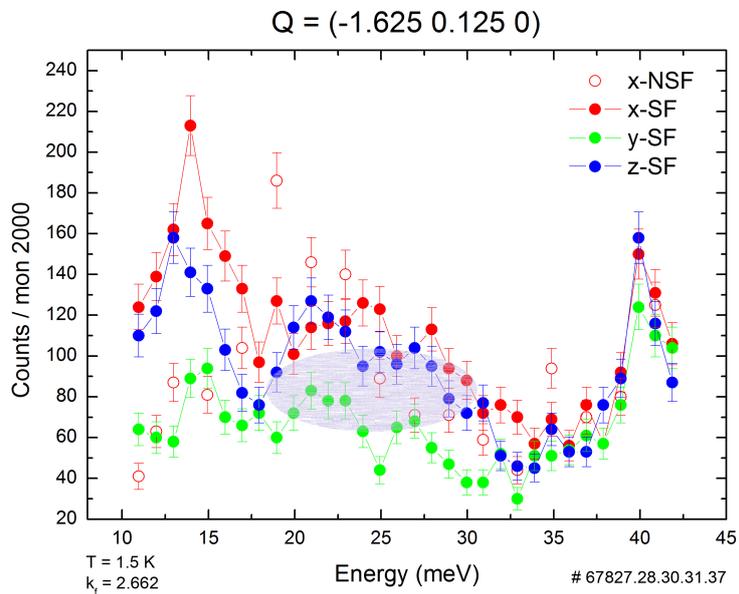


Abbildung 3.26: Energiescans am magnetischen Zonenrand in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$. Analog zu Abbildung 3.25 wurde auch hier ein hoher Energieübertrag gewählt.

geführt. Ein Beispiel dafür ist dargestellt in Abbildung 3.25. Dabei wurde der Energieübertrag unter Berücksichtigung einer vernünftigen Statistik so hoch wie möglich gewählt und bis auf 50 meV ausgeweitet. In gleicher Weise wurde auch der Zonenrand vermessen (Abbildung 3.26).

Auch in diesen Scans ist der in der Ebene polarisierte Beitrag zwischen 20 und 30 meV gut zu erkennen. Jedoch fanden sich auch so keinerlei Hinweise auf eine Anregung, die aus den Ebenen heraus polarisiert ist, so daß eine konsistente Beschreibung der magnetischen Suszeptibilität, die eine moderate Anisotropie zeigt, weil die Suszeptibilität in der Ebene χ_{ab} etwa um einen Faktor zwei größer ist, als die Suszeptibilität zwischen den Ebenen χ_c [81], und den stark anisotropen magnetischen Anregungen, die mittels Neutronenstreuung bestimmt wurden, derzeit nicht möglich ist.

3.4.5 Magnetische Dispersion im Ca-dotierten System: Vergleich und Spinzustand

Ergänzend zu den bereits genannten Dispersionen der magnetischen Anregungen in den Sr-dotierten Systemen wurden auch die verwandten mit Calcium dotierten Systeme untersucht. $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_4$ ist isostrukturell zu den Sr-dotierten Systemen und zeigt eine vergleichbare magnetische Ordnung, siehe Abschnitt 3.3.

Die magnetische Struktur der Sr-dotierten Systeme ist jedoch nahe bei Halbdotierung aufgrund der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Entartung recht instabil, was dazu führt, daß eine weitere Reihe magnetischer Ionen einfach eingefügt werden kann, wie dies bereits in Abbildung 3.11 gezeigt wurde, und tatsächlich ist die magnetische Ordnung in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ nicht perfekt kommensurabel, sondern immer inkommensurabel.

Die strukturellen Untersuchungen, die Analyse der Suszeptibilität und die perfekte Beschreibung der Dispersion nur durch die Co^{2+} -Plätze deuten stark darauf hin, daß die Co^{3+} -Ionen in den Sr-dotierten Systemen in einem nicht-magnetischen Tiefspin-Zustand vorliegen, und daß nur die Co^{2+} -Plätze magnetisch sind. Diese Vermutung wird ferner dadurch untermauert, daß die Temperatur des Übergangs in die magnetische Ordnung mit abnehmendem Co^{2+} -Gehalt (also steigender Dotierung x) ebenfalls abnimmt.

HORIGANE et al. haben für das Ca-dotierte System $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_4$ ein Co^{3+} -Hochspin-Moment vorgeschlagen und dies mit magnetischen Überstrukturreflexen begründet, die zusätzlich bei $\mathbf{Q} = (0.25 \ 0 \ l)$ mit $l = (2n + 1)/2$ beobachtet werden. [69]

Bei einem Experiment im Rahmen dieser Arbeit haben wir überprüft, daß

3.4 Magnetische Anregungen der Sr- und Ca-dotierten Systeme

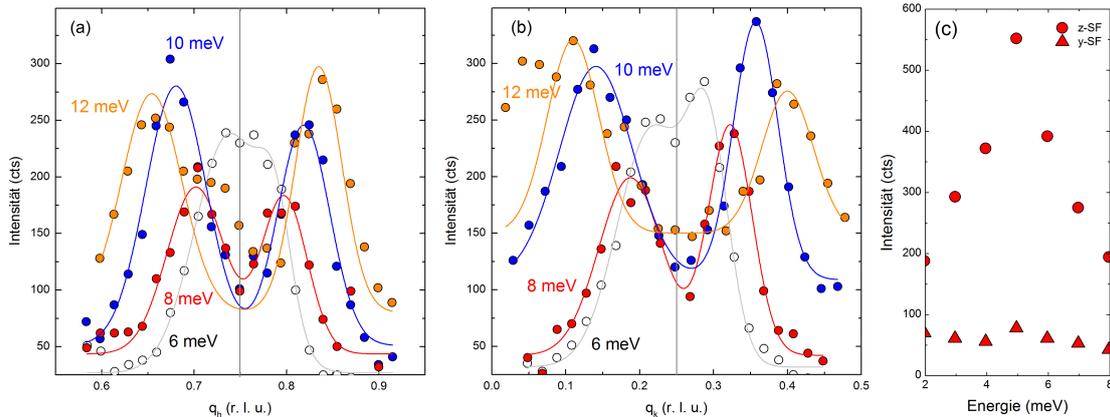


Abbildung 3.27: Rohdaten zur Dispersion in $\text{La}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_4$ entlang der wichtigsten Richtungen. Das Experiment wurde am thermischen Drei-Achsen-Spektrometer IN20 des ILL, Grenoble, durchgeführt. Dabei ist $k_f = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$ und $T = 1.8 \text{ K}$. (a) zeigt Scans in diagonaler Richtung mit $\mathbf{Q} = (0.75 + q \ 0.25 + q \ 0)$, die Zentrierung ist dabei sehr gut. (b) zeigt Scans entlang der k -Richtung mit $\mathbf{Q} = (0.75 \ 0.25 + q \ 0)$, auch hier mit guter Zentrierung, (c) zeigt einen Energiescan am Zonenzentrum. Die Anregung ist nur im zz -SF-Kanal zu beobachten und damit vollständig in der Ebene polarisiert. Dies deckt sich mit den Ergebnissen für die anderen Systeme.

diese Reflexe in unserer $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ -Probe nicht zu beobachten sind, sie müssen mindestens einen Faktor 60 kleiner sein, als die viertelzahligen Reflexe, die mit der Co^{2+} -Ordnung des Systems assoziiert werden.

Für die untersuchten Ca-Dotierungen von $x = 0.4$ und $x = 0.5$ ist noch ein weiterer Unterschied erkennbar: Unsere Probe und auch der Kristall, der in [69] untersucht wurde, zeigt fast perfekt kommensurable Ordnung, siehe Abbildung 3.10, während die mit $x = 0.4$ Sr-dotierte Probe eine inkommensurable Streifenordnung zeigt (Abbildung 3.6).

In [69] wird daher vermutet, daß die Sr- und Ca-Dotierung zu verschiedenen Co^{3+} -Spinzuständen führen: Die strukturelle Verzerrung, die durch den kleineren Ionenradius von Calcium verursacht wird, soll in diesem Bild ein Zwischenspin- oder Hochspin-Moment auf dem Co^{3+} -Platz zur Folge haben.

Ein solches Moment muß sich aber in der Magnonendispersion zeigen. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit die Dispersionen der Ca-dotierten Systeme untersucht. Für die Dotierung $x = 0.4$ ist die Dispersion am IN20 des ILL, Grenoble gemessen worden. Beispiellhaft sind einige der erhaltenen Daten in Abbildung 3.27 dargestellt.

Die Dispersion konnte in alle Richtungen gut gemessen werden. Bereits in Abbildung 3.22 ist die komplette Dispersion gezeigt, wie man sie aus allen gemessenen Daten erhält. Schon dort wurde gesagt, daß diese Disper-

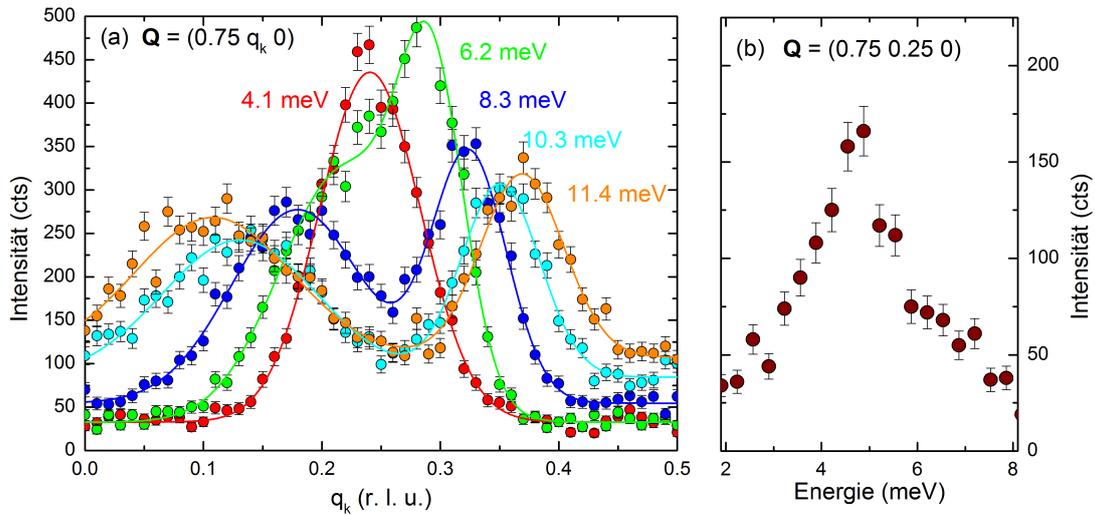


Abbildung 3.28: Rohdaten zur Dispersion in $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_4$. Das Experiment wurde am thermischen Drei-Achsen-Spektrometer 2T.1 des LLB, Saclay, durchgeführt. (a) zeigt beispielhaft die mit $\mathbf{Q} = (0.75 \ 0.25 + q \ 0)$ gemessenen Daten entlang der k -Richtung, dabei ist $k_f = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$. Der besseren Übersicht wegen sind nicht alle gemessenen Energien dargestellt. (b) zeigt einen Energiescan der Anregungslücke am Zonenzentrum mit $k_f = 1.97 \text{ \AA}^{-1}$.

sion auch hinsichtlich ihrer Anisotropie stark dem Sr-dotierten System vergleichbar ist. Dies zeigen auch die aus den Daten ermittelten Parameter. Sie lassen sich, wie auch schon zuvor bereits dargestellte Dispersionen, sehr gut mit dem beschriebenen Modell, also mit Gleichung 3.2 anpassen. Für die Dotierung $x = 0.4$ erhält man somit für die Wechselwirkung zwischen zwei Co^{2+} -Ionen $J = J_1 = 2.14(4) \text{ meV}$, sowie einen Anisotropie-Parameter von $G = 0.22(3) \text{ meV}$. Dies ist gut vergleichbar mit den für das Sr-dotierte System ermittelten Werten. [34]

Ein ähnliches Bild ergibt sich für die Dispersion in $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_4$. Abbildung 3.28 zeigt Datenbeispiele für die Messungen entlang der k -Richtung, die weiteren Richtungen wurden analog gemessen. Eine komplette Darstellung der Dispersion unter Berücksichtigung aller Daten findet sich in Abbildung 3.29. Für die Parameter der magnetischen Wechselwirkungen ergeben sich hier die Werte $J_1 = 2.38(9) \text{ meV}$ und $G = 0.16(4) \text{ meV}$, die ebenfalls nicht stark verschieden sind.

Die Tabelle 3.3 zeigt nochmals alle relevanten Parameter für die beiden Dotierungsreihen in der Übersicht. Es zeigt sich klar, daß die beiden Ca- und Sr-dotierten Systeme ihre Magnonendispersion betreffend trotz der verschiedenen Dotierung und strukturellen Verzerrung identisch sind, und zwar auch

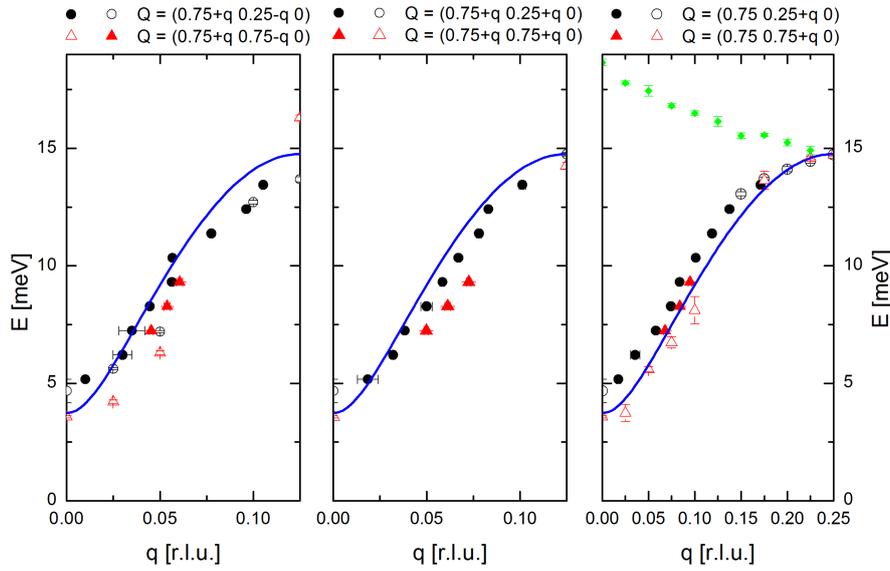


Abbildung 3.29: Dispersion in $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_4$ entlang der wichtigsten Richtungen. Das Experiment wurde am thermischen Drei-Achsen-Spektrometer 2T.1 des LLB, Saclay, durchgeführt. Die Daten wurden mit dem üblichen Modell angepaßt, siehe Text.

hinsichtlich der Polarisation.

Die Dispersion kann stets mit linearer Spinwellen-Theorie beschrieben werden, so daß eine Bestimmung der magnetischen Wechselwirkung J_{AF} zwischen zwei benachbarten Co^{2+} -Momenten für $x = 0$ und $x = 0.3$ und der Wechselwirkung J_1 zwischen zwei Co^{2+} -Momenten, die über ein dazwischen liegendes Co^{3+} -Ion verbunden sind, für $x = 0.4$ und $x = 0.5$ möglich ist.

Es findet sich dabei keinerlei Hinweis darauf, daß die Co^{3+} -Ionen einen IS- oder HS-Zustand einnehmen, die Beschreibung gelingt auch mit unmagnetischen Ionen (LS, $S = 0$). Die Annahme eines anderen Spinzustandes für die Co^{3+} -Ionen, wie sie in [69] vorgeschlagen wurde, ist daher nicht zwingend.

Die große resultierende Anisotropie dieser ladungsgeordneten Kobaltate bleibt im Hinblick auf die verwandten Kuprate, Nickelate und Manganate allerdings erstaunlich.

	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$	$\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_4$
$x = 0$	$S = 3/2$ $J_{\text{AF}} = 8.5(2) \text{ meV}$ $E = 0.20(5) \text{ meV}, D = 6.4(1) \text{ meV}$ Amplitude: 12 \rightarrow 60 meV	
$x = 0.3$	$S = 3/2$ $J_{\text{AF}} = 5.97(8) \text{ meV}$ $E \rightsquigarrow$ Sanduhr-förmige Dispersion Amplitude: 0 \rightarrow 35 meV	
$x = 0.4$		$S = 3/2$ $J_1 = 2.16(4)$ $G = 0.22(3)$ Amplitude: 5 \rightarrow 13 meV
$x = 0.5$	$S = 3/2$ $J_1 = 2.04(9)$ $G = 0.074(7)$ Amplitude: 2 \rightarrow 12 meV	$S = 3/2$ $J_1 = 2.38(9)$ $G = 0.16(4)$ Amplitude: 4 \rightarrow 15 meV

Tabelle 3.3: Übersicht aller vorliegenden Parameter der Dispersionen wie sie sich aus dem in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Modell ergeben. Alle Systeme können mit einer einfachen Co^{2+} - Co^{2+} -Wechselwirkung beschrieben werden.

4 Multiferroika

Materialien mit besonderen magnetischen und elektronischen Eigenschaften sind für die moderne Technologie von hoher Bedeutung; so werden beispielsweise Anwenderdaten auf Festplatten als Bereiche entgegengesetzter Magnetisierung gespeichert, ferner finden ferroelektrische Materialien (also solche, die eine spontane elektrische Polarisierung vorweisen, die durch ein angelegtes elektrisches Feld geändert werden kann) ihre Anwendung als Sensoren. Viele dieser ferroelektrischen Materialien sind außerdem ferroelastisch; eine Änderung ihrer elektrischen Polarisierung führt also zu einer Änderung ihrer Form. Dementsprechend können solche Materialien z. B. Schallwellen in elektrische Signale umwandeln. [90] Materialien, die zwei oder mehr „ferroische“ Eigenschaften in sich vereinen, werden *Multiferroika* genannt. [91]

Die Suche nach solchen multiferroischen Materialien ist von großer technologischer und fundamentaler Bedeutung. Gerade der Trend zu immer kleineren Geräten führte zu einem gesteigerten Interesse an multifunktionalen Materialien, damit ein einziges Gerät mehr als eine Aufgabe ausführen kann. [90,92] Insbesondere ferromagnetische und ferroelektrische Materialien sind von besonderem Interesse, weil sich neben den genannten Eigenschaften zusätzliche Funktionalitäten ergeben, etwa die durch ein elektrisches Feld gesteuerte magnetische Datenspeicherung.

Hierbei werden vor allem solche Speichermedien genannt, in denen magnetische Bits stromlos durch elektrische Spannung umgeschaltet werden können, sowohl als Bulk- als auch als Grenzflächeneffekt [93]. Alternativ könnte an Sensoren gedacht werden, die auf dem Gigantischen Magnetwiderstand basieren, und in denen die magnetische Zwischenschicht-Kopplung und damit der ausgegebene Magnetwiderstand spannungskontrolliert sind [94]. Die Realisierbarkeit all dieser Anwendungen hängt von einer zentralen Frage ab: Wie hängt die spannungsinduzierte Umkehrung der Magnetisierung von der Zeit ab? Denn für Speichermedien muß die Umkehrung der Magnetisierung innerhalb von Nanosekunden abgeschlossen sein. Aber sogar für Sensoren, in denen die Änderung der Magnetisierung langsamer sein kann, muß der spannungsinduzierte Übergang im Detail bekannt sein, um die Geräteeigenschaften zu charakterisieren. [95]

Daher sind zeitaufgelöste Messungen von großer Bedeutung, die aber erst

seit kurzem vorliegen. [95,96]

Die formale Äquivalenz der Gleichungen der Elektro- und Magnetostatik in polarisierbaren Medien erklärt zahlreiche Ähnlichkeiten in der Thermodynamik von Ferroelektrika und Ferromagneten, z. B. ihr Verhalten in externen Feldern, Anomalien bei kritischen Temperaturen und Domänenstrukturen. Diese Ähnlichkeiten sind besonders auffallend im Hinblick auf den scheinbar unterschiedlichen Ursprung von Ferroelektrizität und Magnetismus in Festkörpern: Während der Magnetismus auf der Ordnung von Elektronenspins teilweise gefüllter Ionenschalen beruht, resultiert Ferroelektrizität aus einer relativen Verschiebung von negativen und positiven Ionen, die zu einer Oberflächenladung führt. [92]

Die ersten Arbeiten im Bereich der Multiferroika zielten nun auch darauf ab, Ferroelektrizität und Magnetismus in einem Material zu vereinen. [92,97,98] Es erwies sich jedoch ungeahnt schwierig, solche Materialien zu finden oder herzustellen, und es stellte sich heraus, daß die beiden Eigenschaften sich gegenseitig ausschließen [99,100]. Ferner erkannte man, daß auch das gleichzeitige Auftreten von magnetischen und elektrischen Dipolen nicht notwendig zu einer Kopplung zwischen ihnen führt. [92,101] Erst neue theoretische Erkenntnisse und experimentelle Möglichkeiten in den letzten Jahren brachten den Durchbruch und führten zu einer regen Forschungsaktivität im Bereich der magnetoelektrischen Multiferroika. [102]

Die Kontrolle elektrischer Eigenschaften durch magnetische Felder gelang dabei in der völlig unerwarteten Materialklasse der sogenannten „frustrierten Magnete“, Beispiele sind die Perovskite $RMnO_3$, RMn_2O_5 (R steht dabei für ein Element der Seltenen Erden, *rare earths*), $Ni_3V_2O_8$, $MnWO_4$ und weitere. [92]

In der $RMnO_3$ -Serie werden beispielsweise, abhängig von der Temperatur und der Art der Seltenen Erde R , verschiedene magnetfeld-induzierte Effekte beschrieben: Zum einen kann endliche ferroelektrische Polarisation in einer sonst paraelektrischen Phase induziert werden, zum anderen kann ferroelektrische Polarisation, die ohne angelegtes magnetisches Feld vorliegt, unterdrückt werden oder auch in eine andere Richtung umklappen. [101,103,104].

Trotz aller Faszination, die diese Effekte auslösen, ist die Stärke der magnetoelektrischen Kopplung oder die Größe der elektrischen Polarisation gar nicht so besonders; im Gegenteil: die Kopplung ist schwach und die elektrische Polarisation ist um etwa zwei bis drei Größenordnungen kleiner als in einem typischen Ferroelektrikum. [92] Beispielsweise zeigt ein typisches Ferroelektrikum wie $BaTiO_3$ eine Polarisation von $P = 26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, während deren Wert für $TbMnO_3$ mit $P_c = 0.08 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bei 10 K [105] eher klein ist [106]. Dieser Wert liegt aber im typischen Bereich sogenannter uneigentlicher Ferroelektrika (*improper ferroelectrics*), in denen die ferroelektrische Ordnung ein Effekt

zweiter Ordnung und nur Teil einer komplexeren Gitterverzerrung ist, bzw. als Begleiterscheinung einer anderen Ordnung auftritt. [92, 107]

Der Grund für die hohe Empfindlichkeit der dielektrischen Eigenschaften auf ein angelegtes Magnetfeld liegt im magnetischen Ursprung der Ferroelektrizität begründet, der durch die komplexen Spinstrukturen hervorgerufen wird, die für frustrierte Magnete so charakteristisch sind. [92]

Aus diesem Grund ist auch die andere Richtung der multiferroischen Kopplung, also die Änderung der Magnetstruktur durch ein elektrisches Feld, sehr viel schwieriger zu erforschen und erfordert eine mikroskopische Technik wie die sphärische Neutronenpolarisationsanalyse, die in dieser Arbeit angewandt wird.

Die Aktualität und rege Forschungstätigkeit im Bereich der Multiferroika spiegelt sich in einer großen Fülle von Übersichtsartikeln, von denen hier nur einige wenige genannt seien: [92, 102, 108–110]. Die Darstellung der Mechanismen im folgenden Abschnitt 4.1 ist daher recht knapp gehalten und durchgängig aus [92] übernommen; dabei wurde der Abschnitt 4.1.2 aus [110] vervollständigend eingefügt. Der in den Referenzen vorgenommenen Klassifikation wird hier ebenfalls gefolgt, sie findet sich aber in ähnlicher Weise in allen genannten Artikeln. Der besseren Übersicht halber werden die in [92] bzw. [110] jeweils aufgeführten Referenzen an den einzelnen Stellen hier ebenfalls übernommen.

4.1 Mechanismen und Klassifikation

Die Rolle der Frustration ist der Schlüssel zum Verständnis der Kopplung zwischen Ferroelektrizität und magnetischer Ordnung. Diese Kopplung wird bestimmt von den Symmetrien der beiden zugehörigen Ordnungsparameter, die sich stark unterscheiden. Die elektrische Polarisation \mathbf{P} und das elektrische Feld \mathbf{E} ändern unter Inversion der Ortskoordinaten $\mathbf{r} \mapsto -\mathbf{r}$ ihr Vorzeichen, aber bleiben invariant unter Zeitumkehr $t \mapsto -t$. Die Magnetisierung \mathbf{M} und das magnetische Feld \mathbf{H} verhalten sich gerade umgekehrt: räumliche Inversion beläßt sie unverändert, wogegen Zeitumkehr das Vorzeichen ändert.

Wegen dieses Unterschieds in den Transformationseigenschaften, ist eine lineare Kopplung zwischen (\mathbf{P}, \mathbf{E}) und (\mathbf{M}, \mathbf{H}) wie sie durch die MAXWELL-Gleichungen beschrieben wird nur möglich, wenn diese Vektoren sowohl zeitlich als auch räumlich variieren: z. B. müßten räumliche Ableitungen von \mathbf{E} proportional zur zeitlichen Ableitung von \mathbf{H} sein und umgekehrt.

Die Kopplung zwischen statischem \mathbf{P} und \mathbf{M} kann daher nur nicht-linear sein und beispielsweise resultieren aus Ladungs-, Spin-, orbitalen und Gitter-

freiheitsgraden. Sie ist in Festkörpern immer vorhanden, wenn auch normalerweise sehr schwach. Ob elektrische Polarisation in einem magnetisch geordneten Zustand induziert wird, hängt wesentlich von seiner Form ab. Ein kleiner Energiegewinn proportional zu $-P^2M^2$ (also vierter Ordnung) wird nicht zu einer Polarisation führen, weil er überkompensiert wird durch den Energieverlust aufgrund der Gitterverzerrung proportional zu $+P^2$.

Wenn die magnetische Ordnung inhomogen ist, d. h. wenn M über dem Kristall variiert, erlaubt die Symmetrie auch eine Kopplung dritter Ordnung $PM\partial M$. Weil diese linear in P ist, wird jede beliebig schwache Wechselwirkung dieser Art sofort zu einer elektrischen Polarisation führen, sobald magnetische Ordnung einer geeigneten Art einsetzt. Es kann gezeigt werden, daß die elektrische Polarisation P , die durch eine Magnetisierung M induziert wird, für orthorhombische Kristalle von der Form

$$P \propto [(M \cdot \partial)M - M(\partial \cdot M)]. \quad (4.1)$$

sein muß [111,112].

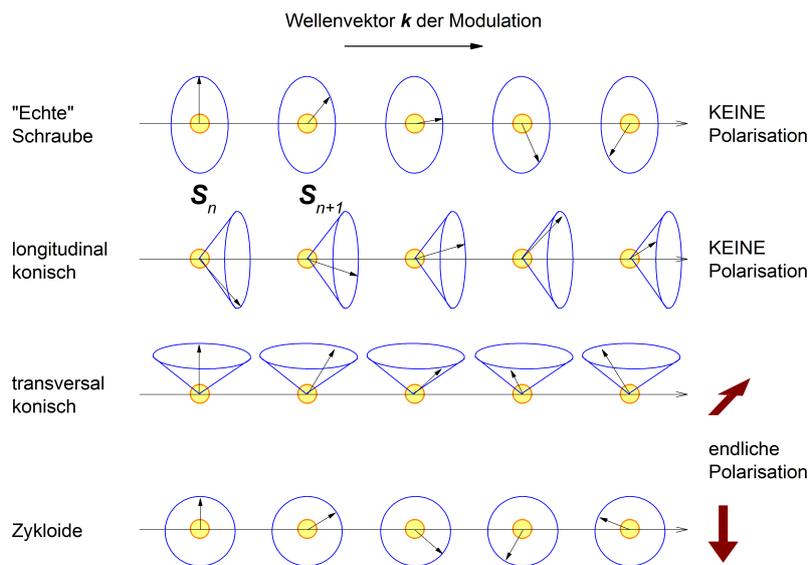


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der verschiedenen Typen magnetischer Spiralstrukturen für eine eindimensionale Spinkette. Die Größe der makroskopischen elektrischen Polarisation gemäß der DZYALOSHINSKII-MORIYA-Wechselwirkung ist jeweils angegeben. Die Klassifikation entspricht derjenigen in [110].

An dieser Stelle wird Frustration wichtig, sie kann für räumliche Variationen der Magnetisierung im Kristall sorgen. Die Periode der magnetischen Zustände in frustrierten Systemen hängt von den Stärken der konkurrierenden

Wechselwirkungen ab und ist oftmals inkommensurabel in Bezug auf die Periodizität des Kristalls.

4.1.1 Dzyaloshinskii-Moriya-Mechanismus

Eine ferromagnetische ($J_{FM} < 0$) Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn einer Spinkette hat einen Grundzustand, in dem alle Spins parallel ausgerichtet sind. Wenn nun die Wechselwirkung zwischen übernächsten Nachbarn antiferromagnetisch ($J_{AFM} > 0$) ist, so wird die einfache Ordnung frustriert. Falls diese Wechselwirkung ausreichend stark ist, wird ein magnetischer Spiralzustand stabilisiert, siehe Abbildung 4.2:

$$\mathbf{M} = M_a \mathbf{e}_a \cos kx + M_b \mathbf{e}_b \sin kx + M_c \mathbf{e}_c, \quad (4.2)$$

wobei \mathbf{e}_a und \mathbf{e}_b orthogonale Einheitsvektoren sind und der Wellenvektor k gegeben ist durch

$$\cos(k/2) = -J_{AFM} / (4J_{FM}).$$

Ferner ist \mathbf{e}_c die Rotationsachse der Spins, und es gilt $\mathbf{e}_c = \mathbf{e}_a \times \mathbf{e}_b$.



Abbildung 4.2: Frustrierte Spinkette mit ferromagnetischer Nächster-Nachbar- und antiferromagnetischer Übernächster-Nachbar-Wechselwirkung. Im Fall der isotropen (HEISENBERG) Spinkette mit $H_n = \sum_n [J_{FM} \mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n+1} + J_{AFM} \mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n+2}]$ ist der klassische Grundzustand für $J_{AFM} / |J_{FM}| > 1/4$ eine magnetische Spirale.

Wie jede andere magnetische Ordnung bricht die magnetische Spirale die Zeitumkehrsymmetrie. Zusätzlich bricht sie auch die räumliche Inversionsymmetrie, weil ein Vorzeichenwechsel aller Ortskoordinaten die Richtung der Rotation der Spirale umkehrt. Deshalb läßt die Symmetrie des Spiralzustandes das gleichzeitige Auftreten elektrischer Polarisierung zu, deren Vorzeichen an die Richtung der Spinrotation gekoppelt ist.

Im Gegensatz dazu kann eine Ordnung nach Art einer sinusförmigen Spindichtewelle $\mathbf{S}_n = S \cos kx_n$ keine Ferroelektrizität induzieren, weil sie invariant unter der Inversion $x_n \mapsto -x_n$ ist.

Weil aber magnetische Anisotropien unvermeidlich in realen Materialien vorkommen, tritt die sinusförmige Ordnung typischerweise bei einer höheren Temperatur auf als die spirale. Aus diesem Grund liegt die ferroelektrische

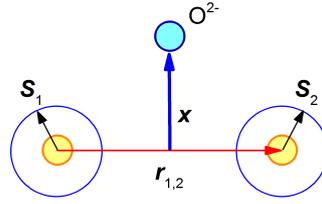


Abbildung 4.3: Prinzip der DZYALOSHINSKII-MORIYA-Wechselwirkung, $\mathcal{H}_{DM} = D_{1,2} \cdot [\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2]$. Der DZYALOSHINSKII-Vektor ist proportional zur Spin-Orbit-Kopplungskonstante λ und hängt von der Position des Sauerstoff-Ions zwischen zwei magnetischen Ionen ab, $D_{1,2} \propto \lambda \mathbf{x} \times \mathbf{r}_{1,2}$.

Übergangstemperatur in frustrierten Magneten gewöhnlich etwas unterhalb der Temperatur des ersten magnetischen Übergangs.

Spiralzustände werden durch zwei Vektoren gekennzeichnet, den Wellenvektor \mathbf{k} und die Achse e_c , um die die Spins rotieren. Im Beispiel oben (Abbildung 4.2) liegt \mathbf{k} parallel zur Spinkette und die Rotationsachse ist wie bereits beschrieben $e_c = e_a \times e_b$. Mit Gleichung 4.1 folgt, daß das induzierte Dipolmoment sowohl auf \mathbf{k} als auch auf e_c senkrecht steht:

$$\mathbf{P} = M_a M_b \cdot (e_c \times \mathbf{k}). \quad (4.3)$$

Damit wird erstens klar, daß magnetische Spiralzustände elektrische Polarisation erzeugen können, und zweitens, in welche Richtung die Polarisation auftreten muß. Doch wie sieht das mikroskopische Prinzip aus? Ein solcher mikroskopischer Mechanismus für die durch magnetische Spiralen induzierte Ferroelektrizität wurde beschrieben durch KATSURA *et al.* [113] und SERGIENKO *et al.* [114]. Er beruht auf der antisymmetrischen DZYALOSHINSKII-MORIYA-Wechselwirkung (DM) $D_{n,n+1} \cdot [\mathbf{S}_n \times \mathbf{S}_{n+1}]$, wobei $D_{n,n+1}$ DZYALOSHINSKII-Vektor genannt wird [115,116]. Diese Wechselwirkung ist eine relativistische Korrektur zum gewöhnlichen Superaustausch. Ihre Stärke ist proportional zur Spin-Orbit-Kopplungskonstante und sie bevorzugt nicht-kollineare Spinordnung. Ferroelektrizität, die durch eine magnetische Spiralordnung induziert wird, ist der inverse Effekt. Er resultiert aus der Austauschstriktion, einer Gitterrelaxation in einem magnetisch geordneten Zustand. Der Austausch zwischen Spins von Übergangsmetall-Ionen wird üblicherweise von Liganden vermittelt, zum Beispiel von Sauerstoff-Ionen, die Bindungen zwischen Paaren von Übergangsmetallen formen. Der DZYALOSHINSKII-Vektor $D_{n,n+1}$ ist proportional zu $\mathbf{x} \times \mathbf{r}_{n,n+1}$, mit dem Einheitsvektor $\mathbf{r}_{n,n+1}$, der zwei aufeinanderfolgende magnetische Ionen n und $n+1$ verbindet. \mathbf{x} ist die Verschiebung

des Sauerstoff-Ions von dieser Verbindungslinie, siehe Abbildung 4.3. Daher wächst die Energie der DM mit x , was dem jeweiligen Grad der Symmetriebrechung an der Sauerstoffposition entspricht. Weil im Spiralzustand das Vektorprodukt $\mathbf{S}_n \times \mathbf{S}_{n+1}$ für alle Paare von benachbarten Spins dasselbe Vorzeichen hat, schiebt die DM negative Sauerstoff-Ionen in eine Richtung senkrecht zur Spinkette aus positiven magnetischen Ionen. Dadurch wird eine elektrische Polarisation senkrecht zur Spinkette erzeugt [114]. Dieser Mechanismus kann auch durch den sogenannten Spinfluß (*spin-current*) $\mathbf{j}_{n,n+1} \propto \mathbf{S}_n \times \mathbf{S}_{n+1}$ ausgedrückt werden, der die Präzession des Spins \mathbf{S}_n im Feld des Spins \mathbf{S}_{n+1} beschreibt.¹ Die erzeugte elektrische Polarisation ist dann gegeben durch

$$\mathbf{P} \propto \mathbf{r}_{n,n+1} \times \mathbf{j}_{n,n+1} \propto \mathbf{r}_{n,n+1} \times (\mathbf{S}_n \times \mathbf{S}_{n+1}). \quad (4.4)$$

Obwohl Gleichung 4.3 für viele Multiferroika funktioniert, beispielsweise für die in Abschnitt 4.2 beschriebenen, ist der generelle Ausdruck für die magnetisch erzeugte Polarisation komplizierter. Insbesondere wenn die Rotationsachse der Spins (e_c) nicht entlang einer Kristallachse orientiert ist, hängt die Orientierung von \mathbf{P} von den Stärken der magnetischen Kopplung entlang der verschiedenen kristallographischen Richtungen ab. Solch eine Situation tritt zum Beispiel in MnWO_4 auf [117, 118], siehe dazu besonders Abschnitt 4.3.

4.1.2 Polarisation in echten Schrauben

Die am meisten verbreitete Form von Spiralmagneten ist der Typ der „echten“ Schraube (siehe Abbildung 4.1), in der der Modulationsvektor \mathbf{k} senkrecht zur Ebene der Spinspirale steht. Gemäß dem inversen DZHALOSHINSKII-MORIYA-Mechanismus, Gleichung 4.4, und auch nach Gleichung 4.3 kann diese Form jedoch alleine keine Ferroelektrizität erzeugen. Es kann aber zu einer elektrischen Polarisation kommen, wenn ein externes Magnetfeld die Schraube derartig modifiziert, daß eine konische Magnetstruktur vorliegt, die dann wiederum über DM ferroelektrisch sein kann, oder zum anderen, wenn die Spins der Schraube auf einer Atomebene liegen, die nicht zweizählig rotationssymmetrisch (C2) zum Schraubenvektor \mathbf{k} ist, denn dann wird aus Symmetrieüberlegungen klar, daß Polarisation erlaubt ist. Dabei kann das zugrunde liegende chemische Gitter ohne magnetische Ordnung durchaus zentrosymmetrisch sein. Die Polarisation kann außerdem unabhängig von kkommensurabler oder inkommensurabler magnetischer Ordnung beobachtet werden. Ein Beispiel für

¹Dieses Modell wird in der Literatur daher entweder Spinflußmodell, *spin-current model*, oder (inverser) DZHALOSHINSKII-MORIYA-Mechanismus genannt.

ein solches System sind die Delafossit-Mineralien, AMO_2 , mit ($A = \text{Cu, Ag}$; $M = \text{Cr, Fe}$). [110]

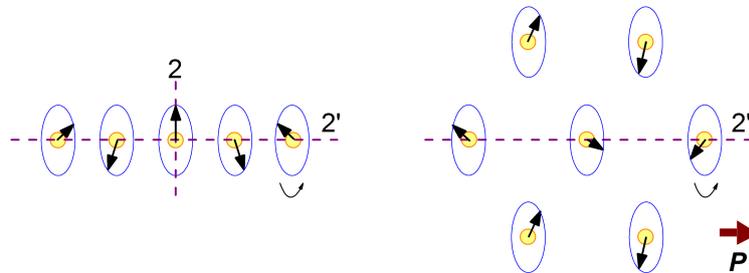


Abbildung 4.4: Symmetrien in echten Schrauben: links die Symmetrieelemente, die kompatibel mit einer Schraubenordnung sind, rechts die Schraubenordnung in Delafossit, der Pfeil deutet die Richtung der elektrischen Polarisation an, die parallel zum Wellenvektor k steht. Eine ausführliche Darstellung findet sich in [110].

In Abbildung 4.4 ist gezeigt, daß eine Magnetstruktur in Form einer echten Schraube folgende Symmetrieelemente enthält: eine $2'$ -Achse (also eine zweizählige Drehachse gefolgt von einer Zeitumkehr) entlang des k -Vektors und eine 2 -Achse (zweizählige Drehachse) senkrecht zu k . Diese orthogonale Anordnung verhindert, daß das System polar wird, so daß echte Schrauben in der Regel keine Ferroelektrizität induzieren. Wenn jedoch im Kristallgitter keine zweizählige Symmetrie in einer Ebene senkrecht zu k vorliegt, kann die $2'$ -Achse ungebrochen bleiben und eine Polarisation P ($\parallel k$) ist erlaubt (siehe Abbildung 4.4, rechts). Eine ähnliche Symmetrieüberlegung kann zeigen, daß Ferroelektrizität auch erlaubt sein kann in einer 120° -Spinstruktur, der häufigsten magnetischen Ordnung in einem dreieckigen Gitter mit klassischen HEISENBERGSPINS. [110]

Der mikroskopische Ursprung der magnetoelektrischen Kopplung ist in diesen Fällen allerdings noch nicht vollständig verstanden. [110] Als mögliche Erklärung für Kristalle mit trikliner, monokliner und rhomboedrischer Symmetrie schlägt ARIMA in [119] Variationen in der Metall-Ligand-Hybridisierung (π -Bindung zwischen Fe oder Cr und O) unter Spin-Orbit-Wechselwirkung vor. Die ferroelektrische Polarisation in dem Delafossit CuFeO_2 kann damit erfolgreich beschrieben werden. Außerdem wird die Relation zwischen der Richtung der Polarisation und dem magnetischen Modulationsvektor k korrekt vorhergesagt. [110]

Die Entdeckung der Multiferroizität in $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ -Systemen und auch in AMO_2 legt nahe, daß der inverse DM-Mechanismus nicht die einzige Möglichkeit ist, lokale Polarisation zwischen gekanteten Spins zu erzeugen. Ähnliche

Symmetrieargumente wie oben werden sicher dazu beitragen, weitere Multi-ferroika zu entdecken, die andere mikroskopische Ursachen der Ferroelektrizität haben. [110]

4.1.3 Polarisation bei kollinear magnetischer Ordnung

Spirale Spinanordnungen sind nicht die einzige Möglichkeit, elektrische Polarisation magnetisch zu induzieren, auch kollineare Spinstrukturen in frustrierten Magneten mit verschiedenen Arten magnetischer Ionen können dazu führen. Auch wenn der zugrundeliegende Mechanismus für diese Arbeit keine weitere Rolle spielt, sei er hier der Vollständigkeit halber beispielhaft beschrieben (aus [92]).

Für $25 \text{ K} \lesssim T \lesssim 40 \text{ K}$ sind in orthorhombischem RMn_2O_5 (R ein Selten-Erd-Atom: Pr bis Lu, Bi und Y) die Mn^{3+} -Ionen mit Spin $S = 2$ und die Mn^{4+} -Ionen mit Spin $S = 3/2$ in antiferromagnetischen Zick-Zack-Ketten entlang der a -Richtung angeordnet. Darüber hinaus bilden sie in der ab -Ebene Schleifen mit fünf Spins auf den Plätzen: $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}$. Die Nächste-Nachbar-Wechselwirkung innerhalb der Schleifen ist antiferromagnetisch und bevorzugt antiparallele Ausrichtung benachbarter Spins. Weil jedoch eine ungerade Anzahl von Spins jeweils eine Schleife bilden, können die Spins nicht in allen Bindungen antiparallel stehen, was zu Frustration führt und komplexere magnetische Strukturen bevorzugt.

Um zu verstehen, wie nun Ferroelektrizität in diesem nahezu kollinearen Zustand induziert werden kann, sei daran erinnert, daß die Hälfte der $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ -Paare in benachbarten Ketten ungefähr antiparallelen Spin haben, während die andere Hälfte der Spins mehr oder weniger parallel steht. Die Austauschstriktion bewegt nun die Ionen (hauptsächlich die Mn^{3+} -Ionen) so, daß die Spin-Austausch-Energie optimiert wird: Dabei werden Ionen mit antiparallelem Spin zueinander gezogen, während sich Ionen mit parallelem Spin trotz der antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung voneinander weg bewegen. Diese Verzerrung, die auch die Inversionssymmetrie bricht, führt dann zu einer elektrischen (Netto-)Polarisation in b -Richtung.

Neben der gerade beschriebenen kommensurablen antiferromagnetischen Phase gibt es in den Selten-Erd-Manganaten RMn_2O_5 noch weitere magnetische Phasen, die ebenfalls ferroelektrisch sind. Die zugrunde liegenden Mechanismen werden im Rahmen dieser Arbeit allerdings ebenfalls nicht benötigt, so daß hier auf eine weitergehende Beschreibung verzichtet wird und auf die entsprechende Literatur verwiesen sei, z. B. [120, 121] für $R = \text{Tb}$.

Eine Zusammenfassung aktueller Multiferroika geordnet nach Mechanismen findet sich in Tabelle 4.1.

4.2 Spiralordnung und Ferroelektrizität in $RMnO_3$, $R = (\text{Tb,Dy})$

Die in Unterabschnitt 4.1.1 gemachten Überlegungen erklären gut das Wechselspiel der magnetischen und elektrischen Phänomene der in Kapitel 6 untersuchten Systeme TbMnO₃ und DyMnO₃.

Dort führen strukturelle Verzerrungen zur Frustration der verschiedenen magnetischen Wechselwirkungen, wie es in Abschnitt 6.1 beschrieben wird. Mit fallender Temperatur und Anwachsen der Größe der Magnetisierung wird ein Spiralzustand mit rotierenden Spins energetisch begünstigt, der bei ~ 28 K einsetzt und Ferroelektrizität induziert. [123] Dabei ist der Wellenvektor k parallel zu b und die Spins rotieren um die a -Achse, was gemäß Gleichung 4.3 eine Polarisation entlang der c -Achse induziert. Das ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden.

4.3 Mechanismus in MnWO₄

Detaillierte Studien zur magnetischen Ordnung in MnWO₄ [124,125] haben gezeigt, daß unterhalb von 12.3 K eine spirale magnetische Struktur vorherrscht, die die Voraussetzungen von Gleichung 4.3 zu erfüllen scheint. Im Hinblick auf das multiferroische Verhalten ist diese magnetische Phase von Interesse, weil Rotationsachse der Spirale e sich vom Wellenvektor k unterscheidet, was gemäß Gleichung 4.3 zu Ferroelektrizität führen sollte. Die Ebene der Spirale ist um etwa 34° gegen die ab -Ebene geneigt, dementsprechend ist die Rotationsachse um 124° gegen die a -Achse geneigt. Gemäß Gleichung 4.3 wird daher eine elektrische Polarisation in der Spiralebene erwartet, die gegen die b -Achse um 80° geneigt ist. [117]. Diese Betrachtung erklärt zwar das Auftreten der Polarisation, sagt aber die Richtung nicht korrekt voraus.

Hierzu ist eine genauere Analyse mithilfe des in Unterabschnitt 4.1.1 beschriebenen mikroskopischen Modells nötig. Gemäß Gleichung 4.4 liegt in diesem Modell die Polarisation entlang $\mathbf{r}_{n,n+1} \times (\mathbf{S}_n \times \mathbf{S}_{n+1})$. Weil die Spiralebene 34° gegen die ab -Ebene geneigt ist, liegt $(\mathbf{S}_n \times \mathbf{S}_{n+1})$ in der ac -Ebene und schließt einen Winkel von 124° mit der a -Achse ein. Da nun die Mn²⁺-Ionen Ketten bilden, die etwa entlang der c -Achse liegen, ist $\langle \mathbf{r}_{n,n+1} \rangle = [0 \ 0 \ 1]$. Daher

sollte die Polarisation entlang der b -Richtung liegen, was in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ist. [118]

4.4 Chiralität und chirales Verhältnis

Es gibt Strukturen, die nicht invariant gegenüber einer Spiegelung sind, so wie rechte und linke Hände. Solche Strukturen werden *chiral* genannt, abgeleitet vom griechischen Wort $\chi\epsilon\acute{\iota}\rho$, „Hand“. Dieses Konzept ist von fundamentaler Bedeutung in der Chemie und der Biologie. Die selektive chemische Synthese chiraler Moleküle ist entscheidend für eine verlässliche und sichere Produktion von Medikamenten und Nahrungsmitteln. Dabei ist zu beachten, daß die Chiralität von Molekülen und Kristallen nach erfolgter Synthese nur schwierig zu ändern ist, weil sie durch die chemischen Bindungen bestimmt wird.

Eine spirale Spinstruktur, wie sie in vielen Multiferroika zu finden ist, ist ebenfalls chiral, sollte aber viel flexibler sein, weil der Spin ein quantenmechanisches und relativistisches Objekt ist und somit die Möglichkeit bietet, die Chiralität durch externe Parameter zu kontrollieren. [126] Ergänzend zu den Überlegungen in Abschnitt 2.1 werden daher im Folgenden Parameter vorgestellt, die eine mikroskopische Messung der Chiralität mittels Neutronenstreuung ermöglichen.

Im Fall der unpolarisierten Neutronenstreuung ist die Intensität der gestreuten Strahlung gegeben durch das Quadrat des magnetischen Strukturformfaktors (Gleichung 2.10)

$$M_{\perp}(\mathbf{Q}) = \gamma r_0 \sum_{\alpha} f_{\alpha}(\mathbf{Q}) \left(\boldsymbol{\mu}_{\alpha} - \frac{1}{Q^2} (\boldsymbol{\mu}_{\alpha} \cdot \mathbf{Q}) \mathbf{Q} \right) e^{i\mathbf{Q}R_{\alpha}}.$$

Wie üblich sei das Koordinatensystem mit x entlang \mathbf{Q} , y in der Streuebene, aber senkrecht zu \mathbf{Q} und z vertikal. In diesem System kann $M_{\perp}(\mathbf{Q})$ zerlegt werden in die Komponenten $M_y(\mathbf{Q})$ und $M_z(\mathbf{Q})$. Die Polarisationsanalyse fordert zusätzliche Auswahlregeln [11]: Bei Spin-flip-Streuung (SF) muß die dazu beitragende Magnetisierung senkrecht zur Polarisation der Neutronen sein.

Mit Hilfe der dreidimensionalen Polarisationsanalyse des CRYOPAD (Abschnitt 2.3) kann die vollständige Polarisationsmatrix bestimmt werden, da einfallende und auslaufende Polarisation unabhängig von einander kontrolliert werden können.

$\sigma_{ij}^{\downarrow\uparrow}$ bezeichnet wie in Abschnitt 2.3 eingeführt die Intensität in dem Kanal mit der einlaufenden Polarisation entlang i , während die auslaufende Polarisation entlang j gesetzt ist. Die Pfeile deuten dabei die Richtungen der Polarisierungen an.

Die magnetische Streuung kann zerlegt werden in die Beiträge $M_y(\mathbf{Q}) \cdot M_y^*(\mathbf{Q})$ and $M_z(\mathbf{Q}) \cdot M_z^*(\mathbf{Q})$ und den chiralen Term,

$$M_{ch}(\mathbf{Q}) = i\{M_{\perp}(\mathbf{Q}) \times M_{\perp}^*(\mathbf{Q})\}, \quad (4.5)$$

der die Neutronenpolarisation in Richtung des Streuvektors rotiert und der nur eine endliche x -Komponente $M_{ch}(\mathbf{Q})$ besitzt.

Eine magnetische Zykloide ist zwar die optimale Struktur zur Erzeugung von Ferroelektrizität und unterscheidet auch rechte und linke Drehung, allerdings ist es nicht möglich, einer solchen Struktur eine skalare Chiralität (oder Händigkeit) zuzuordnen. Eine solche Chiralität könnte zum Beispiel definiert werden durch $\mathbf{q}_{prop} \cdot (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2)$. Bei einer Zykloide sind allerdings der Propagationsvektor und die Spiralebene parallel, die eben definierte Händigkeit wäre Null. Aus diesem Grund wird der chirale Term M_{ch} zur Beschreibung der chiralen Domänen benutzt. Der Mechanismus der inversen DZYALOSHINSKII-MORIYA-Wechselwirkung beinhaltet das Kreuzprodukt benachbarter Spins und kann daher mit dem chiralen Term (Gleichung 4.5) assoziiert werden. [11]

Bei der sphärischen Polarisationsanalyse kann der chirale Term in drei Kanälen bestimmt werden. Verglichen mit der gesamten magnetischen Streuung wird er im xx -Kanal gemessen als

$$\sigma_{xx}^{\downarrow\uparrow} = [M_y(\mathbf{Q}) \cdot M_y^*(\mathbf{Q}) + M_z(\mathbf{Q}) \cdot M_z^*(\mathbf{Q})] - M_{ch}(\mathbf{Q})$$

und ebenso

$$\sigma_{xx}^{\uparrow\downarrow} = [M_y(\mathbf{Q}) \cdot M_y^*(\mathbf{Q}) + M_z(\mathbf{Q}) \cdot M_z^*(\mathbf{Q})] + M_{ch}(\mathbf{Q}).$$

Dementsprechend ergibt sich das sogenannte *chirale Verhältnis* zu:

$$r_{\text{chiral}} = \frac{M_{ch}(\mathbf{Q})}{M_y(\mathbf{Q}) \cdot M_y^*(\mathbf{Q}) + M_z(\mathbf{Q}) \cdot M_z^*(\mathbf{Q})} = \frac{\sigma_{xx}^{\uparrow\downarrow} - \sigma_{xx}^{\downarrow\uparrow}}{\sigma_{xx}^{\uparrow\downarrow} + \sigma_{xx}^{\downarrow\uparrow}}. \quad (4.6)$$

Alternativ kann der chirale Beitrag auch über die nicht-diagonalen Komponenten der Polarisationsmatrix bestimmt werden:

$$r_{\text{chiral}} = \frac{\sigma_{yx}^{\uparrow\downarrow} - \sigma_{yx}^{\uparrow\uparrow}}{\sigma_{yx}^{\uparrow\downarrow} + \sigma_{yx}^{\uparrow\uparrow}} = \frac{\sigma_{yx}^{\downarrow\uparrow} - \sigma_{yx}^{\downarrow\downarrow}}{\sigma_{yx}^{\downarrow\uparrow} + \sigma_{yx}^{\downarrow\downarrow}}. \quad (4.7)$$

Analog zum yx -Kanal kann das chirale Verhältnis auch im zx -Kanal gemessen werden. In den Gleichungen 4.6 und 4.7 wird jeglicher nukleare Beitrag vernachlässigt, da die untersuchten BRAGG-Peaks rein magnetisch sind. Die polarisierte Neutronenstreuung erforscht daher direkt den chiralen Term.

Wenn die magnetische Ordnung in der Probe eine perfekte Spirale ist und die Spiralebene senkrecht zum Streuvektor \mathbf{Q} liegt, ist die Spin-flip-Streuung $\sigma_{xx}^{\downarrow\uparrow}$ oder $\sigma_{xx}^{\uparrow\downarrow}$ nur für eine einfallende Polarisation endlich, weil $M_{ch}(\mathbf{Q})$ und $M_y(\mathbf{Q}) \cdot M_y^*(\mathbf{Q}) + M_z(\mathbf{Q}) \cdot M_z^*(\mathbf{Q})$ von derselben absoluten Größe sind. Somit erhält man $r_{\text{chiral}} = \pm 1$. Ist die geometrische Bedingung, daß \mathbf{Q} senkrecht zur Spiralebene steht, nicht länger erfüllt, reduziert sich der chirale Beitrag zur Streuung r_{chiral} auch für die ideale Eindomänen-Spirale. Um also einen starken chiralen Term zu detektieren, muß ein geeigneter Streuvektor gewählt werden. Außerdem müssen im realen Kristall die chiralen Domänen ausgerichtet werden, so daß sich nahezu eine Eindomänen-Struktur bildet. In den Multiferroika kann diese Ausrichtung durch Anlegen eines elektrischen Feldes an den Kristall erreicht werden. Das Vorzeichen des chiralen Terms folgt dabei dem Vorzeichen des zur Polung angelegten elektrischen Feldes, was für TbMnO_3 [127], LiCu_2O_2 [128] und MnWO_4 [129] durch polarisierte Neutronenstreuung gezeigt wurde.

5 Chiraler Magnetismus in MnWO_4

Die Multiferroizität von MnWO_4 wurde im Jahr 2006 von HEYER et al. [117], TANIGUCHI et al. [118] und ARKENBOUT et al. [130] unabhängig voneinander gefunden. Unter den mannigfachen bekannten Multiferroika nimmt MnWO_4 mittlerweile wie TbMnO_3 die Rolle eines Modellsystems ein.

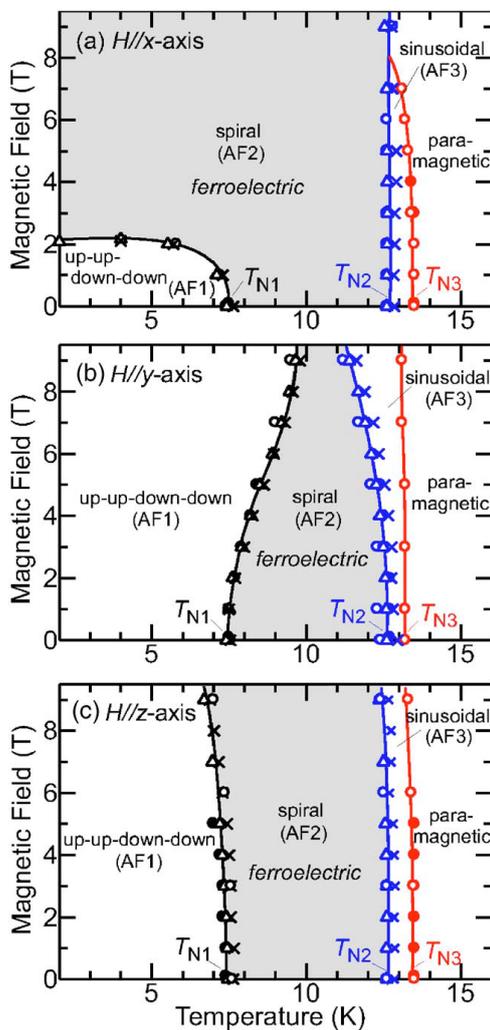


Abbildung 5.1: Magnetische und elektrische Phasendiagramme von MnWO_4 mit Magnetfeldern entlang (a) der x -Achse, (b) y -Achse und (c) z -Achse. Ausgefüllte Kreise, leere Kreise, leere Dreiecke bzw. Kreuze stellen Meßdaten aus Messungen jeweils der Magnetisierung, der spezifischen Wärme, der dielektrischen Konstante und des Pyrostroms dar. Grau hinterlegte Regionen zeigen die ferroelektrischen Phasen an. Aus [130]; Reprinted figure with permission from A. H. ARKENBOUT, T. T. M. PALSTRA, T. SIEGRIST, and T. KIMURA, Phys. Rev. B 74(18), 184431 (2006). Copyright 2006 by the American Physical Society.

Die Gründe dafür liegen auf der Hand: Zum einen ist die magnetische Struktur vergleichsweise einfach, weil kein Selten-Erd-Atom sondern nur eine

Art von Übergangsmetall-Ionen zur magnetischen Ordnung beiträgt. Zum anderen umfaßt das reiche magnetische Phasendiagramm (siehe Abbildung 5.1) vielerlei Übergänge von der multiferroischen Phase in andere geordnete oder ungeordnete Zustände, die es erlauben, Memory-Effekte zu untersuchen. [131] Eine Vielzahl von Prozessen führt zu nicht-zentrosymmetrischen, vorzugsweise frustrierten oder inkommensurablen Spinstrukturen. Dadurch ist magnetisch induzierte elektrische Polarisierung teilweise bis zur Raumtemperatur zugänglich. [132]

5.1 Kristall- und Magnetstruktur

MnWO_4 , das Mineral *Hübnerit*, ist eines der beiden Endglieder der Wolframit-Mischreihe $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ und kristallisiert dementsprechend in der sogenannten Wolframit-Struktur. Diese gehört zur monoklinen Raumgruppe $P2/c$, die Gitterkonstanten für MnWO_4 sind $a = 4.830 \text{ \AA}$, $b = 5.7603 \text{ \AA}$, $c = 4.994 \text{ \AA}$ mit $\beta = 91.08^\circ$ bei Raumtemperatur.

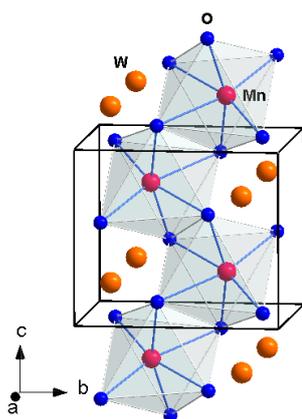


Abbildung 5.2: Kristallstruktur von MnWO_4 , aus [Finger10b].

Die alternierende Abfolge der Mangan- und Wolframschichten parallel zur (100) -Ebene ist charakteristisch für die Kristallstruktur. Die Mn^{2+} -Ionen ($S = \frac{5}{2}$) sind dabei, wie in Abbildung 5.2 gezeigt, umgeben von Sauerstoffoktaedern und entlang der c -Achse in Zickzack-Ketten angeordnet. Obwohl diese Struktur auch als eindimensionale HEISENBERG-Spinkette betrachtet werden könnte, ist bekannt, daß statt dessen eine dreidimensionale langreichweitige antiferromagnetische Ordnung realisiert wird, weil der Einfluß von Spins, die nicht Nächste-Nachbarn, sondern weiter entfernt sind,

nicht vernachlässigt werden kann; so zeigt die Analyse der Spinwellen-Dispersion eine starke Kopplung zwischen den Ketten an, der magnetische Charakter ist also nicht eindimensional, sondern frustriert [133]. Während andere Wolframite MWO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) nur einen magnetischen Übergang in eine koinkommensurable magnetische Phase mit Propagationsvektor $k = (\frac{1}{2} 0 0)$ zeigen, durchläuft MnWO_4 drei magnetische Phasenübergänge, die im Zusammenhang stehen mit drei magnetisch geordneten Zuständen, die das Phasendiagramm Abbildung 5.1 auszeichnen. Sie werden im Detail beschrieben und diskutiert in der frühen Veröffentlichung von LAUTENSCHLÄGER et al. [124] und

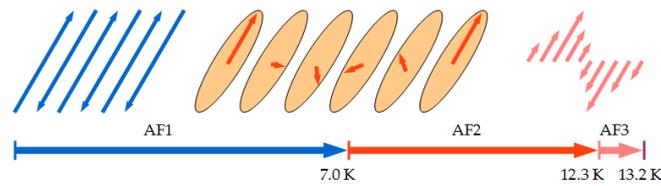


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Spinstrukturen für die verschiedenen magnetischen Phasen in MnWO_4 .

der neuen von TOLÉDANO et al. [134].

Beim Kühlen tritt MnWO_4 zuerst in eine inkommensurable magnetische Phase ein, die AF3 genannt wird. Diese Phase hat den Propagationsvektor $q_{ic} = (-0.214 \frac{1}{2} 0.457)$, und die magnetischen Momente ordnen sich kollinear entlang einer Vorzugsrichtung in der ac -Ebene an, die Größe der Momente ist dabei sinusförmig moduliert, siehe Abbildung 5.3. Die Vorzugsrichtung („leichte Achse“ bzw. *easy axis*) e_{easy} bildet in der ac -Ebene einen Winkel von $\sim 35^\circ$ zur a -Achse, der Winkel zwischen q_{ic} und e_{easy} ist etwa 83° . Die Übergangstemperatur beträgt dabei $T_{\text{AF3}} = 13.2 \text{ K}$.

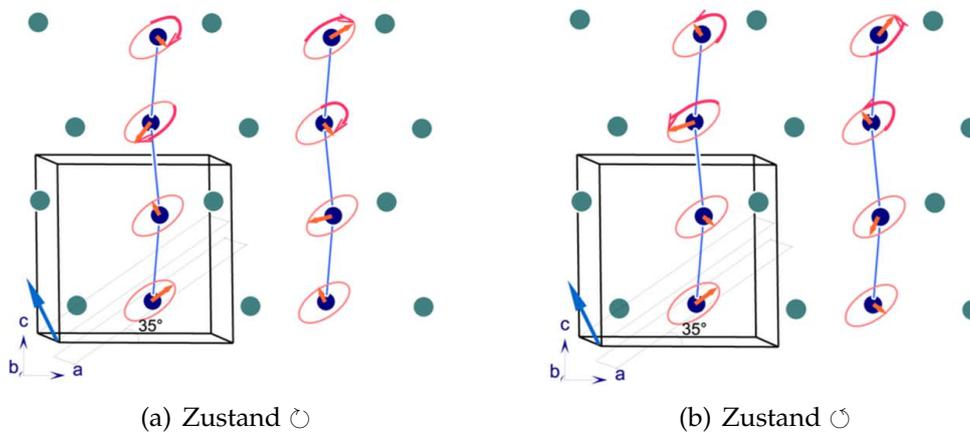


Abbildung 5.4: Magnetstruktur von MnWO_4 in der AF2-Phase. Die zwei möglichen chiralen Arrangements werden gezeigt. Die Anordnung ist korreliert mit der Richtung der elektrischen Polarisation, siehe Text. Der Pfeil unten links an der schematischen Einheitszelle zeigt die Richtung des Propagationsvektors an, der ungefähr senkrecht auf der *easy axis* steht. Die magnetischen Momente auf den beiden Mn-Plätzen innerhalb einer einzelnen Einheitszelle sind nicht durch den Propagationsvektor korreliert, sondern durch die Symmetrie des Kristalls. Aus diesem Grund wird dort kein Pfeil im Uhrzeiger- oder Gegenuhrzeigersinn angegeben. Aus [Finger10a], Copyright 2010 by the American Physical Society.

Am zweiten Übergang bei $T_{AF2} = 12.3$ K entwickeln die geordneten magnetischen Momente eine zusätzliche senkrechte Spin-Komponente (also in b -Richtung), so daß eine inkommensurable und nicht-kollineare Phase entsteht, die AF2 genannt wird. Der Übergang AF3 \rightarrow AF2 und damit auch das Anwachsen der b -Komponente ist dabei kontinuierlich. Er wird begleitet durch das Auftreten von ferroelektrischer Polarisation, siehe Abschnitt 4.3. Im Zustand AF2 bilden die Spins eine elliptische Spin-Spirale, die in Abbildung 5.4 dargestellt ist. Dabei sind zwei magnetische Zustände möglich, die durch entgegengesetzte Chiralität der entsprechenden Spinspiralen gekennzeichnet sind. Die Chiralität ist direkt an die Richtung der elektrischen Polarisation gekoppelt, so daß beide durch ein äußeres elektrisches Feld umgekehrt werden können. [129].

Schließlich geht die magnetische Ordnung in den kommensurablen kollinearen Zustand AF1 über, bei dem die Spins wieder entlang der magnetischen Vorzugsrichtung orientiert sind. Der Propagationsvektor ist hier $q_c = (-\frac{1}{4} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ und die Übergangstemperatur $T_{AF1} = 7.0$ K. Bei diesem Übergang verschwindet auch die ferroelektrische Polarisation.

5.2 Polarisierte Neutronenstreuexperimente

Alle Experimente dieser Arbeit an MnWO₄ wurden durchgeführt am kalten Drei-Achsen-Spektrometer IN12 des Institut Laue Langevin unter Benutzung des CRYOPAD-Aufbaus (siehe Abschnitt 2.3) für sphärische Polarisationsanalyse, die sich besonders für die Untersuchung der zugrunde liegenden nicht-kollinearen Magnetstruktur eignet. Die Kontrolle der Polarisation auf der Eingangs- (k_i) und Ausgangsseite (k_f) erfolgte durch einen *supermirror bender*¹ bzw. einen (1 1 1)-HEUSLER-Kristall.

Der große Wert des geordneten magnetischen Momentes, $4.5 \mu_B$ bei 1.5 K, in Kombination mit dem hohen Fluß des IN12 bei großen Wellenlängen ermöglicht eine gute Statistik und vernünftig kleine Zählzeiten auch bei Polarisationsanalyse und sogar bei inelastischer Streuung.

Die Ergebnisse dieser Experimente werden in diesem Abschnitt und in den folgenden Abschnitten 5.3, 5.4 und 5.5 dargestellt. Die Darstellung folgt den beiden Artikeln [Finger10a] und [Finger10b]; die dort ggf. angegebenen Refe-

¹Das Prinzip dieser „Vielfachspiegel“ ist die Totalreflexion der Neutronen an Vielfachschichten. Dabei werden ferromagnetische und nicht ferromagnetische Materialien geschichtet. Die magnetische Streulänge hängt von der Spinstellung des Neutrons zum Feld des Ferromagneten ab. Bei geeigneter Materialauswahl kann auf diese Weise eine Spinkomponente aussortiert und ein polarisierter Strahl erzeugt werden. [135]

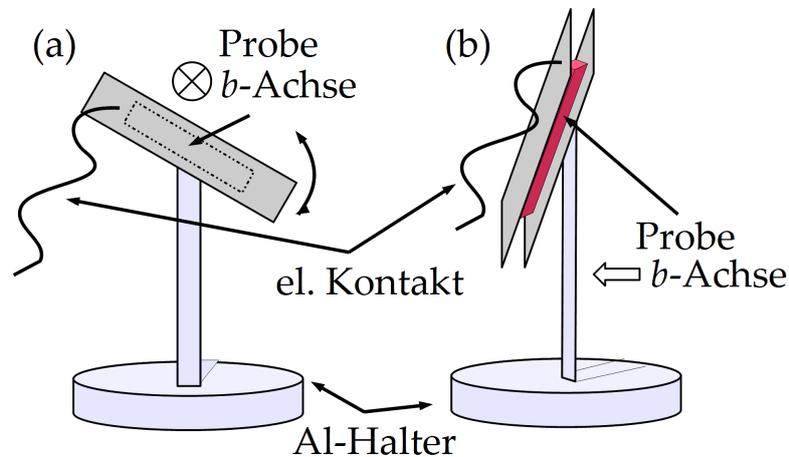


Abbildung 5.5: Experimenteller Aufbau und Probenhalterung für die Experimente an MnWO_4 . Zwei der Seiten der plattenförmigen Probe entsprechen der ac -Ebene, so daß durch Auftragen von Silberleitlack auf diese Flächen und Einklemmen der Probe zwischen zwei Aluminium-Plättchen ein elektrisches Feld in b -Richtung angelegt werden kann. Die Probe wird dann um die b -Achse drehbar befestigt, so daß die für die Experimente benötigte Orientierung einfach eingestellt werden kann.

renzen werden hier ebenfalls genannt. Die Meßdaten des Abschnitts 5.6 gehören nicht zum Kern dieser Arbeit, so daß sich die Ausführungen dazu auf einige Anmerkungen beschränken.

Der für die Experimente benutzte Kristall war $4 \times 4 \times 21 \text{ mm}^3$ groß und wurde vollständig vom Strahl bedeckt. Das elektrische Feld wurde stets entlang der b -Richtung angelegt, wobei die Spannung bis zu 3500 V groß war, was einem elektrischen Feld in der Probe von bis zu $E = 875 \text{ V/mm}$ entspricht. Der elektrische Kontakt zwischen Probe und der Halterung (siehe Abbildung 5.5) wurde dabei durch Silberleitlack gewährleistet, der auf die nahezu planparallelen Probenoberflächen aufgetragen wurde, was zu einem homogenen elektrischen Feld innerhalb der Probe führt. Die plattenförmige Probe ist dabei zwischen zwei Aluminium-Plättchen eingeklemmt, die nahezu transparent für Neutronen sind.

Auf dem rein strukturellen (020)-Reflex, an dem keine Rotation der Polarisation erfolgen sollte, wurden die Flipping-Ratios zu 35 bzw. 40 in den beiden Experimenten bestimmt. Die Polarisationsmatrizen², die an diesem BRAGG-Reflex gemessen wurden, siehe Tabelle 5.1, dokumentieren die hohe

²Zum Begriff „Polarisationsmatrix“ siehe die Anmerkungen in Abschnitt 2.3. Da die hier relevanten Größen direkt aus den gemessenen Werten bestimmt werden können, wird auf eine Umrechnung in tatsächliche Polarisationen verzichtet.

σ_{ij}	$j = x$	$j = y$	$j = z$
$i = x$	↑↑ 30861	↑↑ 14778	↑↑ 15390
	↑↓ 896	↑↓ 15958	↑↓ 15947
	↓↑ 886	↓↑ 17163	↓↑ 15838
	↓↓ 30573	↓↓ 15210	↓↓ 15641
$i = y$	↑↑ 16593	↑↑ 30412	↑↑ 16309
	↑↓ 15142	↑↓ 863	↑↓ 15814
	↓↑ 15420	↓↑ 892	↓↑ 15694
	↓↓ 16446	↓↓ 30155	↓↓ 16309
$i = z$	↑↑ 15761	↑↑ 16014	↑↑ 30128
	↑↓ 15366	↑↓ 14988	↑↓ 888
	↓↑ 15360	↓↑ 15362	↓↑ 837
	↓↓ 15957	↓↓ 15795	↓↓ 30558

Tabelle 5.1: Polarisationsmatrix am (020)-Reflex. Die Polarisation der nicht-diagonalen Terme liegt bei etwa 3% und zeigt die hohe Präzision des experimentellen Aufbaus. $T = 7.7$ K, Zählzeit je Kanal 30 Sekunden, $k_f = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$. Das angelegte Feld betrug in diesem Fall -3000 V. Der Beitrag $\sigma_{xy}^{\downarrow\uparrow}$ ließ sich im weiteren Verlauf des Experimentes nicht reproduzieren, so daß dieser nicht-diagonale Term ebenfalls nicht als signifikant angesehen werden muß.

Präzision der Polarisation: Während in den longitudinalen (diagonalen) Kanälen 94.5% Polarisation erreicht wird (Gleichung 2.16), beträgt sie in den xy - und xz -Kanälen nur etwa 3%. Diese Polarisationen des auslaufenden Strahls zeigen, daß die Neutronenpolarisation auf etwa 1° genau kontrolliert werden kann.

Um die vier möglichen magnetischen BRAGG-Reflexe ($\mp 0.214 \frac{1}{2} \pm 0.457$) bzw. ($\mp 0.214 - \frac{1}{2} \pm 0.457$) in der inkommensurablen Phase zu erreichen, wurde für die Durchführung der Experimente die ungewöhnliche Streuebene $(-0.214 \ 0 \ 0.457) / (0 \ 1 \ 0)$ gewählt. An diesen magnetischen Reflexen wurde ein Flipping-Ratio von 33 im xx -Kanal gemessen. Verglichen mit dem Verhältnis von 35 am rein strukturellen BRAGG-Reflex im selben Experiment zeigt es, daß am magnetischen BRAGG-Reflex erster Ordnung nur ein vernachlässigbarer nuklearer Beitrag von weniger als $5 \cdot 10^{-3}$ vorliegt, und daß die Orientierung des experimentellen Koordinatensystems bezüglich des Streuvektors sehr präzise ist.

Wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, können durch Messung der drei SF-Kanäle $P||x = (-0.214 \frac{1}{2} \ 0.457) = Q$, $P||y$ und $P||z$ die entsprechenden Komponenten des magnetischen Moments als Funktion der Temperatur gemessen werden, siehe Abbildung 5.6.

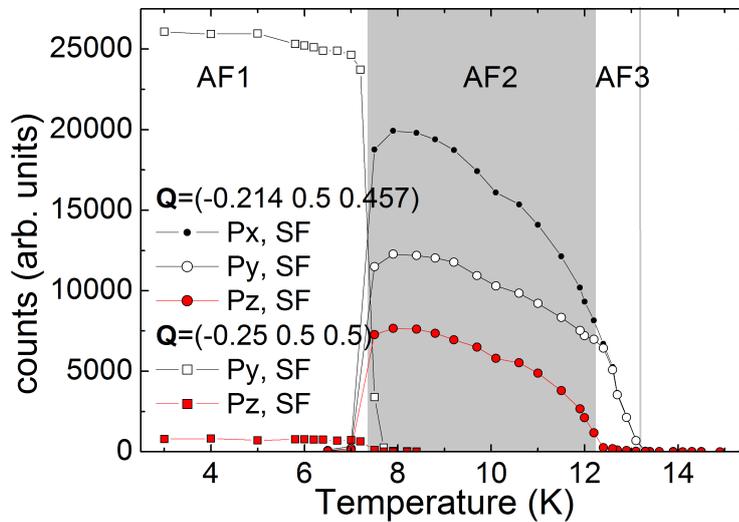


Abbildung 5.6: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Streuung für q_{ic} und q_c , gemessen mit polarisierter Neutronenstreuung. Gezeigt wird der Teil der magnetischen Streuung parallel zur Vorzugsachse und jener parallel zu b . Aus [Finger10a], Copyright 2010 by the American Physical Society.

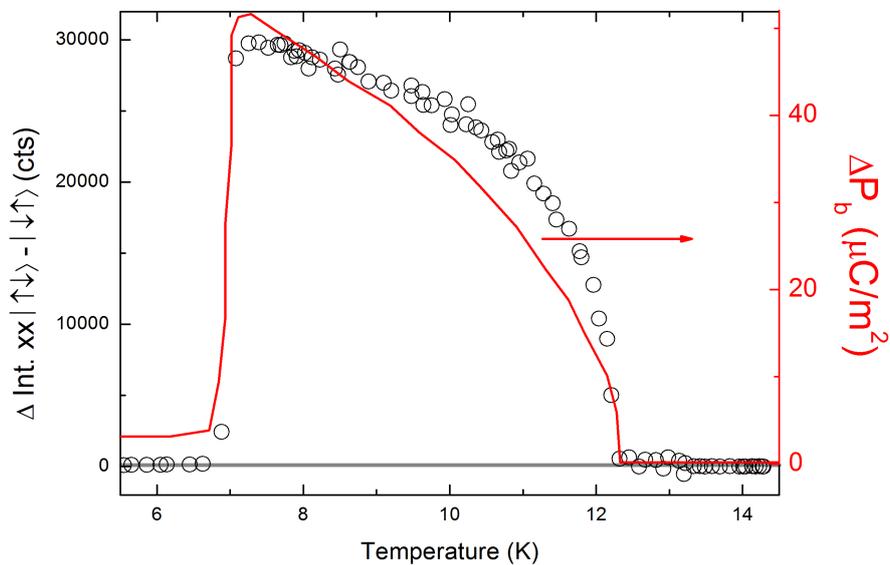


Abbildung 5.7: Der gemessene chirale Beitrag skaliert nur grob mit der ferroelektrischen Polarisation, wie sie in [118] angegeben wird.

In der AF3-Phase ist das magnetische Moment entlang einer Vorzugsachse e_{easy} in der ac -Ebene ausgerichtet, und zwar nahezu senkrecht zum Propagationsvektor q_{ic} (der Winkel beträgt etwa 83°). Daher ist fast alle elastische magnetische Streuung im Kanal $P||y$ zu finden und kein magnetisches Signal für $P||z$. Der letztere Kanal ist direkt sensitiv auf b -Komponente und zeigt ein endliches Signal beim Phasenübergang in die AF2-Phase. Die ferroelektrische Polarisation [117, 118, 130] skaliert nur grob mit der b -Komponente, siehe Abbildung 5.7. Am Übergang in die AF1-Phase verschwindet die im Kanal $P||z$ gemessene b -Komponente wie auch die elektrische Polarisation.

Im Experiment wurde die Probe zunächst bei angelegtem elektrischen Feld von $+3500 \text{ V}/4 \text{ mm}$ auf $T = 7.7 \text{ K}$ gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden sodann die Polarisationsmatrizen an den magnetischen BRAGG-Punkten $Q = (-0.214 \ q_k \ 0.457)$ für $q_k = \frac{1}{2}$ und $\frac{3}{2}$ gemessen, die in Tabelle 5.2 angegeben sind, sowie die Matrix am strukturellen Reflex (020) , siehe dazu Tabelle 5.1 und Abschnitt 5.2. Am ersten magnetischen Reflex ($q_k = \frac{1}{2}$) ist der chirale Beitrag vorherrschend: Das gemessene chirale Verhältnis erreicht Werte von bis zu 80.8%. Außerdem zeigen sich starke chirale Beiträge in den yx - und zx -Kanälen, aus denen sich gemäß Gleichung 4.7 $r_{\text{chiral}} = 80.3\%$ beziehungsweise 80.6% ergeben, was in sehr guter Übereinstimmung mit dem im diagonalen Kanal gemessenen Wert steht.

Am zweiten Reflex ($q_k = \frac{3}{2}$) sind die chiralen Beiträge sehr viel schwächer, weil die große b -Komponente des Streuvektors die Streustärke dieser magnetischen Komponente verringert, verglichen mit der entlang e_{easy} . Für $Q = (-0.214 \ \frac{3}{2} \ 0.457)$ wurden nur chirale Beiträge von 31.0, 32.9 und 32.3% jeweils im xx -, yx - und zx -Kanal gemessen.

In den bisher vorliegenden Verfeinerungen der magnetischen Struktur [124] war es nicht möglich, die Phase zwischen den e_{easy} - und b -Komponenten des geordneten magnetischen Momentes zu bestimmen. Diese bestimmt jedoch die kollineare oder chirale Natur der magnetischen Struktur und dadurch die Stärke der multiferroischen Kopplung, siehe Gleichung 4.4. Durch Analyse des vollen sphärischen Polarisationsensors konnte bestätigt werden, daß die Phase zwischen den beiden Komponenten nahezu 90° beträgt, was einem chiralen Arrangement entspricht:

Nimmt man an, daß die Phase zwischen den e_{easy} - und b -Komponenten 90° und außerdem die Spirale perfekt kreisförmig ist, so errechnet man ein chirales Verhältnis von etwa 96%. Dieser Wert weicht immer noch von 1 ab aufgrund der Projektion des magnetischen Moments auf das x, y, z -Koordinatensystem, das in Abschnitt 4.4 definiert wurde. Es gibt nun mehrere Einflüsse, die das gemessene reduzierte chirale Verhältnis von etwa 81% erklären. Zunächst reduziert die nicht ganz perfekte Polarisation das gemessene chirale Verhältnis,

σ_{ij}	$j = x$	$j = y$	$j = z$
$i = x$	$\uparrow\uparrow$ 658	$\uparrow\uparrow$ 16932	$\uparrow\uparrow$ 16964
	$\uparrow\downarrow$ 32343	$\uparrow\downarrow$ 17186	$\uparrow\downarrow$ 17333
	$\downarrow\uparrow$ 3438	$\downarrow\uparrow$ 1890	$\downarrow\uparrow$ 1956
	$\downarrow\downarrow$ 558	$\downarrow\downarrow$ 2093	$\downarrow\downarrow$ 2172
$i = y$	$\uparrow\uparrow$ 2308	$\uparrow\uparrow$ 7333	$\uparrow\uparrow$ 9403
	$\uparrow\downarrow$ 18089	$\uparrow\downarrow$ 13426	$\uparrow\downarrow$ 10962
	$\downarrow\uparrow$ 1883	$\downarrow\uparrow$ 12176	$\downarrow\uparrow$ 9871
	$\downarrow\downarrow$ 15770	$\downarrow\downarrow$ 5957	$\downarrow\downarrow$ 8272
$i = z$	$\uparrow\uparrow$ 2085	$\uparrow\uparrow$ 8540	$\uparrow\uparrow$ 12614
	$\uparrow\downarrow$ 16805	$\uparrow\downarrow$ 10500	$\uparrow\downarrow$ 6521
	$\downarrow\uparrow$ 2012	$\downarrow\uparrow$ 10645	$\downarrow\uparrow$ 6310
	$\downarrow\downarrow$ 16935	$\downarrow\downarrow$ 8666	$\downarrow\downarrow$ 12876

σ_{ij}	$j = x$	$j = y$	$j = z$
$i = x$	$\uparrow\uparrow$ 594	$\uparrow\uparrow$ 14981	$\uparrow\uparrow$ 14126
	$\uparrow\downarrow$ 27265	$\uparrow\downarrow$ 14205	$\uparrow\downarrow$ 14755
	$\downarrow\uparrow$ 14352	$\downarrow\uparrow$ 7053	$\downarrow\uparrow$ 7338
	$\downarrow\downarrow$ 667	$\downarrow\downarrow$ 7712	$\downarrow\downarrow$ 7454
$i = y$	$\uparrow\uparrow$ 6982	$\uparrow\uparrow$ 3033	$\uparrow\uparrow$ 10037
	$\uparrow\downarrow$ 15370	$\uparrow\downarrow$ 20025	$\uparrow\downarrow$ 12623
	$\downarrow\uparrow$ 7685	$\downarrow\uparrow$ 18772	$\downarrow\uparrow$ 11874
	$\downarrow\downarrow$ 13238	$\downarrow\downarrow$ 2147	$\downarrow\downarrow$ 9475
$i = z$	$\uparrow\uparrow$ 7298	$\uparrow\uparrow$ 9544	$\uparrow\uparrow$ 19361
	$\uparrow\downarrow$ 14541	$\uparrow\downarrow$ 12254	$\uparrow\downarrow$ 2598
	$\downarrow\uparrow$ 7726	$\downarrow\uparrow$ 12614	$\downarrow\uparrow$ 2641
	$\downarrow\downarrow$ 14230	$\downarrow\downarrow$ 9512	$\downarrow\downarrow$ 19272

Tabelle 5.2: Polarisationsmatrizen an den magnetischen Reflexen. Links die Matrix für $\mathbf{Q} = (-0.214 \frac{1}{2} 0.457)$, rechts für $\mathbf{Q} = (-0.214 \frac{3}{2} 0.457)$. $T = 7.7$ K, Zählzeit je Kanal 10 Sekunden, $k_f = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$. Die angelegte elektrische Spannung betrug -3000 V.

ferner wird der Strahl für eine einfallende Polarisation entlang y und z leicht depolarisiert. Aus der Depolarisation des Strahls, der zunächst entlang y oder z polarisiert war, kann außerdem bestimmt werden, daß durch das Anlegen des elektrischen Feldes eine nahezu perfekte Ausrichtung des chiralen Zustandes erhalten wird. Nur $\sim 5\%$ der Probe befindet sich im umgekehrten chiralen Zustand.

Wird nun außerdem berücksichtigt, daß die beiden magnetischen Komponenten von gleicher Größe sind, folgt daraus, daß die chirale Struktur von MnWO₄ fast ideal ist, das heißt kreisförmig mit einer Phase von 90° zwischen den Komponenten. Damit ist ebenfalls klar, daß Gleichung 4.4 das Vorhandensein und die Richtung der ferroelektrischen Polarisation in MnWO₄ vollständig erklärt, wie es in Abschnitt 4.3 beschrieben wurde. [Finger10a]

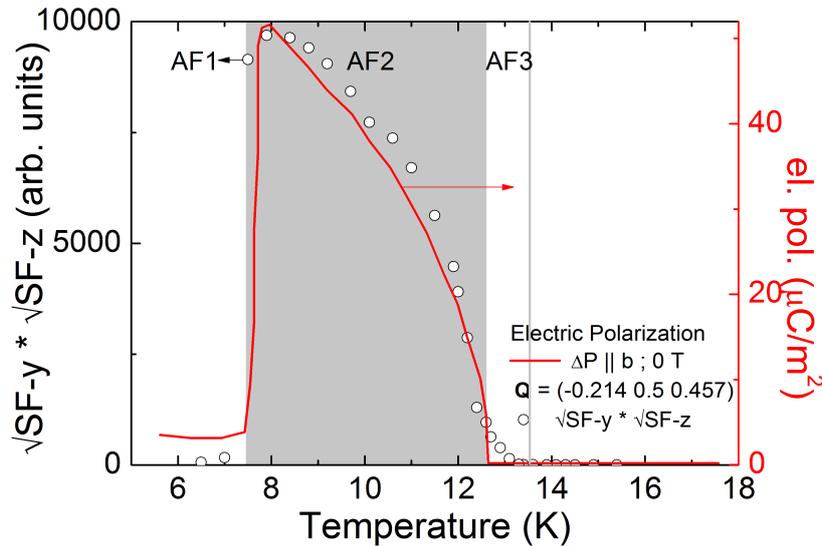


Abbildung 5.8: Das Produkt $\sqrt{\sigma_{yy}^{\uparrow\downarrow}} \cdot \sqrt{\sigma_{zz}^{\uparrow\downarrow}}$ der magnetischen Komponenten parallel zu b und zur Vorzugsrichtung skaliert gut mit der ferroelektrischen Polarisation. Dies entspricht sehr gut den Überlegungen von TOLÉDANO et al. [134], die $P \propto (T_{FE} - T)^{1/2}$ ableiten. Die Daten der ferroelektrischen Polarisation sind [118] entnommen. Aus [Finger10a], Copyright 2010 by the American Physical Society.

Die relative Größe der falsch ausgerichteten Domänen könnte im benutzten großen Kristall als Funktion der Temperatur variieren, was das nur eingeschränkte Skalieren der ferroelektrischen Polarisation mit dem chiralen Beitrag erklären könnte, das in Abbildung 5.7 gezeigt ist. Tatsächlich skaliert das Produkt der magnetischen Komponenten entlang der Vorzugsrichtung und

entlang b , das durch $\sqrt{\sigma_{yy}^{\uparrow\downarrow}} \cdot \sqrt{\sigma_{zz}^{\uparrow\downarrow}}$ gegeben ist, sehr viel besser mit der Temperaturabhängigkeit der ferroelektrischen Polarisation, siehe Abbildung 5.8. Dies zeigt, daß die Phase der magnetischen Struktur in der gesamten AF2-Phase etwa 90° beträgt. [Finger10b]

5.3 Das Gedächtnis des chiralen Zustandes

In verschiedenen Heiz- und Kühlzyklen wurde beobachtet, daß MnWO_4 einen Speicher- oder *Memory-Effekt* zeigt. Dieses Verhalten wird auch in [Finger10a] beschrieben. Dabei wird der vorher eingestellte chirale Zustand gespeichert, und zwar auch dann, wenn der Kristall in der Zwischenzeit in die paramagnetische und paraelektrische Phase aufgeheizt wurde. Es scheint, daß das Speicher- und Hystereseverhalten von MnWO_4 sehr komplex ist, zudem ist es wahrscheinlich abhängig von der Geschwindigkeit, mit der über die jeweiligen Phasenübergänge hinweg gekühlt wird. Dies erschwert die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Zur Illustration dieses komplexen Memory-Effektes sind in Abbildung 5.9 zwei Sätze thermischer Zyklen gezeigt, 5.9(a)-(d) und (e)-(h), die durch einen Aufheizvorgang bis hin zu Raumtemperatur ~ 295 K getrennt sind.

Zunächst wurde der Kristall im angelegten Feld bei einer Spannung von -3500 V abgekühlt, wobei fast perfekt ausgerichteter chiraler Zustand erhalten wird, der mit \ominus bezeichnet sei, siehe Abbildung 5.4(a). Nach Aufheizen bis auf 15 K, das heißt in die paramagnetische und paraelektrische Phase, und anschließendem Abkühlen im Nullfeld, wird der identische chirale Zustand eingenommen, siehe Abbildung 5.9(b). Nochmaliges Aufheizen und Abkühlen im invertierten Feld gestattet es, die chirale Ausrichtung umzukehren zu Zustand \ominus (Graphik (b) in Abbildung 5.4). Schließlich führt ein weiteres Aufheizen bis auf 15 K mit anschließendem Abkühlen im Nullfeld wieder zum Zustand \ominus , obwohl im vorhergegangenen Experiment bei $+3500$ V Zustand \ominus eingenommen wurde.

Dies zeigt, daß der Kristall sein vorhergehendes chirales Arrangement auch in der paramagnetischen und paraelektrischen Phase speichert. Offensichtlich führt das erste Abkühlen im elektischen Feld zu einer Präferenz des Kristalls für den Zustand \ominus , die nicht gelöscht wird, wenn die Probe durch Anlegen eines invertierten Feldes in den Zustand \ominus gezwungen wird.

Nach diesem Temperaturgang wurde die Probe bis auf Raumtemperatur aufgeheizt und anschließend eine neue Serie von thermischen Zyklen begonnen, jedoch wurde diesmal mit positivem Feld angefangen. Auch in diesem Fall ist es möglich, die Probe in beide Arrangements zu polen, auch wenn

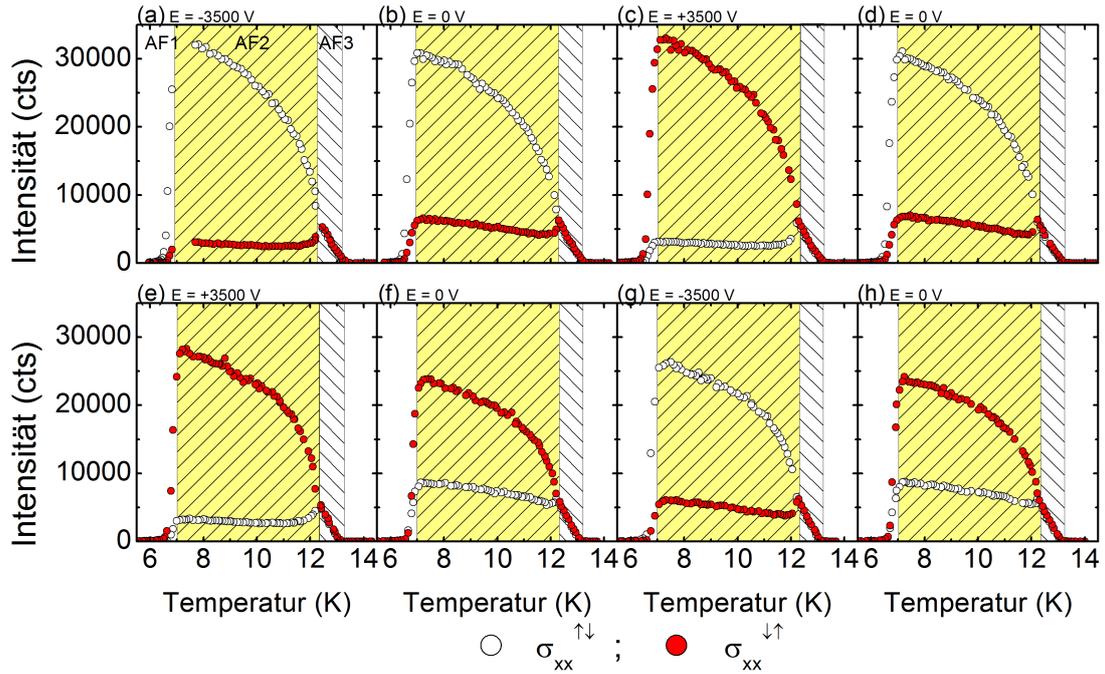


Abbildung 5.9: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Streuung in den $\sigma_{xx}^{\uparrow\downarrow}$ - und $\sigma_{xx}^{\downarrow\uparrow}$ Kanälen, gemessen im Kühlen mit und ohne elektrisches Feld. Die Intensität in den beiden xx -Kanälen ist proportional zum Volumen jeweils eines der beiden chiralen Zustände \odot oder \ominus , die in Abbildung 5.4 gezeigt sind. Nach einem ersten Abkühlen in negativem Feld wurden die thermischen Zyklen (a)-(d) nacheinander aufgenommen durch Kühlen bei einer angelegten Spannung von -3500 , 0 , $+3500$ und wieder 0 V. Vor Messung der zweiten Zyklen (e)-(h) wurde die Probe bis auf Raumtemperatur geheizt und dann wieder im Kühlen bei $+3500$, 0 , -3500 und 0 V gemessen. Aus [Finger10a], Copyright 2010 by the American Physical Society.

die Ausrichtung nicht so perfekt ist, aber diesmal ist es der Zustand \odot , der bei Kühlung im Nullfeld unabhängig von der vorausgehenden Feldrichtung beobachtet werden kann.

Der Kristall kann also in ein bevorzugtes chirales Arrangement gezwungen werden, das von der ersten Kühlung von hohen Temperaturen aus abhängt. Diese Beobachtung ähnelt stark dem schon berichteten Memory-Effekt am paraelektrischen Phasenübergang in die AF1-Phase [136] und der magnetfeldgesteuerten Umkehrbarkeit, bei der die ferroelektrische AF2-Phase durch ein magnetisches Feld unterdrückt wird [131]. Letztere Untersuchung zeigt durch das Verfahren der Frequenzverdopplung³ sehr gut, daß die identische Domänenstruktur wieder eingenommen wird, wenn die AF2-Phase zunächst durch ein magnetisches Feld unterdrückt und dann das Magnetfeld wieder auf Null gefahren wird.

Die Tatsache, daß die Vorzugsrichtung robust gegen ein Aufheizen weit in die paramagnetische Phase ist (in den Experimenten dieser Arbeit bis zu 30 K), scheint jedoch die Interpretation mittels ferroelektrischer Keimzellen auszuschließen, die in [136] gegeben wird. Wahrscheinlicher ist, daß die Hysterese und die Vorzugsrichtung von Verankerung (sogenanntes *pinning*) der ferroelektrischen und magnetischen Domänenwände an Defekten herrührt, siehe Abschnitte 5.4 und 5.5.

5.4 Kontrolle des chiralen Zustandes durch das elektrische Feld

Im Hinblick auf zukünftige Anwendungen ist die Kontrolle des magnetischen Zustandes durch ein externes Feld bei konstanter Temperatur am wichtigsten, jedoch sind bislang nur wenige Experimente dieser Art berichtet worden [138–143]. In MnWO_4 ist es gelungen, die elektrische Polarisation eines dünnen Kristalls durch Variation eines angelegten elektrischen Feldes umzukehren. [144] Aus diesem Effekt kann über den inversen DZYALOSHINSKII-MORIYA-Mechanismus indirekt auf die Änderung der chiralen Domänen geschlossen werden. Desweiteren lieferten Studien mit Hilfe der Frequenzverdopplung einen Beleg für die Änderung der magnetischen Domänen induziert durch ein elektrisches Feld. [131]

³SHG, „second harmonic generation“: Mit diesem optischen Verfahren läßt sich in nicht-zentrosymmetrischen Materialien mit hoher Auflösung spektroskopieren. Der nichtlineare Prozeß erzeugt dabei Photonen der doppelten Frequenz im Vergleich zur eingestrahlten Wellenlänge. [137]

Eine direkte Beobachtung von multiferroischen Hysteresekurven gelang im Rahmen dieser Arbeit und wurde berichtet in [Finger10a].

Dabei wurde in zwei experimentellen Durchläufen die Möglichkeit untersucht, das chirale Arrangement durch Variation des angelegten elektrischen Feldes bei konstanter Temperatur zu kontrollieren, eine Voraussetzung für die Benutzung von Multiferroika als Datenspeicher.

Die Probe wurde dazu wiederum in negativem Feld in die AF2-Phase gekühlt und anschließend bei $T = 8.3$ K die Hysteresekurve des chiralen Verhältnisses als Funktion des angelegten elektrischen Feldes gemessen. Diese Kurven sind dargestellt in Abbildung 5.10. Dabei kann die Spannung auf Null gefahren und sogar bis +1000 V wieder erhöht werden, ohne daß sich das chirale Verhältnis signifikant ändert. Hier zeigt sich deutlich die effektive Verankerung des Magnetismus in MnWO₄. Ein weiterer Anstieg der Spannung reduziert dann das chirale Verhältnis. Wenn die Spannung schließlich wieder den Ausgangswert erreicht, nähert sich das chirale Verhältnis schnell dem Startwert.

Ein völlig anderes Verhalten läßt sich beobachten, wenn die Hysterese nach Kühlung von $T = 15$ K abwärts in positivem Feld aufgenommen wird, nachdem zuvor von Raumtemperatur aus in negativem Feld gekühlt wurde, siehe Abbildung 5.10(a). Das anfängliche chirale Verhältnis ist von umgekehrtem Vorzeichen, aber vom selben Betrag wie das nach Kühlung im negativen Feld erhaltene, $r_{\text{chiral}} = -81\%$. Aber bei Erniedrigung der Spannung verschwindet der chirale Term sofort und wechselt komplett das Vorzeichen, wenn die Spannung in negativer Richtung vergrößert wird. Ein erneutes Zurückfahren der Spannung von -2000 V auf Null verändert das schwächere chirale Verhältnis kaum noch, das auch bei Erhöhen der Spannung zurück auf +2000 V nur teilweise den Ausgangswert erreicht.

Weitere Hysteresekurven bei höherer Temperatur wurden durch Kühlen bei -2000 V von 15 K aus erhalten. Nähert sich die Temperatur dem Übergang AF2 \rightarrow AF3, geschieht die Umpolung deutlich leichter und die Breite der Hysterese wird kleiner, jedoch bleiben alle Kurven asymmetrisch, was gut den bevorzugten chiralen Zustand anzeigt. Bei $T = 12.0$ K kann eine komplette Inversion des chiralen Zustandes durch Inversion des elektrischen Feldes erreicht werden. Dabei gibt es keinen Hinweis auf eine veränderte magnetische Struktur; das Umschalten des chiralen Terms entspricht einer Inversion der chiralen Domänen.

Im nachfolgenden Durchgang wurden nun verschiedene Hysteresekurven bei tiefen Temperaturen jeweils nach Kühlung in negativer angelegter Spannung von -3500 V aufgenommen, die in Abbildung 5.10(e)-(l) gezeigt werden. Man erhält dieselben asymmetrischen Hysteresekurven, und wiederum ist es

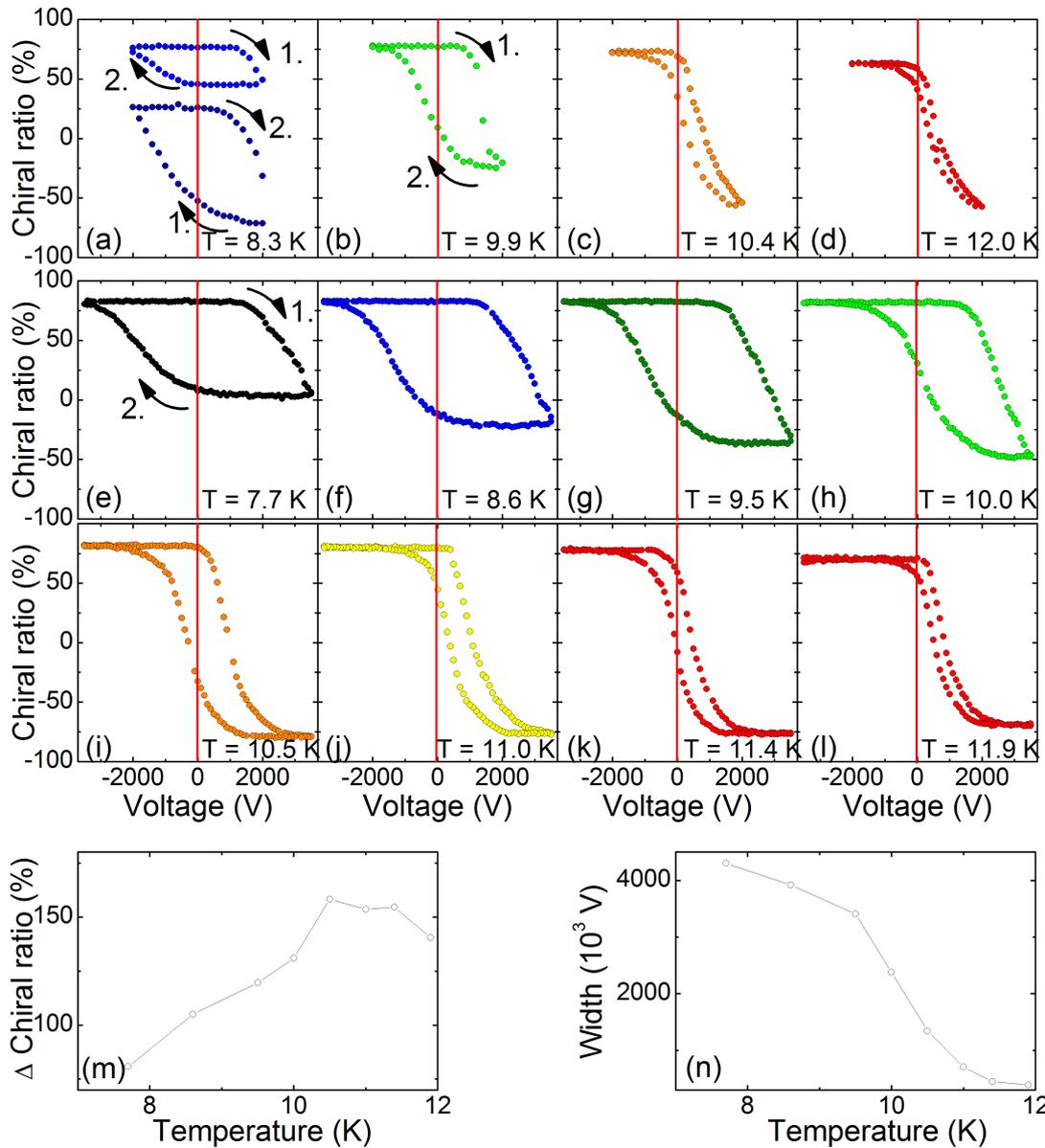


Abbildung 5.10: Hysteresekurven des chiralen Verhältnisses als Funktion des angelegten elektrischen Feldes bei konstanter Temperatur. Die Kurven (a)-(d) wurden nach Kühlung im elektrischen Feld von $E = -2000 \text{ V} / 4 \text{ mm}$ aufgenommen, der untere Zyklus in (a) nach Kühlung in $E = +2000 \text{ V} / 4 \text{ mm}$. Die Hysteresekurven (e)-(l) wurden nach Kühlung bei angelegter Spannung von $U = -3500 \text{ V}$ aufgenommen. (m) und (n) zeigen den feldinduzierten Unterschied im chiralen Verhältnis und in der Breite der Hysteresen, jeweils gemessen am Mittelwert, als Funktion der Temperatur. Aus [Finger10a], Copyright 2010 by the American Physical Society.

möglich, die chirale Komponente vollständig durch das angelegte elektrische Feld zu kontrollieren. Bei $T = 10.5$ K werden nahezu identische Kurven an den vier Positionen $\mathbf{Q} = (\mp 0.214 \frac{1}{2} \pm 0.457)$ und $\mathbf{Q} = (\mp 0.214 - \frac{1}{2} \pm 0.457)$ beobachtet, siehe dazu Abbildung 5.11 und Text unten. Mit steigender Temperatur passiert die Amplitude der Hysterese ein Maximum, weil die Kontrolle des chiralen Zustandes mit Annäherung an den Phasenübergang erleichtert wird und gleichzeitig die Größe der chiralen Komponente verschwindet, siehe Abbildung 5.10(m). Die Breite der asymmetrischen Hysterese verringert sich kontinuierlich, wie es für schwächeres Pinning zu erwarten ist, vergleiche Abbildung 5.10(n). An dieser Stelle sei noch bemerkt, daß die Koerzitivfelder in unserer großen Probe deutlich höher sind, als die in [131] und [144] genannten.

Neben den gerade besprochenen Hysteresekurven an der Position $\mathbf{Q} = (-0.214 + \frac{1}{2} + 0.457)$ wurden auch Zyklen an symmetrisch äquivalenten \mathbf{Q} -Positionen gemessen. Auch zwischen diesen Messungen wurde die Probe jeweils auf 15 K geheizt und anschließend bei einer angelegten Spannung von -3500 V abgekühlt. Die in Abbildung 5.11 gezeigten Hysteresekurven wurden unter Änderung der angelegten Spannung von -3500 V zu $+3500$ V zurück zu -3500 V gemessen. Aufgrund der monoklinen Symmetrie können die Vorzeichen von q_h und q_l nur gleichzeitig invertiert werden, wenn äquivalente Positionen im reziproken Raum erreicht werden sollen. Dies entspricht einer Inversion des inkommensurablen Teils des Propagationsvektors. Die Inversion von q_k ist irrelevant, weil $q_k = \pm \frac{1}{2}$ dieselbe magnetische Struktur erzeugt: Benachbarte Ketten entlang der b -Richtung koppeln antiferromagnetisch.⁴

Der reale Kristall besteht also aus Domänen, die den beiden Modulationsvektoren $(\pm 0.214 \frac{1}{2} \mp 0.457)$ entsprechen und die bei gegebenem Streuvektor mit verschiedenen Vorzeichen des chiralen Beitrag korrespondieren, siehe Gleichung 4.5. Alternativ könnte angenommen werden, daß die chiralen Domänen von einer Inversion von einem der magnetischen Beiträge herrühren, entweder von dem entlang \mathbf{b} oder dem entlang \mathbf{e}_{easy} .⁵ Die reale Domänenstruktur dieser magnetischen Konfiguration kann aufgrund von Phasenverschiebungen zwischen den magnetischen Momenten weitaus komplizierter sein. Zusätzlich gibt es 180° -Domänen, die hier allerdings irrelevant sind.

Die vier bei $T = 10.5$ K aufgenommenen Hysteresekurven (Abbildung 5.11) sind fast perfekt identisch und zeigen daher deutlich die Reproduzierbarkeit des Aufbaus. Bei der Analyse der invertierten \mathbf{Q} -Position in dieser nahezu perfekten chiralen Monodomänen-Struktur könnte man meinen, die Streuung

⁴Anmerkung: Die Differenz zwischen $q_k = \pm \frac{1}{2}$ ist gerade ein reziproker Gittervektor.

⁵Die möglichen chiralen Arrangements sind in Abbildung 5.4 gezeigt.

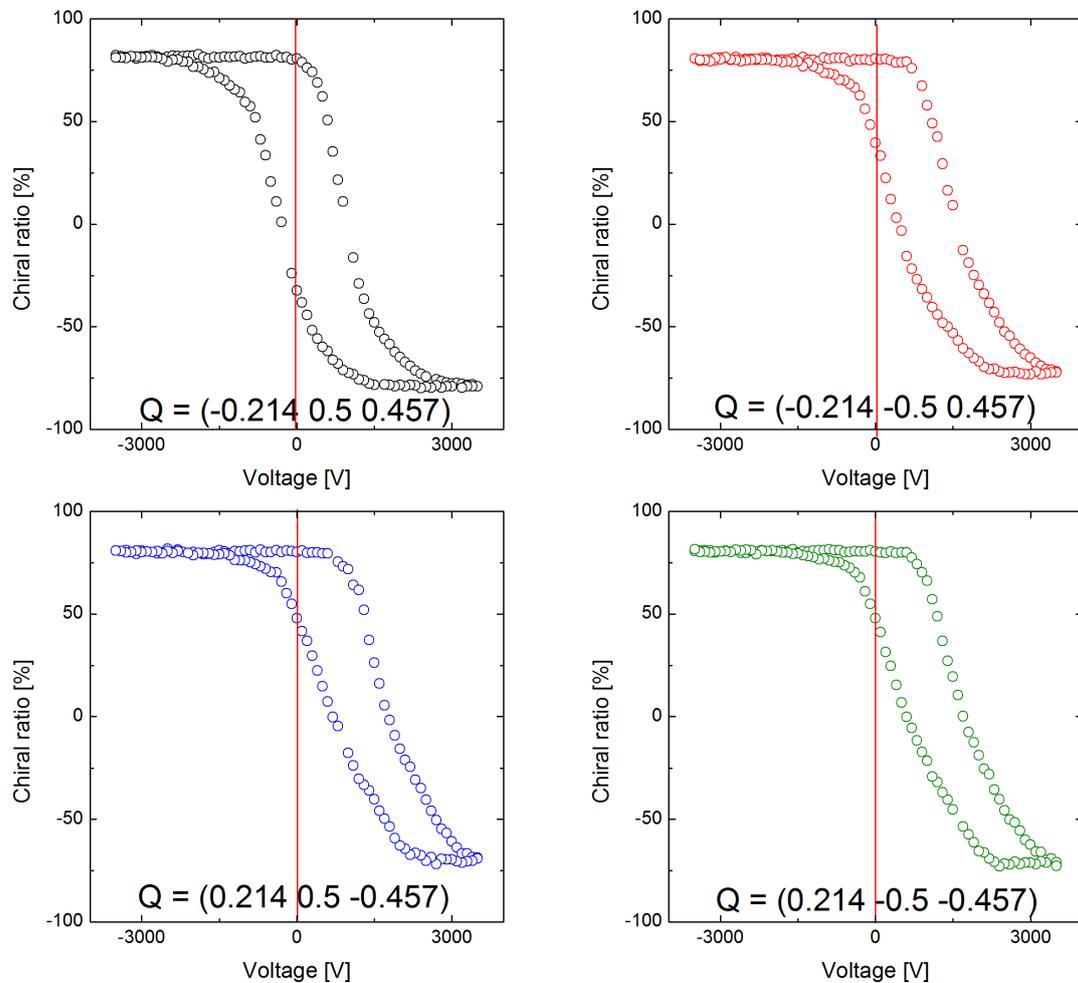


Abbildung 5.11: Die gezeigten Hysteresekurven wurden durch Messung des chiralen Verhältnisses als Funktion des externen elektrischen Feldes bei einer konstanten Temperatur von $T = 10.5$ K erhalten. Für die vier untersuchten äquivalenten Q -Positionen $Q = (\pm 0.214 \ \frac{1}{2} \mp 0.457)$ und $Q = (\pm 0.214 \ -\frac{1}{2} \mp 0.457)$ wurden fast identische Kurven gemessen. Aus [Finger10b].

ebenso im invertierten Kanal, also $\sigma_{xx}^{\uparrow\downarrow}$ statt $\sigma_{xx}^{\downarrow\uparrow}$, zu finden, jedoch muß berücksichtigt werden, daß das x, y, z -Koordinatensystem an den Streuvektor gekoppelt und somit um 180° in Bezug auf den Kristall rotiert ist, wenn der Streuvektor invertiert wird. Dementsprechend wird für eine gegebene chirale Domäne das identische chirale Verhältnis bei den Streuvektoren ($\pm 0.214 \pm \frac{1}{2} \mp 0.457$) gemessen. Auch die einfache Inversion von q_k verändert weder den inkomensurablen Teil des Propagationsvektors noch die Orientierung des x, y, z -Koordinatensystems in Bezug auf die Projektion der magnetischen Komponenten senkrecht zum Streuvektor. Daher ist auch in diesem Fall keine Umkehrung des chiralen Verhältnisses zu beobachten, und alle vier gemessenen Hysteresekurven sehen gleich aus, was auch zu beobachten ist. Kleinere Abweichungen ergeben sich aus der Schwierigkeit, die Anfangsbedingungen und die verschiedenen Orientierungen des großen Kristalls im Neutronenstrahl vollständig zu reproduzieren.

Die vier Hysteresekurven an den äquivalenten magnetischen BRAGG-Positionen stimmen hervorragend mit einer fast perfekten chiralen Monodomänen-Struktur überein, die durch Anlegen eines externen elektrischen Feldes invertiert werden kann. [Finger10b]

5.5 Pinning und 2. Ordnung

Die in Abbildung 5.10 gezeigten Hysteresekurven eröffnen eine Sicht auf die Prozesse, die den Magnetismus in multiferroischem MnWO₄ verankern und damit letztlich zu dem in Abschnitt 5.3 beschriebenen Memory-Effekt führen.

Weit unter T_{AF2} sind die chiralen Domänen effizient verankert und eine Inversion ist in einer großen Probe wie der vorliegenden durch moderate elektrische Felder nicht zu erreichen. Auch nahe am Phasenübergang, wo eine vollständige Inversion möglich ist, verbleiben die Hysteresekurven sehr asymmetrisch. Selbst nach Eintreten in die paramagnetische Phase zeigt der Kristall immer noch ein ausgeprägtes Gedächtnis für die chiralen Domänen, die in vorausgegangenen feld-gekühlten Zyklen eingeschrieben wurden. Die genaue Temperatur, ab der dieses Gedächtnis gelöscht wird, ist zur Zeit noch unbekannt und Gegenstand weiterer Experimente. Es läßt sich aber sagen, daß sie weit über 30 K liegt. [Finger10a].

Aus diesen Gründen erscheint die Verankerung (engl. *pinning*) der ferroelektrischen und magnetischen Domänenwände durch Defekte am wahrscheinlichsten. Außerdem könnten Relaxationsprozesse an den Memory-Effekten beteiligt sein, ähnlich denen, die für RMnO₃ berichtet wurden [145].

Die starken Pinning-Effekte und die Asymmetrie der chiralen Domänen

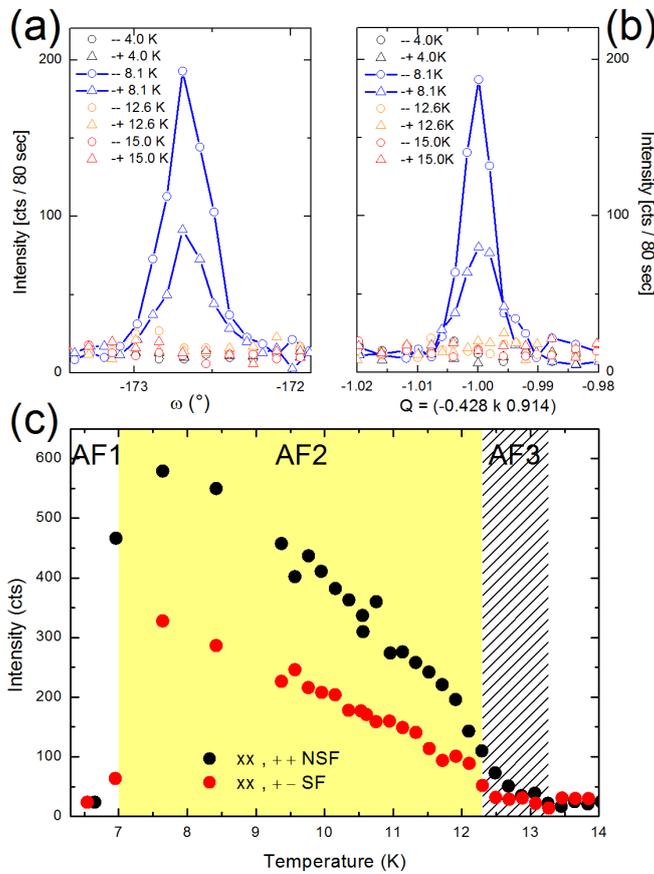


Abbildung 5.12: Analyse der Streuung am harmonischen 2. Ordnungs-Reflex ($-0.428 \ -1 \ 0.914$); (a) und (b) zeigen Scans über den Reflex in transversaler (ω -Scan) und $[010]$ -Richtung, jeweils für Spin-flip- und Non-spin-flip-Streuung im xx -Kanal. (c) zeigt die Temperaturabhängigkeit der magnetischen und nuklearen Beiträge in den verschiedenen magnetischen Phasen von MnWO_4 . Aus [Finger10b].

muß auf einer starken magnetoelastischen Kopplung fußen, oder vielleicht auf einer Art „ferroelektrischen Ermüdungserscheinung“ beruhen.

Falls die ferroelektrische Polarisation von rein elektronischem Ursprung ist, sollte keine starke magnetoelastische Kopplung auftreten und dementsprechend die zugehörige Pinning-Kraft vernachlässigbar sein. Dagegen kann eine ferroelektrische Polarisation, die auf ionischen Verschiebungen beruht, durchaus eine intrinsische Pinning-Fähigkeit besitzen, die aber aufgrund der schwachen Polarisation ebenfalls nur schwach ausgeprägt sein wird. Aus diesem Grund wurde nach weiteren Prozessen, die die multiferroische Phase verankern können, gesucht und dazu die Streuung beim Doppelten des Propagationsvektors in den beiden Phasen AF2 und AF3 untersucht [Finger10b]. Die Ergebnisse sind dargestellt in Abbildung 5.12.

In der Tat kann die Modulation zweiter Ordnung bei $Q = (-0.428 \ 1 \ 0.914)$ beobachtet werden. Bereits in der kollinearen AF3-Phase ist ein deutliches Signal in den Non-spin-flip-Kanälen σ_{xx} zu beobachten. Aufgrund der Austauschstriktion, die die magnetische Wechselwirkung moduliert, ist eine in-

kommensurable kollineare magnetische Struktur immer an eine strukturelle Modulation der halben Periode im realen Raum (und des doppelten Propagationsvektors) gekoppelt, denn die Austauschstriktion bewegt die Ionen so, daß die Spin-Austausch-Energie optimiert wird: Ionen mit antiparallelem Spin werden zueinander gezogen, während sich Ionen mit parallelem Spin trotz der antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung voneinander weg bewegen, siehe Abbildung 5.13.

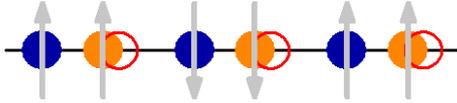


Abbildung 5.13: Modulation des Gitters durch Austauschstriktion.

Die dadurch entstehende strukturelle Modulation halber Periode ist dort gut zu erkennen. In Unterabschnitt 4.1.3 wurde beschrieben, wie es auf diese Weise auch zu elektrischer Polarisierung kommen kann.

In der AF2-Phase jedoch scheint diese Streuung zweiter Ordnung weitaus stärker anzuwachsen als nach dem Anwachsen des geordneten Moments zu erwarten wäre. Außerdem ist der übliche Mechanismus der Austauschstriktion im Fall einer idealen chiralen Struktur eigentlich nicht anwendbar, weil das Skalarprodukt der gekoppelten Spins, $S_i \cdot S_j$, entlang des Propagationsvektors nicht variiert.

Interessanterweise ist aber auch ein magnetischer Anteil an der Streuposition zweiter Ordnung zu beobachten, der auf die AF2-Phase beschränkt ist. Diese magnetische Streuung zweiter Ordnung ist jedoch drei Größenordnungen kleiner als die magnetische Streuung erster Ordnung und daher ist die anharmonische Modulation der magnetischen Struktur in MnWO_4 nur eine kleine Verzerrung. Die ferroelektrische AF2-Phase zeigt also eine $2 \cdot q_{ic}$ -Modulation sowohl der magnetischen als auch der Kristallstruktur. Diese anharmonischen Modulationen könnten der Schlüssel zum Verständnis der anomalen Memory- und Asymmetrieffekte in MnWO_4 und anderen Multiferroika sein.

Die Messung der vollständigen Polarisationsmatrix zweiter Ordnung für $Q = (-0.428 \quad -1 \quad 0.914)$, Tabelle 5.3, gewährt weitere Einblicke in die Natur der Modulation zweiter Ordnung: Es gibt einen starken nuklear-magnetischen Interferenzterm, der anzeigt, daß die magnetischen und strukturellen Modulationen koexistieren und eng gekoppelt sind. Der Realteil des nuklear-magnetischen Interferenzterms \mathcal{R}_i ist in den longitudinalen Kanälen, also der Diagonale der Polarisationsmatrix, bestimmt durch [11]

$$\mathcal{R}_i = \frac{1}{2} \left(\sigma_{ii}^{\uparrow\uparrow} - \sigma_{ii}^{\downarrow\downarrow} \right). \quad (5.1)$$

Damit lassen sich aus der Polarisationsmatrix $\mathcal{R}_y = \frac{1}{2}(1738 - 226)$ und $\mathcal{R}_z = \frac{1}{2}(378 - 1263)$ bestimmen, was weit jenseits der statistischen Fehler ist.

σ_{ij}	$j = x$	$j = y$	$j = z$
$i = x$	$\uparrow\uparrow$ 447	$\uparrow\uparrow$ 816	$\uparrow\uparrow$ 388
	$\uparrow\downarrow$ 501	$\uparrow\downarrow$ 167	$\uparrow\downarrow$ 531
	$\downarrow\uparrow$ 523	$\downarrow\uparrow$ 1366	$\downarrow\uparrow$ 703
	$\downarrow\downarrow$ 1101	$\downarrow\downarrow$ 212	$\downarrow\downarrow$ 1036
$i = y$	$\uparrow\uparrow$ 727	$\uparrow\uparrow$ 1738	$\uparrow\uparrow$ 811
	$\uparrow\downarrow$ 1108	$\uparrow\downarrow$ 164	$\uparrow\downarrow$ 1092
	$\downarrow\uparrow$ 257	$\downarrow\uparrow$ 500	$\downarrow\uparrow$ 240
	$\downarrow\downarrow$ 392	$\downarrow\downarrow$ 226	$\downarrow\downarrow$ 468
$i = z$	$\uparrow\uparrow$ 207	$\uparrow\uparrow$ 413	$\uparrow\uparrow$ 378
	$\uparrow\downarrow$ 370	$\uparrow\downarrow$ 179	$\uparrow\downarrow$ 285
	$\downarrow\uparrow$ 776	$\downarrow\uparrow$ 1809	$\downarrow\uparrow$ 661
	$\downarrow\downarrow$ 1260	$\downarrow\downarrow$ 228	$\downarrow\downarrow$ 1263

Tabelle 5.3: Polarisationsmatrix zweiter Ordnung, gemessen für den Streuvektor $\mathbf{Q} = (-0.428 \ -1 \ 0.914)$. $T = 8.1$ K, $k_f = 1.25 \text{ \AA}^{-1}$, angelegte Spannung +3500 V. Je Kanal wurde etwa 10 Minuten gezählt.

Auf gleiche Weise sind signifikante Nachweise auch in den nicht-diagonalen Kanälen xz , yz und xy , zy zu finden, was einen dominierenden Realteil der nuklear-magnetischen Interferenz anzeigt. Der chirale Magnetismus wird dadurch an eine inkommensurable Gittermodulation fixiert. Diese kann durch Defekte oder von außen her wirkende Verzerrungen sehr effektiv verankert werden, und aus diesem Grund wird es bei den gesamten multiferroischen Domänen zu einem sehr viel effektiveren Pinning kommen, als es für eine ausschließlich ferroelektrische strukturelle Modulation zu erwarten wäre.

Wenn nun ein Kristall nach der Zucht erstmalig gekühlt wird, wird eine bestimmte multiferroische Domänenstruktur geschrieben, in der Domänen und Defekte zueinander passen. In diesem ersten Kühlen und auch in jedem folgenden können die Defekte wandern oder sogar neu erzeugt werden und formen so das Gedächtnis. In weiteren Kühlzyklen wird dann die identische chirale Struktur wieder angenommen (Abbildung 5.9(b), (d), (f), (h)), wenn nicht eine andere Domänenstruktur eingeschrieben werden kann, Abbildung 5.9(c) und (e). Dieser Effekt ist in MnWO_4 durch Anlegen eines elektrischen Feldes zu erzielen.

5.6 Einige Anmerkungen zu magnetischen Anregungen

Aufgrund der engen Kopplung von Ferroelektrizität und Magnetismus in den multiferroischen Materialien sollten hier neuartige kollektive Anregungen zu erwarten sein [98]: hybridisierte Spin-Phonon-Anregungen, die heute *Elektromagnonen* genannt werden. Obwohl diese Anregungen schon vor fast 30 Jahren vorhergesagt wurden, gelang erst 2006/2007 ein Nachweis durch Kombination optischer Methoden mit Neutronenstreuung. Da in Multiferroika die elektrische Polarisation durch die Spinordnung verursacht wird, wird dementsprechend erwartet, daß die magnetischen Anregungen optisch aktiv sind [98, 146, 147]. Gleichzeitig können sie durch inelastische Neutronenstreuung detektiert werden.

Auf diese Weise gelang der Nachweis der Elektromagnonen in TbMnO₃ [146, 148].

MnWO₄ gehört ebenso zur Materialklasse der multiferroischen Oxide wie das Prototyp-System TbMnO₃, so daß sich vergleichende Experimente auch hier lohnen. In verschiedenen Durchläufen wurden daher von D. SENFF im Rahmen eines gemeinsamen Experiments am kalten Drei-Achsen-Spektrometer IN12 des ILL, Grenoble, die magnetischen Anregungen von MnWO₄ gemessen. Dabei wurde die Technik der linearen Polarisationsanalyse benutzt.

Da diese Messungen insofern nicht zum Kern dieser Arbeit gehören, gleichwohl aber thematisch passend sind, werden sie hier nur in Kürze vorgestellt. Die Analyse erfolgt dabei nur in groben Zügen, und insbesondere wird auf einen sicher zweckmäßigen und lohnenswerten Vergleich mit Infrarot-Daten zunächst verzichtet. Dies sollte aber Gegenstand einer weitergehenden und tieferen Beschäftigung mit diesen sehr guten Daten sein.

Die Anregungen wurden am magnetischen Zonenzentrum $\mathbf{Q} = (-\frac{1}{4} q_k \frac{1}{2})$ in der AF1-Phase und $\mathbf{Q} = (-0.214 q_k 0.457) = (\varepsilon_a q_k \varepsilon_c)$ in der AF2- und AF3-Phase untersucht, wobei jeweils $q_k = \frac{1}{2}$ oder $\frac{3}{2}$ war. Abbildung 5.14(a) zeigt typische Scans für ausgewählte Temperaturen in den verschiedenen Phasen am magnetischen Zonenzentrum für $q_k = \frac{3}{2}$.

Sowohl in der AF1- als auch in der AF2-Phase sind mehrere gut ausgeprägte Anregungen zu erkennen, die mit steigender Temperatur zu kleineren Energien schieben („weich werden“). Oberhalb des Übergangs in den Spiralzustand (AF1 → AF2) wächst die Breite der Anregungen, und schließlich verschwinden sie bei Erreichen des Übergangs AF2 → AF3. Energiescans bei verschiedenen Temperaturen in der AF3-Phase, oberhalb von $T = 12.75$ K, zeigen keinerlei magnetische Anregungen mehr.

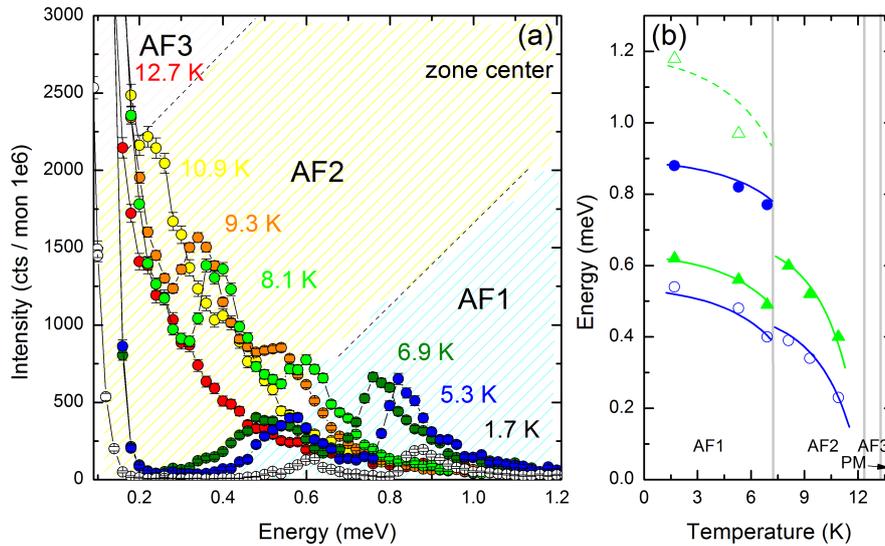


Abbildung 5.14: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Anregungen am magnetischen Zonenzentrum für die verschiedenen magnetischen Phasen, gemessen mit INS. (a) zeigt typische Energiescans, (b) die entsprechenden Positionen der Anregungen. Die Linien dienen der besseren Übersicht.

Das Anregungsspektrum in der AF1-Phase wurde bereits von EHRENBERG et al. [133] berichtet. Die primitive Einheitszelle des kollinearen Grundzustandes AF1 enthält acht magnetische Ionen (Mn^{2+}), daher werden vier Magnonenäste im magnetischen Nullfeld erwartet, wobei jeder davon zweifach entartet ist. Tatsächlich werden am magnetischen Zonenzentrum bei $T = 1.7$ K vier verschiedene Magnonenzweige bei $\omega_1 = 0.54$ meV, $\omega_2 = 0.62$ meV, $\omega_3 = 0.88$ meV und $\omega_4 = 1.18$ meV beobachtet, was in guter Übereinstimmung mit den veröffentlichten Ergebnissen ist. Der Unterschied, der für die am tiefsten liegende Mode zu sehen ist, rührt vielleicht von der Tatsache her, daß für die Experimente dieser Arbeit ein synthetischer Kristall benutzt wurde, während EHRENBERG et al. einen natürlichen benutzt haben.

Vergleiche der mit unpolarisierter Neutronenstreuung erhaltenen Magnonenspektren an den beiden Q -Positionen $(-\frac{1}{4} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ und $(-\frac{1}{4} \frac{3}{2} \frac{1}{2})$ erlauben eine Einteilung der vier Zweige in zwei Gruppen: Die Intensität der Moden ω_1 und ω_3 wird größer, wenn q_k größer wird, was eine kleinere b -Komponente in den dynamischen Spinkorrelationen dieser Moden nahelegt. Dagegen werden die beiden anderen Moden ω_2 und ω_4 für $q_k = 1.5$ unterdrückt, was in guter Übereinstimmung mit dem magnetischen Formfaktor ist und zeigt, daß diese Moden hauptsächlich parallel \mathbf{b} polarisiert sind.

Weitere Informationen über die Natur der können über polarisierte Streu-

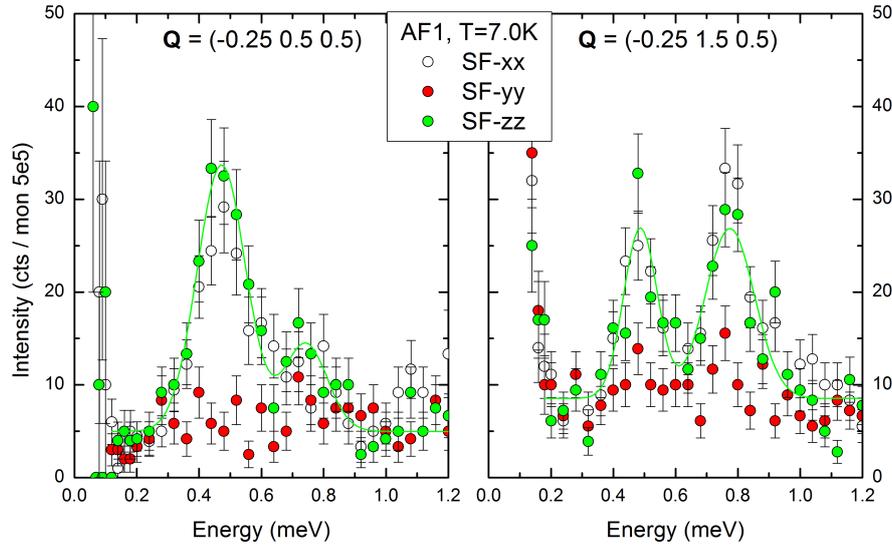


Abbildung 5.15: Magnetische Anregungen in der AF1-Phase von MnWO_4 , gemessen mit polarisierter Neutronenstreuung am magnetischen Zonenzentrum $\mathbf{Q} = (-\frac{1}{4} q_k \frac{1}{2})$ mit $q_k = \frac{1}{2}$ bzw. $\frac{3}{2}$ bei $T = 7.0$ K.

ung erhalten werden. Abbildung 5.15 zeigt Energiescans am magnetischen Zonenzentrum $\mathbf{Q} = (-\frac{1}{4} q_k \frac{1}{2})$ mit $q_k = \frac{1}{2}$ oder $\frac{3}{2}$ bei der Temperatur $T = 7$ K, die mittels polarisierter Neutronenstreuung gemessen wurden. Durch den Polarisationsaufbau wird die gestreute Intensität etwa um einen Faktor zehn vermindert. Deswegen sind in den Spektren lediglich zwei Moden bei $E = 0.48$ meV und $E = 0.75$ meV zu sehen, die vollständig im zz -SF-Kanal polarisiert sind. Aus den Intensitäten dieser Moden bei den verschiedenen \mathbf{Q} -Positionen wird klar, daß es sich um die ω_2 - und ω_3 -Moden handelt, jeweils in sehr guter Übereinstimmung mit [133]. In der gewählten Geometrie ist z nahezu parallel zur *easy axis*. Eine im zz -SF-Kanal zu sehende Anregung wird daher senkrecht zu e_{easy} polarisiert sein, mit den vorherrschenden dynamischen Spinkorrelationen entweder in der ac -Ebene oder senkrecht dazu (also parallel \mathbf{b}), wie es für ω_2 und ω_3 zu erwarten ist.

Mit dem Übergang erster Ordnung in die ferroelektrische AF2-Phase ändert sich das Anregungsspektrum stark. Es wird beherrscht von zwei breiten Beiträgen, die bei $T = 8.8$ K um $E = 0.36$ meV und $E = 0.55$ meV zentriert sind. Beide sind komplett im zz -SF-Kanal polarisiert, siehe Abbildung 5.16. Zusätzlich zu diesen gut aufzulösenden Beiträgen ist eine dritte weiche Mode im Ausläufer der elastischen Linie zu finden. Vergleiche mit Daten bei tiefen Temperaturen zeigen eine signifikante Verbreiterung der elastischen Linie bei etwa ~ 0.15 meV, die nicht aus Auflösungseffekten beruhen kann. Dieser Bei-

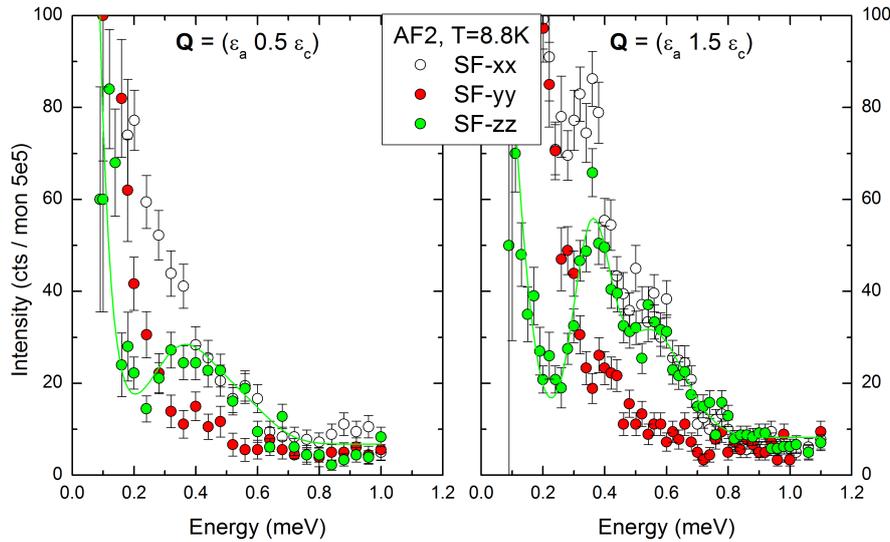


Abbildung 5.16: Magnetische Anregungen in der AF2-Phase von MnWO_4 , gemessen mit polarisierter Neutronenstreuung am magnetischen Zonenzentrum $\mathbf{Q} = (\varepsilon_a q_k \varepsilon_c)$ mit $q_k = \frac{1}{2}$ bzw. $\frac{3}{2}$ bei $T = 8.8$ K.

trag ist jedoch komplett im yy -SF-Kanal polarisiert.

Das magnetische Anregungsspektrum in der multiferroischen AF2-Phase besteht also aus mindestens drei verschiedenen Magnonenzweigen, was konsistent mit theoretischen Überlegungen und den experimentellen Befunden in der spiral geordneten Phase von TbMnO_3 ist [147, 148], siehe dazu auch Abschnitt 6.3. Von diesen drei Moden müssen eine oder zwei der multiferroischen Anregung entsprechen, also dem Elektromagnon. Eine Anregung, die die Phase zwischen aufeinanderfolgenden Spins beibehält und diese auf die Spiral-Ebene beschränkt (das sogenannte *Phason*) wird gemäß den Überlegungen zum Polarisationsaufbau im yy -SF-Kanal zu messen sein, aber nicht an die elektrische Polarisation koppeln. Entsprechend werden elektronisch aktive Magnonen im zz -Kanal zu finden sein. Die dort gemessenen Anregungen sind also gute Kandidaten für Elektromagnonen, während die tief liegende Anregung im yy -Kanal als Phason identifiziert werden kann.

Hierüber sollte allerdings nicht vergessen werden, daß der genaue Mechanismus oder die Natur der Elektromagnonen nach wie vor nicht abschließend geklärt und Gegenstand kontroverser Diskussionen ist. Zunächst wurden die entsprechenden Magnonenmoden als Rotation der Spin-Spiralebene interpretiert, die gemäß Gleichung 4.4 durch eine Oszillation der Polarisation begleitet wird [147]. Jedoch widerspricht diese Interpretation der experimentellen Beobachtung von Auswahlregeln im Hinblick auf die Polarisation des zur Untersu-

chung benutzen Lichtes [149]. Schließlich stellte sich heraus, daß der gewöhnliche Magnetostruktionsmechanismus auch für die Elektromagnonen relevant ist und ihr optisches Spektrum gut erklärt [150, 151]. Aus diesen Beobachtungen heraus wurden dazu in letzter Zeit neue Hamiltonians zur Beschreibung der Elektromagnonen entwickelt [126, 152], die nun auf Bestätigung warten und sicherlich zu neuen interessanten Erkenntnissen führen werden.

6 Untersuchungen an multiferroischen $RMnO_3$

Unter den bereits in Kapitel 4 eingeführten multiferroischen Seltenerd-manganaten mit Perovskitstruktur ($RMnO_3$) nimmt $TbMnO_3$ die Rolle eines Prototyps oder Modellsystems ein. Dies hat grundsätzliche aber auch eher praktische Gründe. Zum einen ist die elektrische Polarisation von $TbMnO_3$ eine der größten dieser Materialklasse¹, die magnetoelektrischen Effekte sind sehr ausgeprägt und die jeweiligen Übergangstemperaturen relativ hoch [101,153], zum anderen können große Einkristalle von guter Qualität sehr einfach hergestellt werden und die Neutronenabsorption ist gering. Daher existieren bereits verlässliche Daten der magnetischen Struktur. [123,154] In diesem Kapitel werden zunächst die Ergebnisse von Experimenten an $TbMnO_3$ vorgestellt. Das Studium anderer multiferroischer Systeme der Reihe $RMnO_3$ ist ebenfalls sehr interessant, wird aber durch die extrem starke Neutronenabsorption der beteiligten Seltenerdionen erschwert. Abhilfe schaffen können hier isotonenreine Kristalle, in denen jeweils das Seltenerdion mit dem kleinsten Absorptionsquerschnitt für Neutronen vorliegt. Diese Kristalle sind allerdings sehr teuer.

Aus der genannten Reihe multiferroischer Systeme rückt als weiteres Material vor allem das $DyMnO_3$ besonders ins Blickfeld. Es hat die größte ferroelektrische Polarisation in der Materialklasse [105] und außerdem liegen schon viele Infrarot-Studien hierzu vor, siehe zum Beispiel [149,155,156]. Die magnetischen und ferroelektrischen Übergänge sind denen in $TbMnO_3$ sehr ähnlich, und die nur leicht reduzierten Übergangstemperaturen lassen eine ebenfalls nur leichte Reduktion der magnetischen Wechselwirkungsparameter vermuten. [157] Diese Beobachtungen laden zu Vergleichen ein.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente an einem isotonenreinen $^{162}DyMnO_3$ -Einkristall durchgeführt, der von der Gruppe um D. ARGYRIOU zur Verfügung gestellt wurde. Dy-162 hat im Vergleich zu natürlichem Dysprosium eine um Faktor fünf reduzierte Neutronenabsorption und läßt daher Experimente mit vernünftiger Meßzeit zu.

¹Elektrische Polarisation in $TbMnO_3$: $P_c = 0.08 \mu C/cm^2$, in $DyMnO_3$: $P_c = 0.13 \mu C/cm^2$ [153]

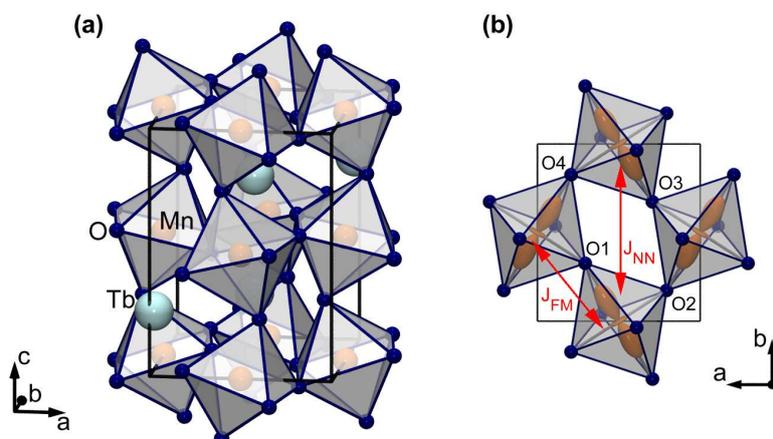


Abbildung 6.1: (a) Die orthorhombische Kristallstruktur von RMnO_3 wird durch die Raumgruppe $Pbnm$ beschrieben, aus [7]. (b) Charakteristisch für die Struktur in der orthorhombischen ab -Ebene ist die Zick-Zack-Anordnung der einfach besetzten $\text{Mn } e_g$ -Orbitale. Außerdem werden die relevanten magnetischen Wechselwirkungen angedeutet: die ferromagnetische Nächster-Nachbar-Kopplung J_{FM} entlang der Bindungen und der antiferromagnetische Übernächster-Nachbar-Austausch J_{NN} über die Sauerstoffbrücken O1 und O3 entlang b . Der vergleichbare Austausch entlang a wird durch den großen Abstand der beteiligten Sauerstoffionen O2 und O4 , sowie durch das zugrunde liegende Orbitalgitter unterbunden, aus [7].

6.1 Kristall- und Magnetstruktur

Die hier vorgestellten und untersuchten Systeme der Reihe RMnO_3 kristallisieren in orthorhombischer Symmetrie. Zur Beschreibung wird im Folgenden die Raumgruppe $Pbnm$ verwendet, entsprechend beziehen sich auch die verwendeten Indizierungen von Vektoren im reziproken Raum stets auf diese Raumgruppe. Tabelle 6.1 zeigt die Gitterkonstanten beispielhaft für Verbindungen mit verschiedenen Seltenerdionen. Eine ausführliche Beschreibung der Kristall- und Magnetstruktur mit einem besonderen Augenmerk auf die zugrundeliegenden Wechselwirkungen findet sich in [7], daher wird hier auf nähere Betrachtungen verzichtet und nur ein zusammenfassender Auszug aus [7] nebst darin enthaltener Referenzen übernommen.

Die Manganate der Reihe RMnO_3 zeigen im Vergleich zu ihrer Muttersubstanz LaMnO_3 eine Verstärkung der typischen GdFeO_3 -Verzerrungen, siehe Abbildung 6.1, also eine deutliche Verkipfung der starren MnO_6 -Oktaeder. Diese Verzerrung wird hervorgerufen durch eine Verkleinerung des Ionenradius am Seltenerdplatz. Achtfach koordiniertes Tb^{3+} hat einen Radius von 1.040 \AA , für La^{3+} dagegen beträgt er 1.160 \AA [158]. Die Oktaederverkipfung

	GdMnO ₃	TbMnO ₃	DyMnO ₃	HoMnO ₃
<i>a</i>	5.316	5.329	5.280	5.260
<i>b</i>	5.868	5.821	5.802	5.841
<i>c</i>	7.425	7.430	7.357	7.358

Tabelle 6.1: Übersicht über die Gitterkonstanten für verschiedene Manganate der Reihe $RMnO_3$, angegeben in Å. Die Werte für $R = Tb, Dy$ stammen aus eigenen Messungen, die für $R = Gd, Ho$ aus [162]. Die Raumgruppe ist in allen Fällen $Pbnm$.

ist typisch für Perovskite mit einem Toleranzfaktor kleiner als ~ 0.98 und hat verschiedene Auswirkungen: Die Symmetrie wird von kubisch zu orthorhombisch verringert, ferner wird die Tb-Koordinationszahl von 12 auf 8 verkleinert. Die Mn-O-Mn-Bindung, die im idealen Perovskit linear ist, wird angewinkelt, wobei die Winkel ungefähr zwischen 145° und 170° liegen, siehe Abbildung 6.2. Dadurch wird der orbitale Überlapp und die Breite des Leitungsbandes verringert, was starke Auswirkungen auf die magnetischen und Transporteigenschaften hat. Zusammen mit der Zick-Zack-artigen Ordnung der Mn- e_g -Orbitale [159] werden auf diese Weise vielfältige magnetische Phasen in der Serie der isovalenten Seltenerd-manganate $RMnO_3$ hervorgerufen [160, 161].

Je kleiner die Seltenerdionen sind, desto größer wird die Rotation der MnO_6 -Oktaeder. Durch den ebenfalls verkleinerten Mn-O-Mn-Bindungswinkel ist auch der ferromagnetische Austausch J_{FM} zwischen nächsten Nachbarn in der ab -Ebene abgeschwächt. Zusätzlich entsteht ein antiferromagnetischer Austauschpfad zwischen übernächsten Mn-Nachbarn entlang b , der durch die Erniedrigung des Abstandes zwischen den beiden Sauerstoffplätzen $O1$ und $O3$ (Benennung entsprechend der Notation in Abbildung 6.1(b)) signifikant wird. Der gleichzeitig vergrößerte Abstand zwischen $O2$ und $O4$ führt zu Unterdrückung einer ähnlichen Wechselwirkung entlang a . [160]

Die Konkurrenz der Wechselwirkungen J_{FM} und J_{NN} destabilisiert daher die ferromagnetische Kopplung in den ab -Ebenen, und die magnetische Ordnung vom Typ A in $LaMnO_3$ geht schließlich für $|J_{NN}| > |J_{FM}|$ in $HoMnO_3$ in die Ordnung vom Typ E über. Dabei sind die Mn-Momente entlang b antiferromagnetisch korreliert, mit einer $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ -Konfiguration entlang der Bindungen, siehe Abbildung 6.2 [163].

Für $|J_{NN}| \lesssim |J_{FM}|$ ist das System stark frustriert, und die beiden kommensurablen Grundzustände A-Typ mit magnetischem Propagationsvektor $k_A = (0\ 0\ 0)$ und E-Typ mit $k_E = (0\ \frac{1}{2}\ 0)$ können nicht realisiert werden. Stattdessen wird für $TbMnO_3$ und $DyMnO_3$ eine inkommensurable magnetische Ordnung mit Modulation $k_{Mn} = (0\ \varepsilon_b\ 0)$ mit $0 < \varepsilon_b < \frac{1}{2}$ beobachtet [160].

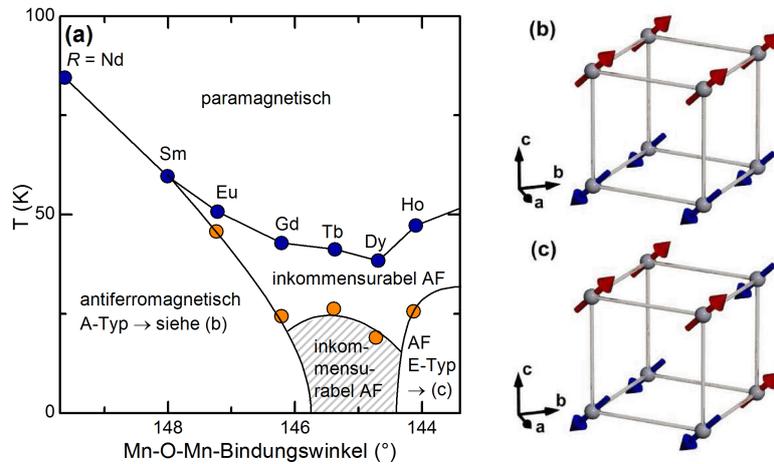


Abbildung 6.2: Phasendiagramm der Reihe der Seltenerd-manganate RMnO_3 : (a) Für große Seltenerdionen wird die magnetische Ordnung vom Typ A und für kleine vom Typ E stabilisiert. In der grau unterlegten Region dazwischen für $R = \text{Tb}, \text{Dy}$ entwickelt sich eine inkommensurable magnetische Ordnung als Grundzustand. Daten aus [103,160]. (b) und (c) zeigen die magnetische Ordnung der Typen A bzw. E, wie sie bei LaMnO_3 und HoMnO_3 , den Endgliedern der Reihe, realisiert ist. (b) und (c) entnommen aus [7].

Diese inkommensurable magnetische Ordnung ist verantwortlich für die beobachtete ferroelektrische Polarisation, siehe Abschnitt 4.2.

QUEZEL et al. berichteten als erste über die Magnetstruktur von TbMnO_3 [164]. Von hohen Temperaturen kommend durchlaufen die Mn-Spins bei der NÉEL-Temperatur $T_N = 42 \text{ K}$ zunächst einen Übergang in eine inkommensurabel geordnete Phase mit dem Modulationsvektor $k_{\text{Mn}} = (0 \ \varepsilon_b \ 0)$. Dabei ist $\varepsilon_b \approx 0.28$ und leicht temperaturabhängig. In dieser Phase sind die Mn-Spins kollinear entlang der b -Achse ausgerichtet und sinusoidal moduliert (Spindichte-Welle), wie in Abbildung 6.3(a) gezeigt. In der magnetischen Suszeptibilität sind weitere Übergänge bei $T_{\text{Tb}} = 7 \text{ K}$ und $T_{\text{FE}} = 28 \text{ K}$ zu sehen, die in [164] der Ordnung der Tb-Momente bzw. einem zweiten magnetischen Übergang im Mn-Untergitter zugeschrieben werden.

Für diesen zweiten Mn-Übergang bei T_{FE} wird ein Modulationsvektor mit einem konstanten, jedoch immer noch inkommensurablen Wert $\varepsilon_b = 0.276$ beobachtet. Außerdem treten in Diffraktionsexperimenten gemeinsam mit der magnetischen Überstruktur auch Gittermodulationen mit Modulationsvektor $k_L = 2k_{\text{Mn}}$ auf, die auf eine enge Kopplung zwischen dem magnetischen Untersystem und dem Gitter durch Austauschstriktion hindeuten [103,105,165]. In dieser magnetischen Phase liegen die Mn-Spins in der bc -Ebene und rotieren um die a -Achse (Abbildung 6.3(b)).

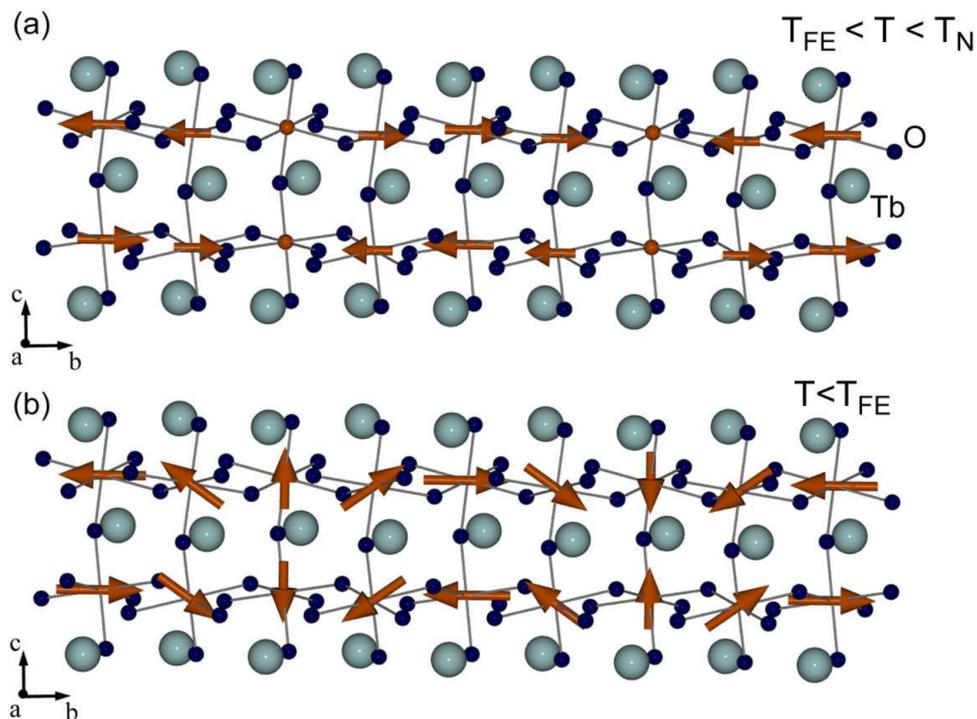


Abbildung 6.3: Magnetische Struktur von TbMnO₃ entnommen aus [7]. (a) Kollineare magnetische Ordnung in der bc -Ebene für $T_{FE} < T < T_N$. Der Modulationsvektor ist hierbei zur Vereinfachung $k_{Mn} = (0 \frac{1}{4} 0)$. (b) Elliptische Spiralordnung des Mn-Untersystems im ferroelektrischen Bereich. Die magnetischen Momente liegen komplett in der bc -Ebene, und die Rotationsachse der Spins ist parallel zu a . Wie bei der A-Typ-Ordnung sind die magnetischen Korrelationen ferromagnetisch entlang a (nicht gezeigt) und antiferromagnetisch entlang c .

Gleichzeitig mit dem Auftauchen der strukturellen Modulationen wird das Einsetzen einer spontanen elektrischen Polarisation entlang der c -Achse bei T_{FE} beobachtet, in Übereinstimmung mit den Überlegungen in Abschnitt 4.2. Dabei ist allerdings zu beachten, daß neuere Untersuchungen [96] diese Gleichzeitigkeit zumindest infrage stellen.

Die magnetischen, strukturellen und ferroelektrischen Eigenschaften von DyMnO₃ ähneln sehr stark denen von TbMnO₃ [153]. DyMnO₃ besitzt ebenfalls eine inkommensurable magnetische Struktur unterhalb von $T_N = 39$ K. Dabei ordnen sich die Mn-Momente wie bei TbMnO₃ sinusoidal als Spindichte-Welle entlang b . Der Propagationsvektor ist $k_{Mn} = (0 \ 0.36 \ 0)$ für $T = T_N$. Mit fallender Temperatur steigt er an, bis er unterhalb von $T_{FE} = 18$ K konstant $k_{Mn} = (0 \ 0.385 \ 0)$ wird. Bei dieser Temperatur tritt auch eine spontane ferroelektrische Polarisation entlang c auf, und die magnetische Struktur wird

völlig analog zu TbMnO_3 als Spirale beschrieben, bei der die Mn-Spins in der bc -Ebene liegen und um die a -Achse rotieren. Anomalien in der Polarisation werden ferner bei $T_{\text{Dy}} = 10$ K beobachtet und der Ordnung der Dy-Momente zugeschrieben [103].

6.2 Experimente zur Chiralität in TbMnO_3

Wie in MnWO_4 kann auch in $R\text{MnO}_3$ eine Polung der ferroelektrischen Polarisation durch Anlegen eines moderaten elektrischen Feldes von typischerweise $1000 \text{ V} / 5 \text{ mm}$ erreicht werden, so daß der Kristall eine magnetische Eindomänenstruktur vorweist [105, 118, 148]. Diese kann durch Kühlen im invertierten Feld umgekehrt werden.

Die Experimente zur Chiralität in TbMnO_3 wurden an den Drei-Achsen-Spektrometern IN12 und IN14 des ILL in Grenoble durchgeführt. Dabei wurde wie auch bei den Experimenten an MnWO_4 der CRYOPAD-Aufbau für die Polarisationsanalyse verwendet.

Zwei unverzwilligte Einkristalle der Größe $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ wurden koorientiert, die Streuebene war $(100)/(00.281)$. Auf dem rein strukturellen BRAGG-Reflex (200) wurde das Flipping-Ratio des Aufbaus zu 35 bestimmt. Um einen starken chiralen Term zu detektieren, wurde der Streuvektor $\mathbf{Q} = (20.281)$ gewählt. Da jedoch dieser Vektor nicht exakt senkrecht auf der Spiralebene steht (der Winkel zwischen \mathbf{Q} und der ab -Ebene beträgt $\approx 69.2^\circ$), ist das chirale Verhältnis auch für die ideale transverse Spirale in Eindomänenstruktur etwas reduziert. Um die chiralen Domänen auszurichten, wurde eine elektrische Spannung von bis zu $\pm 3500 \text{ V}$ entlang der c -Richtung über dünne Aluminiumelektroden angelegt, die mit Silberleitlack an der Probe befestigt wurden. Während der Experimente wurden in diesem Aufbau Flipping-Ratios von etwa 35 erzielt, die Güte der Polarisation ist vergleichbar mit jener in den ähnlichen Experimenten an MnWO_4 , siehe Kapitel 5, wenn auch mit etwa 5% Polarisation in den nicht diagonalen Termen nicht ganz so gut.

Durch Abkühlen der Probe in einem angelegten elektrischen Feld wurde ein Eindomänenzustand realisiert, der durch einen starken Anstieg des chiralen Verhältnisses ausgezeichnet war. Eine angelegte Spannung von $+1000 \text{ V}$ führt zu höherer Intensität im $\sigma_{xx}^{\uparrow\downarrow}$ -Kanal, siehe Abbildung 6.4, dort in blau dargestellt, wobei das chirale Arrangement erhalten wird, das durch ein positives chirales Verhältnis ausgezeichnet ist. Nach Aufheizen des Kristalls über die Temperatur des Phasenübergangs bis etwa 50 K und erneutem Abkühlen im invertierten Feld wird das umgekehrte chirale Arrangement erhalten, das durch hohe Intensität im $\sigma_{xx}^{\downarrow\uparrow}$ -Kanal angezeigt wird. Das chirale Verhältnis

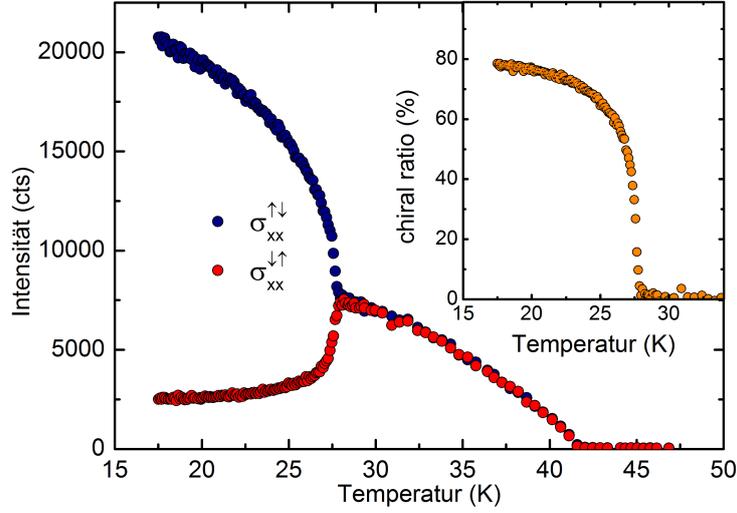


Abbildung 6.4: Intensität der beiden Polarisationskanäle $\sigma_{xx}^{\uparrow\downarrow}$ und $\sigma_{xx}^{\downarrow\uparrow}$, die das chirale Arrangement verdeutlichen, in Abhängigkeit von der Temperatur. Dabei ist $\mathbf{Q} = (2\ 0.28\ 1)$ und $k_f = 1.55\ \text{\AA}^{-1}$. Aus der paramagnetischen Phase kommend wurde die Probe bei einer angelegten Spannung von +1000 V abgekühlt und dann im Heizen gemessen. Im Inset ist das sich aus den Intensitäten ergebende chirale Verhältnis ebenfalls in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

σ_{ij}	$j = x$	$j = y$	$j = z$
$i = x$	$\uparrow\uparrow$ 491	$\uparrow\uparrow$ 11672	$\uparrow\uparrow$ 10767
	$\uparrow\downarrow$ 22162	$\uparrow\downarrow$ 10339	$\uparrow\downarrow$ 11663
	$\downarrow\uparrow$ 2034	$\downarrow\uparrow$ 1061	$\downarrow\uparrow$ 1225
	$\downarrow\downarrow$ 321	$\downarrow\downarrow$ 1412	$\downarrow\downarrow$ 1161
$i = y$	$\uparrow\uparrow$ 886	$\uparrow\uparrow$ 3715	$\uparrow\uparrow$ 5334
	$\uparrow\downarrow$ 11392	$\uparrow\downarrow$ 8600	$\uparrow\downarrow$ 7096
	$\downarrow\uparrow$ 1573	$\downarrow\uparrow$ 8652	$\downarrow\uparrow$ 6316
	$\downarrow\downarrow$ 10475	$\downarrow\downarrow$ 3237	$\downarrow\downarrow$ 5744
$i = z$	$\uparrow\uparrow$ 1021	$\uparrow\uparrow$ 6093	$\uparrow\uparrow$ 8870
	$\uparrow\downarrow$ 12001	$\uparrow\downarrow$ 6547	$\uparrow\downarrow$ 4044
	$\downarrow\uparrow$ 1381	$\downarrow\uparrow$ 6502	$\downarrow\uparrow$ 3235
	$\downarrow\downarrow$ 10947	$\downarrow\downarrow$ 5364	$\downarrow\downarrow$ 8711

Tabelle 6.2: Polarisationmatrix für den magnetischen Streuvektor $\mathbf{Q} = (2\ 0.28\ 1)$ bei $T = 17\ \text{K}$, $k_f = 1.55\ \text{\AA}^{-1}$. Am Kristall lag eine Spannung von +850 V in c -Richtung an. Angegeben ist die Intensität in den verschiedenen Kanälen, wobei die Polarisation der einfallenden Neutronen entlang i , die der gestreuten entlang j zeigt. $\uparrow\downarrow$ und $\downarrow\uparrow$ zeigen Spin-flip-Streuung, $\uparrow\uparrow$ und $\downarrow\downarrow$ Non-spin-flip-Streuung an. Die Zählzeit war jeweils $\approx 60\ \text{s/Kanal}$.

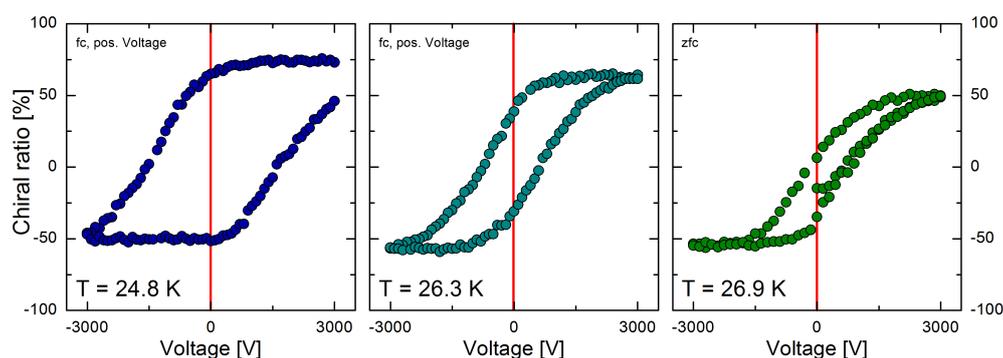


Abbildung 6.5: Hysteresekurven des chiralen Verhältnisses, erhalten durch Variation des angelegten elektrischen Feldes bei konstanter Temperatur. Zuvor wurde die Probe in positiver Spannung von hoher Temperatur auf die jeweils angegebene Temperatur abgekühlt. Zur experimentellen Konfiguration des Instrumentes IN12 siehe Text.

erreicht dabei $\approx 80\%$ in beiden Fällen.

6.2.1 Chiralität und Hysterese

Die Untersuchung der Verankerung der chiralen Domänen in TbMnO_3 durch Variation des angelegten elektrischen Feldes bei konstanter Temperatur ergab ein qualitativ ähnliches Verhalten wie in MnWO_4 (vergleiche Kapitel 5). Weit unterhalb des Phasenübergangs in die multiferroische Phase sind die chiralen Domänen sehr effizient verankert, so daß eine Inversion in den verwendeten großen Kristallen mit moderaten Feldern nicht möglich ist. Bei 17 K wird beispielsweise keinerlei Hysterese beobachtet. Näher am Phasenübergang ist eine vollständige magnetische Inversion möglich, jedoch bleiben die Hysteresekurven etwas asymmetrisch. Diese Asymmetrie ist im Falle von TbMnO_3 sehr viel weniger stark ausgeprägt als in MnWO_4 , siehe Abbildung 6.5. Der Memory-Effekt (Abschnitt 5.3) ist dementsprechend hier ebenfalls weniger stark.

6.2.2 Diffuse chirale Streuung

Auch in der kollinearen Phase bei Temperaturen oberhalb des multiferroischen Phasenübergangs ist chirale Streuung zu erwarten: ausreichend nahe am Übergang sollte diffuse chirale Streuung, die durch kritische Fluktuationen hervorgerufen wird, zu beobachten sein. Die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen magnetischen Momenten sind in diesem Temperaturbereich bereits groß genug, so daß es in kleinen Bereichen zeitlich wie räumlich zu Korrelationen kommt, die allerdings veränderlich sind. Dieses an vielen Phasenübergän-

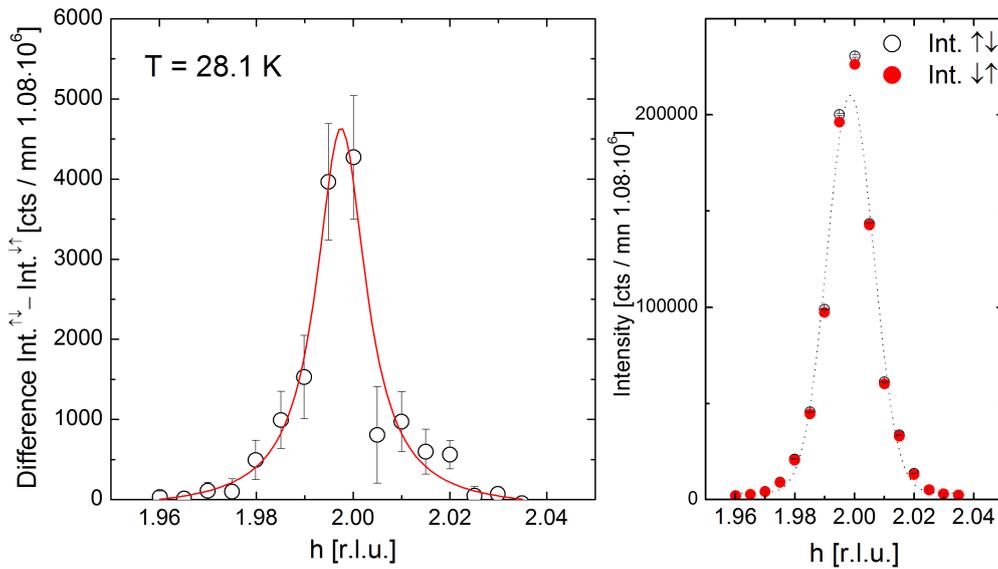


Abbildung 6.6: Diffuse chirale Streuung leicht oberhalb des multiferroischen Phasenübergangs. Es wurden Q -Scans des magnetischen BRAGG-Peaks durchgeführt, wobei jeweils die beiden xx -SF-Kanäle gemessen wurden (rechts). Die Differenz dieser Kanäle zeigt den diffusen chiralen Beitrag zur Streuung (links).

gen zu beobachtende Verhalten sollte sich auch beim Übergang in die chirale Phase nachweisen lassen.

Dazu wurden Scans des magnetischen BRAGG-Peaks mit extrem hoher Statistik für verschiedene Temperaturen über 28 K durchgeführt. Der experimentelle Aufbau war dabei ebenfalls wie oben beschrieben: Das Instrument IN12 des ILL, Grenoble, war mit einem CRYOPAD-Aufbau ausgerüstet. Die Kontrolle der Polarisation erfolgte auf der Eingangsseite (k_i) durch einen *supermirror bender*, auf der Ausgangsseite (k_f) durch einen HEUSSLER-Kristall; dabei wurde für k_f typischerweise 1.55 \AA^{-1} eingestellt, die angelegte Spannung betrug $\pm 850 \text{ V}$. Die Intensitäten in den beiden xx -Spin-flip-Kanälen entsprechen wieder den Anteilen der beiden möglichen chiralen Arrangements. Tatsächlich ist ein chiraler Beitrag in der kollinearen Phase noch vorhanden und auch zu beobachten, wie die Differenz der Intensitäten der beiden Scans zeigt, siehe Abbildung 6.6. Die erforderliche Zählzeit war mit einer Stunde je Punkt dabei sehr beachtlich.

Diese Effekte sind allerdings sehr klein. In der multiferroischen Phase werden chirale Verhältnisse bis zu 80% erreicht, die dann bei Annäherung an den Phasenübergang stark abfallen (Abbildung 6.7). Die verbleibenden chiralen Fluktuationen erreichen nur noch ein chirales Verhältnis von etwa 1%, aber sie können bis hin zu 30 K beobachtet werden. Da die Intensität des magneti-

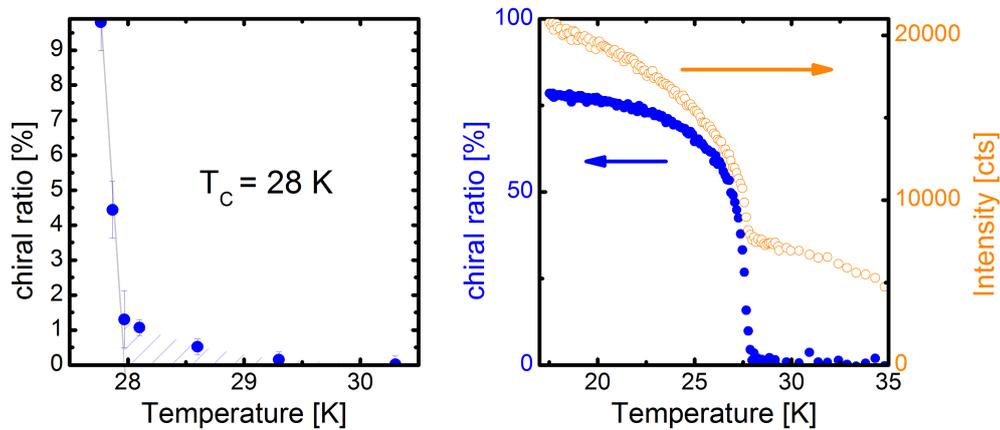


Abbildung 6.7: Temperaturabhängigkeit des chiralen Verhältnisses für $Q = (2.0.281)$ und Intensität der magnetischen Streuung als Referenz. (rechts). Ein endliches chirales Verhältnis bleibt auch für Temperaturen $28 \text{ K} < T < 30 \text{ K}$ bestehen. (links)

schen BRAGG-Peaks auch über 30 K hinaus immer noch bemerkenswert hoch ist (Abbildung 6.7, rechts), muß die diffuse chirale Streuung von kritischen Fluktuationen herrühren, die bei etwa 30 K verschwinden. Die umfangreichen Messungen der dielektrischen Konstanten durch KIMURA et al. [105, 153] unterstützen dieses Bild.

Das beobachtete Vorzeichen des chiralen Verhältnisses ist dabei in Übereinstimmung mit dem zuvor bei tieferen Temperaturen eingenommenen chiralen Arrangement des Kristalls, und es ist außerdem möglich, die Chiralität der Fluktuationen zu ändern, indem der Kristall vor der Messung durch Inversion des angelegten Feldes umgepolt wird.

6.2.3 Inelastische Chiralität

Im Zusammenhang mit der Untersuchung der chiralen Arrangements im Kristall stellt sich die Frage, inwiefern das chirale Verhältnis q -abhängig ist, inwiefern also auch die magnetischen bzw. hybridisierten Anregungen chiral sind. Dabei ist zunächst zu beachten, daß die beiden energetisch höher liegenden Moden, die Elektromagnonen, nicht chiral sind und nur das tiefliegende Phason einen chiralen Anteil besitzen kann.

Die Untersuchung der Chiralität des Phasons erfordert zunächst Kenntnisse seiner Dispersion. Dazu wurden die bekannten Daten von SENFF et al. [7, 148] verglichen mit eigenen beispielhaften Messungen am benutzten Kristall, die am kalten Drei-Achsen-Spektrometer IN14 des ILL, Grenoble, mit dem CRYOPAD-Aufbau gemessen wurden. Abbildung 6.8 zeigt die gemessene

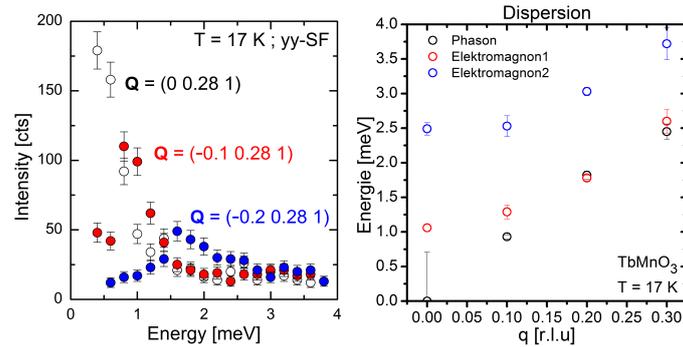


Abbildung 6.8: Die linke Abbildung zeigt die Dispersion des Phasons, gemessen im yy -SF-Kanal bei $T = 17$ K. Die sich ergebenden Positionen sind rechts als schwarze Kreise dargestellt und um die Daten der Dispersion der beiden Elektromagnonen für $Q = (-q \ 0.2764 \ 1)$ ergänzt (rote und blaue Kreise). Gemessen am IN14 mit CRYOPAD-Aufbau, $k_f = 1.55 \text{ \AA}^{-1}$, angelegte elektrische Spannung 1100 V.

nen Daten, die in der Orientierung $(1 \ 0 \ 0) / (0 \ 0.2764 \ 1)$ gemessen wurden. Dabei war typischerweise $k_f = 1.55 \text{ \AA}^{-1}$ und am Kristall lag eine elektrische Spannung von etwa 1100 V an. Die ermittelten Energien zum jeweiligen Impulsübertrag stimmen dabei verglichen mit SENFF im Rahmen der Meßgenauigkeiten überein. Entlang der Dispersion wurden danach einige Punkte (Q, E) ausgewählt und dort eine vollständige Polarisationsmatrix oder nur die relevanten chiralen Terme xx , yx und zx bestimmt. Da die zu erwartenden Zählraten bei derartigen inelastischen Messungen sehr gering sind, ist zweites zu bevorzugen, um die Ergebnisse bei vernünftiger Meßzeit zu erhalten.

Die auf diese Weise bestimmten chiralen Verhältnisse müssen sodann korrigiert werden, und zwar zum einen, weil der Streuvektor Q nicht senkrecht auf der Spiralebene steht und für die einzelnen Meßpunkte jeweils verschieden ist (geometrische Korrektur), zum anderen, weil die Dispersionen des Phasons und des tiefliegenden Elektromagnons sich für bestimmte Impulsüberträge stark annähern bzw. überlappen (siehe Abbildung 6.8) und daher das nicht-chirale Elektromagnon das gemessene chirale Verhältnis des Phasons erniedrigen wird.

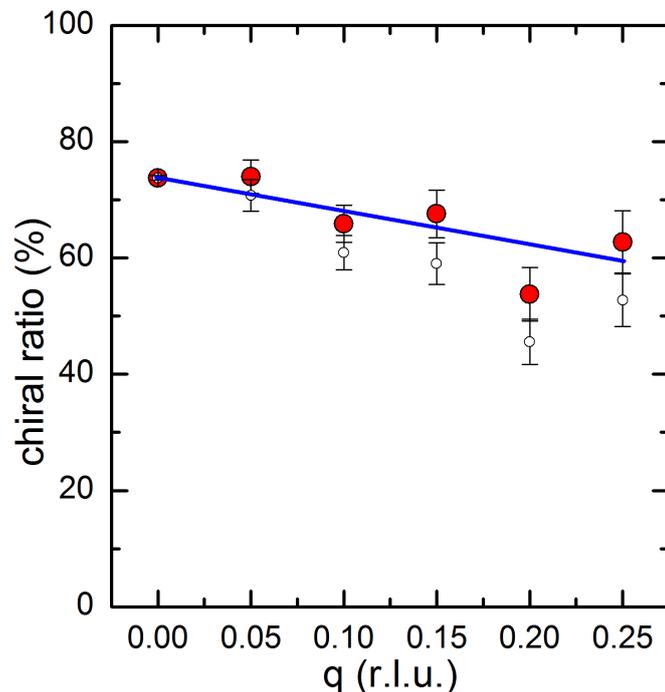
Die geometrische Korrektur ist demnach abhängig vom Winkel ϕ zwischen dem Streuvektor Q und der Spiralebenennormale; aus der Projektion ergibt sich dadurch für den Korrekturterm ein Faktor $1 / \cos^2 \phi$.

Zur Bestimmung des zweiten Korrekturfaktors muß der Anteil der Streuung der Elektromagnonen an der Phason-Streuung bekannt sein, dazu müssen die gemessenen Intensitäten verglichen werden. Ist C der Anteil der Elektromagnonen-Streuung an der gesamten Intensität, errechnet sich der Korrekturfak-

tor zu $1/(1 - C)$.

Beide Korrekturen führen dementsprechend zu einer Erhöhung des tatsächlichen chiralen Verhältnisses in Bezug auf das gemessene. In Abbildung 6.9 sind schließlich die korrigierten Werte für die Phasonchiralität entlang der Dispersion aufgetragen. Dabei wird eine mögliche (lineare?) Abhängigkeit vom Impulsübertrag durch die blaue Linie nur angedeutet, denn tatsächlich fällt das chirale Verhältnis für $0 < q < 0.2$ lediglich schwach von knapp 75% auf etwas über 60%. Die ursprüngliche Chiralität des magnetischen Arrangements im Kristall bleibt also auch in der Anregung weitestgehend erhalten.

Abbildung 6.9: Für verschiedene Impuls- und Energieüberträge entlang der Dispersion des Phasons wurde jeweils das chirale Verhältnis in den relevanten Kanälen bestimmt. Die Graphik zeigt die q -Abhängigkeit nach Anbringen der erforderlichen Korrekturen, siehe Text, und Mittelung über die Kanäle. Der Streuvektor ist dabei $\mathbf{Q} = (-q \ 0.2764 \ 1)$. Als Ergänzung sind die unkorrigierten Daten als kleine schwarze Kreise dargestellt.



6.3 Magnetische Anregungen

Der multiferroische Phasenübergang in TbMnO_3 bei $T_{\text{FE}} = 28 \text{ K}$ ist begleitet von einem gemeinsamen Auftreten von ferroelektrischer Polarisation und magnetischem Moment, die gemeinsam anwachsen, vergleiche Abschnitt 6.1, dort insbesondere Seite 99. Dieser Übergang ist kontinuierlich [164]. Aufgrund des kontinuierlichen Charakters des Phasenübergangs, muß dort ein kollektives *mode softening* stattfinden, also eine Erniedrigung der Energien der magnetischen Anregungen, und weil außerdem der Ordnungsparameter des Übergangs einen gemischten Charakter hat, sollten die zugehörigen Anregungen

ebenfalls einen gemischten (hybridisierten) Charakter haben. Eine entsprechende Voraussage ist schon in [97] zu finden, die hybridisierten Moden werden *Elektromagnonen* genannt. Hinweise auf ihre Existenz wurden dann durch die Kombination von Infrarot- [146] und Neutronenstreuuntersuchungen [148] gefunden.

Die wichtigsten Eigenschaften der energetisch tiefliegenden magnetischen Anregungen in TbMnO_3 seien hier kurz zusammengefaßt: Am inkommensurablen magnetischen Zonenzentrum liegen in der Spiralphase mehrere magnetische Anregungen von niedriger Energie vor. Durch Polarisationsanalyse war es möglich, den Charakter dreier Anregungen bei ~ 0.2 , 1.05 und 2.4 meV zu ermitteln [148]: Die Mode mit der niedrigsten Energie ist in der bc -Ebene polarisiert, das heißt in der Ebene, in der auch die Spins der Spirale liegen. Diese Mode kann daher mit der Phason-Mode der magnetischen Spirale assoziiert werden. Die niedrige Anregungsenergie dieser Mode kann von Verankerungseffekten herrühren und unterstützt diese Zuordnung. Die beiden Zonen-Zentrums-Moden bei geringfügig höheren Energien sind beide entlang der a -Richtung polarisiert, was wiederum in guter Übereinstimmung mit den Erwartungen in der Spiralphase ist. [147]. Gemäß Gleichung 4.4 koppeln diese beiden Magnonen direkt an die elektrische Polarisation, eine Mode koppelt schwach an Felder parallel b und die andere stark an Felder parallel a . Die Übereinstimmung dieser Moden am magnetischen Zonen-Zentrum mit Signalen, die mittels Infrarotspektroskopie beobachtet wurden, ist hervorragend, so daß angenommen werden kann, daß es sich um die Elektromagnonen handelt.

VALDÉS AGUILAR et al. [156] haben dann als erste ausgeführt, daß das starke IR-Signal der Elektromagnonen immer entlang der a -Richtung gemessen wird, und zwar unabhängig von den Orientierungen der jeweiligen Zykloiden oder der Polarisation. Dagegen wird eigentlich erwartet, daß die Polarisation der Elektromagnonen dem Umklappen der Zykloide bzw. der Schwingung der Spiralebene und der statischen Polarisation folgt. Außerdem würde man in der paraelektrischen Phase von TbMnO_3 erwarten, daß ein starkes elektromagnonisches Signal entlang der c -Richtung auftritt, entlang der die ferroelektrische Polarisation sich unterhalb von T_{FE} im Nullfeld entwickelt, aber auch hier kann das starke Signal nur in der a -Richtung beobachtet werden. [166].

Daher muß sicherlich ein weiterer Mechanismus in Betracht gezogen werden, um alle diese Effekte zu erklären. VALDÉS AGUILAR et al. [156] schlugen dazu die Zwei-Magnon-Kopplung als einen alternativen Prozeß vor, die KRIDA et al. [149] auch zur Erklärung ihrer DyMnO_3 -Spektren heranziehen. Dieser Mechanismus interpretiert das IR-Signal in den multiferroischen RMnO_3 -Systemen als ein scharfes Elektromagnon-Signal, das von einem breiteren Zwei-Magnonen-Signal überlagert wird. Aber auch diese Interpretation ist nicht

zwingend, denn mit Hilfe des Magnetostruktions-Mechanismus' können die gemessenen Signale ebenfalls erklärt werden. [150,151]

6.3.1 Temperaturabhängigkeit des Elektromagnons

Zur Klärung der oben beschriebenen Problematik eignen sich vergleichende Studien mittels IR-Spektroskopie und inelastischer Neutronenstreuung. Die Abhängigkeit der Energie der Anregungen am magnetischen Zonenzentrum von der Temperatur muß dazu im relevanten Temperaturbereich von tiefsten Temperaturen an bis in die paramagnetische Phase, also zwischen 3 und 42 K, untersucht werden.

Am kalten Drei-Achsen-Spektrometer 4F.2 des LLB wurden daher lange Energiescans am magnetischen Zonenzentrum $\mathbf{Q} = (0 \ \varepsilon_b \ 1) = (0 \ 0.28 \ 1)$ in sehr hoher Auflösung aufgenommen, typischerweise mit $k_f \sim 1.2 \text{ \AA}^{-1}$. Dazu wurde ein unverzwilligter Einkristall in b, c -Orientierung verwendet, der etwa $4 \times 4 \times 20 \text{ mm}^3$ groß war. Die Energien konnten aus den Scans sehr genau bestimmt werden und schließen sich hervorragend an die Ergebnisse anderer Messungen an: Die in Abbildung 6.10 mit hellblauen Kreisen angegebenen Energien sind im Rahmen der in Abschnitt 6.2.3 beschriebenen Messung am IN14 aufgenommen worden, die als grüne Kreise dargestellten Meßdaten stammen aus der PANDA-Messung, die in Abschnitt 6.3.2 beschrieben wird.

Vor allen Dingen aber konnte gezeigt werden, daß die Temperaturabhängigkeit der Anregungsenergien in einem weiten Bereich mit den von PIMENOV et al. [166] aus Infrarotmessungen bestimmten übereinstimmt, siehe Abbildung 6.10. Dies ist ein starkes Indiz für die Richtigkeit des angenommenen Mechanismus.

6.3.2 Elektromagnon im Phononkanal

Die Identifikation der Elektromagnonen fußt auf der Tatsache, daß mittels polarisierter Neutronenstreuung der magnetische Kanal und mittels Infrarotspektroskopie der Phononen-Kanal einer hybridisierten Anregung zugänglich ist. Als weiterer Hinweis für die Existenz des Elektromagnons könnte aber auch eine unabhängige Untersuchung des Phononenkanals mittels Neutronenstreuung dienen, die möglich ist, wenn nicht an \mathbf{Q} -Positionen gemessen wird, die dem inkommensurablen magnetischen Zonen-Zentrum zuzuordnen sind, sondern statt dessen die Phononenstreuung an strukturellen Zonen-Zentren, also an den BRAGG-Positionen der Gitterstruktur, gemessen wird. Weil die Polarisation des Elektromagnons entlang der a -Richtung variiert, muß ein

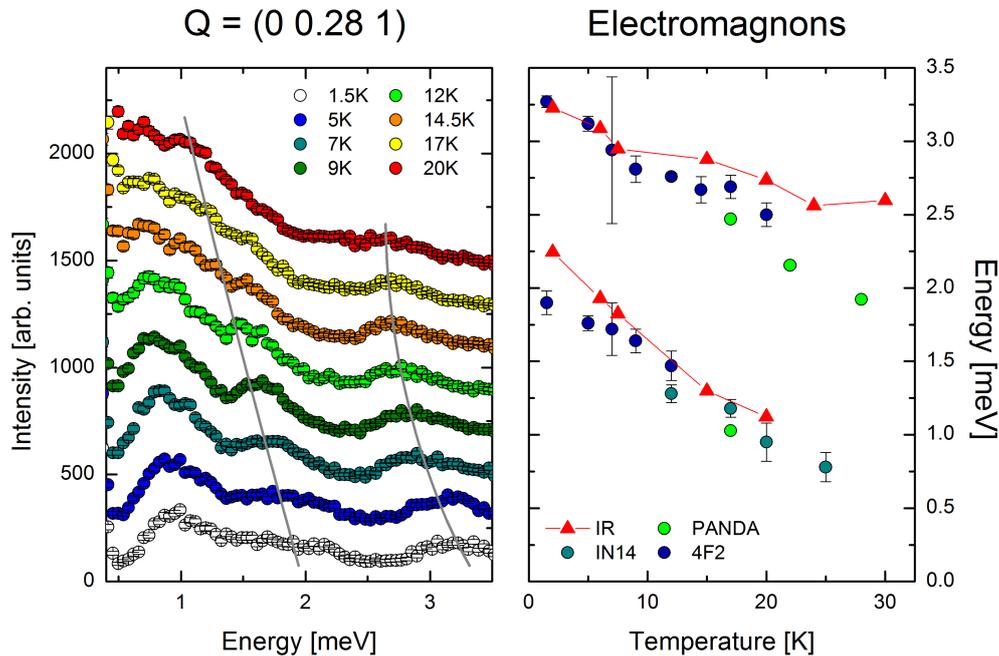


Abbildung 6.10: Temperaturabhängigkeit des Elektromagnons im Vergleich verschiedener Messungen mit Neutronen und IR-Daten von PIMENOV et al. [166]

BRAGG-Punkt mit möglichst großer h -Komponente gewählt werden. Aufgrund der Kopplung zwischen Gitter und Magnetismus wird ein Teil des spektralen Gewichts normaler Zonen-Zentrum-Phononen mit polarem Charakter auf die hybridisierten Elektromagnonen übertragen, was eine Messung möglich erscheinen läßt. [147]

Am kalten Drei-Achsen-Spektrometer PANDA der Forschungsneutronenquelle FRM2 wurde daher ein Kristall der Größe $4 \times 4 \times 15 \text{ mm}^3$ in die Streuebene (100) / (010) gebracht und bei Temperaturen sowohl in der multi-ferroischen Phase als auch bei deutlich darüber liegenden untersucht. Die h -Komponente wurde dabei möglichst groß gewählt. Auf diese Weise konnten Anregungen an den Streupositionen $Q = (400)$ und $Q = (310)$ bestimmt werden, indem an diesen Positionen jeweils Energiescans durchgeführt und daraus die Anregungsenergien bestimmt wurden, die dann mit den bekannten Energien der magnetischen Anregungen verglichen wurden. Um mit dem PANDA diese Q -Positionen erreichen zu können, wurde mit $k_f = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$ in zweiter Ordnung gemessen.

Trotz dieser klaren und geradlinigen Aufgabenstellung erwies sich das Experiment als äußerst schwierig. Lediglich im Fall von $Q = (400)$ konnte die energetisch höher liegende Anregung bei $E \approx 2.4 \text{ meV}$ als breites Signal

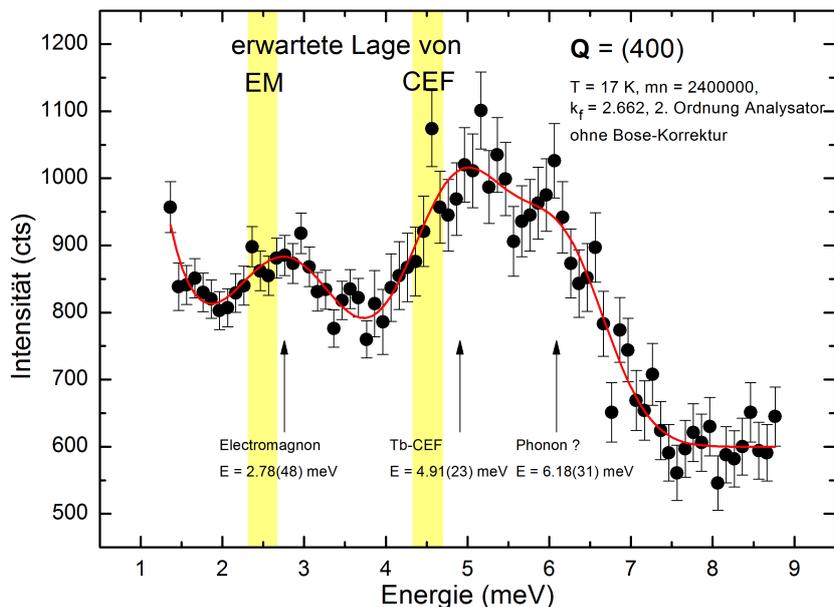


Abbildung 6.11: Als hybridisierte Anregung sollte sich das Elektromagnon auch im Phononkanal nachweisen lassen. Die Messungen an Streuvektoren mit großer h -Komponente lieferten aber nur in diesem gezeigten Fall, für $Q = (400)$, ein deutliches Signal im erwarteten Bereich.

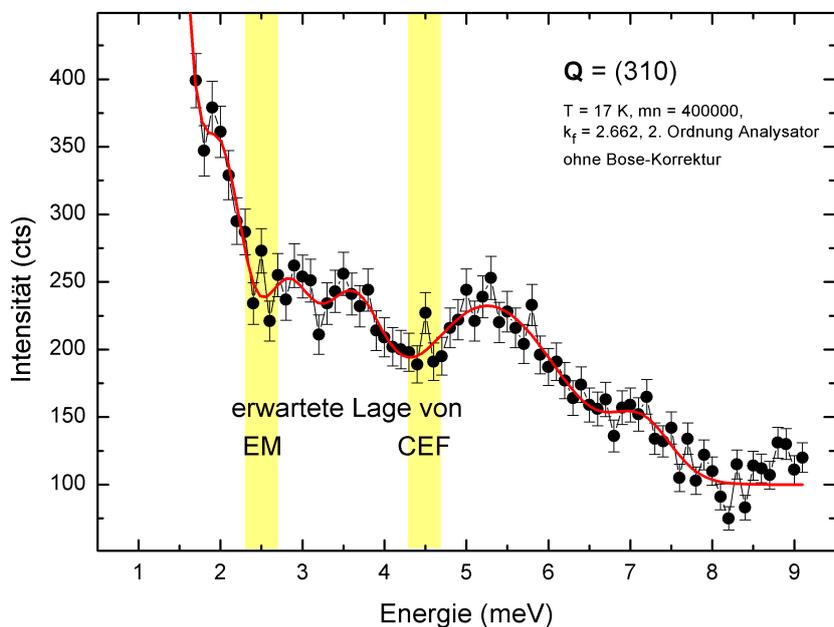


Abbildung 6.12: Die Messungen des Elektromagnons an Streuvektoren mit großer h -Komponente lieferten für $Q = (310)$ keine erhellenden Einsichten. Ein klares Signal fand sich nicht einmal in dem für die Kristallfeldanregung erwarteten Bereich.

nachgewiesen werden, siehe Abbildung 6.11, die tiefliegende Mode war auflösungsbedingt auch für $Q = (400)$ nicht zu detektieren.

6.4 Erste Experimente an DyMnO₃

Die vorigen Abschnitte zeigen deutlich, daß die beiden magnetischen Anregungen am Zonenzentrum bei Infrarot- und Neutronendaten gut übereinstimmen. Eine tiefliegende weitere Mode kann mit dem Phason identifiziert werden und ist nicht elektromagnetisch aktiv.

Vergleicht man die verschiedenen 113-Systeme, für die bereits IR-Messungen veröffentlicht wurden, TbMnO₃, GdMnO₃ [146], sowie Eu_{0.75}Y_{0.25}MnO₃ und DyMnO₃ [149, 155, 156], so findet man Übereinstimmung nur in der Tatsache, daß alle starken IR-Signale für das elektrische Feld entlang a auftreten, siehe auch die Anmerkungen in Abschnitt 6.3. Jedoch variieren die Energien der vorgeschlagenen Elektromagnonen. Zum Beispiel wird in DyMnO₃ ein Signal bei 8 meV dem Elektromagnon zugeschrieben, während die beiden Kandidaten für die Elektromagnonen in TbMnO₃ nur Energien bei 1 und 2.4 meV besitzen. [146] Es erscheint eher unwahrscheinlich, daß die Anisotropielücken in den Tb- und Dy-Systemen so unterschiedlich sind, während die magnetischen Übergangstemperaturen fast identisch sind [157]. Natürlich könnte es sein, daß die hochenergetische IR-Streuung in DyMnO₃ einen anderen Ursprung besitzt, allerdings liegt auch hier in den oben genannten Referenzen der dominante Peak bei 1.8 meV für 15 K und trifft damit bereits annähernd die Magnonenfrequenz in DyMnO₃, siehe Abbildung 6.13.

Die Zuordnung von IR-Signal und Elektromagnon ist demnach auch in diesem System keineswegs eindeutig und erst aktuelle IR-Daten für DyMnO₃ aus der Gruppe um A. PIMENOV zeigen deutlich zwei Anregungen am Zonenzentrum bei etwa 0.8 und 2.3 meV [Shuvaev13], was sehr gut mit den bereits ermittelten Energien in TbMnO₃ übereinstimmt. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit auch für DyMnO₃ die magnetischen Anregungen am Zonenzentrum mittels Neutronenstreuung bestimmt. Außerdem wurde der Anfang der magnetischen Dispersion in der interessanten b -Richtung, entlang der die magnetische Ordnung frustriert ist, gemessen.

Für die genannten Experimente wurde ein isotopenreiner DyMnO₃-Kristall benutzt, der von D. ARGYRIOU zur Verfügung gestellt wurde. Er enthält nur das Dysprosiumisotop Dy-162, das gegenüber natürlichem Dysprosium einen um Faktor fünf reduzierten Absorptionsquerschnitt für Neutronen hat. Aus diesem Kristall wurden dünne Scheiben von etwa 3 mm Stärke entlang der c -Richtung gesägt und zwei davon koorientiert mit der Streuebene $(010) / (001)$

in einer Halterung montiert. Auf diese Weise konnten am kalten Drei-Achsen-Spektrometer 4F.2 des LLB erste Daten der magnetischen Anregungen und der Beginn der magnetischen Dispersion entlang der inkommensurablen b -Richtung aufgenommen werden.

6.4.1 Magnetische Anregungen

Das beobachtete Signal war dabei in guter Übereinstimmung mit den Neutronendaten für TbMnO_3 [7], und es konnten zwei magnetische Anregungen identifiziert werden, die den Elektromagnonen entsprechen. Das sogenannte Phason konnte in diesem Experiment nicht bestimmt werden.

Die tieferliegende der beiden Moden konnte durch recht gut durch die gesamte BRIOULLIN-Zone verfolgt werden, wobei am Zonenrand keine präzise Bestimmung mehr möglich war. Dies schlägt sich auch in den entsprechenden Fehlerbalken nieder. Im Energiebereich der anderen Mode erschwerten Dy-Kristallfelder die Analyse der Magnonendispersion. Dennoch konnte die Dispersion dieser Mode in etwa ermittelt werden. Die Form der Dispersion kann gut mit dem Modell aus [7] beschrieben werden und führt zu ganz ähnlichen Resultaten wie für TbMnO_3 , außerdem sind die Energien der beiden Moden am Zonenzentrum und am Zonenrand in den beiden Systemen fast übereinstimmend. Insofern wird hier die Annahme bestätigt, daß die magnetischen Kopplungskonstanten in DyMnO_3 denen in TbMnO_3 vergleichbar sind. Damit ist erstmals auch für DyMnO_3 eine gute Übereinstimmung zwischen Neutronendaten und IR-Signal gegeben.

Angemerkt werden sollte noch, daß die Dispersion in b -Richtung für $k \rightarrow 1$ nicht gut gemessen werden konnte. In Abbildung 6.13 ist im Inset die Messung von $Q = (0\ 1\ 1)$ gezeigt. Hier findet sich ein breites Band mehrerer Anregungen im Bereich zwischen 6 und 8 meV, die nicht durch das oben genannte Modell beschrieben werden können. Es ist allerdings anzunehmen, daß es sich hierbei wohl eher um phononische Anregungen handelt, die die magnetischen überdecken, so daß die Messung stark erschwert ist. Hier ist demnach zunächst keine weiterreichende Aussage möglich.

6.4.2 Magnetische Struktur-Hysterese

Beim Überprüfen der Lage der magnetischen Reflexe fiel in dem genannten Experiment am 4F.2 auch eine Hysterese des inkommensurablen Reflexes auf.

KIMURA et al. finden zunächst, daß der Propagationsvektor für $T = T_N$ $k_{\text{Mn}} = (0\ 0.36\ 0)$ ist. Mit fallender Temperatur steigt er an, bis er unterhalb

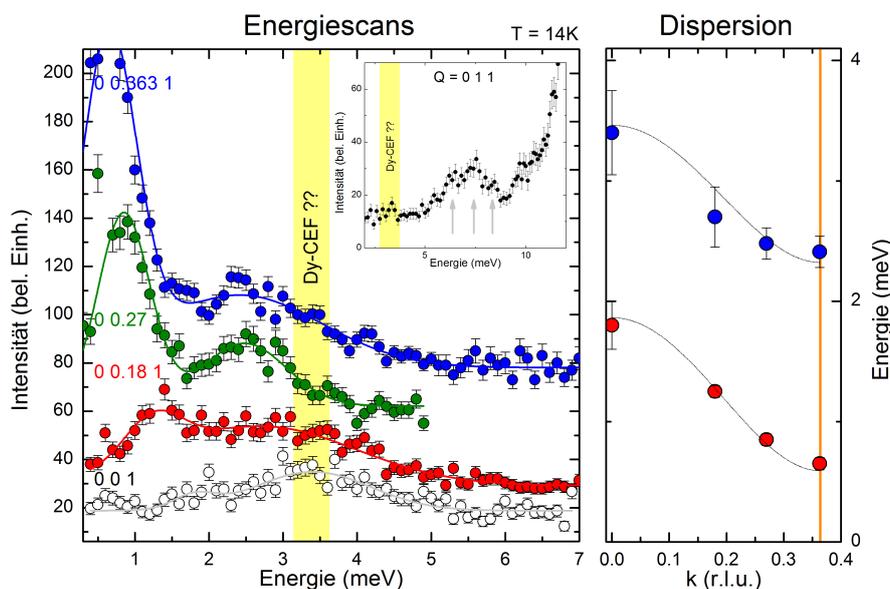


Abbildung 6.13: Magnonendispersion in DyMnO₃, (a) zeigt Originaldaten der Dispersion in der inkommensurablen b -Richtung, (b) die entsprechenden Daten mit dem Fit gemäß dem Modell in [7]. Die kleine Graphik in (a) zeigt den Zonen-Rand ebenfalls in b -Richtung, aber für $k = 1$.

von $T_{FE} = 18$ K konstant $k_{Mn} = (0\ 0.385\ 0)$ wird. Bei dieser Temperatur tritt auch die spontane ferroelektrische Polarisation entlang c auf. [103]

Dieses Verhalten ist wie bereits gesagt völlig analog zu TbMnO₃. Unterhalb des ferroelektrischen Übergangs bleibt in beiden Fällen der Propagationsvektor konstant, was üblicherweise als Einrasten (engl. *lock-in*) bezeichnet wird. Daß die Temperatur des ferroelektrischen Übergangs und des Einrastens identisch sind, wird dabei meist angenommen oder vorausgesetzt, scheint aber nicht zwingend zu sein, wie BAUM et al. vermuten. [96]

Ferner scheint es bei KIMURA et al. keinen Unterschied zwischen einer Messung im Heizen und einer im Kühlen zu geben, unter Umständen wurde auch nur eine Richtung gemessen.

Bei dem von uns verwendeten Kristall fällt nun zweierlei auf: Zunächst gibt es eine Hysterese der Position beim Vergleich des Heiz- und Kühlvorganges, siehe Abbildung 6.14 links. Im Heizen wird für Temperaturen größer als etwa 10 K der auch schon von KIMURA et al. beschriebene Verlauf beobachtet (farbige Daten). Man erhält zunächst einen konstanten Bereich der inkommensurablen Komponente bis zur ferroelektrischen Übergangstemperatur von etwa 18 K und ab dann ein leichtes Abfallen mit steigender Temperatur. Dabei stimmen die absolut gemessenen Werte sehr gut überein. Im Kühlen jedoch bleibt

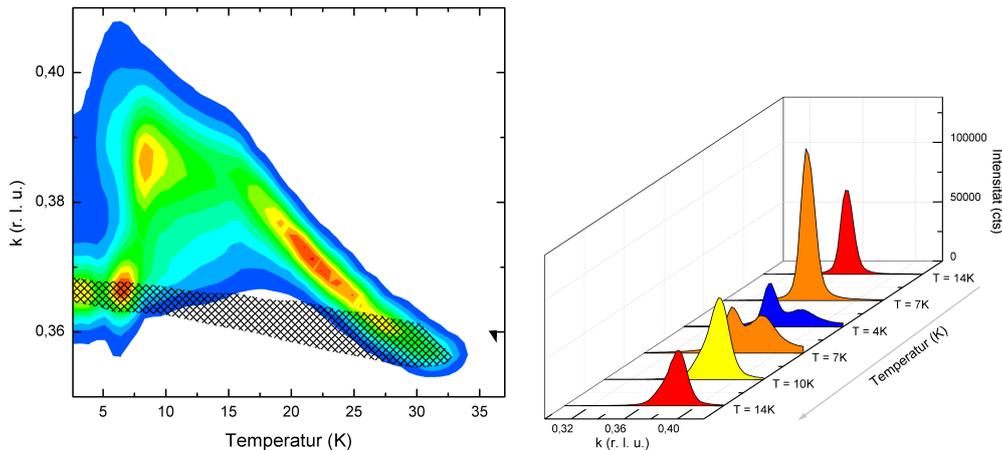


Abbildung 6.14: Der Propagationsvektor von DyMnO_3 zeigt hysteretisches Verhalten. Das Bild links zeigt Scans der k -Komponente in Abhängigkeit von der Temperatur im Heizen an. Die Variation von k deckt sich dabei mit dem „üblichen“ Verhalten, siehe Text, der Verlauf im Kühlen ist schraffiert dargestellt. Das Bild rechts zeigt einen Kühl-Heiz-Zyklus für Temperaturen kleiner 14 K detailliert.

der Propagationsvektor nahezu konstant (schraffierter Bereich).

Der zweite auffällige Punkt ist der Wechsel von $k_{\text{Mn}} = (0 \ 0.36 \ 0)$ zu $k_{\text{Mn}} = (0 \ 0.385 \ 0)$ im Heizen bei tiefen Temperaturen $4 \text{ K} < T < 10 \text{ K}$, siehe Abbildung 6.14, rechte Seite. Nachdem im Kühlen zunächst der kleinere Wert beibehalten wurde, erfolgt der Wechsel zum größeren nicht kontinuierlich, vielmehr bildet sich ein Anteil zurück, während der andere wächst, so daß es einen Temperaturbereich gibt, in dem beide Reflexe beobachtet werden können.

Die Gründe für dieses Verhalten werden noch diskutiert. Sicher ist es möglich, daß die Ordnung der Mn-Momente von der Ordnung der Dy-Momente beeinflusst werden kann.

Nach der ersten Beobachtung der Hysterese im Rahmen dieser Arbeit wurden daher an demselben Kristall von K. BINDER noch weitere Untersuchungen durchgeführt. [167] Dabei konnten die hier gemachten Beobachtungen exakt reproduziert werden. Zusätzlich wurde auch noch eine Messung der Suszeptibilität des Kristalls durchgeführt. Dabei fiel auf, daß auch die Ordnungstemperatur der Dy-Momente eine Hysterese zeigt, die KIMURA et al. in [103] nicht erwähnen: Während $T_N(\text{Dy})$ im Kühlen bei etwa 5 K liegt, beträgt die Temperatur im Heizen etwa 9 K. [167] Wenn davon ausgegangen wird, daß die Mn-Momente und die Dy-Momente gekoppelt sind, in welcher Weise auch immer, wird die Hysterese der magnetischen Übergangstemperatur der Dy-Momente auch einen Einfluß auf die Mn-Ordnung haben.

Beim Kühlen von hohen Temperaturen würde dann zunächst eine konstante Konstellation eingenommen (also $k_{\text{Mn}} = (0 \ 0.36 \ 0)$), die von der erst bei 5 K einsetzenden Dy-Ordnung zunächst nicht beeinflusst wird. Im Heizen von tiefen Temperaturen verschwindet dann die Dy-Ordnung erst bei etwa 9 K, was dann in $k_{\text{Mn}} = (0 \ 0.385 \ 0)$ resultiert. Schließlich sinkt oberhalb von $T_{\text{FE}} = 18$ K der Wert für k_{Mn} wieder in Richtung des ursprünglichen Wertes.

Dies ist aber nur eine Möglichkeit. Insbesondere müßte analog zum TbMnO₃ auch in DyMnO₃ der Zusammenhang zwischen der ferroelektrischen Übergangstemperatur und dem Einrasten des Propagationsvektors, das möglicherweise keines ist, näher untersucht werden.

Außerdem kann die Hysterese auch ein Effekt in dem speziellen hier verwendeten Kristall sein und von Spannungen in der Kristallstruktur herrühren, die bei der Synthese erzeugt wurden. Vielleicht hängt dies auch mit dem verwendeten Dy-Isotop zusammen.

7 Zusammenfassung

Magnetische Strukturen und magnetische Anregungen, kurz: magnetische Korrelationen, bilden den thematischen Schwerpunkt und die innere Einheit dieser Arbeit. Denn obwohl alle hier untersuchten Systeme zur Materialklasse der hochkorrelierten Übergangsmetalloxide gehören, sind sie doch in ihren spezifischen Eigenschaften und den zugrundeliegenden Mechanismen völlig verschieden. Dies erstaunt umso mehr, als daß sich die betrachteten Systeme alle eng aus den Manganaten ableiten lassen und somit durchaus verwandt erscheinen.

Die magnetischen Eigenschaften der Nickelate oder Kuprate wurden mit einer magnetischen Struktur erklärt, in der die magnetischen Momente in Streifen angeordnet sind. Zunächst wurde daher beschrieben, daß analog dazu eine streifenartige Struktur auch die magnetischen Eigenschaften der Kobaltate hervorragend erklärt. Die bei den Experimenten beobachteten Inkommensurabilitäten konnten in diesem Bild durch das Einschieben weiterer Streifen ebenfalls leicht erklärt werden.

Die Untersuchung der magnetischen Anregungslücken der halb- und nahezu halbdotierten Systeme zeigte eine erstaunlich große Anisotropie, die sehr viel stärker ausgeprägt ist als in den Manganaten. Hier ist vor allen Dingen eine Unausgewogenheit der beiden möglichen Polarisierungen bemerkenswert, deren Ursprung aus den hier vorliegenden Messungen nicht erklärbar ist.

Ein weiterer großer Diskussionspunkt bei den Kobaltaten, der auch noch länger aktuell bleiben wird, ist der Spinzustand des Co^{3+} -Ions. Im Gegensatz zu den meisten anderen Systemen kann der Spin hier drei verschiedene Zustände einnehmen, von denen zwei magnetisch sind. Die Frage, welcher dieser Zustände jeweils eingenommen wird und welche Abhängigkeiten existieren, spielt in allen Kobalt-Systemen eine große Rolle, insbesondere natürlich auch in den geschichteten. Für die hier untersuchten Sr- und Ca-dotierten Systeme konnte gezeigt werden, daß zur Beschreibung der magnetischen Anregungen nur die Co^{2+} -Ionen berücksichtigt werden müssen, die in einem HS-Zustand vorliegen, während die Co^{3+} -Ionen, sofern vorhanden, unmagnetisch bleiben. Die Annahme von IS- oder gar HS-Zuständen für diese Ionen konnte nicht bestätigt werden.

Obwohl natürlich auch an den multiferroischen Systemen Untersuchungen

der Grundlagen vorgenommen wurden, reizt hier besonders eine Anwendungsbezogenheit, die zumindest näher scheint als bei den Kobaltaten. Die untersuchten Systeme sind allesamt Prototypen ihrer Klasse und damit grundlegend für das Verständnis von Mechanismen multiferroischer Kopplung.

Zunächst wurden einige wesentliche Eigenschaften von MnWO_4 untersucht. Dabei gelang die Beschreibung der chiralen Hysterese über einen weiten Temperaturbereich. Außerdem wurden magnetische Reflexe 2. Ordnung charakterisiert, die eine Kopplung des Magnetismus an die Kristallstruktur direkt messen. Vor allen Dingen aber wurde ein Memory-Effekt beschrieben: Der Kristall erinnert vorangegangene chirale Einstellungen auch in der paramagnetischen Phase. Der Ursprung dieses Effektes mußte allerdings ungeklärt bleiben, ebenso wie die genaue Auslöschtemperatur. Abschließend wurden in Kürze auch einige Anmerkungen zu den magnetischen Anregungen in MnWO_4 gemacht. Da die zugrundeliegenden Daten allerdings den Rahmen der Arbeit verlassen, blieben diese Anmerkungen kursorisch.

Die wesentlichen Erkenntnisse für das System TbMnO_3 beziehen sich auf die Existenz und die Eigenschaften chiraler Fluktuationen. Obgleich eigentlich normal für viele Phasenübergänge, waren Meßbarkeit und vor allen Dingen die Eigenschaften chiraler Fluktuationen bis zuletzt spannend. Es konnte aber gezeigt werden, daß solche Fluktuationen existieren und auch die Chiralität des zuvor eingenommenen Zustandes besitzen.

Ferner wurden die magnetischen Anregungen über einen weiten Temperaturbereich mit Infrarotdaten verglichen, was zu dem Schluß führte, daß der Begriff Elektromagnonen für diese Anregungen gerechtfertigt ist. Eine ebenso geradlinige Methode des direkten Nachweises durch Messung der phononischen Eigenschaften dieser Anregungen scheiterte allerdings.

Analog zum TbMnO_3 sind auch weitere Seltenerd-Manganate RMnO_3 multiferroisch, ließen sich aber bisher nicht mittels Neutronenstreuung untersuchen, weil die Neutronen-Absorption der Seltenen Erden sehr groß ist und daher die Experimente stark einschränkt. An einem isotonenreinen Kristall von $^{162}\text{DyMnO}_3$ wurden in dieser Arbeit nun erstmals Neutronenstreuexperimente durchgeführt. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Bestimmung der magnetischen Anregungen. Es gelang, diese Anregungen über eine Hälfte der BRIOULLIN-Zone zu verfolgen; ein Vergleich mit den bereits bekannten Werten von TbMnO_3 zeigte nochmals die große Verwandtschaft der beiden Systeme. Es wurde aber ebenfalls klar, daß die immer noch schwachen Signale nicht mehr gut zu analysieren sind, wenn sie beispielsweise von Phononen überlagert werden. Die Beobachtung eines interessanten Hystereseeffektes der magnetischen Struktur rundet die Untersuchungen an DyMnO_3 ab.

Literaturverzeichnis

- [1] M. von Laue, W. Friedrich und P. Knipping, Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen, Sitzungsberichte der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, S. 303–322, (1912).
- [2] M. von Laue, Eine quantitative Prüfung der Theorie der Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen, Sitzungsberichte der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, S. 363–373, (1912).
- [3] J. Chadwick, Possible Existence of a Neutron, *Nature* **129**(3252), 231 (1932).
- [4] G. E. Bacon and K. Lonsdale, Neutron Diffraction, *Rep. Prog. Phys.* **16**, 1–61 (1953).
- [5] G. Shirane, S. M. Shapiro, and J. M. Tranquada, *Neutron Scattering with a Triple-Axis Spectrometer*, University Press, Cambridge, 2002.
- [6] C. G. Shull, E. O. Wollan, and W. A. Strauser, Magnetic Structure of Magnetite and Its Use in Studying the Neutron Magnetic Interaction, *Phys. Rev.* **81**(3), 483–484 (1951).
- [7] D. Senff, *Neutron Scattering Studies on Magnetic Excitations in Complex Ordered Manganites*, Dissertation, Universität zu Köln, Köln, 2007.
- [8] W. Marshall and S. Lovesey, *Theory of Thermal Neutron Scattering*, University Press, Cambridge, 1971.
- [9] S. W. Lovesey, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, Clarendon Press, Oxford, 1984.
- [10] G. Squires, *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*, University Press, Cambridge, 1978.
- [11] T. Chatterji (ed.), *Neutron Scattering from Magnetic Materials*, Elsevier, Amsterdam, 2006.

- [12] R. M. Moon, T. Riste, and W. C. Koehler, Polarization Analysis of Thermal-Neutron Scattering, *Phys. Rev.* **181**(2), 920–931 (1969).
- [13] F. Tasset, Zero-field Neutron Polarimetry, *Physica B* **156**, 627–630 (1989).
- [14] F. Tasset, P. J. Brown, E. Lelièvre-Berna, T. Roberts, S. Pujol, J. Allibon, and E. Bourgeat-Lami, Spherical neutron polarimetry with Cryopad-II, *Physica B* **267-268**, 69–74 (1999).
- [15] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Metal-insulator transitions, *Reviews of Modern Physics* **70**(4), 1039–1263 (1998).
- [16] S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*, Academic Press, New York, 1970.
- [17] J. B. Goodenough, *Progress in Solid State Chemistry*, Pergamon, Oxford, 1971.
- [18] M. Kriener, *Spinzustandsänderung, magnetische Ordnung und Metall-Isolator-Übergang in Kobaltaten*, Dissertation, Universität zu Köln, Köln, 2005.
- [19] K. Yamada, M. Matsuda, Y. Endoh, B. Keimer, R. J. Birgeneau, S. Onodera, J. Mizusaki, T. Matsuura, and G. Shirane, Successive antiferromagnetic phase transitions in single-crystal La_2CoO_4 , *Phys. Rev. B* **39**, 2336–2343 (1989).
- [20] P. M. Raccah and J. B. Goodenough, First-Order Localized-Electron \rightleftharpoons Collective-Electron Transition in LaCoO_3 , *Phys. Rev.* **155**, 932–943 (1967).
- [21] Y. Moritomo, K. Higashi, K. Matsuda, and A. Nakamura, Spin-state transition in layered perovskite cobalt oxides: $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ ($0.4 \leq x \leq 1.0$), *Phys. Rev. B* **55**, R14725–R14728 (1997).
- [22] N. Hollmann, M. W. Haverkort, M. Cwik, M. Benomar, M. Reuther, A. Tanaka, and T. Lorenz, Anisotropic susceptibility of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ related to the spin states of cobalt, *New Journal Of Physics* **10** (2008).
- [23] G. Briceño, H. Chang, X. Sun, P. G. Schultz, and X.-D. Xiang, A Class Of Cobalt Oxide Magnetoresistance Materials Discovered With Combinatorial Synthesis, *Science* **270**(5234), 273–275 (1995).
- [24] C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin, N. Nguyen, and B. Raveau, Magnetoresistance in the oxygen deficient $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.4}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) phases, *Applied Physics Letters* **71**(10), 1421–1423 (1997).

- [25] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, and T. Sasaki, Superconductivity in two-dimensional CoO_2 layers, *Nature* **422**(6927), 53–55 (2003).
- [26] H. Fjellvåg, E. Gulbrandsen, S. Aasland, A. Olsen, and B. C. Hauback, Crystal structure and possible charge ordering in one-dimensional $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, *Journal Of Solid State Chemistry* **124**(1), 190–194 (1996).
- [27] T. Vogt, P. M. Woodward, P. Karen, B. A. Hunter, P. Henning, and A. R. Moodenbaugh, Low to High Spin-State Transition Induced by Charge Ordering in Antiferromagnetic YBaCo_2O_5 , *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2969–2972 (2000).
- [28] S. M. Loureiro, C. Felser, Q. Huang, and R. J. Cava, Refinement of the crystal structures of strontium cobalt oxochlorides by neutron powder diffraction, *Chemistry Of Materials* **12**(10), 3181–3185 (2000).
- [29] S. Niitaka, K. Yoshimura, K. Kosuge, M. Nishi, and K. Kakurai, Partially Disordered Antiferromagnetic Phase in $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 177202 (2001).
- [30] J. C. Burley, J. F. Mitchell, S. Short, D. Miller, and Y. Tang, Structural and magnetic chemistry of $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, *Journal Of Solid State Chemistry* **170**(2), 339–350 (2003).
- [31] A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Y. Ando, Ising-Like Spin Anisotropy and Competing Antiferromagnetic-Ferromagnetic Orders in $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ Single Crystals, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 227201 (2003).
- [32] Y. B. Kudasov, Steplike Magnetization in a Spin-Chain System: $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 027212 (2006).
- [33] H. Luetkens, M. Stingaciu, Y. G. Pashkevich, K. Conder, E. Pomjakushina, A. A. Gusev, K. V. Lamonova, P. Lemmens, and H.-H. Klauss, Microscopic Evidence of Spin State Order and Spin State Phase Separation in Layered Cobaltites $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ with $R = \text{Y, Tb, Dy, and Ho}$, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 017601 (2008).
- [34] M. Cwik, *The Interplay of Lattice, Spin, and Charge Degrees of Freedom in Layered Cobaltates*, Dissertation, Universität zu Köln, Köln, 2007.
- [35] Y. Tokura and N. Nagaosa, Orbital Physics in Transition-Metal Oxides, *Science* **288**(5465), 462–468 (2000).

- [36] T. Kajitani, S. Hosoya, K. Hiraga, and T. Fukuda, Tetragonal-Orthorhombic Phase Transition of $\text{La}_2\text{CoO}_{4-x}$, *Journal of the Physical Society of Japan* **59**(2), 562–570 (1990).
- [37] H. Ulbrich and M. Braden, Neutron scattering studies on stripe phases in non-cuprate materials, *Physica C: Superconductivity* **481**, 31–45 (2012).
- [38] K. G. Srivastava, A Magnetic Study Of Some Compounds Having The K_2NiF_4 Structure, *Physics Letters* **4**(1), 55–56 (1963).
- [39] T. Matsuura, J. Tabuchi, J. Mizusaki, S. Yamauchi, and K. Fueki, Electrical Properties Of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$.1. Structure, Electrical Conductivity, and Seebeck Coefficient Of Single-Crystals ($x = 0.0, 0.5, 1.0$ and 1.5), *Journal Of Physics And Chemistry Of Solids* **49**(12), 1403–1408 (1988).
- [40] T. Matsuura, J. Tabuchi, J. Mizusaki, S. Yamauchi, and K. Fueki, Electrical Properties Of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$.2. Models And Analysis of the Relationship Between Cobalt $3d$ Electron State and Structural, Electrical and Magnetic Properties, *Journal Of Physics And Chemistry Of Solids* **49**(12), 1409–1418 (1988).
- [41] E. Iguchi, H. Nakatsugawa, and K. Futakuchi, Polaronic conduction in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ ($0.25 \leq x \leq 1.10$) below room temperature, *Journal Of Solid State Chemistry* **139**(1), 176–184 (1998).
- [42] M. Itoh, M. Mori, Y. Moritomo, and A. Nakamura, NMR study of the spin state and magnetic properties of layered perovskite cobalt oxides $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$, *Physica B: Condensed Matter* **259-261**(0), 997 – 998 (1999).
- [43] I. A. Zaliznyak, J. P. Hill, J. M. Tranquada, R. Erwin, and Y. Moritomo, Independent Freezing of Charge and Spin Dynamics in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4353–4356 (2000).
- [44] I. A. Zaliznyak, J. M. Tranquada, R. Erwin, and Y. Moritomo, Spin-entropy-driven melting of the charge order in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$, *Phys. Rev. B* **64**, 195117 (2001).
- [45] N. Sakiyama, I. A. Zaliznyak, S.-H. Lee, Y. Mitsui, and H. Yoshizawa, Doping-dependent charge and spin superstructures in layered cobalt perovskites, *Phys. Rev. B* **78**, 180406 (2008).

- [46] C. N. Munnings, S. J. Skinner, G. Amow, P. S. Whitfield, and L. J. Davidson, Structure, stability and electrical properties of the $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4\pm\delta}$ solid solution series, *Solid State Ionics* **177**(19-25), 1849–1853 (2006).
- [47] C.-F. Chang, *Study of Charge, Spin, and Orbital States in Strongly Correlated Transition-Metal Oxides*, Dissertation, Universität zu Köln, Köln, 2009.
- [48] P. Ganguly and S. Ramasesha, Magnetic Behaviour of La_2CoO_4 and Related Solids, *Magnetism Letters* **1**, 131 (1980).
- [49] Y. Shimada, S. Miyasaka, R. Kumai, and Y. Tokura, Semiconducting ferromagnetic states in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$, *Phys. Rev. B* **73**, 134424 (2006).
- [50] Y. Furukawa, S. Wada, and Y. Yamada, Phase-transition from antiferromagnetic insulator to ferromagnetic metal in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ - Magnetization and NMR-Studies, *Journal Of The Physical Society Of Japan* **62**(4), 1127–1130 (1993).
- [51] S.-W. Cheong, H. Y. Hwang, C. H. Chen, B. Batlogg, L. W. Rupp, and S. A. Carter, Charge-ordered states in $(\text{La,Sr})_2\text{NiO}_4$ for hole concentrations $n_h = 1/3$ and $1/2$, *Phys. Rev. B* **49**, 7088–7091 (1994).
- [52] T. Thio, T. R. Thurston, N. W. Preyer, P. J. Picone, M. A. Kastner, H. P. Jenssen, D. R. Gabbe, C. Y. Chen, R. J. Birgeneau, and A. Aharony, Antisymmetric exchange and its influence on the magnetic structure and conductivity of La_2CuO_4 , *Phys. Rev. B* **38**, 905–908 (1988).
- [53] M. Braden, G. André, S. Nakatsuji, and Y. Maeno, Crystal and magnetic structure of Ca_2RuO_4 : Magnetoelastic coupling and the metal-insulator transition, *Phys. Rev. B* **58**, 847–861 (1998).
- [54] R. Kajimoto, K. Ishizaka, H. Yoshizawa, and Y. Tokura, Spontaneous rearrangement of the checkerboard charge order to stripe order in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$, *Phys. Rev. B* **67**, 014511 (2003).
- [55] M. Benomar, *Einkristall-Präparation und Charakterisierung von dotiertem La_2MO_4 mit $M = \text{Co}, \text{Mn}$ und Ni* , Dissertation, Universität zu Köln, Köln, 2007.
- [56] G. Wu and J. J. Neumeier, Small polaron transport and pressure dependence of the electrical resistivity of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($0 \lesssim x \lesssim 1.2$), *Phys. Rev. B* **67**, 125116 (2003).

- [57] P. Reutler, O. Friedt, B. Büchner, M. Braden, and A. Revcolevschi, Growth of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ single crystals and characterization by scattering techniques, *Journal Of Crystal Growth* **249**(1-2), 222–229 (2003).
- [58] R. Le Toquin, *Réactivité, structure et propriétés physiques de $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$ et $\text{La}_2\text{CoO}_{2.0+\delta}$ etude par diffraction des rayons X et des neutrons in situ*, Dissertation, Université de Rennes, Rennes, 2003.
- [59] A. Nemudry, P. Rudolf, and R. Schollhorn, Room temperature topotactic oxidation of lanthanum cobalt oxide $\text{La}_2\text{CoO}_{4.0}$, *Solid State Ionics* **109**(3-4), 213–222 (1998).
- [60] R. A. M. Ram, P. Ganguly, C. N. R. Rao, and J. M. Honig, Preparation And Characterization Of $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$, *Materials Research Bulletin* **23**(4), 501–506 (1988).
- [61] T. Matsuura, J. Mizusaki, S. Yamauchi, and K. Fueki, Single-Crystal Growth of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ ($x = 0.0, 0.5, 1.0$ and 1.5), *Japanese Journal Of Applied Physics* **23**(8), 1143–1144 (1984).
- [62] M. Haider, *Strukturuntersuchungen an $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_4$ und Umbau der XPD Anlagen*, Diplomarbeit, Universität zu Köln, Köln, 2005, (unveröffentlicht).
- [63] A. Maignan, V. Caignaert, B. Raveau, D. Khomskii, and G. Sawatzky, Thermoelectric Power of $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.5}$: Possible Evidence of the Spin Blockade in Cobaltites, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 026401 (2004).
- [64] S.-W. Cheong, A. S. Cooper, L. W. Rupp, B. Batlogg, J. D. Thompson, and Z. Fisk, Magnetic dilution study in La_2CuO_4 : Comparison with other two-dimensional magnets, *Phys. Rev. B* **44**, 9739–9742 (1991).
- [65] H. Wu and T. Burnus, Spin and orbital states in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ studied by electronic structure calculations, *Phys. Rev. B* **80**, 081105 (2009).
- [66] N. Hollmann, M. W. Haverkort, M. Benomar, M. Cwik, M. Braden, and T. Lorenz, Evidence for a temperature-induced spin-state transition of Co^{3+} in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$, *Phys. Rev. B* **83**, 174435 (2011).
- [67] C. F. Chang, Z. Hu, H. Wu, T. Burnus, N. Hollmann, M. Benomar, T. Lorenz, A. Tanaka, H.-J. Lin, H. H. Hsieh, C. T. Chen, and L. H. Tjeng, Spin Blockade, Orbital Occupation, and Charge Ordering in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 116401 (2009).

- [68] J. Wang, W. Zhang, and D. Y. Xing, Magnetic structure of the layered perovskite LaSrCoO_4 , *Phys. Rev. B* **62**, 14140–14144 (2000).
- [69] K. Horigane, H. Hiraka, T. Uchida, K. Yamada, and J. Akimitsu, Spin and Charge Orders and Their Hole-Doping Dependence in Single Layered Cobaltate $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_4$ ($0.3 \leq x \leq 0.8$), *Journal of the Physical Society of Japan* **76**(11), 114715 (2007).
- [70] K. Horigane, H. Nakao, Y. Kousaka, T. Murata, Y. Noda, Y. Murakami, and J. Akimitsu, Crystal Structure and Charge-Ordering in $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_4$ Studied by Neutron and Resonant X-ray Scattering, *Journal of the Physical Society of Japan* **77**(4), 044601 (2008).
- [71] N. Hasselmann, A. H. Castro Neto, and C. Morais Smith, Spin-glass phase of cuprates, *Phys. Rev. B* **69**, 014424 (2004).
- [72] V. Sachan, D. J. Buttrey, J. M. Tranquada, J. E. Lorenzo, and G. Shirane, Charge and spin ordering in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.00}$ with $x = 0.135$ and 0.20 , *Phys. Rev. B* **51**, 12742–12746 (1995).
- [73] C. H. Chen, S.-W. Cheong, and A. S. Cooper, Charge modulations in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+y}$: Ordering of polarons, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2461–2464 (1993).
- [74] J. M. Tranquada, D. J. Buttrey, and V. Sachan, Incommensurate stripe order in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ with $x = 0.225$, *Phys. Rev. B* **54**, 12318–12323 (1996).
- [75] H. Yoshizawa, T. Kakeshita, R. Kajimoto, T. Tanabe, T. Katsufuji, and Y. Tokura, Stripe order at low temperatures in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ with $0.289 \lesssim x \lesssim 0.5$, *Phys. Rev. B* **61**, R854–R857 (2000).
- [76] K. Yamada, C. H. Lee, K. Kurahashi, J. Wada, S. Wakimoto, S. Ueki, H. Kimura, Y. Endoh, S. Hosoya, G. Shirane, R. J. Birgeneau, M. Greven, M. A. Kastner, and Y. J. Kim, Doping dependence of the spatially modulated dynamical spin correlations and the superconducting-transition temperature in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, *Phys. Rev. B* **57**, 6165–6172 (1998).
- [77] S. Wakimoto, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, Y. S. Lee, R. Erwin, P. M. Gehring, S. H. Lee, M. Fujita, K. Yamada, Y. Endoh, K. Hirota, and G. Shirane, Direct observation of a one-dimensional static spin modulation in insulating $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CuO}_4$, *Phys. Rev. B* **61**, 3699–3706 (2000).

- [78] M. Braden, M. Meven, W. Reichardt, L. Pintschovius, M. T. Fernandez-Diaz, G. Heger, F. Nakamura, and T. Fujita, Analysis of the local structure by single-crystal neutron scattering in $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, *Phys. Rev. B* **63**, 140510 (2001).
- [79] P. Babkevich, D. Prabhakaran, C. D. Frost, and A. T. Boothroyd, Magnetic spectrum of the two-dimensional antiferromagnet La_2CoO_4 studied by inelastic neutron scattering, *Phys. Rev. B* **82**, 184425 (2010).
- [80] L. M. Helme, A. T. Boothroyd, D. Prabhakaran, F. R. Wondre, C. D. Frost, and J. Kulda, Magnetic excitations in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$, *Physica B-Condensed Matter* **350**(1-3, 1), E273–E275 (2004).
- [81] L. M. Helme, A. T. Boothroyd, R. Coldea, D. Prabhakaran, C. D. Frost, D. A. Keen, L. P. Regnault, P. G. Freeman, M. Enderle, and J. Kulda, Magnetic order and dynamics of the charge-ordered antiferromagnet $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$, *Phys. Rev. B* **80**, 134414 (2009).
- [82] A. T. Boothroyd, P. Babkevich, D. Prabhakaran, and P. G. Freeman, An hour-glass magnetic spectrum in an insulating, hole-doped antiferromagnet, *Nature* **471**(7338), 341–344 (2011).
- [83] J. Tranquada, H. Woo, T. Perring, H. Goka, G. Gu, G. Xu, M. Fujita, and K. Yamada, Quantum magnetic excitations from stripes in copper oxide superconductors, *Nature* **429**(6991), 534–538 (2004).
- [84] M. P. H. Thurlings, E. Frikkee, and H. W. de Wijn, Spin-wave analysis in the two-dimensional antiferromagnet K_2FeF_4 . I. Neutron scattering, *Phys. Rev. B* **25**, 4750–4764 (1982).
- [85] S. M. Hayden, G. Aeppli, H. A. Mook, T. G. Perring, T. E. Mason, S.-W. Cheong, and Z. Fisk, Comparison of the High-Frequency Magnetic Fluctuations in Insulating and Superconducting $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1344–1347 (1996).
- [86] K. Nakajima, K. Yamada, S. Hosoya, T. Omata, and Y. Endoh, Spin-Wave Excitations in Two Dimensional Antiferromagnet of Stoichiometric La_2NiO_4 , *Journal of the Physical Society of Japan* **62**(12), 4438–4448 (1993).
- [87] L. A. Aslanov, G. V. Fetisov, and J. A. K. Howard, *Crystallographic instrumentation*, Oxford University Press, Oxford, 1998.

- [88] L. J. deJongh, *Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989.
- [89] D. Senff, F. Krüger, S. Scheidl, M. Benomar, Y. Sidis, F. Demmel, and M. Braden, Spin-Wave Dispersion in Orbitally Ordered $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{3/2}\text{MnO}_4$, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 257201 (2006).
- [90] N. Spaldin and M. Fiebig, The renaissance of magnetoelectric multiferroics, *Science* **309**(5733), 391–392 (2005).
- [91] H. Schmid, Multi-ferroic magnetoelectrics, *Ferroelectrics* **162**, 317 (1994).
- [92] S.-W. Cheong and M. Mostovoy, Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity, *Nature Materials* **6**(1), 13–20 (2007).
- [93] V. Skumryev, V. Laukhin, I. Fina, X. Martí, F. Sánchez, M. Gospodinov, and J. Fontcuberta, Magnetization Reversal by Electric-Field Decoupling of Magnetic and Ferroelectric Domain Walls in Multiferroic-Based Heterostructures, *Phys. Rev. Lett.* **106**(5), 057206 (2011).
- [94] R. Ramesh and N. A. Spaldin, Multiferroics: progress and prospects in thin films, *Nature Materials* **6**(1), 21–29 (2007).
- [95] T. Hoffmann, P. Thielen, P. Becker, L. Bohatý, and M. Fiebig, Time-resolved imaging of magnetoelectric switching in multiferroic MnWO_4 , *Phys. Rev. B* **84**, 184404 (2011).
- [96] M. Baum, *Neutron-Scattering Studies on Chiral Multiferroics*, Dissertation, Universität zu Köln, Köln, 2013.
- [97] G. Smolenskii and I. Chupis, Segnetomagnetism, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **137**(3), 415–448 (1982).
- [98] G. A. Smolenskii and I. E. Chupis, Ferroelectromagnets, *Soviet Physics Uspekhi* **25**(7), 475 (1982).
- [99] N. A. Hill, Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?, *Journal of Physical Chemistry B* **104**(29), 6694–6709 (2000).
- [100] D. I. Khomskii, Magnetism and ferroelectricity: why do they so seldom coexist?, *Bull. Am. Phys. Soc. C* (21.002) (2001).
- [101] T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, and Y. Tokura, Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO_3 , *Phys. Rev. B* **67**(18), 180401 (2003).

- [102] M. Fiebig, Revival of the magnetoelectric effect, *Journal of Physics D-Applied Physics* **38**(8), R123–R152 (2005).
- [103] T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A. P. Ramirez, and Y. Tokura, Ferroelectricity and Giant Magnetocapacitance in Perovskite Rare-Earth Manganites, *Phys. Rev. Lett.* **92**(25), 257201 (2004).
- [104] N. Aliouane, K. Schmalzl, D. Senff, A. Maljuk, K. Prokeš, M. Braden, and D. N. Argyriou, Flop of Electric Polarization Driven by the Flop of the Mn Spin Cycloid in Multiferroic TbMnO₃, *Phys. Rev. Lett.* **102**(20), 207205 (2009).
- [105] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, Magnetic control of ferroelectric polarization, *Nature* **426**(6962), 55 (2003).
- [106] F. Jona and G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, Pergamon, New York, 1962.
- [107] A. P. Levanyuk and D. G. Sannikov, Improper Ferroelectrics, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **112**(4), 561–589 (1974).
- [108] D. I. Khomskii, Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **306**(1), 1–8 (2006).
- [109] D. I. Khomskii, Classifying multiferroics: Mechanisms and effects, *Physics* **2**, 20 (2009).
- [110] Y. Tokura and S. Seki, Multiferroics with Spiral Spin Orders, *Advanced Materials* **22**(14), 1554–1565 (2010).
- [111] M. Mostovoy, Ferroelectricity in Spiral Magnets, *Phys. Rev. Lett.* **96**(6), 067601 (2006).
- [112] E. P. Stefanovskii and D. A. Jablonskii, Theory of electrical polarization of multisublattice orthorhombic antiferromagnets with a double-exchange superlattice, *Sov. J. Low Temp. Phys.* **12**, 478–480 (1986).
- [113] H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, Spin Current and Magnetoelectric Effect in Noncollinear Magnets, *Phys. Rev. Lett.* **95**(5), 057205 (2005).
- [114] I. A. Sergienko and E. Dagotto, Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites, *Phys. Rev. B* **73**(9), 094434 (2006).

- [115] I. Dzyaloshinskii, Theory of helical structures in antiferromagnets I: Nonmetals, *Sov. Phys. JETP* **19**(1), 960–971 (1964).
- [116] T. Moriya, Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism, *Phys. Rev.* **120**(1), 91–98 (1960).
- [117] O. Heyer, N. Hollmann, I. Klassen, S. Jodlauk, L. Bohatý, P. Becker, J. A. Mydosh, T. Lorenz, and D. Khomskii, A new multiferroic material: MnWO_4 , *Journal of physics: condensed matter* **18**(39), L471–L475 (2006).
- [118] K. Taniguchi, N. Abe, T. Takenobu, Y. Iwasa, and T. Arima, Ferroelectric Polarization Flop in a Frustrated Magnet MnWO_4 Induced by a Magnetic Field, *Phys. Rev. Lett.* **97**(9), 097203 (2006).
- [119] T. Arima, Ferroelectricity Induced by Proper-Screw Type Magnetic Order, *Journal of the Physical Society of Japan* **76**(7), 073702 (2007).
- [120] K. Saito and K. Kohn, Magnetoelectric effect and low-temperature phase transitions of TbMn_2O_5 , *Journal of Physics: Condensed Matter* **7**(14), 2855 (1995).
- [121] L. C. Chapon, G. R. Blake, M. J. Gutmann, S. Park, N. Hur, P. G. Radaelli, and S.-W. Cheong, Structural Anomalies and Multiferroic Behavior in Magnetically Frustrated TbMn_2O_5 , *Phys. Rev. Lett.* **93**(17), 177402 (2004).
- [122] M. E. Fisher and W. Selke, Infinitely Many Commensurate Phases in a Simple Ising Model, *Phys. Rev. Lett.* **44**(23), 1502–1505 (1980).
- [123] M. Kenzelmann, A. B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S. B. Kim, C. L. Zhang, S.-W. Cheong, O. P. Vajk, and J. W. Lynn, Magnetic Inversion Symmetry Breaking and Ferroelectricity in TbMnO_3 , *Phys. Rev. Lett.* **95**(8), 087206 (2005).
- [124] G. Lautenschläger, H. Weitzel, T. Vogt, R. Hock, A. Böhm, M. Bonnet, and H. Fuess, Magnetic phase transitions of MnWO_4 studied by the use of neutron diffraction, *Phys. Rev. B* **48**(9), 6087–6098 (1993).
- [125] H. Ehrenberg, H. Weitzel, C. Heid, H. Fuess, G. Wltschek, T. Kroener, J. van Tol, and M. Bonnet, Magnetic phase diagrams of MnWO_4 , *Journal of Physics: Condensed Matter* **9**(15), 3189 (1997).
- [126] M. Mochizuki and N. Nagaosa, Numerical Simulation of Spin-Chirality Switching in Multiferroics via Intense Electromagnon Excitations, *Journal of Physics: Conference Series* **320**(1), 012082 (2011).

- [127] Y. Yamasaki, H. Sagayama, T. Goto, M. Matsuura, K. Hirota, T. Arima, and Y. Tokura, Electric Control of Spin Helicity in a Magnetic Ferroelectric, *Phys. Rev. Lett.* **98**(14), 147204 (2007).
- [128] S. Seki, Y. Yamasaki, M. Soda, M. Matsuura, K. Hirota, and Y. Tokura, Correlation between Spin Helicity and an Electric Polarization Vector in Quantum-Spin Chain Magnet LiCu_2O_2 , *Phys. Rev. Lett.* **100**(12), 127201 (2008).
- [129] H. Sagayama, K. Taniguchi, N. Abe, T. Arima, M. Soda, M. Matsuura, and K. Hirota, Correlation between ferroelectric polarization and sense of helical spin order in multiferroic MnWO_4 , *Phys. Rev. B* **77**(22), 220407 (2008).
- [130] A. H. Arkenbout, T. T. M. Palstra, T. Siegrist, and T. Kimura, Ferroelectricity in the cycloidal spiral magnetic phase of MnWO_4 , *Phys. Rev. B* **74**(18), 184431 (2006).
- [131] D. Meier, N. Leo, M. Maringer, T. Lottermoser, M. Fiebig, P. Becker, and L. Bohatý, Topology and manipulation of multiferroic hybrid domains in MnWO_4 , *Phys. Rev. B* **80**(22), 224420 (2009).
- [132] T. Kimura, Y. Sekio, H. Nakamura, T. Siegrist, and A. P. Ramirez, Cupric oxide as an induced-multiferroic with high-T-C, *Nature Materials* **7**(4), 291–294 (2008).
- [133] H. Ehrenberg, H. Weitzel, H. Fuess, and B. Hennion, Magnon dispersion in MnWO_4 , *Journal of physics: condensed matter* **11**(12), 2649–2659 (1999).
- [134] P. Tolédano, B. Mettout, W. Schranz, and G. Krexner, Directional magnetoelectric effects in MnWO_4 : magnetic sources of the electric polarization, *Journal of physics: condensed matter* **22**(6) (2010).
- [135] U. Schmidt, *Experimente mit polarisierten Neutronen zu Fragen der höchstauflösenden Spektrometrie und Quantenoptik*, Dissertation, Technische Universität München, München, 1994.
- [136] K. Taniguchi, N. Abe, S. Ohtani, and T. Arima, Magnetoelectric Memory Effect of the Nonpolar Phase with Collinear Spin Structure in Multiferroic MnWO_4 , *Phys. Rev. Lett.* **102**(14), 147201 (2009).
- [137] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, Generation of Optical Harmonics, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118–119 (1961).

- [138] E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid, and H. Stössel, Some Properties of Ferromagnetoelectric Nickel-Iodine Boracite, $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$, *Journal of Applied Physics* **37**(3), 1404–1405 (1966).
- [139] T. Lottermoser, T. Lonkai, U. Amann, D. Hohlwein, J. Ihringer, and M. Fiebig, Magnetic phase control by an electric field, *Nature* **430**(6999), 541–544 (2004).
- [140] Y. Bodenthin, U. Staub, M. García-Fernández, M. Janoschek, J. Schlappa, E. I. Golovenchits, V. A. Sanina, and S. G. Lushnikov, Manipulating the Magnetic Structure with Electric Fields in Multiferroic ErMn_2O_5 , *Phys. Rev. Lett.* **100**(2), 027201 (2008).
- [141] T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, M. P. Cruz, Y. H. Chu, C. Ederer, N. A. Spaldin, R. R. Das, D. M. Kim, S. H. Baek, C. B. Eom, and R. Ramesh, Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO_3 films at room temperature, *Nature materials* **5**(10), 823–829 (2006).
- [142] P. G. Radaelli, L. C. Chapon, A. Daoud-Aladine, C. Vecchini, P. J. Brown, T. Chatterji, S. Park, and S.-W. Cheong, Electric Field Switching of Antiferromagnetic Domains in YMn_2O_5 : A Probe of the Multiferroic Mechanism, *Phys. Rev. Lett.* **101**(6), 067205 (2008).
- [143] M. Saito, K. Ishikawa, S. Konno, K. Taniguchi, and T. Arima, Periodic rotation of magnetization in a non-centrosymmetric soft magnet induced by an electric field, *Nature materials* **8**(8), 634–638 (2009).
- [144] B. Kundys, C. Simon, and C. Martin, Effect of magnetic field and temperature on the ferroelectric loop in MnWO_4 , *Phys. Rev. B* **77**(17), 172402 (2008).
- [145] F. Schrettle, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, V. Y. Ivanov, A. A. Mukhin, A. M. Balbashov, and A. Loidl, Relaxations as Key to the Magnetocapacitive Effects in the Perovskite Manganites, *Phys. Rev. Lett.* **102**(20), 207208 (2009).
- [146] A. Pimenov, A. Mukhin, V. Ivanov, V. Travkin, A. Balbashov, and A. Loidl, Possible evidence for electromagnons in multiferroic manganites, *Nature physics* **2**(2), 97–100 (2006).
- [147] H. Katsura, A. V. Balatsky, and N. Nagaosa, Dynamical Magnetoelectric Coupling in Helical Magnets, *Phys. Rev. Lett.* **98**(2), 027203 (2007).

- [148] D. Senff, P. Link, K. Hradil, A. Hiess, L. P. Regnault, Y. Sidis, N. Aliouane, D. N. Argyriou, and M. Braden, Magnetic Excitations in Multiferroic TbMnO₃: Evidence for a Hybridized Soft Mode, *Phys. Rev. Lett.* **98**(13), 137206 (2007).
- [149] N. Kida, Y. Ikebe, Y. Takahashi, J. P. He, Y. Kaneko, Y. Yamasaki, R. Shimanoto, T. Arima, N. Nagaosa, and Y. Tokura, Electrically driven spin excitation in the ferroelectric magnet DyMnO₃, *Phys. Rev. B* **78**(10), 104414 (2008).
- [150] R. Valdés Aguilar, M. Mostovoy, A. B. Sushkov, C. L. Zhang, Y. J. Choi, S.-W. Cheong, and H. D. Drew, Origin of Electromagnon Excitations in Multiferroic RMnO₃, *Phys. Rev. Lett.* **102**(4), 047203 (2009).
- [151] M. Mochizuki, N. Furukawa, and N. Nagaosa, Theory of Electromagnons in the Multiferroic Mn Perovskites: The Vital Role of Higher Harmonic Components of the Spiral Spin Order, *Phys. Rev. Lett.* **104**(17), 177206 (2010).
- [152] M. Mochizuki, N. Furukawa, and N. Nagaosa, Spin Model of Magnetostrictions in Multiferroic Mn Perovskites, *Phys. Rev. Lett.* **105**(3), 037205 (2010).
- [153] T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, Y. Tokura, and A. P. Ramirez, Magneto-electric phase diagrams of orthorhombic RMnO₃ ($R = \text{Gd, Tb, and Dy}$), *Phys. Rev. B* **71**(22), 224425 (2005).
- [154] T. Arima, A. Tokunaga, T. Goto, H. Kimura, Y. Noda, and Y. Tokura, Collinear to Spiral Spin Transformation without Changing the Modulation Wavelength upon Ferroelectric Transition in Tb_{1-x}Dy_xMnO₃, *Phys. Rev. Lett.* **96**(9), 097202 (2006).
- [155] A. B. Sushkov, R. Valdés Aguilar, S. Park, S.-W. Cheong, and H. D. Drew, Electromagnons in Multiferroic YMn₂O₅ and TbMn₂O₅, *Phys. Rev. Lett.* **98**(2), 027202 (2007).
- [156] R. Valdés Aguilar, A. B. Sushkov, C. L. Zhang, Y. J. Choi, S.-W. Cheong, and H. D. Drew, Colossal magnon-phonon coupling in multiferroic Eu_{0.75}Y_{0.25}MnO₃, *Phys. Rev. B* **76**(6), 060404 (2007).
- [157] D. Senff, N. Aliouane, D. N. Argyriou, A. Hiess, L. P. Regnault, P. Link, K. Hradil, Y. Sidis, and M. Braden, Magnetic excitations in a cycloidal magnet: the magnon spectrum of multiferroic TbMnO₃, *Journal of physics-condensed matter* **20**(43) (2008).

- [158] R. D. Shannon, Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A* **32**, 751–767 (1976).
- [159] J. Rodríguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A. H. Moudden, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, Neutron-diffraction study of the Jahn-Teller transition in stoichiometric LaMnO_3 , *Phys. Rev. B* **57**(6), R3189–R3192 (1998).
- [160] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. T. Takahashi, K. Ishizaka, and Y. Tokura, Distorted perovskite with e_g^1 configuration as a frustrated spin system, *Phys. Rev. B* **68**(6), 060403 (2003).
- [161] J.-S. Zhou and J. B. Goodenough, Unusual Evolution of the Magnetic Interactions versus Structural Distortions in RMnO_3 Perovskites, *Phys. Rev. Lett.* **96**(24), 247202 (2006).
- [162] Y. Chen, H. Yuan, G. Li, G. Tian, and S. Feng, Crystal growth and magnetic property of orthorhombic RMnO_3 ($R = \text{Sm-Ho}$) perovskites by mild hydrothermal synthesis, *Journal of Crystal Growth* **305**(1), 242 – 248 (2007).
- [163] A. Munoz, M. Casais, J. Alonso, M. Martinez-Lope, J. Martinez, and M. Fernandez-Diaz, Complex magnetism and magnetic structures of the metastable HoMnO_3 perovskite, *Inorganic chemistry* **40**(5), 1020–1028 (2001).
- [164] S. Quezel, F. Tcheou, J. Rossat-Mignod, G. Quezel, and E. Roudaut, Magnetic-structure of perovskite-like compound TbMnO_3 , *Physica B & C* **86**, 916–918 (1977).
- [165] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Shintani, T. Kimura, and Y. Tokura, Magnetic structure of TbMnO_3 by neutron diffraction, *Phys. Rev. B* **70**(1), 012401 (2004).
- [166] A. Pimenov, private Mitteilung.
- [167] K. Binder, *Herstellung und Charakterisierung von $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ und RMnO_3* , Diplomarbeit, Universität zu Köln, Köln, 2012, (unveröffentlicht).

Liste der Teilveröffentlichungen

Folgende Veröffentlichungen enthalten Ergebnisse dieser Arbeit:

[Cwik09] Magnetic Correlations in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ Studied by Neutron Scattering: Possible Evidence for Stripe Phases

M. Cwik, M. Benomar, T. Finger, Y. Sidis, D. Senff, M. Reuther, T. Lorenz, and M. Braden

Phys. Rev. Lett. **102** 057201 (2009)

DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.057201

[Finger10a] Electric-field control of the chiral magnetism of multiferroic MnWO_4 as seen via polarized neutron diffraction

T. Finger, D. Senff, K. Schmalzl, W. Schmidt, L.-P. Regnault, P. Becker, L. Bohatý, and M. Braden

Phys. Rev. B **81** 054430 (2010)

DOI: 10.1103/PhysRevB.81.054430

[Finger10b] Polarized-neutron-scattering studies on the chiral magnetism in multiferroic MnWO_4

T. Finger, D. Senff, K. Schmalzl, W. Schmidt, L.-P. Regnault, P. Becker, L. Bohatý, and M. Braden

Journal of Physics: Conference Series **211** 012001 (2010)

DOI: 10.1088/1742-6596/211/1/012001

[Shuvaev13] Electric field control of terahertz polarization with electromagnon

A. Shuvaev, V. Dziom, Anna Pimenov, M. Schiebl, A. A. Mukhin, A. C. Komarek, T. Finger, M. Braden, and A. Pimenov

Phys. Rev. Lett. **111** 227201 (2013)

DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.227201

Liste der Teilveröffentlichungen

Kurzdarstellung

Die Materialklasse der Übergangsmetalloxide bietet aufgrund der großen Zahl physikalischer Phänomene ein reiches Beschäftigungsfeld für den Forscher, zumal viele der zugrunde liegenden Mechanismen noch immer unverstanden sind. Von diesen Materialien werden in der vorliegenden Arbeit eine Reihe von Systemen mittels Neutronenstreuung untersucht, die mit den Manganaten verwandt sind. Der Schwerpunkt ist dabei die Analyse der magnetischen Korrelationen.

Zunächst wird gezeigt, daß für Dotierungen $0 \leq x \leq 0.5$ die Co^{2+} -Ionen in den geschichteten Kobaltaten stets einen Hochspinzustand mit $S = \frac{3}{2}$ einnehmen, während die vorhandenen Co^{3+} -Ionen im Tiefspinzustand mit $S = 0$ vorliegen, also unmagnetisch sind.

Ferner werden die magnetischen Korrelationen in drei chiralen Multiferroika untersucht: In MnWO_4 wird zunächst ein Memory-Effekt beschrieben; der Kristall speichert den vorigen chiralen Zustand auch in der paramagnetischen Phase. In TbMnO_3 werden chirale Fluktuationen oberhalb des multiferroischen Übergangs untersucht; sie können durch ein externes E -Feld geschaltet werden. In DyMnO_3 schließlich werden erstmals die magnetischen Anregungen gemessen; sie sind denen in TbMnO_3 vergleichbar.

Abstract

Due to a great variety of physical phenomena the material class of transition metal oxides offers a large field of work for researchers, the more so as many underlying mechanisms are not understood yet. Of these materials a set of systems closely related to the manganates is investigated in this thesis via neutron scattering, emphasizing the analysis of magnetic correlations.

It is shown, that for doping concentrations $0 \leq x \leq 0.5$ the Co^{2+} -ions in the layered cobaltates always exhibit a high-spin state with $S = \frac{3}{2}$, whereas existing Co^{3+} -ions adopt a low-spin state with $S = 0$ and stay non-magnetic.

Furthermore, the magnetic correlations of three chiral multiferroics are investigated: Firstly, in MnWO_4 a memory effect is described; the crystal remembers its preceding chiral state even in the paramagnetic phase. In TbMnO_3 chiral fluctuations slightly above the multiferroic transition are investigated; it is possible to switch them by an applied external E -field. Finally, in DyMnO_3 the magnetic excitations are examined for the first time; they are comparable to those in TbMnO_3 .

Offizielle Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Universitätsprofessor Dr. Markus Braden betreut worden.

Köln, den 15. Oktober 2013

Thomas Finger