

**Spezifische Wärme von  
 $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$   
und  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$**

Inaugural-Dissertation

zur

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

vorgelegt von

**Ralph Schöneberger**

aus Köln

Köln 2002

Berichterstatter:

Prof. Dr. H. Micklitz  
Prof. Dr. B. Büchner

Vorsitzender der Prüfungskommission:

Prof. Dr.L. Bohatý

Tag der mündlichen Prüfung:

07.02.2003

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Spezifische Wärme von Festkörpern</b>	<b>5</b>
2.1	Definition . . . . .	5
2.2	Zusammenhang mit anderen thermodynamischen Größen . . . . .	6
2.3	Beiträge zur spezifischen Wärme . . . . .	7
2.3.1	Phononischer Beitrag . . . . .	8
2.3.2	Elektronischer Beitrag . . . . .	10
2.3.3	Magnonischer Beitrag . . . . .	13
2.3.4	Sonstige Beiträge . . . . .	14
2.4	Spezifische Wärme an Phasenübergängen . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>17</b>
3.1	Stepmessung . . . . .	17
3.2	Kontinuierliche Messung . . . . .	20
3.3	Messgenauigkeit . . . . .	27
<b>4</b>	<b>Physik der Manganate</b>	<b>31</b>
4.1	Struktur . . . . .	32
4.2	Elektronische Konfiguration . . . . .	34
4.2.1	Jahn-Teller-Effekt . . . . .	36
4.3	Magnetische Ordnung . . . . .	38
4.3.1	Magnetische Ordnung vom Typ CE . . . . .	40
4.3.2	Verkantete Antiferromagnete . . . . .	40
4.4	Doppelaustausch . . . . .	42
4.5	Superaustausch . . . . .	43
4.6	Kolossaler Magnetowiderstand (CMR) . . . . .	45
4.7	Einfache Modelle . . . . .	46
4.7.1	Doppelaustauschmodell . . . . .	49
4.7.2	2-Orbital-Modell . . . . .	50
4.8	Physikalische Eigenschaften von $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ . . . . .	51
4.8.1	Thermodynamische Größen . . . . .	52
4.8.2	Hinweise auf Phasenseparation . . . . .	58
4.8.3	Hinweise auf eine zweite ladungsgeordnete Phase . . . . .	64

4.8.4	Zusammenfassung . . . . .	66
<b>5</b>	<b>Messergebnisse und Diskussion</b>	<b>69</b>
5.1	Charakterisierung der Proben . . . . .	69
5.2	Metall-Isolator-Übergang . . . . .	73
5.3	Phononischer Untergrund . . . . .	82
5.4	Ladungsordnungs- und Néel-Übergang . . . . .	85
5.5	Hochtemperaturanomalie bei $T \approx 260$ K . . . . .	94
5.6	Hysterese in der spezifischen Wärme . . . . .	98
5.7	Zusammenfassung . . . . .	100
<b>6</b>	<b>Physik von <math>\text{Li}_2\text{CuO}_2</math></b>	<b>103</b>
6.1	Grundlegende physikalische Eigenschaften . . . . .	103
6.2	Charakterisierung der Probe . . . . .	105
6.3	Néelordnung . . . . .	105
6.4	Spin-Flop-Übergang . . . . .	107
6.5	Phasenübergang 1. Ordnung bei $T^* < T_N$ ? . . . . .	108
6.6	$T^* = T_{Spin-Flop}$ ? Vergleich der Messmethoden . . . . .	110
6.7	Phasenübergang verursacht durch Drehung im Feld? . . . . .	112
6.8	Zusammenfassung . . . . .	114
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>117</b>
<b>A</b>	<b>Aufbau und Bedienung der Kalorimeter</b>	<b>119</b>
A.1	Aufbau der Kalorimeter . . . . .	119
A.1.1	Messvorrichtung . . . . .	120
A.1.2	Messstab . . . . .	122
A.1.3	Hochvakuum . . . . .	122
A.1.4	Zuleitungswiderstände . . . . .	122
A.1.5	Kühlstufe des Tieftemperatur-Kalorimeters . . . . .	126
A.1.6	Messzuleitungen . . . . .	127
A.1.7	Thermometer und Heizer . . . . .	128
A.1.8	Messgeräte . . . . .	129
A.2	Durchführung der Messung . . . . .	130
A.2.1	Probenein- und Ausbau . . . . .	130
A.2.2	Bedienung des Messprogramms . . . . .	131
A.2.3	Step-Messung . . . . .	131
A.2.4	Kontinuierliche Messung . . . . .	135
A.2.5	Magnetokalorische Messung . . . . .	136
A.2.6	Probleme mit dem Messprogramm . . . . .	137
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>139</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Stoffklasse der Übergangsmetalloxide steht zur Zeit im Mittelpunkt des Interesses der Festkörperphysik. Der Grund dafür liegt in ihrem breiten Spektrum von außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften. Die herausragendsten Beispiele hierfür sind die Hochtemperatursupraleitung in den Kupraten und der kolossale Magnetowiderstand (colossal magnetoresistance, CMR) in den perovskitischen Manganaten. Diese makroskopischen Phänomene machen die Übergangsmetalloxide auch für technische Anwendungen sehr interessant. Bis heute sind jedoch die mikroskopischen Mechanismen und Wechselwirkungen, die für die makroskopischen Eigenschaften verantwortlich sind, noch nicht im Detail verstanden. Eine Ursache dafür ist die große Anzahl der relevanten Wechselwirkungen in diesen Vielteilchensystemen. Die Elektronen in den Übergangsmetalloxiden sind stark korreliert, was zu einer komplizierten Beziehung zwischen den Ladungs-, Spin-, Gitter- und orbitalen Freiheitsgraden führt. Eine Variation der Zustandsparameter, wie zum Beispiel Temperatur, Magnetfeld oder auch Druck, führt zu Gleichgewichtszuständen, die durch eine bestimmte Anordnung der Ladungen, Spins und Orbitale gekennzeichnet sind. Die systematische Untersuchung dieser Ordnungsphänomene erweist sich aufgrund der starken Kopplung der Ordnungsparameter als sehr schwierig. So kann zum Beispiel eine kleine Variation der Ladungsträgerdotierung die Spinordnung in einem System völlig verändern. Die Komplexität dieser Zusammenhänge stellt eine große Herausforderung an die Durchführung und Interpretation der experimentellen Untersuchungen dar, was die Erforschung dieser Zusammenhänge aber um so interessanter macht.

Im Rahmen dieser Arbeit werden sowohl Verbindungen aus der Gruppe der Manganate, als auch der Kuprate studiert.

Neben dem reichhaltigen Phasendiagramm mit ungewöhnlichen Ordnungsphänomenen zeichnen sich die Manganate besonders durch den kolossalen Magnetowiderstand aus [1]. Die theoretischen Modelle zur Beschreibung dieses Effektes sind weit entwickelt und viele Zusammenhänge können qualitativ erklärt werden. So ist zum Beispiel die Relevanz des Doppelaustauschmechanismus ebenso unumstritten wie die Bedeutung der starken Elektron-Phonon-Kopplung, die sich unter anderem im

Jahn-Teller-Effekt äußert [2]. Die quantitative Beschreibung des CMR kann mit diesen Modellen jedoch nicht geliefert werden.

Eine weiterer interessanter Aspekt der Manganate ist das Auftreten von intrinsischen Inhomogenitäten auf einer Skala von einigen Nanometern. Eine Vielzahl von Experimenten deutet darauf hin, dass Manganate – auch wenn sie als perfekte Einkristalle vorliegen – aus koexistierenden Clustern miteinander konkurrierender Phasen bestehen [3]. Möglicherweise kann dieser Punkt den Schlüssel zum Verständnis der physikalischen Besonderheiten der Manganate liefern.

Die in dieser Arbeit untersuchte Probenserie von  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  zeigt zunächst eine starke Ähnlichkeit mit den – weitreichend untersuchten – verwandten Systemen  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  und  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [4, 5]. Indessen gibt es Hinweise darauf, dass in dieser Verbindung ein neuartiger, phasenseparierter Zustand wesentlich für die Erklärung der physikalischen Eigenschaften ist [4]. In dieser Arbeit wird den Hinweisen auf diese ungewöhnliche Phasenseparation nachgegangen und versucht, weitere Aufklärung in das Verständnis der physikalischen Phänomene zu bringen. Die spezifische Wärmekapazität bildet dabei eine ideale Messgröße, um genauere Aussagen über die Hintergründe der makroskopischen Phänomene zu treffen, weil die Ergebnisse Informationen über die bulk-Eigenschaften der Probe geben und frei von Oberflächeneffekten und Orientierungsabhängigkeiten sind. Ein Vergleich der Daten mit den Voraussagen theoretischer Modelle lässt auf deren Gültigkeit schließen. Mit der Variation eines äußeren Magnetfeldes steht zudem ein weiterer Parameter zur Verfügung, der es erlaubt, verschiedene Beiträge zur spezifischen Wärme, die nur als Summe aller möglichen Beiträge direkt messbar ist, zu extrahieren.

Auch für die zweite in dieser Arbeit untersuchte Verbindung –  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  – liefert die Bestimmung der spezifische Wärme einen ausgezeichneten Ansatz für ein weiteres Verständnis der elektronischen und magnetischen Eigenschaften dieses Systems.

Mit der Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleitung in den Kupraten zeigte sich die elementare Bedeutung der Kupferoxid-Schichten in diesen Systemen. Dies führte zu einem steigenden Interesse an den niedrigdimensionalen Kupraten. Einen Ansatz zum Verständnis der Mechanismen in den Kupferoxid-Ebenen liefert die Reduktion auf quasi-eindimensionale Systeme, die mit den Spinleitern-Verbindungen geschaffen wird. Ausführliche Untersuchungen an dem System  $(\text{La,Ca,Sr})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ , das aus zweibeinigen Spinleitern und aus Spinketten besteht, belegen, dass die magnetischen Eigenschaften bei tiefen Temperaturen – aufgrund der großen Spin-Anregungslücke in den Leitern – alleine durch die Spinketten bestimmt wird [6]. Die magnetischen Eigenschaften variieren dabei stark mit der Anzahl der Ladungsträger in den Spinketten. Auch die Verbindung  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  ist ein System, bei dem sich magnetische Spinketten ausbilden. Im Gegensatz zu den untersuchten  $(\text{La,Ca,Sr})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Verbindungen ist hier jedoch eine Kupfervalenz von 2 (keine inhärente Lochdotierung) realisiert. Die Untersuchung der spezifischen Wärme in  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  ermöglicht also weitere Aufschlüsse über die physikalischen Eigenschaften undotierter Spinketten.

Bevor auf die gerade beschriebenen Besonderheiten der Manganate und Kuprate im

Detail eingegangen wird, werden in Kapitel 2 zunächst die theoretischen Grundlagen der spezifischen Wärme und in Kapitel 3 die Messtechnik und die Handhabung der Messdaten erläutert. Kapitel 4 beschreibt – mit Schwerpunkt auf die Zusammensetzung  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  – die grundlegenden physikalischen Eigenschaften der perovskitischen Manganate. Daran anschließend folgt in Kapitel 5 die Beschreibung und Diskussion der an dieser Verbindung durchgeführten Messungen. In gleicher Weise wie für  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  werden in Kapitel 6 zunächst die fundamentalen physikalischen Eigenschaften von  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  erläutert, um daran anknüpfend die an dieser Verbindung vorgenommenen Experimente und deren Interpretation darzustellen. Das letzte Kapitel fasst abschließend die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit zusammen.



# Kapitel 2

## Spezifische Wärme von Festkörpern

Die Messung der spezifische Wärme ist ein wichtiges Instrument zum Verständnis der Festkörperphysik. Jedes theoretische Modell, welches die atomaren oder molekularen Eigenschaften eines Festkörpers beschreibt, führt zu einem Satz von Energiezuständen des Systems. Die Anregungen aus dem Grundzustand können auf verschiedene Ursachen, wie zum Beispiel Gitterschwingungen oder magnetischer Energie, zurückgeführt werden. Mit statistischen Methoden kann man die mittlere Gesamtenergie des Systems berechnen und daraus die Beiträge der einzelnen Energiemoden zur spezifischen Wärme ableiten. Ein Vergleich mit dem Experiment liefert dann einen direkten Test der Gültigkeit des Modells. Schwierig bei der Interpretation der spezifischen Wärme ist es, die unterschiedlichen Anteile zu separieren. Eine ausführliche Beschreibungen der verschiedenen Beiträge zur spezifischen Wärme und die theoretischen Modelle, um diese zu separieren, würde den Rahmen dieser Doktorarbeit sprengen. Deshalb wird hier nur eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Details geliefert. Weitreichendere Informationen können [7–12] entnommen werden.

### 2.1 Definition

Die Wärmekapazität  $C$  eines Festkörpers ist definiert als

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}, \quad (2.1)$$

wobei  $\Delta Q$  die zugeführte Wärme ist, die die Temperatur des Probe um  $\Delta T$  erhöht. Die spezifische Wärmekapazität (kurz: spezifische Wärme)  $c$  ist dementsprechend durch

$$c_M = \frac{C}{M} \quad \text{bzw.} \quad c_{Mol} = \frac{C \cdot m}{M} \quad (2.2)$$

gegeben, je nachdem, ob sie sich auf die Masse  $M$  der Probe oder auf die Stoffmenge 1 Mol bezieht;  $m$  stellt dabei die molare Masse des Stoffes dar. Bei allen in dieser

Arbeit diskutierten Problemen wird mit  $c$  die molare spezifische Wärme bezeichnet. Diese hängt prinzipiell nicht nur von der Temperatur des Systems, sondern auch von allen anderen physikalischen Größen, die sich während der Energiezufuhr ändern, ab. Dabei sind die Zustandsgrößen des thermodynamischen Gleichgewichts nicht unabhängig. Für einen idealen Festkörper kann die Zustandsgleichung in der Form

$$f(P, V, T) = 0 \quad (2.3)$$

geschrieben werden. Das bedeutet, dass jeder der äußeren Parameter  $P$ (Druck),  $V$ (Volumen) und  $T$ (Temperatur) durch die anderen beiden ausgedrückt werden kann. Variiert man die Temperatur, kann entweder das Volumen oder der Druck konstant gehalten werden. Dementsprechend spricht man von  $C_P$  bzw. von  $C_V$ , je nachdem, welche Größe unverändert bleibt:

$$C_i = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left. \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right|_{i=P,V}. \quad (2.4)$$

Experimentell ist ein konstantes Volumen des Festkörpers sehr schwer zu realisieren, so dass gewöhnlich die Wärmekapazität bei konstantem Druck bestimmt wird. In dieser Arbeit ist – wenn nicht ausdrücklich anders bezeichnet – immer die spezifische Wärme bei konstantem Druck gemeint.

## 2.2 Zusammenhang mit anderen thermodynamischen Größen

Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik führt die Zufuhr einer bestimmten Wärmemenge  $\Delta Q$  zu einer Erhöhung der inneren Energie  $U$  und zu einer Verrichtung einer äußeren Arbeit  $W$ , so dass

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W. \quad (2.5)$$

Geht man davon aus, dass die äußere Arbeit des Systems nur in der Volumenänderung (gegen den äußeren Druck  $P$ ) besteht, so ist

$$\Delta W = P\Delta V. \quad (2.6)$$

Aus Gleichung 2.4, 2.5 und 2.6 ergibt sich:

$$C_V = \left. \frac{\Delta U}{\Delta T} \right|_V. \quad (2.7)$$

Gleichung 2.7 erfasst den wichtigen Zusammenhang, dass die Änderung der inneren Energie prinzipiell durch die Änderung der verschiedenen Energiemoden des Systems (Gitteranregungen, magnetische und elektronische Energie, etc.) ausgedrückt

werden kann. Es ist zu beachten, dass Gleichung 2.7 nur für  $C_V$  gültig ist, also für die experimentell schwierig zu realisierende Messung der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen. Eine Umrechnung zwischen  $C_P$  und  $C_V$  ist über die Gleichung

$$C_P - C_V = \frac{TV_m\alpha^2}{\kappa_T} \quad (2.8)$$

möglich. Dabei ist  $\alpha$  der isobare thermische Volumenausdehnungskoeffizient,  $V_m$  das Molvolumen und  $\kappa_T$  die isotherme Kompressibilität.  $C_P - C_V$  wird auch als Dilatationsanteil der spezifischen Wärme bezeichnet. Für viele Stoffe sind keine genauen Werte von  $\kappa_T$  bei Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur bekannt, so dass eine Umrechnung von  $C_P$  nach  $C_V$  nicht direkt möglich ist. Allerdings ist der Dilatationsanteil in der Regel sehr gering, und liegt unterhalb der Debye-Temperatur weit unter 1 %.

Im reversiblen Fall<sup>1</sup> ist die spezifische Wärme über die Gleichung

$$\Delta Q = T \cdot \Delta S \quad (2.9)$$

mit der Entropie  $S$  verknüpft. Gleichung 2.9 lässt sich nämlich mit 2.4 umwandeln in

$$\frac{C}{T} \cdot \Delta T = \Delta S, \quad (2.10)$$

was beim Übergang zum vollständigen Differential und anschließender Integration zu

$$S = \int \frac{c}{T} dT \quad (2.11)$$

führt. Über die Entropie kann man die spezifische Wärme auch als Funktion der freien Energie, der Gibbschen Enthalpie und der Enthalpie ausdrücken.

## 2.3 Beiträge zur spezifischen Wärme

Prinzipiell hat jede temperaturabhängige physikalische Größe Einfluss auf die spezifische Wärme. Die verschiedenen thermischen Anregungen im Festkörper unterscheiden sich durch ihre Temperaturabhängigkeit und in ihrer Größe. Bei sehr tiefen Temperaturen ( $\approx 1$  K) dominieren die elektronischen, bei hohen Temperaturen ( $\approx 300$  K) die phononischen Beiträge. Daneben führen die in den Manganaten auftretenden Ordnungsphänomene ebenfalls zu einer relevanten Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme. Die wichtigsten Beiträge werden im Folgenden kurz erläutert.

<sup>1</sup>Das bedeutet, dass das System im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung bleibt, was bei den in dieser Arbeit verwendeten Kalorimetern besonders beachtet wird.

### 2.3.1 Phononischer Beitrag

In einem Festkörper oszillieren die regelmäßig angeordneten Atome um ihre Gleichgewichtsposition. Diese Schwingungen des Kristallgitters bilden den Hauptanteil zur spezifischen Wärme eines Festkörpers. Die Größe dieses Beitrags lässt sich durch einfache Modelle qualitativ beschreiben<sup>2</sup>, indem man die Gitterschwingungen als quantenmechanische harmonische Oszillatoren mit den Anregungsenergien

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (2.12)$$

betrachtet. Diese quantisierten Gitteranregungen werden als Phononen bezeichnet.

#### Einstein-Modell

In einem Festkörper sind die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen nie vernachlässigbar. Nimmt man jedoch – entgegen dieser realistischen Betrachtung – an, dass jedes Kristallatom unabhängig von allen anderen Atomen mit der Frequenz  $\omega_E$  um seine Gleichgewichtsposition schwingt, beschreibt man also den Kristall durch ein System aus unabhängigen dreidimensionalen Oszillatoren, so ist im thermischen Gleichgewicht die Wahrscheinlichkeit  $P_n$ , dass ein Oszillator die Energie  $E_n$  besitzt, proportional zum Boltzmannfaktor:

$$P_n \sim e^{-\beta E_n}, \quad (2.13)$$

mit  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ .

Dabei bezeichnet  $k_B$  die Boltzmann-Konstante. Unter Verwendung der Normierung  $\sum P_n = 1$  und der Einsteintemperatur  $T_E := \hbar\omega_E/k_B$  ergibt sich die mittlere Energie eines Oszillators:

$$\langle E(\omega_E, T) \rangle = k_B T_E \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{T_E}{T}} - 1} \right). \quad (2.14)$$

Die gesamte innere Energie  $U$  des Systems ist durch die Summe der mittleren Energie aller  $N$  Atome gegeben. Da jedes Atom 3 Schwingungsfreiheitsgrade hat, ergibt sich:

$$U = 3N \langle E(\omega_E, T) \rangle. \quad (2.15)$$

Die Wärmekapazität erhält man durch partielles Differenzieren nach  $T$ :

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3Nk_B \left( \frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{T_E}{T}}}{(e^{\frac{T_E}{T}} - 1)^2}. \quad (2.16)$$

Während die Wärmekapazität in diesem Modell bei hohen Temperaturen stoffunabhängig ist und gegen den konstanten Wert von  $3Nk_B$  strebt<sup>3</sup>, geht der Ausdruck

<sup>2</sup>Es wird hier davon ausgegangen, dass es sich um einatomige Elementarzellen handelt.

<sup>3</sup>Für  $T \gg T_E$  kann man die Exponentialterme durch ihre Reihenentwicklung ersetzen und höhere Ordnungen von  $T_E/T$  vernachlässigen.

2.16 bei tiefen Temperaturen exponentiell gegen null<sup>4</sup>. Das Modell gibt auf bemerkenswerte Weise den Kurvenverlauf der experimentellen Ergebnisse in einem weiten Temperaturbereich qualitativ wieder und stimmt im Hochtemperaturbereich mit der empirisch gefundenen Dulong-Petit-Regel überein. Das experimentell beobachtete Tieftemperaturverhalten ( $C_V \sim T^3$ ) kann aus dem Einstein-Modell jedoch nicht abgeleitet werden.

### Debye-Modell

Im Debye-Modell betrachtet man die Schwingungen des Kristall als kollektiv, das heißt, das System besteht aus  $3N$  gekoppelten harmonischen Oszillatoren. Die Schwingungen im Kristall breiten sich als Wellen aus, die eine Dispersionsrelation erfüllen. Die Debye-Näherung besteht darin, auf alle Normalschwingungsmoden der Polarisation  $\lambda$  die lineare Dispersionsrelation

$$\omega_\lambda(\vec{k}) = c_\lambda |\vec{k}| \quad (2.17)$$

anzuwenden. Damit lässt sich das kontinuierliche Anregungsspektrum durch die Phononenzustandsdichte  $\rho_\lambda(\omega)$ , die in diesem Fall proportional zu  $\omega^2$  ist, beschreiben. Da die Anzahl der Normalmoden auf  $3N$  begrenzt ist, ist das Integral der Phononenzustandsdichte  $\rho$  über die Frequenz  $\omega$  nach oben durch die Debyesche Abschneidefrequenz  $\omega_D$  begrenzt:

$$\int_0^{\omega_D} \rho(\omega) d\omega = 3N. \quad (2.18)$$

Mit Einführung der Debye-Temperatur

$$\Theta_D := \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \quad (2.19)$$

und der dimensionslosen Variablen

$$x := \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad (2.20)$$

errechnet sich die spezifische Wärme aus der mittleren Energie<sup>5</sup> zu:

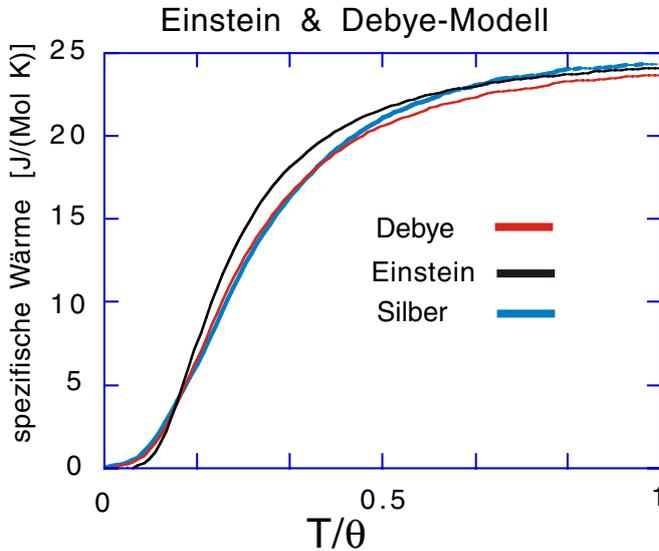
$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (2.21)$$

Bei tiefen Temperaturen – wo die Debye-Näherung nahezu exakt wird – lässt sich die Grenze des Integrals ohne großen Fehler ins Unendliche ausweiten. In diesem Fall ergibt die Wärmekapazität ergibt das Debyesche  $T^3$ -Gesetz:

$$C_V \approx \frac{12}{5} \pi^4 Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \quad \text{für } T \ll \Theta_D. \quad (2.22)$$

<sup>4</sup>Bei  $T \ll T_E$  dominiert der Exponentialterm gegenüber dem quadratischen Vorfaktor.

<sup>5</sup>Für eine genaue Herleitung der Zustandssumme im Debye-Modell siehe zum Beispiel [13, 14].



**Abbildung 2.1:** Vergleich von Einstein- und Debye-Modell am Beispiel der spezifischen Wärme von Silber.  $\theta$  bezeichnet – je nachdem welche Kurve man betrachtet – die Einstein- bzw. die Debye-Temperatur.

Bei hohen Temperaturen ist die zu integrierende Funktion  $\sim x^2$ , woraus sich für die Wärmekapazität der Dulong-Petit-Wert:

$$C_V = 3Nk_B \quad \text{für } T \gg \Theta_D \quad (2.23)$$

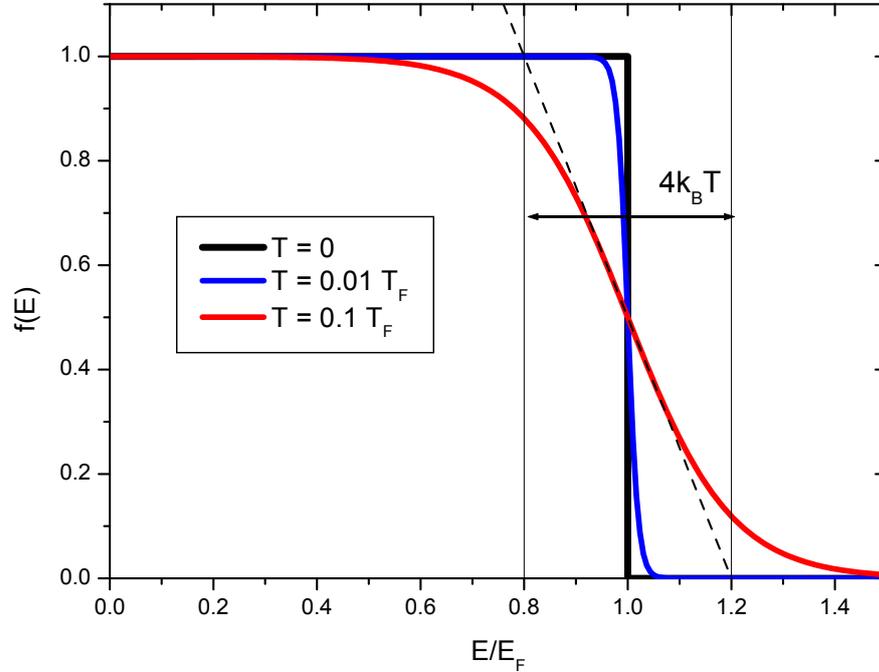
ableitet. Die Umrechnung auf die molare spezifische Wärme liefert

$$c_V^{mol} \approx 25 \frac{J}{mol \cdot K}. \quad (2.24)$$

Im allgemeinen ist die Debye-Näherung jedoch nur für Temperaturen  $T < \Theta_D/50$  eine gute Approximation, wobei unter Umständen die elektronischen Beiträge, die bei sehr tiefen Temperaturen dominieren, berücksichtigt werden müssen. Bei höheren Temperaturen wird die Nichtlinearität der Normalschwingungsmoden relevant. In der Praxis werden daher häufig temperaturabhängige Debye-Temperaturen  $\Theta_D(T)$  benutzt, um die experimentellen Daten mit dem Debye-Modell zu fiten. Für die Manganate wurden Debye-Temperaturen zwischen 330 K und 530 K bestimmt [15–20]. Abbildung 2.1 zeigt einen Vergleich der beiden zuvor beschriebenen Modelle mit der spezifischen Wärme von Silber. Erkennbar ist hier die qualitative Übereinstimmung der Modelle. Das Verhalten der spezifischen Wärme von Silber wird, – mit Ausnahme der  $T^3$ -Abhängigkeit bei tiefen Temperaturen – von beiden Modellen qualitativ gut beschrieben.

### 2.3.2 Elektronischer Beitrag

Die Leitungselektronen in einem normalen Metall können als freies Elektronengas betrachtet werden. Freies Elektronengas heißt, dass – bis auf die Austrittsarbeit – alle Elektron-Ion- und Elektron-Elektron-Wechselwirkungen vernachlässigt werden. Innerhalb des Kristalls wird das effektive Potential als konstant angenommen. Die



**Abbildung 2.2:** Fermiverteilung bei konstanter Fermienergie und verschiedenen Temperaturen, aufgetragen gegen den Quotient aus Energie und Fermienergie.

energetische Verteilung der besetzten Elektronenzustände ist im freien Elektronengas durch die Besetzungsfunktion  $f(E, T)$  nach der Fermi-Dirac-Statistik

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \quad (2.25)$$

gegeben, die in Abbildung 2.2 für verschiedene Temperaturen dargestellt ist. Bei  $T = 0$  sind alle Zustände bis zur Fermienergie  $E_F$  besetzt (schwarze Linie). Mit zunehmender Temperatur weicht die Fermikante auf, und Elektronen aus einem kleinen Bereich unterhalb der Fermienergie werden in Zustände oberhalb von  $E_F$  angehoben (blaue und rote Linie). Für Temperaturen, die deutlich kleiner als die Fermi-Temperatur  $T_F := E_F/k_B$  sind, kann man in guter Näherung annehmen, dass diese Änderung der Verteilungsfunktion nur in einem Bereich von  $2k_B T$  um die Fermi-Temperatur relevant ist<sup>6</sup>. Mit der Einführung der elektronischen Zustandsdichte  $n(E)$ , so dass  $n(E)dE$  die Anzahl der Energiezustände im Bereich von  $E$  bis  $E + dE$  darstellt, lässt sich die spezifische Wärme des freien Elektronengases leicht

<sup>6</sup>Die gestrichelt eingezeichnete Tangente am Wendepunkt von  $f(E, T)$  schneidet  $f(E, 0K)$  bei  $E_F \pm 2k_B T$ .

ableiten. Die innere Energie des freien Elektronengases bei der Temperatur  $T$  lautet:

$$U(T) = \int_0^{\infty} n(E)f(E, T)EdE. \quad (2.26)$$

Dabei gilt für die Anzahl  $N$  der Elektronen:

$$N = \int_0^{\infty} n(E)f(E, T)dE. \quad (2.27)$$

Differenziert man beide Gleichungen partiell nach  $T$  und bildet die Differenz der resultierenden Gleichungen (die Ableitung der Gesamtanzahl der Elektronen ist 0!) in der Form  $\partial U/\partial T - E_F\partial N/\partial T$ , so erhält man:

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \int_0^{\infty} (E - E_F)n(E)\frac{\partial f}{\partial T} dE. \quad (2.28)$$

$\frac{\partial f}{\partial T}$  ist nach der oben gemachten Annahme nur im Bereich  $E_F \pm 2k_B T$  von null verschieden. Da sich die Zustandsdichte in diesem Bereich nicht ändert und gleich der Zustandsdichte an der Fermikante ist, kann man Gleichung 2.28 schreiben als:

$$C_V \approx n(E_F) \int_0^{\infty} (E - E_F) \frac{\partial f}{\partial T} dE. \quad (2.29)$$

Die Berechnung der Ableitung von  $f(E, T)$  und eine anschließende Variablensubstitution von  $x := (E - E_F)/k_B T$  liefert ein Integral, mit der unteren Grenze  $-T_F/T$ , was – bei genügend kleinen Temperaturen – als  $-\infty$  gesetzt werden kann<sup>7</sup>. Der Wert des Integrals beträgt dann  $k_B^2 \pi^2/3$ , so dass sich die elektronische spezifische Wärme zu

$$C_V \approx \frac{k_B^2 \pi^2}{3} n(E_F) T =: \gamma T \quad (2.30)$$

ergibt. Die elektronische spezifische Wärme ist proportional zu  $T$  und der Zustandsdichte an der Fermikante. Bei der Herleitung wurde die Form der Zustandsdichte nicht benutzt, so dass dieses Resultat allgemein gültig ist. Allerdings ist die Voraussetzung, dass sich  $n(E)$  nur innerhalb eines Bereichs  $E_F \pm 2k_B T$  ändert, nicht immer (z.B. nicht generell für die Übergangsmetalle) erfüllt. Daher muss Gleichung 2.28 für eine exakte Bestimmung der elektronischen spezifischen Wärme numerisch gelöst werden.

<sup>7</sup>Typische Werte für  $T_F$  liegen im Bereich von  $10^4$  K.

### Vergleich zwischen elektronischen und phononischen Beiträgen zur spezifischen Wärme

Die Frage nach der Relevanz der elektronischen Beiträge zur spezifischen Wärme wird durch den Vergleich der beiden Beiträge (Gleichung 2.22 und 2.30):

$$\frac{C_V^{el}}{C_V^{phon}} \approx 0.02 \frac{\Theta_D^3}{T^2 T_F} \quad (2.31)$$

geklärt. Wenn dieser Quotient in der Größenordnung von eins liegen soll, muss

$$T \approx 0.15 \left( \frac{\Theta_D^3}{T_F} \right)^{1/2} \quad (2.32)$$

gelten. Da die Debye-Temperaturen einige hundert Kelvin betragen – während  $T_F$   $10^4$  K übersteigt –, ist der Elektronenbeitrag oberhalb von wenigen Kelvin nicht relevant<sup>8</sup>.

### 2.3.3 Magnonischer Beitrag

Die Magnetisierung eines Festkörpers wird durch die Wechselwirkung von permanenten Spinnmomenten mit dem angelegten Feld beschrieben<sup>9</sup>. Austauschwechselwirkungen der Spins untereinander führen zu magnetischen Ordnungen (Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus). Die Zerstörung dieser Ordnung durch thermische Energie liefert einen Beitrag zur spezifischen Wärme. Magnetische Anregungen eines geordneten Zustands können als Superposition von Spinwellen beschrieben werden. Die quantisierten Anregungsmoden werden als Magnonen bezeichnet. Analog zur Herleitung der phononischen Beiträge lässt sich aus der Dispersionsrelation der Magnonen die Magnonenzustandsdichte – und damit die spezifische Wärme – ableiten. Für die antiferromagnetische Ordnung ergibt sich

$$c_V \sim T^3, \quad (2.33)$$

während im ferromagnetischen Fall die Abhängigkeit

$$c_V \sim T^{\frac{3}{2}} \quad (2.34)$$

gilt. Eine genaue Herleitung der Dispersionsrelation und der Magnonenzustandsdichte ist in [21–23] beschrieben.

<sup>8</sup>Zum Beispiel ergibt sich für Kupfer aus Gleichung 2.32 ein Wert von 2.8 K.

<sup>9</sup>Bei Stoffen, in denen nur gepaarte Elektronen auftreten, verschwindet der Gesamtdrehimpuls und es tritt kein resultierendes magnetisches Moment auf. Der trotzdem vorhandene Diamagnetismus wird durch die Larmor-Präzession des Drehimpulsvektors der Elektronenbahnen verursacht.

### 2.3.4 Sonstige Beiträge

Neben den hier beschriebenen Beiträgen gibt es noch eine Reihe weiterer möglicher Beiträge zur spezifischen Wärme mit unterschiedlichen Eigenschaften. So liefert zum Beispiel die Schottkyanomalie, die die Besetzung eines Mehrniveau-Systems darstellt, einen Peak in der spezifischen Wärme.

Anschaulich betrachtet ist bei tiefen Temperaturen nur das untere Niveau besetzt, was keinen zusätzlichen Beitrag zur spezifischen Wärme bedeutet. Bei hohen Temperaturen ist die Besetzung gleichverteilt, was ebenfalls nicht zur spezifischen Wärme beiträgt. Dazwischen verursacht die Besetzung der oberen Zustände einen Peak in der spezifischen Wärme, dessen Höhe von der Anzahl der Zustände abhängt, während die Peakbreite proportional zum Energieabstand der Niveaus ist.

Eine weitergehende Betrachtung der Beiträge zur spezifischen Wärme findet sich zum Beispiel in [24].

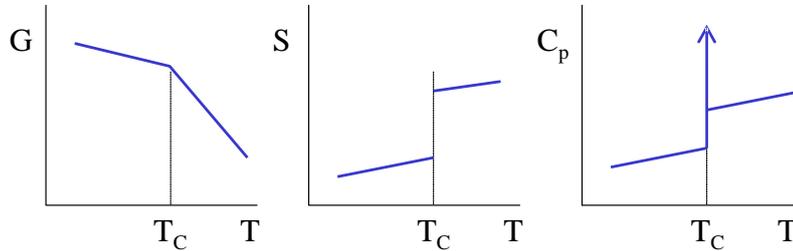
## 2.4 Spezifische Wärme an Phasenübergängen

Die obige Beschreibung der spezifischen Wärme trifft an Phasenübergängen nicht mehr zu. Eine korrekte Beschreibung ist für diesen Bereich allerdings schwierig, da die Physik der Phasenübergänge generell ein theoretisches Problem darstellt. Ehrenfest klassifizierte 1933 die Phasenübergänge durch Unstetigkeiten in den Ableitungen der thermodynamischen Potentiale. Die Ordnung der niedrigsten Ableitung, bei der im Phasenübergang eine Diskontinuität auftritt, bezeichnet man nach Ehrenfest als Ordnung des Phasenüberganges. Dies ist schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt<sup>10</sup>. Jedoch lassen sich nicht alle Phasenübergänge in diesem Schema einordnen. So folgen der  $\lambda$ -Übergang in flüssigem Helium, der Ordnung-Unordnung-Übergang in binären Legierungen oder der Übergang von Ferromagneten am Curie-Punkt nicht diesem Schema. Die spezifische Wärme  $C_V = \frac{\partial U}{\partial T}$ , die sich aus der partiellen Ableitung der inneren Energie  $U$  nach der Temperatur  $T$  ergibt, divergiert am Phasenübergangspunkt. Weiterhin zeigen die Experimente ein nichtanalytisches Verhalten bei der Übergangstemperatur. Durch die Ehrenfest'sche Definition lassen sich diese Phänomene nicht erklären. Einen Ansatzpunkt für eine bessere Beschreibung der kontinuierlichen Phasenübergänge – also der Phasenübergänge, die nicht durch die Ehrenfest'sche Klassifizierung, 1. Ordnung (diskontinuierlich) beschrieben werden<sup>11</sup> – lieferte Landau 1937 mit der Einführung des Prinzips des Ordnungsparameters. Der Ordnungsparameter ist dabei so gewählt, dass er am kritischen Punkt gleich null, ansonsten ungleich null ist<sup>12</sup>. In der Umgebung des Phasenüberganges gehorcht der

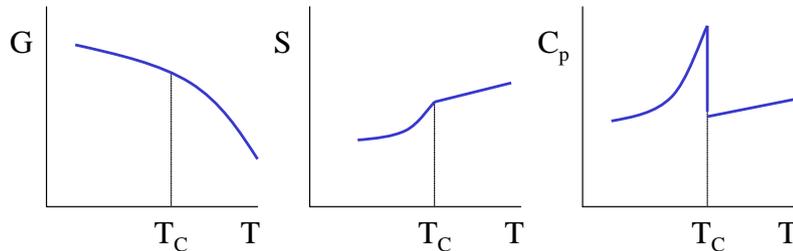
<sup>10</sup>Es handelt sich lediglich um eine theoretische Beschreibung der Phasenübergänge. Im realen Fall müssen thermische Fluktuationen und Inhomogenitäten berücksichtigt werden.

<sup>11</sup>Häufig wird nur noch zwischen diskontinuierlichen, und kontinuierlichen Phasenübergängen unterschieden.

<sup>12</sup>Die Wahl des Ordnungsparameters ist dabei nicht unbedingt eindeutig. Eine geschickte Wahl – zum Beispiel die normierte spontane Magnetisierung bei magnetischen Phasenübergängen – liegt aber häufig auf der Hand.

**Phasenübergang 1. Ordnung**

**Abbildung 2.3:**  
 Klassifizierung  
 nach Ehrenfest:  
 Schematischer  
 Verlauf der freien  
 Enthalpie  $G$ , der  
 Entropie  $S$  und  
 der Wärmekapa-  
 zität  $C_p$  in der  
 Umgebung eines  
 Phasenüberganges  
 1. Ordnung und  
 2. Ordnung.

**Phasenübergang 2. Ordnung**

Ordnungsparameter einem Potenzgesetz, dessen Exponent in der Regel keine ganze Zahl ist. Für die spezifische Wärme in der Umgebung eines Phasenüberganges gilt:

$$C_V \sim \epsilon^\alpha, \quad \text{mit } \epsilon := \frac{T - T_C}{T_C}, \quad (2.35)$$

wobei  $\epsilon$  der kritische Exponent genannt wird, der beschreibt, in welcher Weise sich der Ordnungsparameter am kritischen Punkt null annähert. Mit dieser Beschreibung werden neben den Übergängen 1. Ordnung eine Reihe weiterer Phasenübergänge erfasst.

Es ist ersichtlich, dass das Thema der Phasenübergänge mit diesem kurzen Überblick auf keinen Fall vollständig erfasst ist. Eine weitergehende Beschreibung der Landau-theorie mit Hilfe von universellen Skalengesetzen und Renormierungsgruppentheorie ist ebenso möglich, wie ein völlig anderer Zugang zur Physik der Phasenübergänge. So entwickelten zum Beispiel Yang und Lee ein Modell, das die Phasenübergänge durch Nullstellen der Zustandsummen beschreibt [25, 26].



# Kapitel 3

## Experimentelle Methoden

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen der spezifischen Wärme wurden die in Anhang A beschriebenen Messapparaturen benutzt.

Als Messmethoden diente neben der quasiadiabatischen Heizimpulsmethode die kontinuierliche Methode. In den Folgenden Abschnitten sollen einerseits die beiden Messmethoden kurz erläutert werden. Dabei liegt das wesentliche Augenmerk auf der Frage, inwieweit die aus diesen Messungen erhaltenen Ergebnisse die tatsächliche spezifische Wärme widerspiegeln.

### 3.1 Stepmessung

Das Messprinzip der Stepmessung leitet sich direkt aus der Definition der spezifischen Wärme,

$$C_P = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left. \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right|_P \quad (3.1)$$

ab. Für die Bestimmung der spezifischen Wärme wird der Probe eine definierte Wärmemenge zugeführt und die Temperaturerhöhung gemessen. Vor diesem Heizimpuls wird die Relaxation der Probe ins thermische Gleichgewicht abgewartet und nach dem Heizimpuls wird die resultierende Drift aufgenommen. Für die Analyse der Daten einer Stepmessung muss einerseits die Addenda von den Rohdaten abgezogen werden und andererseits die Auswertung der einzelnen Steps nach der Methode gleicher Flächen durchgeführt werden. Bei dieser Methode wird eine Grundlinie an die Daten, die während der Vorheizzeit aufgenommen wurden, gefittet. Dann wird die Abklingkurve mit einer exponentiellen oder linearen Funktion angefittet. Die Flächenausgleichsgerade wird schließlich so gewählt, dass die Fläche zwischen Messkurve und Grundlinie gerade genau gleich der Fläche zwischen Messkurve und Abklingkurve ist. Die Schnittpunkte mit der Grundlinie und der Abklingkurve bestimmen die Stufenhöhe  $\Delta T$ . Der Mittentemperatur, bei der sich Flächenausgleichsgerade und Messkurve schneiden, wird dann die Wärmekapazität zugeordnet, die sich aus dem Quotienten der zugeführten Wärme und der Stufenhöhe  $\Delta T$  errechnet. In Abbildung 3.1 ist die Auswertung eines Steps skizziert. Beim Fitten eines

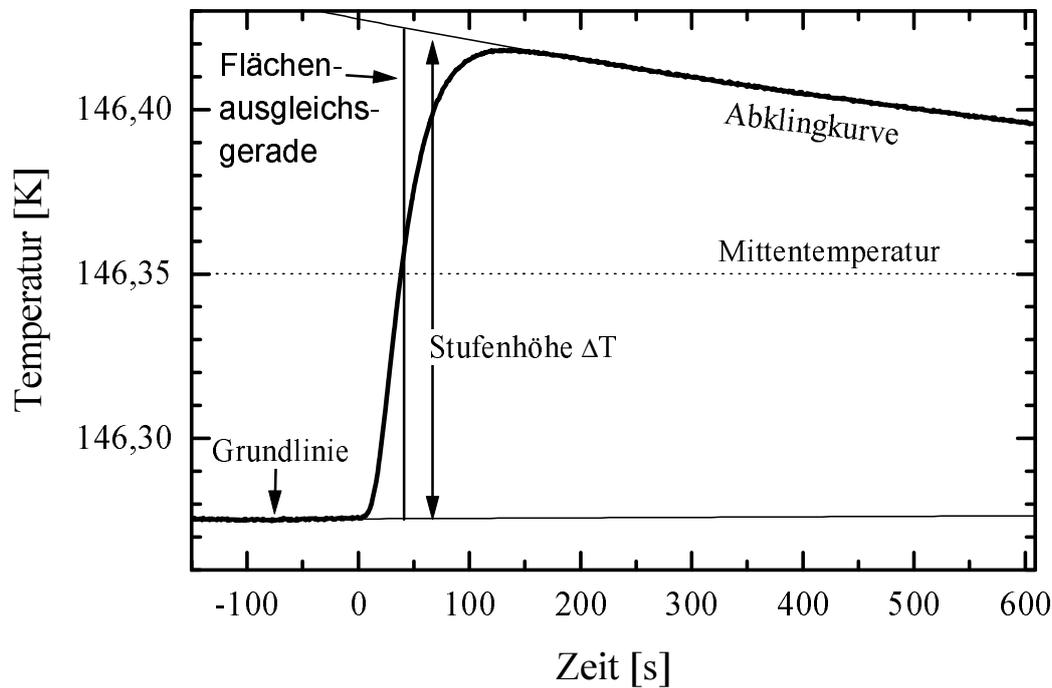


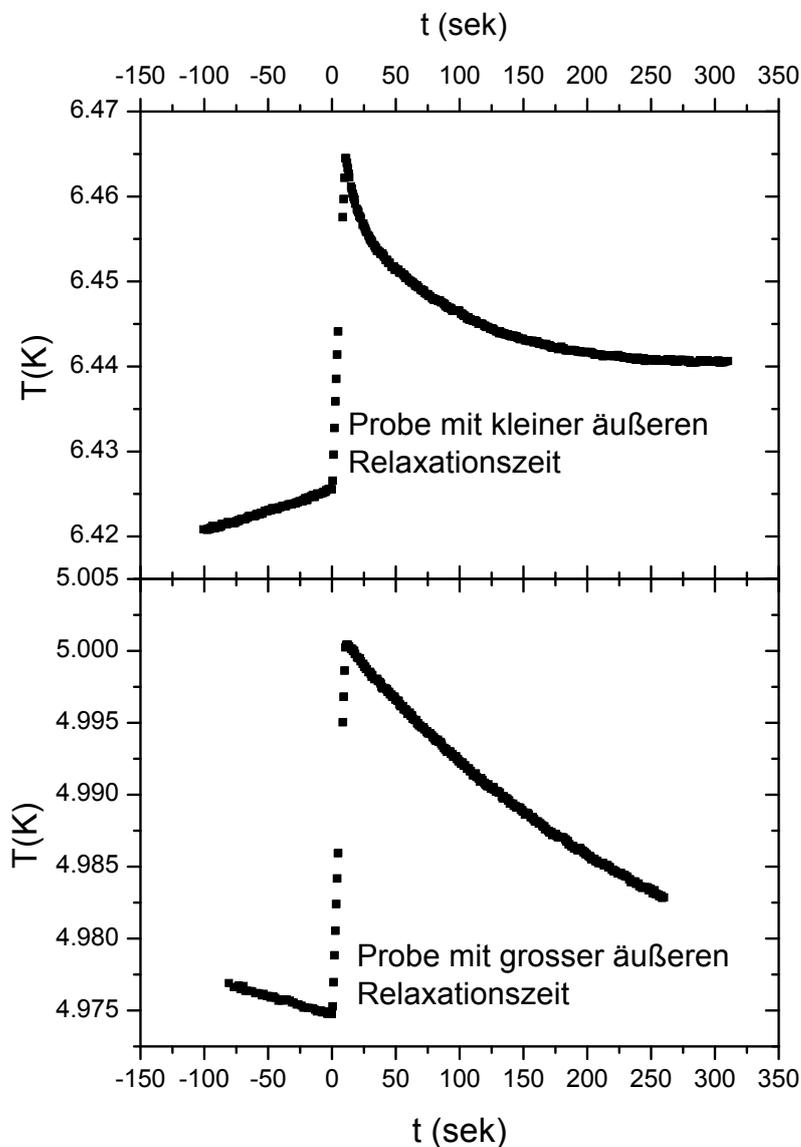
Abbildung 3.1: Auswertung eines Steps (aus [27])

Steps muss darauf geachtet werden, auf welche Art und Weise die Abklingkurve gefittet wird. Bei kleinen inneren Relaxationszeiten wird an die Abklingkurve eine Exponentialfunktion – eventuell mit einem zusätzlichen linearen Beitrag – angefittet:

$$T(t) = T_0 + P_1 \cdot e^{-t/\tau_e} + P_2 \cdot t \quad (3.2)$$

Dabei sind  $T_0$ ,  $P_1$ ,  $\tau_e$  und  $P_2$  freie Fitparameter.  $\tau_e$  repräsentiert die äußere Relaxationszeit. Bei sehr großen externen Relaxationszeiten kann man auch eine Gerade an die Abklingkurve anfitten. Ein Beispiel für zwei Steps, bei denen die eine Probe eine sehr große, und die andere Probe eine sehr kleine äußere Relaxationszeit hat, ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Findet man nach der Auswertung einige Werte, die stark von dem erwarteten Ergebnis abweichen, sollte man die Auswertung dieser Steps einzeln betrachten. Dazu gibt es im Menüpunkt <Korr>, Unterpunkt <Heizfit> die Option <einzelne Heizkurve fitten>.

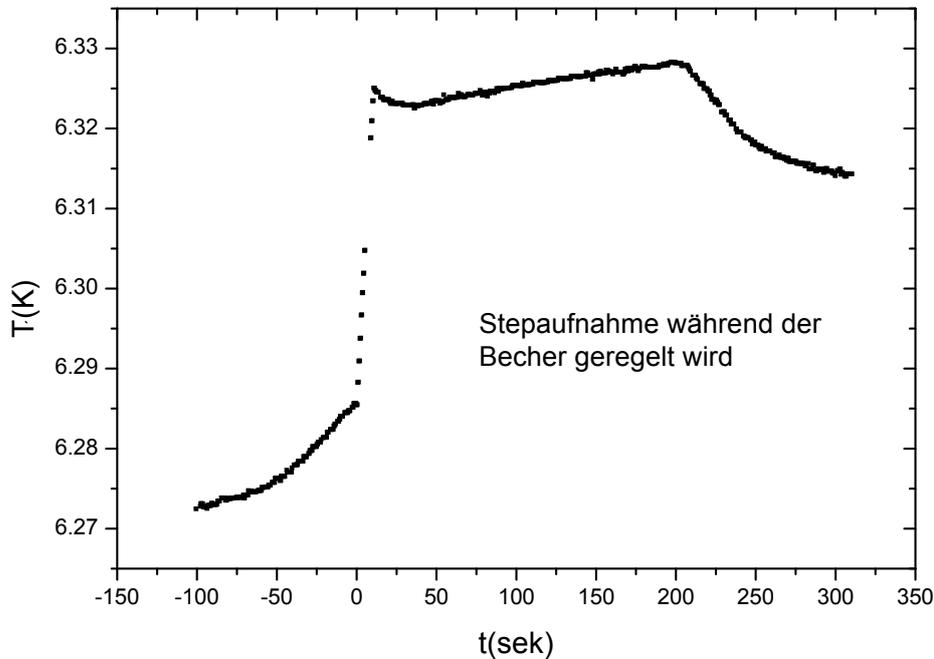
Es gibt verschiedene Gründe für fehlerhafte Steps. Bei der Betrachtung der einzelnen Steps werden die Ursachen für die aufgetretenen Fehler häufig sofort deutlich. Wenn zum Beispiel während der Stepaufnahme das thermische Gleichgewicht noch nicht erreicht war, und die Bechertemperatur daher noch nachgeregelt wurde, führt das, wie in Abbildung 3.3 zu sehen, zu Temperaturschwankungen innerhalb eines Steps und macht diesen damit unbrauchbar. Eine andere Ursache ist, dass die innere Relaxationszeit so groß ist, dass die Abklingkurve noch einige Zeit nach Ende des Heizimpulses ansteigt, was in Abbildung 3.4 gezeigt ist. Wenn man nun die linke



**Abbildung 3.2:** Beispiel für einen Step bei einer kleinen (oben) und einer grossen äusseren Relaxationszeit (unten).

Grenze für den Fit an die Heizkurve in den Bereich des Temperaturanstieges setzt, so führt das zu einer schlechten Fitkurve. Dies kann im Extremfall zum Absturz des Fitprogramms führen, oder auch Ursache für den Absturz des Messprogramms sein<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Im Messprogramm wird die spezifische Wärme ebenfalls durch eine Fitprozedur berechnet. Das Ergebnis wird benötigt, um einen neuen Wert für den Probenheizstrom zu ermitteln.



**Abbildung 3.3:** Beispiel für die Aufnahme eines Steps, während der Becher noch nachgeregelt wurde.

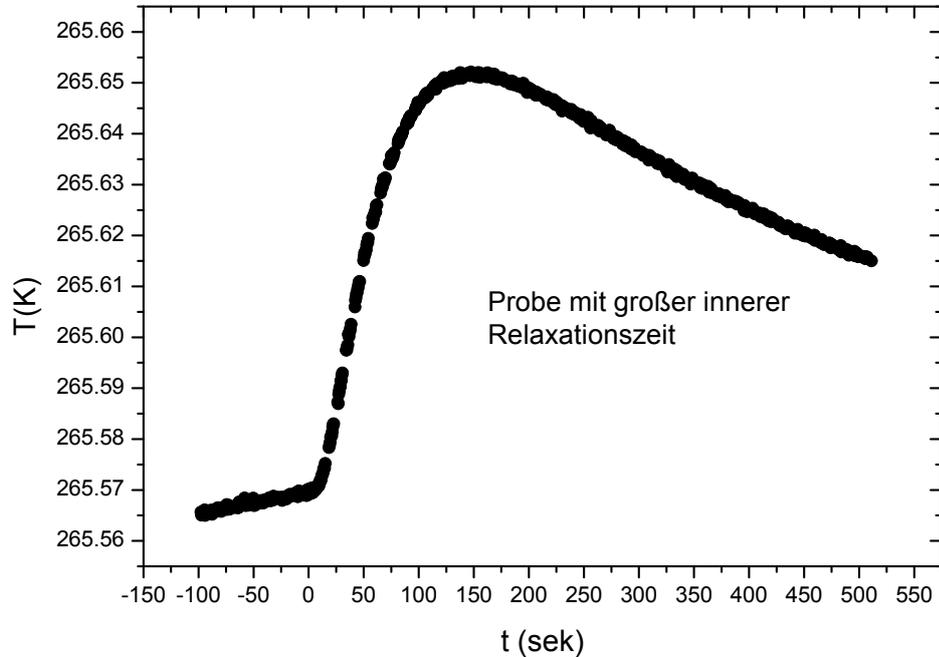
Das Verschieben der Fitgrenze schafft zwar Abhilfe, allerdings wird der ermittelte Wert durch einen verkleinerten Fitbereich ungenauer. Eine sehr große innere Relaxationszeit ist häufig ein Indiz für einen schlechten Kontakt zwischen Probe und Heizer, bzw. Probe und Thermometer. Deshalb ist zu überlegen, ob man die Probe neu befestigt.

## 3.2 Kontinuierliche Messung

Bei der von Junod [28] entwickelten kontinuierlichen Heizmethode wird die Probe mit einem konstanten Heizstrom  $I_H$  aufgeheizt. Gemessen wird die Temperaturdrift  $\dot{T}$  und der Spannungsabfall  $U_H$  am Heizer. Die Wärmekapazität berechnet sich dann durch:

$$C_P = \frac{P}{\dot{T}} = \frac{I_H \cdot U_H}{\dot{T}}. \quad (3.3)$$

Da die Probe in der experimentellen Anordnung nicht völlig von der Umgebung isoliert ist, muss dieser Ausdruck durch die zusätzliche externe Drift  $\dot{T}_0$  korrigiert werden. Der Strom über das Thermometer verursacht nämlich ebenso wie der Wärme-



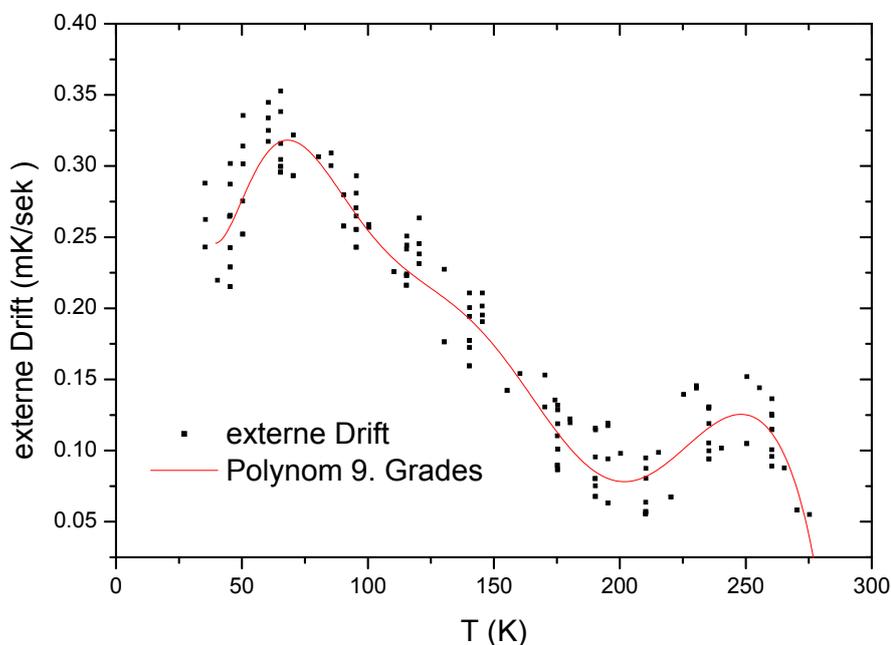
**Abbildung 3.4:** Beispiel für die Aufnahme eines Steps bei einer großen inneren Relaxationszeit. Ein Fit an die Abklingkurve, der bei  $t \leq 150$  Sekunden startet, wird zu kleine Werte für die Stufenhöhe liefern.

austausch mit der Umgebung (durch Strahlung oder über die Zuleitungen) eine zusätzliche Heizleistung<sup>2</sup>:

$$C_P = \frac{P}{\dot{T} - \dot{T}_0} = \frac{I_H \cdot U_H}{\dot{T} - \dot{T}_0}. \quad (3.4)$$

Während der Messung wird die externe Drift durch  $\dot{T}_0$ -Abgleiche bestimmt. Dabei wird das Aufheizen der Probe an vorgegebenen Temperaturen für eine bestimmte Zeit unterbrochen und die Drift bestimmt. Die Drift ist temperaturabhängig, was bedeutet, dass man theoretisch bei jeder Temperatur einen  $\dot{T}_0$ -Abgleich durchführen müsste. Eine erste Näherung liefert eine lineare Interpolation der  $\dot{T}_0$ -Abgleiche. Hat man mehrere Messungen an einer Probe durchgeführt, kann man die  $\dot{T}_0$ -Abgleiche aller Messungen zusammenfassen und ein Polynom an die Daten fitten. In Abbildung 3.5 ist ein Beispiel für einen Polynomfit an einer ganzen Anzahl von Driftmessungen gezeigt. Zur Auswertung der Messdaten generiert man aus verschiedenen Messungen

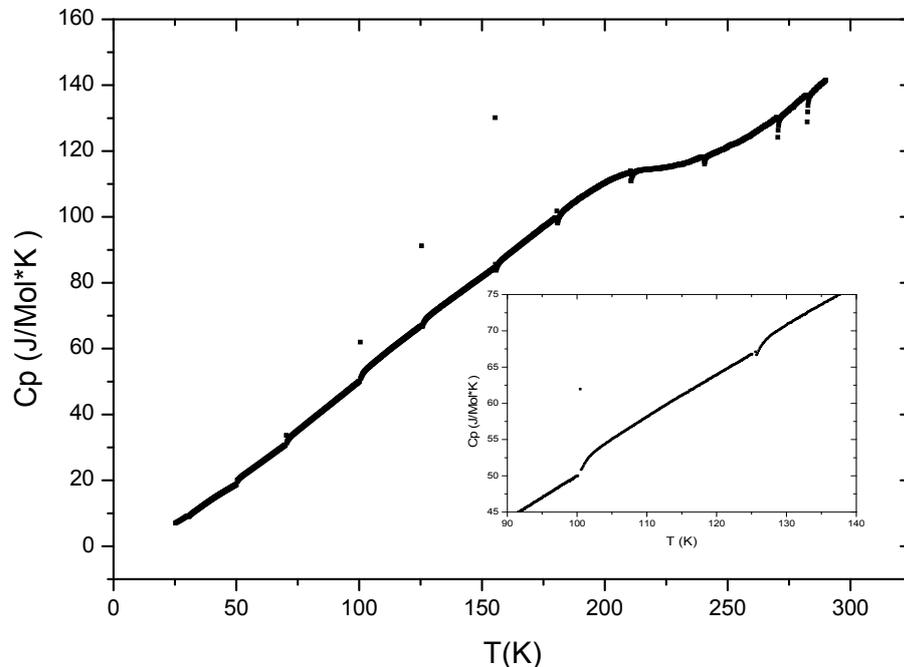
<sup>2</sup>Man ist bestrebt, den Wärmeaustausch mit der Umgebung durch die Konstruktion der Abschirmbecher möglichst zu vermeiden. Da aber auch mit dieser Anordnung die Umgebung nie genau die gleiche Temperatur wie die Probe hat, findet doch ein geringer Wärmeaustausch statt.



**Abbildung 3.5:** Beispiel für ein Polynomfit an eine Reihe von  $\dot{T}_0$ -Abgleichen

einen Polynomfit an die  $\dot{T}_0$ -Abgleiche und führt dann eine Anpassung der Messdaten mit den Polynomparametern, sowie eine Addendakorrektur durch. Das Ergebnis einer Messung ist in Abbildung 3.6 gezeigt, die Daten nach dieser Auswertung sieht man in Abbildung 3.7. Dabei sind im Nachhinein alle negativen Temperaturwerte – also die  $\dot{T}_0$ -Abgleiche – gelöscht worden. Wie man in Abbildung 3.6, vor allem im Inset, genau sieht, ist die Kurve der Messdaten nicht glatt. Die einzelnen Teilstücke der Kurve sind leicht gegeneinander verkippt<sup>3</sup>. Bei der Auswertung der Daten wird neben der Addendakorrektur genau diese Verkipfung durch Berücksichtigung der externen Drift, also mittels der  $\dot{T}_0$ -Abgleiche korrigiert. Das Ergebnis dieser Korrektur ist in Abbildung 3.7 zu sehen. Für eine endgültige Kurve der spezifischen Wärme müssen nun noch die fehlerhaften Punkte bei den  $\dot{T}_0$ -Abgleichen gelöscht werden. Prinzipiell sind die Punkte kurz nach einem Abgleich nicht zu gebrauchen, da die Probe dann noch nicht im thermischen Gleichgewicht ist. Wie groß der Bereich ist, lässt sich aber nicht genau sagen. Als Richtwert kann man einen Bereich von 3 - 5 K nach dem Abgleich angeben. Um eine Kurve ohne Lücken zu erhalten, werden zwei Messkurven mit versetzten  $\dot{T}_0$ -Abgleichen aufgenommen und zu einer Kurve

<sup>3</sup>Zusätzlich zu der Verkipfung der einzelnen Teilstücke gegeneinander ist die Kurve in der Nähe der  $\dot{T}_0$ -Abgleiche unterbrochen.



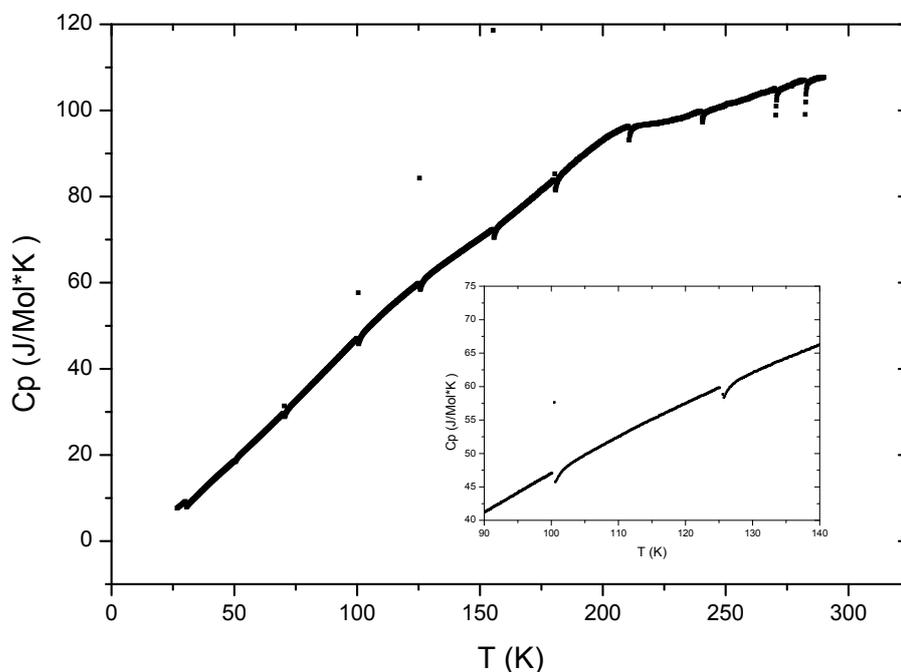
**Abbildung 3.6:** Rohdaten der kontinuierlichen Messung

zusammengesetzt.

Bei der Handhabung der Messdaten können neben den Messfehlern durch diese Methode der Auswertung zusätzliche Fehler entstehen. Zum Einen gelingt die Anpassung der Drift in der Regel nicht perfekt, und zum Anderen sind die Bedingungen bei zwei Messungen nicht immer gleich. Daher liegen zwei Messkurven derselben Probe nicht unbedingt aufeinander.

Der erste Fall wird in Abbildung 3.8 gezeigt. Dort sind im Inset die korrigierten Messdaten aufgetragen, die eine glatte Kurve suggerieren. Wenn man jedoch einen Untergrund abzieht, ist ersichtlich, dass die Exaktheit der Daten durch die ungenaue Bestimmung der externen Drift begrenzt ist. Die einzelnen Teilstücke der Kurve bleiben gegeneinander verkippt. Dieser Effekt kann bei einer Weiterverarbeitung der Daten (z.B. Subtraktion zweier Messkurven) zu kleinen Anomalien führen, die in der spezifischen Wärme eigentlich nicht vorhanden sind.

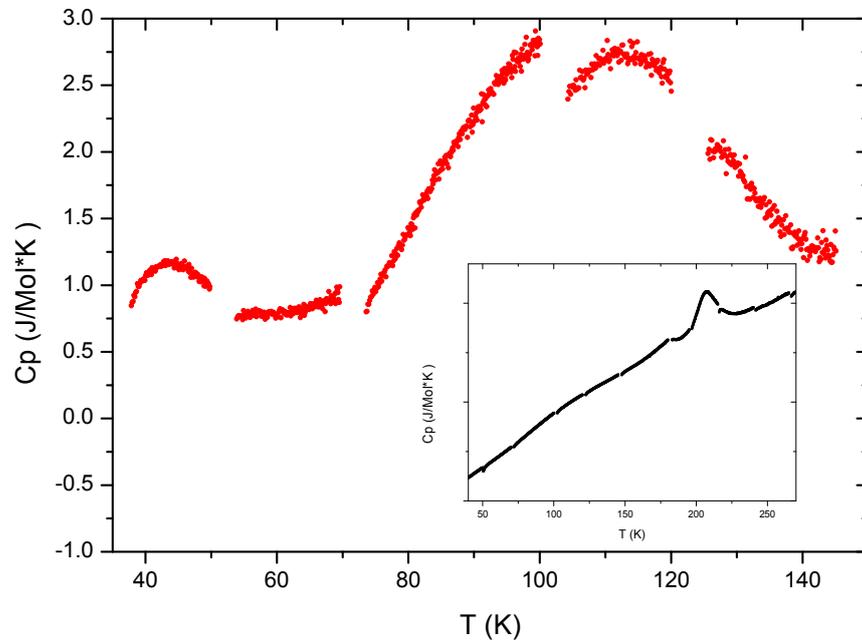
Der zweite Fall, nämlich dass zwei Messkurven von ein und derselben Probe nicht aufeinander liegen, kann vielfältige Ursachen haben. Zum einen sind dies die äußeren Bedingungen der Messung. Starke Vibrationen durch Pumpen, die zu bestimmten Zeiten in der Nähe der Messapparatur laufen, können die Ergebnisse ebenso verändern wie ein anderer Druck im Stab, der durch eine veränderte Pumpleistung



**Abbildung 3.7:** Korrigierte Daten der kontinuierlichen Messung. Im Inset ist der gleiche Bereich wie im Inset von Abbildung 3.6 gezeigt.

der Pumpe bedingt ist. Eine andere Möglichkeit ist, dass sich die Probe tatsächlich mit der Zeit verändert. Rüdiger Klingeler berichtet zum Beispiel in seiner Arbeit von Mikrorissen in der Probe, die die Ergebnisse von aufeinanderfolgenden Messungen nur schwer vergleichbar machen [27].

Im Folgenden wird noch eine weitere – schwer zu findende – Ursache für die Variation der Messergebnisse einer Probe beschrieben. In Abbildung 3.9 sind zwei Messungen von ein und derselben Probe unter gleichen Bedingungen gezeigt, deren Absolutwert deutlich voneinander abweicht. Die Suche nach externen Fehlern verlief ergebnislos. Letztendlich stellte sich heraus, dass die Differenz der beiden Kurven dadurch begründet ist, dass das Messprogramm in der zweiten Messung einen Temperaturabstand des inneren Abschirmbechers zur Probe, wie in Abbildung 3.10 zu sehen ist, vorgegeben hat. Während in der ersten Messungen die Temperaturabstände zwischen Probe und Becher korrekt waren, also 5 K für den äußeren Becher und 0 K für den inneren Becher, wurde in der 2. Messung der Abstand des inneren Bechers zur Probe auf 0.1 K gesetzt. Im Messprogramm kann der Temperaturabstand zwischen Probe und innerem Becher eingestellt werden. Normalerweise wird der innere Becher immer auf Probentemperatur eingeregelt, das heißt, der Standardwert ist

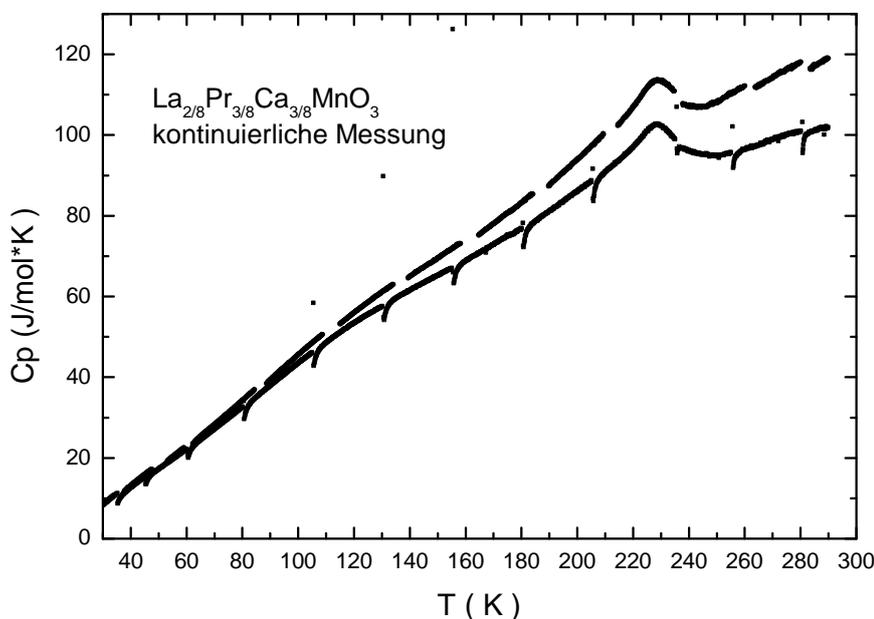


**Abbildung 3.8:** Messdaten der spezifischen Wärme nach Abzug eines Untergrundes (im Inset sind die Originaldaten abgebildet).

0 K und wird immer dann benutzt, wenn keine Werte eingetragen werden. Wenn die Funktion auf variabel gesetzt ist, kann das Programm einen Temperaturabstand des Bechers berechnen<sup>4</sup>. Dies war in der Messung aus Abbildung 3.9 der Fall, bei der der erste  $\dot{T}_0$ -Abgleich nicht funktionierte, bzw. dadurch beeinflusst wurde, dass der äußere Becher während des Abgleichs zu nah an die Probe herandrifftete.

Kann man auf die oben beschriebene Weise keine Ursache für die Variation der Absolutwerte der spezifische Wärme einer Probe finden, liefert der Dulong-Petit-Wert eine erste Abschätzung über die Wahrhaftigkeit der Ergebnisse. Liegt die spezifische Wärme über dem Dulong-Petit-Wert, so ist offensichtlich ein systematischer Fehler aufgetreten. Da die spezifische Wärme nach Formel 3.3 über die Werte des Heizstromes, der Heizspannung, der Temperaturdrift und der externen Drift bestimmt wird, kann das sukzessive Überprüfen der Korrektheit dieser Werte den Fehler aufdecken. Führt dies immer noch zu keinem Ergebnis, sind Stepmessung ein probates Mittel, um weitere Informationen über den Messvorgang zu erhalten. Bei einer Stepmes-

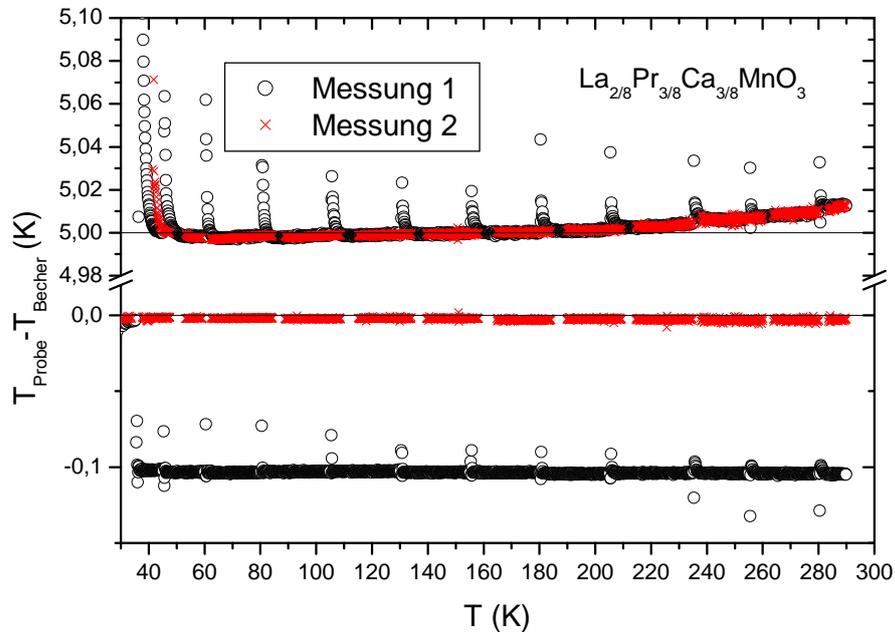
<sup>4</sup>Die Funktion wird im Normalfall nicht genutzt. Sie dient dazu, unter bestimmten Umständen die Gleichgewichtssituation zu verbessern, indem man dem inneren Becher eine leichte Temperaturabweichung vorgibt.



**Abbildung 3.9:** Zwei Messungen einer  $La_{2/8}Pr_{3/8}Ca_{3/8}MnO_3$ -Probe unter gleichen Bedingungen

sung sieht man sofort, ob die innere Relaxation klein genug, vor allem kleiner als die externe Relaxationszeit, ist.

Abschließend wird bei der Aufzählung der Fehlerquellen bei der Bestimmung der spezifischen Wärme noch die Verunreinigungen im Probenraum genannt, die in der Regel durch Undichtigkeiten in den Tombaks verursacht werden. Besonders das Einlassen von Kontaktgas ist problematisch, weil hier die Verbindung erst geöffnet wird, wenn der Stab schon kalt ist, aber nicht mehr abgepumpt wird. In Abbildung 3.11 (links) ist die Messung einer Probe gezeigt, auf der sich offensichtlich Wasser befand. Während die erste Messung einen deutlichen Knick bei 273 K zeigt, ist die 2. Messung glatt. Zwischen den beiden Messungen war die Temperatur der Probe für einige Stunden deutlich über 273 K, d. h. das Wasser konnte verdampfen und wurde abgepumpt. Einen ähnlichen Effekt kann man in Abbildung 3.11 (rechts) beobachten. Hier sieht man, dass bei der ersten Step-Messung Verunreinigungen – wahrscheinlich Stickstoff oder Sauerstoff – von der Probe abgedampft sind oder sich im Probenraum befanden. Dadurch entsteht ein Buckel in der spezifischen Wärme, der wieder verschwindet, wenn die Verunreinigungen vollständig verdampft und abgepumpt sind. Stickstoff, Sauerstoff oder auch Wasser müssen sich nicht unbedingt



**Abbildung 3.10:** Temperaturabstände der Becher zur Probe bei den beiden Messungen aus 3.9

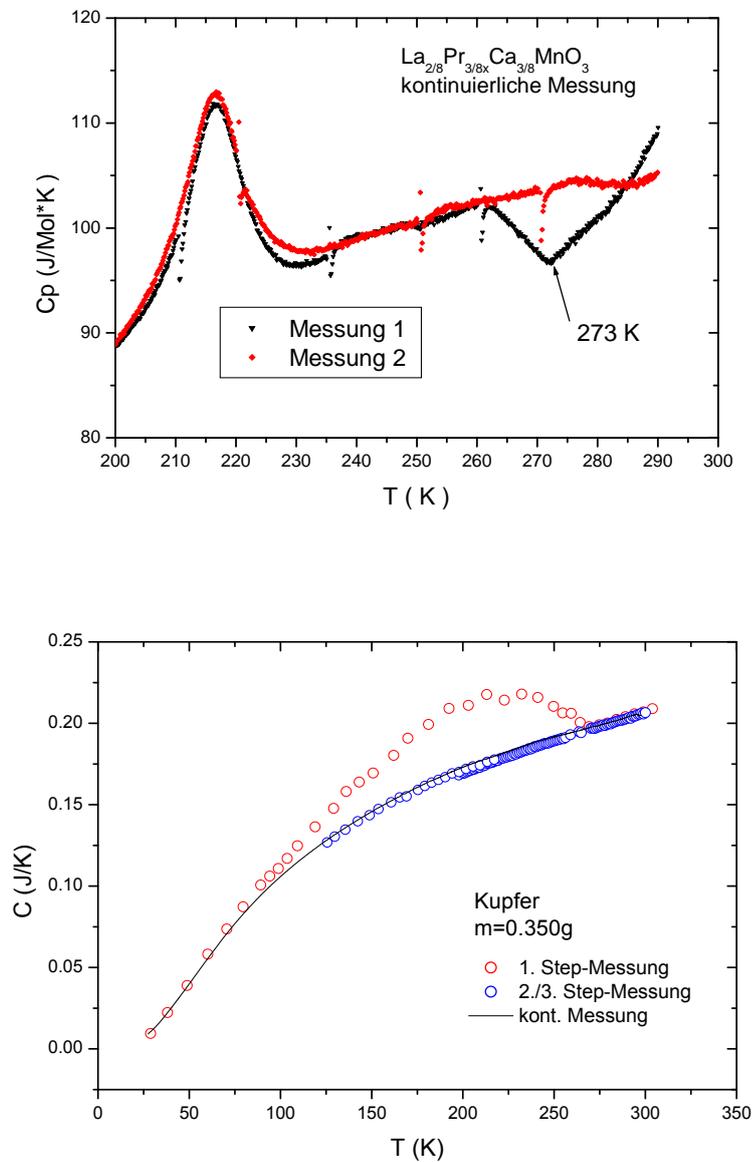
auf der Probe selbst befinden, sondern können sich auch an der Becherwand niedergeschlagen haben und dort durch Wärmestrahlung verdampft sein.

### 3.3 Messgenauigkeit

Der Fehler bei der Bestimmung der spezifischen Wärme ist durch systematische Beiträge dominiert. Für eine Abschätzung von Streuung und Reproduzierbarkeit der Messwerte dient die mehrmalige Messung einer Probe mit bekannter Wärmekapazität. Bei einer Kupferprobe mit einer Masse von etwa 600 mg ergab sich eine relative Abweichung aufeinanderfolgender Messungen zu den Literaturdaten von weniger als 2.1 % (weniger als 1.2 % für  $T > 75$  K). Äußere Einflüsse können die Langzeitstabilität der Thermometer beeinflussen<sup>5</sup>. Dies kann zu einem großen systematischen Fehler bei der Bestimmung der spezifischen Wärme führen.

Ein weiteres Problem bei der Bestimmung der spezifischen Wärme liegt in der Probe selbst. Bei einer schlechten Leitfähigkeit wird die innere Relaxationszeit sehr

<sup>5</sup>Dies kann zum Beispiel durch Beschädigung der Thermometer beim Anlöten der Zuleitungen vorkommen.



**Abbildung 3.11:** Mehrere Messungen einer  $\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ -Probe unter gleichen Bedingungen.

groß, was die spezifische Wärme in einer Step-Messung überhöht erscheinen lässt. Bei den untersuchten Manganaten bildeten sich teilweise Risse in den Proben, die zu einer Variation der Wärmeleitung führten, was den Absolutwert einer Messung stark beeinflusst hat. Aufeinanderfolgende Messungen an ein und der selben Probe führen dann zu verschiedenen Absolutwerten der spezifischen Wärme. Die relati-

---

ve Genauigkeit der Messung ist von solchen Effekten jedoch kaum beeinflusst. Das heißt, die Messkurven sind glatt und die Streuung ist sehr klein. Die relative Streuung bei kontinuierlichen Messungen der oben genannten Kupferprobe lag unterhalb von 0.06 %, bei der Heizimpulsmethode betrug sie weniger als 0.6 %. Ein Vergleich der Absolutwerte beider Methoden ergab eine Differenz von maximal 1.2 % im Temperaturbereich zwischen 20 K und 250 K (siehe auch [29]).



# Kapitel 4

## Physik der Manganate

Die Physik der Manganate ist zur Zeit eines der bedeutendsten Themen der aktuellen Forschung und die Aktivitäten auf diesem Gebiet werden nur von wenigen anderen Bereichen übertroffen.

Der Auslöser für das verstärkte Forschungsaufkommen liegt in der Entdeckung des kolossalen Magnetowiderstandes (colossal magnetoresistance, CMR; siehe Abschnitt 4.6), der die Möglichkeit von technischen Anwendungen in Form von magnetoelektronischen Bauelementen liefert. Allerdings sind für den CMR, im Gegensatz zu anderen magnetoresistiven Effekten, wie dem riesigen Magnetowiderstand (giant magnetoresistance, GMR), dem anisotropen Magnetowiderstand (anisotropic magnetoresistance, AMR) und dem Tunnelmagnetowiderstand (tunneling magnetoresistance, TMR), momentan noch keine technischen Anwendungen bekannt, die die Größe des Effektes ausnutzen. Das begründet sich durch die hohen Schaltfelder und den eingeschränkten Temperaturbereich, in dem der CMR auftritt. Sollte es nicht gelingen, diese Probleme zu lösen, wird sich der CMR auf jeden Fall in sehr speziellen Anwendungen, wie zum Beispiel in der Sensortechnik bei hohen Magnetfeldern, etablieren<sup>1</sup>.

Wenn auch der CMR immer noch die spektakulärste Eigenschaft der Manganate ist, so liegt doch die grundsätzliche Motivation für deren Studium in dem breiten Spektrum von Ordnungsphänomenen aufgrund von Variationen der Ladungs-, Spin-, Gitter- und orbitalen Freiheitsgrade. Diese vier verschiedenen Freiheitsgrade führen zu einer Vielfalt von unterschiedlichen Phasen, deren Konkurrenz an den Phasengrenzen die Ursache für eine Reihe von interessanten physikalischen Eigenschaften – wie eben auch dem CMR – der Manganate ist. Es verdichten sich Hinweise darauf, dass Manganate intrinsisch inhomogen sind<sup>2</sup>. Das würde bedeuten, dass die Zustände der Manganate auch in perfekten Kristallen von koexistenten Nanoclus-

---

<sup>1</sup>Viel wichtiger als die Ausnutzung der bemerkenswerten Größe des CMR scheint zur Zeit die Anwendung der vielfältigen Eigenschaften dieser Stoffklasse zu sein. So kann man zum Beispiel aus (LaSr)MnO<sub>3</sub> dicke Filme durch einfaches Aufsprühen herstellen. Der magnetoresistive Effekt einer solchen Schicht ist zwar sehr klein ( $\approx 2\%$ ), die Technik zur Herstellung aber sehr einfach.

<sup>2</sup>Die miteinander konkurrierende Phasenvielfalt liefert gerade die Basis für die intrinsischen Inhomogenitäten.

tern miteinander konkurrierender Phasen<sup>3</sup> dominiert werden.

Dies könnte auch den Schlüssel zum Verständnis des CMR liefern. Während nämlich die Existenz eines gewöhnlichen Magnetowiderstandes leicht verständlich ist<sup>4</sup>, und die Theorien zu den anderen außergewöhnlichen magneto-resistiven Effekten, wie dem GMR oder dem AMR diese sowohl qualitativ als auch quantitativ erklären, ist die Ursache der bemerkenswerten Größe des CMR noch unklar. Viele Experimente deuten aber darauf hin, dass der CMR im Bild von phasenseparierten Clustern verstanden werden kann [3–5, 30–36].

Tatsächlich ist mittlerweile weitgehend akzeptiert, dass Phasenseparation auf Nanometer-Skala wesentlich zum Verständnis des elektronischen Transportes in Manganaten beiträgt (siehe z.B. [3] und die darin enthaltenen Referenzen). Während die generelle Bedeutung von Inhomogenitäten in diesen Verbindungen also weitgehend anerkannt ist, sind ihre Ursachen und Konsequenzen noch stark umstritten.

Im folgenden Kapitel wird ein Überblick über die theoretische Interpretation der Manganate unter spezieller Berücksichtigung der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen von  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  geliefert. Auf die besonderen Eigenschaften dieser Zusammensetzung wird in Abschnitt 4.8 eingegangen.

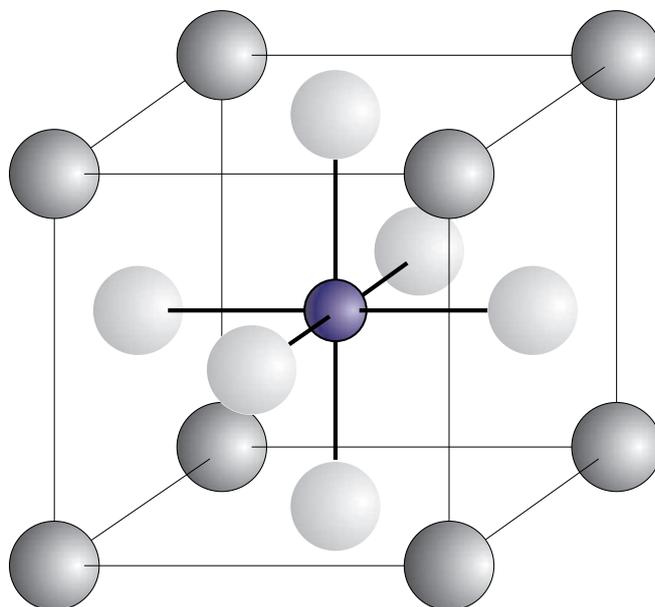
## 4.1 Struktur

Die dotierten Seltenerd-Manganate<sup>5</sup> werden mit der Formel  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$  zusammengefasst, wobei A das Seltenerd-Ion und B ein Erdalkali-Ion bezeichnen. Wie schon Jonker und Van Santen in den ersten Veröffentlichungen über Manganate [37, 38] zeigten, kristallisieren diese in der Perowskit-Struktur, deren ideale Geometrie in Abbildung 4.1 dargestellt ist. Die drei- oder vierwertigen Mangan-Ionen sind oktaedrisch von Sauerstoff-Ionen umgeben. An den Ecken des Würfels sind die zweiwertigen Seltenerd-Ionen bzw. die dreiwertigen Erdalkali-Ionen platziert. Das Mangan-Ion hat in dieser Struktur den kleinsten Ionenradius ( $\text{Mn}^{3+}$ : 0.72 Å;  $\text{Mn}^{4+}$ : 0.52 Å), während die Ionenradien der typischen Seltenerd- und Erdalkali-Metalle

<sup>3</sup>Bei einer charakteristischen Längenskala von  $10^{-9}\text{m}$  der phasenseparierten Cluster ist der Begriff einer Phase eigentlich nicht ganz korrekt. Es zeigt sich aber, dass die physikalischen Eigenschaften der Nanocluster lokal die gleichen sind wie die einer entsprechenden homogenen Phase [2].

<sup>4</sup>Ein äußeres Magnetfeld zwingt die Leitungselektronen weg von ihrer gradlinigen Bewegung auf eine Kreisbahn mit einem Radius, der umgekehrt proportional zum angelegten Feld ist. Dadurch wird der Weg – und damit auch die Streuwahrscheinlichkeit – der Elektronen vergrößert. In einem metallischen Leiter wird dieser Effekt durch ein sich aufbauendes Hall-Feld kompensiert.

<sup>5</sup>Die chemisch korrekte Bezeichnung der Manganoxide hängt von der Wertigkeit des Manganions ab. Bei vierwertigem Mangan spricht man von Manganat, bei dreiwertigem von Manganit. Dies führt bei den vorliegenden gemischt-valenten Manganoxiden zu Schwierigkeiten mit der korrekten Namensgebung. Dieses Problem, das auch im englischen Sprachgebrauch besteht, wurde schon 1950 von Jonker und van Santen angesprochen [37]. Ihr Vorschlag, alle Manganoxide, egal ob sie vierwertige oder dreiwertige Mangan-Ionen enthalten, in der englischen Sprache als „manganites“ zu bezeichnen, ist heute etabliert. Im deutschen Sprachgebrauch wird die Bezeichnung „Manganate“ verwendet, was auch die übliche Nomenklatur für die Gesamtheit der Mangan-Ionen von Wertigkeit eins bis sieben darstellt.



**Abbildung 4.1:** *Einheitszelle eines Perowskits.*

deutlich größer sind ( $\text{La}^{3+}$ : 1.17 Å;  $\text{Pr}^{3+}$ : 1.13 Å;  $\text{Ca}^{2+}$ : 1.14 Å; aus [39]). Aus geometrischen Gründen bilden die Bindungslängen zwischen dem Sauerstoff und den anderen Gitterplätzen ein Verhältnis von

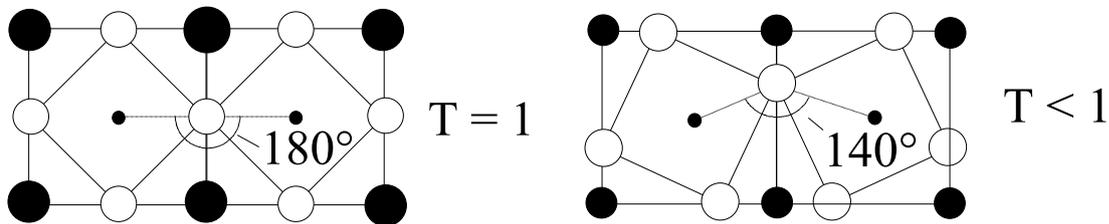
$$\frac{d_{AB-O}}{d_{Mn-O}} = \sqrt{2}. \quad (4.1)$$

Dabei bezeichnet  $d_{AB-O}$  den Abstand zwischen dem Sauerstoff-Ion und dem Selten-erd- bzw. Erdalkali-Ion und  $d_{Mn-O}$  den Abstand zwischen Sauerstoff- und Mangan-Ionen.

Eine Abweichung von diesem Wert führt zu einer verspannten Struktur, wobei ein Maß für die Verspannung durch den Toleranzfaktor

$$T = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{d_{AB-O}}{d_{Mn-O}} \quad (4.2)$$

gegeben ist. Bei den betrachteten Verbindungen  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$  sind zwei verschiedene Ionen A und B mit verschiedenen Ionenradien – und damit auch verschiedenen Abständen zum Sauerstoff-Ion – in die Struktur eingebaut. Der Toleranzfaktor für diese Verbindung errechnet sich hierbei aus dem gewichteten Mittel der Toleranzfaktoren von  $\text{AMnO}_3$  und  $\text{BMnO}_3$  Verbindungen mit einem Toleranzfaktor  $T < 0.75$  sind in der Regel nicht mehr stabil, was zu einer natürlichen Grenze für die Dotierung führt. Für kleine AB-Ionenradien reduziert sich  $d_{AB-O}$  (und im Normalfall auch  $d_{Mn-O}$ ), und damit ebenfalls der Toleranzfaktor  $T$  und der Bindungswinkel  $\theta$  der Mn-O-Mn Verbindung (im idealen Fall ist er  $180^\circ$ ). Den Einfluss von kleinen

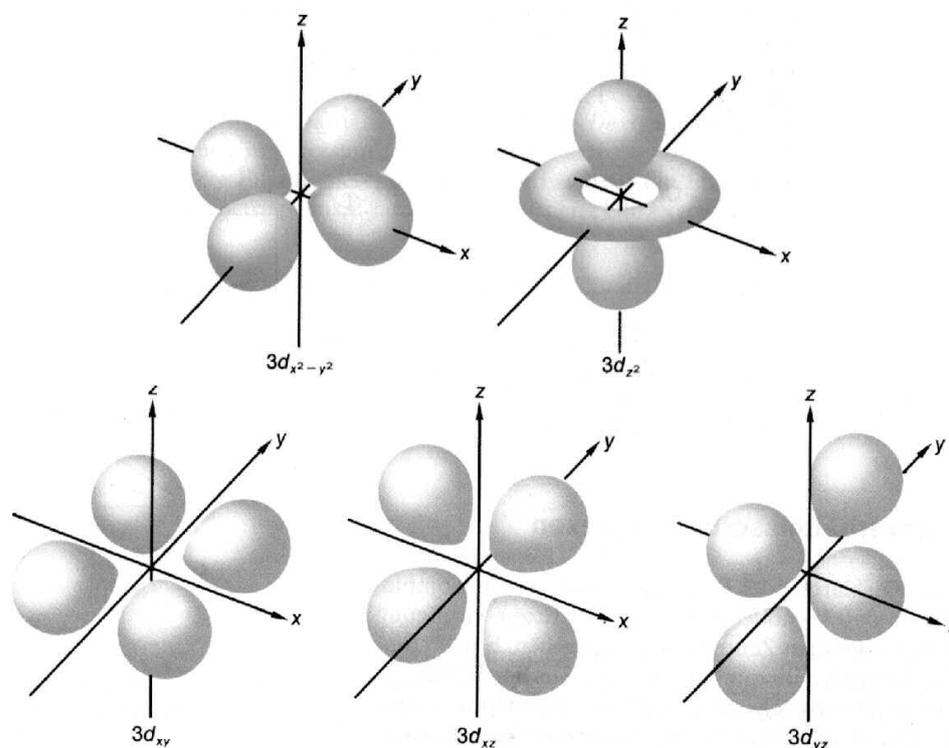


**Abbildung 4.2:** Schematische Darstellung der Verkippung der Sauerstoffoktaeder bei Variation des Toleranzfaktors. Die großen schwarzen Kreisflächen markieren die Seltenerd- bzw. Erdalkali-Ionen, die weißen Kreisflächen die Sauerstoff-Ionen und die kleinen schwarzen Kreisflächen die Mangan-Ionen (aus [40]).

AB-Ionenradien kann man durch ein gegenseitiges Verkappen oder Verdrehen der  $\text{MnO}_6$ -Oktaeder beschreiben, was gleichzeitig den Bindungswinkel  $\theta$  verändert. Diese Situation ist schematisch in Abbildung 4.2 dargestellt. Mit einer Verringerung des Toleranzfaktors geht eine Verringerung des Bindungswinkels und eine Verringerung des Abstandes der Mangan-Ionen einher. Das lässt vermuten, dass die Hüpfprozesse zwischen den Mangan-Ionen zunehmen, da die Hüpfamplitude zwischen zwei Mangan-Ionen exponentiell vom Abstand zwischen den Ionen abhängt ( $\sim (d_{\text{Mn-O}})^\alpha$ ,  $\alpha < -1$ ; [41]). Tatsächlich nimmt die Hüpfamplitude jedoch ab, was durch das beteiligte  $p$ -Orbital des Sauerstoff-Ions begründet ist: Zeigt das  $p$ -Orbital genau auf ein Mangan-Ion, so verringert sich bei  $\theta \neq 180^\circ$  aus geometrischen Gründen der Überlapp mit dem  $d$ -Orbital des benachbarten Mangan-Ions. Dies führt zu einer  $\cos \theta$ -Abhängigkeit der Hüpfamplitude, die die Abhängigkeit vom Mn-Mn Abstand überkompensiert [42]. Experimentell konnte der Zusammenhang zwischen Ladungslokalisation aufgrund verringerter Mobilität der Leitungselektronen und der Variation des Toleranzfaktors bzw. der Bindungswinkel bereits nachgewiesen werden [43].

## 4.2 Elektronische Konfiguration

In den gemischtvalenten Manganaten liegt das Mangan-Ion nominell entweder in der Konfiguration  $[\text{Ar}]3d^3$  oder  $[\text{Ar}]3d^4$  vor. Die fünf Orbitale der  $3d$ -Schale sind in Abbildung 4.3 skizziert. Die Koordinatenachsen in diesem Bild sind so gewählt, dass die Sauerstoff-Ionen, die das Mangan-Ion oktaedrisch umgeben, auf den Achsen positioniert sind. Aufgrund der Rotationsinvarianz sind die fünf  $d$ -Zustände eines freien Mangan-Ions energetisch entartet. Diese Situation ändert sich, wenn das Mangan-Ion in einem Kristallgitter eingebaut ist, weil dann die Richtungen der Kristallachsen ausgezeichnet werden. Unter Berücksichtigung eines oktaedrischen Kristallfeldes



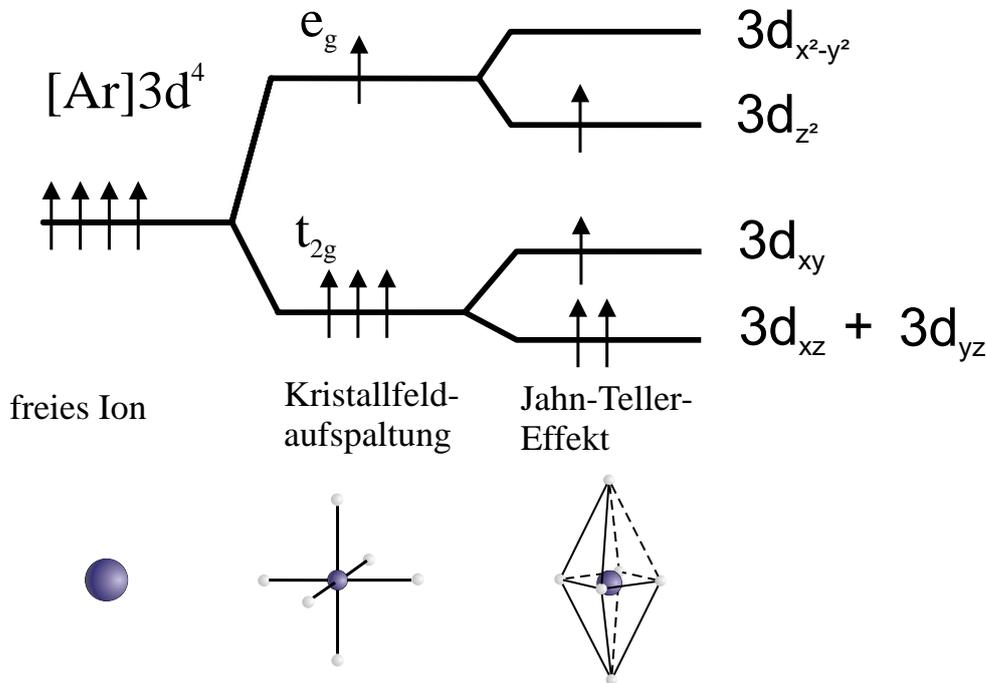
**Abbildung 4.3:** Grenzflächendarstellung der verschiedenen  $d$ -Orbitale (aus [44]).

spalten die fünf  $d$ -Zustände des Mangan-Ions auf<sup>6</sup>. Dies ist in Abbildung 4.4 schematisch dargestellt. Die  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{z^2}$ -Orbitale, die als  $e_g$ -Orbitale bezeichnet werden, haben dabei eine höhere Energie als die drei anderen Orbitale ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ), die  $t_{2g}$ -Orbitale genannt werden<sup>7</sup>. Dies ist anschaulich klar, weil die  $e_g$ -Orbitale direkt in Richtung des Sauerstoffs zeigen und von daher eine größere Coulomb-Abstoßung erfahren. Eine weitere Aufspaltung der Niveaus erfolgt durch den Jahn-Teller-Effekt (siehe Abschnitt 4.2.1). Die Besetzung der Zustände der  $d$ -Schale erfolgt nach den Hundschen Regeln, das heißt, dass die verschiedenen Zustände einfach besetzt und die Elektronenspins parallel ausgerichtet sind<sup>8</sup>. Für ein  $\text{Mn}^{3+}$ -Ion bedeutet dies, dass sich drei Elektronen in den  $t_{2g}$ -Orbitalen und eins im  $e_g$ -Orbital befinden.

<sup>6</sup>In einem rein ionischen Bild errechnet sich die Energieaufspaltung im Kristallfeld aus der Coulomb-Abstoßung der das Mangan-Ion umgebenden Sauerstoffoktaeder [45]. Einen besseren Ansatz liefert die Ligandenfeldtheorie, in der die Energieaufspaltung durch Überlappung der Orbitale und kovalente Wechselwirkungen beschrieben wird [46].

<sup>7</sup>Die Bezeichnungen  $e_g$  und  $t_{2g}$  stammen aus der Gruppentheorie und repräsentieren die Symmetrieeigenschaften der Orbitale in einem oktaedrischen Kristallfeld (siehe zum Beispiel [47]).

<sup>8</sup>Bei einer  $3d^n$ -Konfiguration mit  $n > 5$  ist dies nicht mehr vollständig möglich: Einzelne Orbitale sind doppelt besetzt, wobei die Spins eines doppelt besetzten Orbitals nach dem Pauli-Prinzip entgegengesetzt zueinander ausgerichtet sind. In diesem Fall sind verschiedene Grundzustände (lowspin, highspin) möglich.



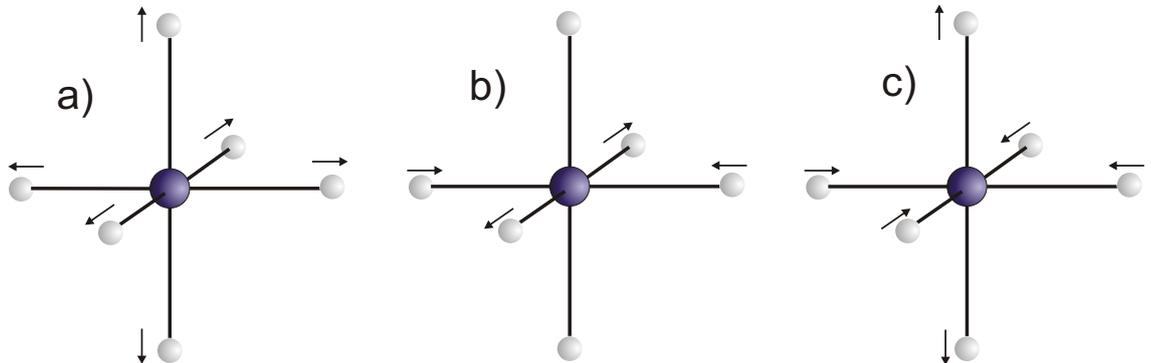
**Abbildung 4.4:** Aufspaltung der entarteten Energieniveaus eines freien Mangan<sup>3+</sup>-Ions im Kristallfeld und unter Berücksichtigung des Jahn-Teller-Effektes. Die Aufspaltung durch den Jahn-Teller-Effekt wird in Abschnitt 4.2.1 erklärt.

### 4.2.1 Jahn-Teller-Effekt

Wie in Abschnitt 4.2 gezeigt, führen Kristallfeld-Effekte in den perowskitischen Manganaten zu einer Aufspaltung der entarteten  $d$ -Zustände in drei  $t_{2g}$ - und zwei  $e_g$ -Zustände. Durch eine Verzerrung der das Mangan-Ion umgebenden Sauerstoffoktaeder kann die verbleibende Entartung weiter aufgehoben werden, so dass nur noch zwei der drei  $t_{2g}$ -Orbitale die gleiche Energie haben. In Abbildung 4.4 ist das Energieschema für den Fall einer statischen Verzerrung gezeigt, bei der der Sauerstoffoktaeder in  $z$ -Richtung gestreckt und in der  $ab$ -Ebene gestaucht ist. Bei anderen Verzerrungen sind die  $t_{2g}$  und die  $e_g$ -Orbitale untereinander vertauscht.

Der Energiegewinn durch die Verzerrung der Sauerstoffoktaeder und die damit implizierte Besetzung des energetisch günstigeren  $e_g$ -Orbitals resultiert daher, dass der elektrostatische Energiegewinn eine lineare Funktion der Auslenkung ist, während die elastischen Rückstellkräfte des Gitters quadratisch mit der Auslenkung wachsen. Die Aufhebung der Entartung durch die Wechselwirkung der Orbitale mit dem Gitter wird als Jahn-Teller-Effekt bezeichnet<sup>9</sup>. Die Jahn-Teller-Verzerrungen können

<sup>9</sup>Die Theorie zum Jahn-Teller-Effekt entstand unabhängig von den Manganaten: 1937 bewiesen Jahn und Teller die 1934 von L. D. Landau aufgestellte Behauptung, dass ein elektronischer Zustand, der für eine bestimmte symmetrische Konfiguration entartet ist, sich instabil gegenüber



**Abbildung 4.5:** Schwingungsmoden der Sauerstoffoktaeder in den perowskitischen Manganaten. Der Fall (a) kann keine Aufspaltung der  $e_g$ -Zustände bewirken; (b) und (c) sind die Normalmoden der Schwingung, die zum Jahn-Teller-Effekt führen.

statisch oder dynamisch sein. Bei einer dynamischen Verzerrung oszillieren die Sauerstoffoktaeder als Funktion der Zeit, wodurch der Effekt im zeitlichen Mittel verschwindet. Bei einer statischen Verzerrung ist der verzerrte Zustand eingefroren. Für eine genaue Beschreibung der Verzerrungen der Sauerstoffoktaeder betrachtet man die verschiedenen Normalmoden seiner Schwingung mit der Einschränkung, dass sich die Sauerstoff-Ionen nur entlang der geraden Mn-O-Mn Achse bewegen können<sup>10</sup>. Als Resultat erhält man eine Reihe von verschiedenen möglichen Schwingungsmoden, von denen jedoch nur diejenigen als Ursache für den Jahn-Teller-Effekt in Frage kommen, die invariant gegenüber einer Spiegelung am Ursprung sind, denn nur hier ist die Aufspaltung innerhalb eines  $t_{2g}$ -Triplets bzw. eines  $e_g$ -Doublets symmetrisch. Die drei übrig bleibenden Schwingungsmoden eines Sauerstoffoktaeders sind in Abbildung 4.5 gezeigt. Dabei kann der Fall (a), der lediglich eine univormen Volumenänderung des Oktaeders darstellt, nicht zu einer Aufspaltung der Orbitale beitragen, so dass die beiden Schwingungsmoden (b) und (c), bzw. eine Mischung aus beiden, die einzig relevanten Konfigurationen bilden. Es ist leicht einzusehen, dass der Jahn-Teller-Effekt nicht bei jeder Elektronenkonfiguration auftritt. Sind zum Beispiel die beiden  $e_g$ -Orbitale aufgrund der Hundschen Regel einfach besetzt, so gibt es keinen Energiegewinn durch eine Jahn-Teller-Aufspaltung. Die Gesamtenergie des Doublets ist nämlich auch bei einer Jahn-Teller-Aufspaltung konstant und die starke Hundsche Kopplung verhindert, dass sich beide  $e_g$ -Elektronen in dem energetisch günstigeren Orbital aufhalten. Vollständig gefüllte Multipletts sind aus dem gleichen Grund nicht relevant. Der Jahn-Teller-Effekt kann demnach

Verschiebungen verhält, die diese Entartung aufheben [48, 49].

<sup>10</sup>Eine Bewegung senkrecht zur Mn-O-Mn Achse führt zu Schwingungstypen, die ihr Vorzeichen bei Spiegelung an einer Kristallachse wechseln. Da die  $d$ -Orbitale des Mangan-Ions symmetrisch bezüglich dieser Operation sind, kann eine solche Situation nicht für die beobachtete Aufspaltung des  $e_g$ -Doublets relevant sein (für eine weitergehende Beschreibung der Klassifizierung von Normalmoden siehe zum Beispiel [50]).

nur dann zu einem Energiegewinn führen, wenn eins der beiden Multipletts nicht vollständig gefüllt ist. Es hat sich gezeigt, dass die Anwendung des Jahn-Teller-Theorems auf unvollständig gefüllte  $t_{2g}$ -Schalen zu Verzerrungen führen, die wesentlich kleiner als die der  $e_g$ -Orbitale sind, und durch andere Störungen, wie zum Beispiel Gitterschwingungen, eliminiert werden<sup>11</sup>. Daher sind die einzigen Elektronenkonfigurationen, bei denen ein Jahn-Teller-Effekt auftritt,  $t_{2g}^3 e_g^1$  und  $t_{2g}^6 e_g^3$ . Genau genommen ist die Konfiguration  $t_{2g}^6 e_g^1$ , welche den Low-Spin-Zustand zur Konfiguration  $t_{2g}^5 e_g^2$  darstellt, eine weitere Möglichkeit. Diese Situation kommt aber sehr selten vor und ist nur für die Nickelate relevant. Das bedeutet, dass in den Manganaten nur das  $Mn^{3+}$ -Ion, welches der erstgenannten Konfiguration entspricht, und nicht das  $Mn^{4+}$ -Ion, Jahn-Teller-aktiv ist.

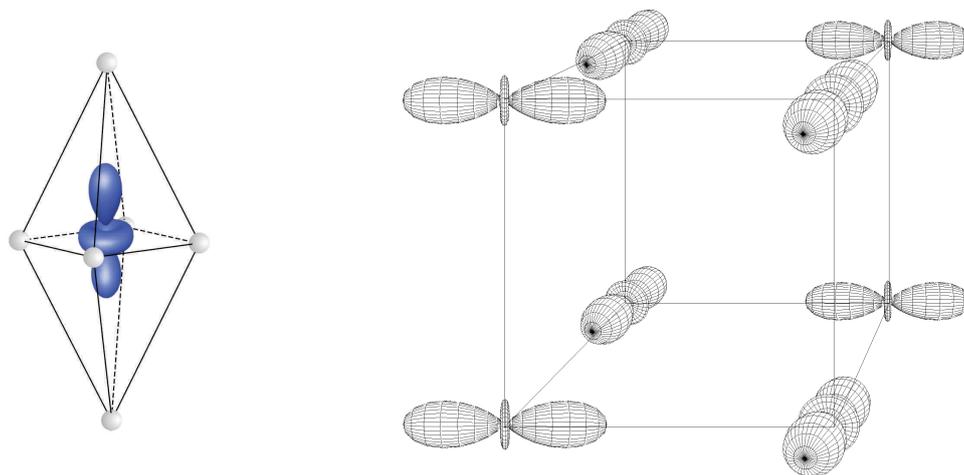
Bei den obigen Betrachtungen wurde immer von einem isolierten Sauerstoffoktaeder ausgegangen. Tatsächlich sind in den perowskitischen Manganaten die Sauerstoffoktaeder nicht isoliert. Jedes Sauerstoff-Ion ist Teil von zwei benachbarten Oktaedern. Dies führt zu einem kooperativen Jahn-Teller-Effekt. In gemischtvalenten Manganaten sind dabei auch die  $Mn^{4+}$ -Ionen beteiligt, die – isoliert betrachtet – nicht Jahn-Teller-aktiv sind. Ein Beispiel für eine kooperative Jahn-Teller-Verzerrung ist in Abbildung 4.6 gezeigt. Im Fall von  $LaMnO_3$  wechseln sich in der  $ab$ -Ebene die langen Achsen mit den kurzen Achsen ab. Die Elongation eines Oktaeders in eine bestimmte Richtung beinhaltet immer die Besetzung eines bestimmten  $d$ -Orbitals, so dass der kollektive Jahn-Teller-Effekt eine orbitale Ordnung impliziert.

### 4.3 Magnetische Ordnung

Bei der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der perowskitischen Manganate wurden verschiedene ferro- bzw. antiferromagnetische Strukturen gefunden. Schon die ersten Experimente von Wollan und Koehler, die die magnetische Struktur von  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  mittels Neutronenstreuung untersuchten, zeigten das Auftreten von unterschiedlichen Ordnungstypen, deren Klassifizierung (nach [52]) in Abbildung 4.7 veranschaulicht ist. Eine kompliziertere Struktur stellt die in Abbildung 4.7 nicht erwähnte Ordnung vom Typ CE dar, die als eine Mischung aus den Typen C und E beschrieben werden kann. Auf diese spezielle Ordnung wird in Abschnitt 4.3.1 eingegangen.

Die abgeschlossenen Schalen der Mangan-Ionen tragen ebenso wenig wie die anderen im Kristall eingebauten Ionen zum Magnetismus bei, da sie in Edelgaskonfiguration vorliegen. Folglich können die spontanen magnetischen Ordnungen der Manganate nur von den permanenten magnetischen Momenten der Elektronen in den nicht vollständig besetzten  $3d$ -Schalen der Mangan-Ionen herrühren. Diese Momente sind an bestimmten Gitterplätzen lokalisiert. Die  $d$ -Elektronen bilden aufgrund der Hundschen Regel maximalen Gesamtspin, so dass das magnetische Moment der Mangan-

<sup>11</sup>Dynamische Jahn-Teller-Verzerrungen mit den  $t_{2g}$ -Orbitalen können in der hochauflösenden Spektroskopie von Bedeutung sein [51].

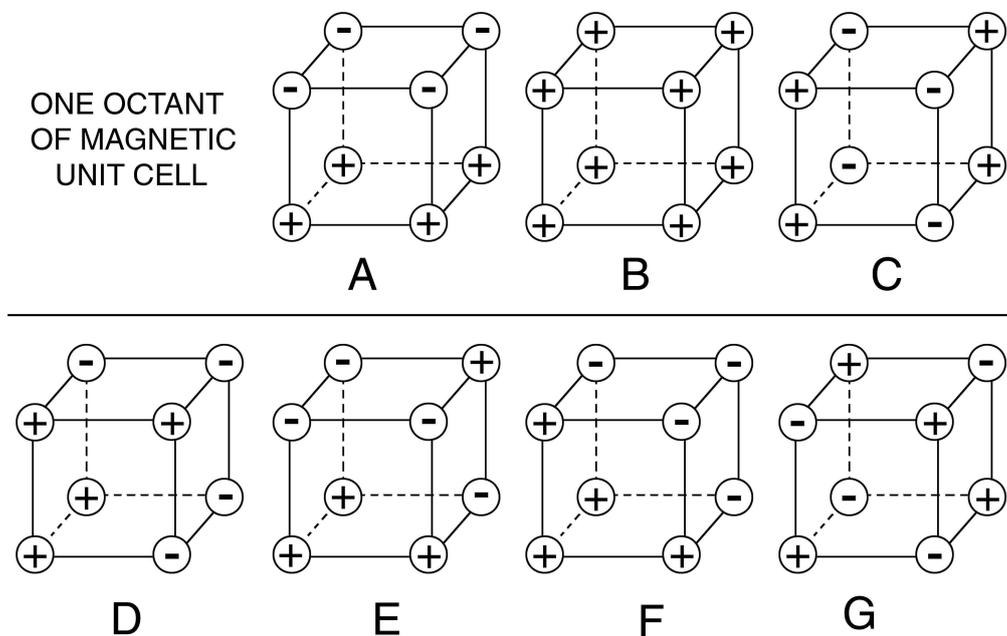


**Abbildung 4.6:** Links: Schematische Darstellung eines verzerrten Oktaeders, wie er sich in  $\text{LaMnO}_3$  ausbildet. In der Mitte ist das besetzte  $d_{z^2}$ -Orbital des  $\text{Mn}^{4+}$ -Ions eingezeichnet. Rechts (aus [40]): Die Orbitalordnung, die aus der Anordnung der verzerrten Oktaeder in  $\text{LaMnO}_3$  (in der  $ab$ -Ebene trifft eine elongierte Achse auf eine gestauchte Achse) resultiert.

Ionen, welches vom Spin der ungepaarten  $d$ -Elektronen erzeugt wird, im Fall von  $\text{Mn}^{4+}$  ( $3d$ -Elektronen)  $3 \mu_{\text{Bohr}}$  und im Fall von  $\text{Mn}^{3+}$  ( $4d$ -Elektronen)  $4 \mu_{\text{Bohr}}$  beträgt<sup>12</sup>. Das magnetische Moment der Bahnbewegung wird durch das Kristallfeld der benachbarten  $\text{O}^{2-}$ -Anionen gequencht und trägt deshalb nicht zum Magnetismus bei. Die experimentellen Ergebnisse von Magnetisierungsmessungen bei tiefen Temperaturen kommen den oben angegebenen Werten sehr nah.

Eine spontane magnetische Ordnung bedingt eine Wechselwirkung der magnetischen Momente miteinander. Eine Dipolwechselwirkung zwischen den einzelnen Momenten ist jedoch zu schwach, als dass sie die beobachteten Magnetisierungen hervorrufen könnte. Stattdessen vermitteln Austauschwechselwirkungen, wie sie in Abschnitt 4.5 und 4.10 beschrieben sind, die magnetische Ordnung.

<sup>12</sup>Das magnetische Moment eines Ions beträgt unter der Annahme eines gequenchten Bahnmomentes ( $l=0$ )  $\mu = -g\mu_{\text{Bohr}}S$ , wobei  $\mu_{\text{Bohr}}$  das Bohrsche Magneton bezeichnet,  $S$  den (dimensionslosen) Gesamtspin darstellt und  $g$  der  $g$ -Faktor des Ions ist. Der  $g$ -Faktor wird hier als 2 angenommen, tatsächlich weicht er in der Regel leicht von diesem Wert ab.



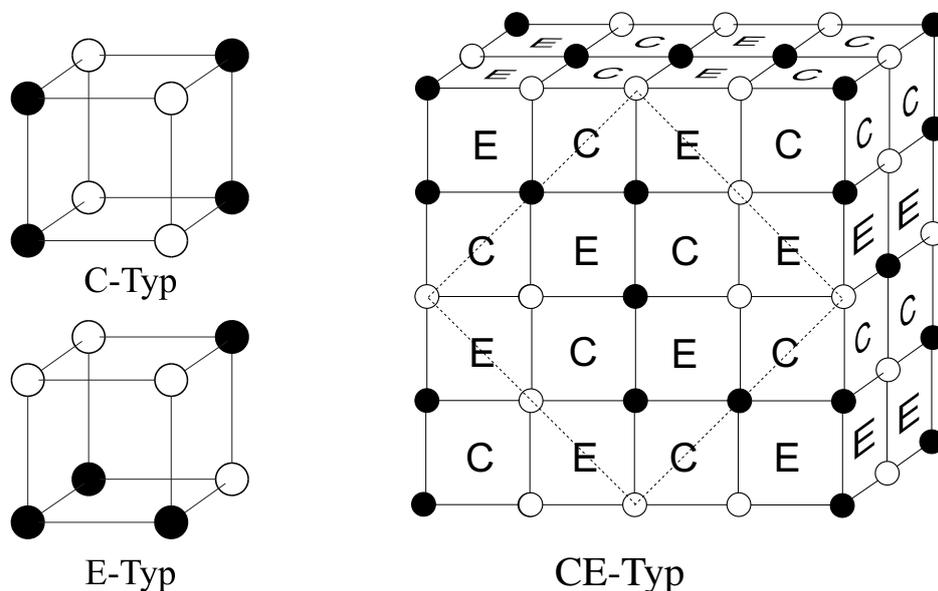
**Abbildung 4.7:** Die magnetischen Strukturen in perowskitischen Manganaten, wie sie von Wollan und Koehler beobachtet und bezeichnet wurden. Die Kreise entsprechen den Mangan-Ionen, die Bezeichnung „+“ und „-“ steht für die Ausrichtung der Spins in  $z$ -Richtung (aus [52]).

### 4.3.1 Magnetische Ordnung vom Typ CE

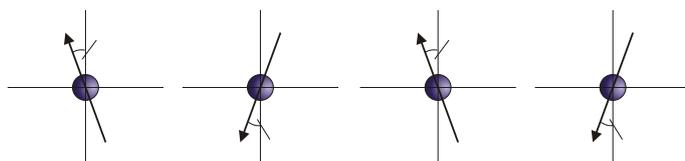
Die spezielle magnetische Ordnung vom Typ CE ist in Abbildung 4.8 skizziert. Der Aufbau lässt sich als eine schachbrettartige Anordnung von C- und E-Blöcken beschreiben. Die einzelnen Ebenen aus den abwechselnden Blöcken sind übereinander gestapelt. Innerhalb einer Ebene sind die  $\text{Mn}^{4+}$ -Ionen und die  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen ebenso schachbrettartig verteilt, was zur Folge hat, dass eine Ausbildung der CE-Phase nur bei einer halben Dotierung mit Löchern möglich ist (also z. B.  $x = 0.5$  in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ). Trotzdem wurden auch schon in anderen Dotierungen CE-Phasen beobachtet, die dann allerdings nicht vollständig sein können.

### 4.3.2 Verkantete Antiferromagnete

Schon 1960 wurde von de Gennes die Existenz einer stabilen Phase, die man als verkanteten Antiferromagnetismus bezeichnet, vorgeschlagen [53]. Die Ausrichtung der Rumpfspins der Mangan-Ionen ist dabei, wie in Abbildung 4.9 skizziert, gegen-

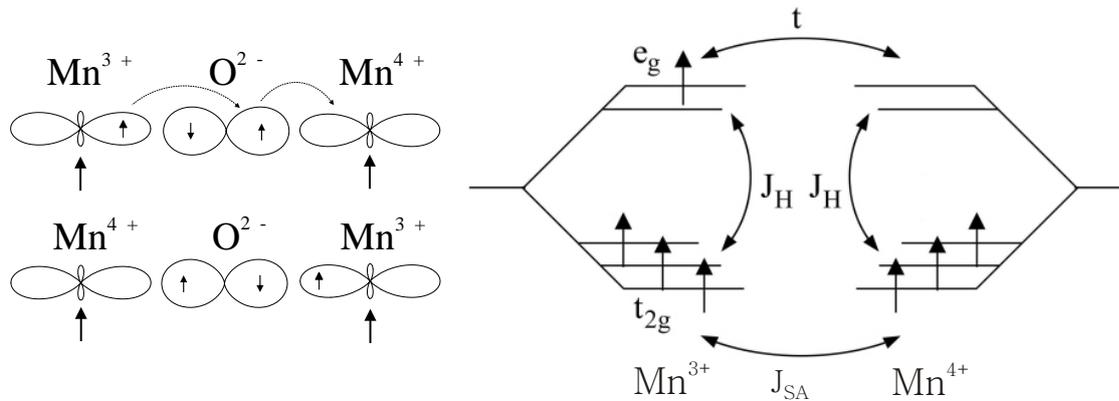


**Abbildung 4.8:** Magnetische Struktur vom Typ CE, die als eine Mischung aus den beiden Typen C und E (links) beschrieben werden kann. Die gefüllten und geschlossenen Kreise symbolisieren die unterschiedlichen Spinrichtungen der Mangan-Ionen. Die vergrößerte magnetische Einheitszelle ist gestrichelt eingezeichnet.



**Abbildung 4.9:** Skizze eines verkanteten Antiferromagneten.

einander verkippt. Daraus resultiert ein magnetisches Moment, das senkrecht zur mittleren Spinrichtung gerichtet ist. Die Idee des verkanteten Antiferromagnetismus wird häufig als Erklärung benutzt, wenn gleichzeitig ferromagnetische und antiferromagnetische Eigenschaften beobachtet werden. Mittlerweile ist die Existenz von verkantet-antiferromagnetischen Phasen in Manganaten jedoch umstritten und einige Beobachtungen lassen sich möglicherweise besser im Bild von verschiedenen koexistenten Phasen beschreiben [2], während andere Ergebnisse weiterhin einen verkantet-antiferromagnetischen Zustand manifestieren (z. B. [54]).

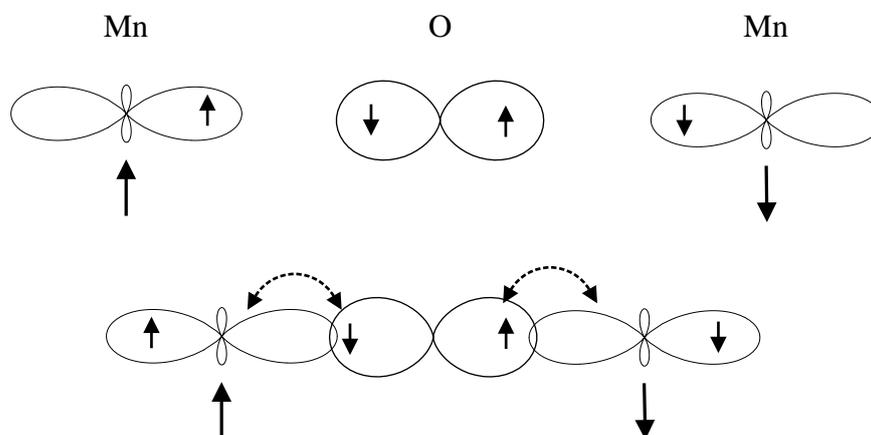


**Abbildung 4.10:** Schematische Darstellung des Doppelaustauschmodells. Links ist das simultane Hüpfen eines Elektrons von einem Mangan-Ion zum Sauerstoff und vom Sauerstoff zum nächsten Mangan-Ion eingezeichnet. Im Energieschema (rechts) der beiden Mangan-Ionen sind die Kopplungen  $J_H$ ,  $t$  und  $J_{SA}$  eingezeichnet. Die Erklärung der Kopplungskonstanten findet sich im Text (siehe auch Abschnitt 4.5).

## 4.4 Doppelaustausch

In den ersten theoretischen Arbeiten auf dem Gebiet der perowskitische Manganate war nicht der kolossale Magnetowiderstand sondern das unerwartete Auftreten des Ferromagnetismus in diesen Stoffen das Thema der Untersuchung. Zener hat in diesem Zusammenhang den Doppelaustauschmechanismus als Erklärung für die ferromagnetische Kopplung vorgeschlagen [55, 56]. Dieses Modell erklärt das Auftreten des Ferromagnetismus in gemischtvalenten Manganaten durch das Hüpfen von  $e_g$ -Elektronen eines dreiwertigen zu einem vierwertigen Mangan-Ion. Der Spin des hüpfenden Elektrons koppelt dabei an die Rumpfspins der beiden beteiligten Mangan-Ionen. Unter der Voraussetzung, dass die  $z$ -Projektion des Spins beim Hüpfen erhalten bleibt<sup>13</sup>, der Spin des Elektrons sich also nicht ändert, ist diese Kopplung ferromagnetisch. In Abbildung 4.10 ist das Doppelaustauschmodell schematisch dargestellt. Wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, spalten die energetisch entarteten  $5d$ -Zustände im Kristallfeld unter Berücksichtigung einer Jahn-Teller-Verzerrung in 2  $e_g$  und 3  $t_{2g}$ -Orbitale auf. Im dreiwertigen Mangan-Ion befindet sich ein Elektron in einem  $e_g$ -Orbital, während im  $Mn^{4+}$  die  $e_g$ -Orbitale unbesetzt sind. Das System gewinnt kinetische Energie, indem ein simultaner Hüpfprozess eines  $e_g$ -Elektrons vom  $Mn^{3+}$ -Ion zum Sauerstoff und vom Sauerstoff-Ion zum  $Mn^{4+}$ -Ion stattfindet. Der Energiegewinn bei diesem Prozess ist proportional zur Hüpfamplitude  $t$ . Im Gegensatz zum Superaustausch muss die Spinstellung der beiden Rumpfspins beim Doppelaustausch parallel sein, da sonst das Elektron, welches zum  $Mn^{4+}$ -Ion hüpfte, die Hund'sche Kopplungsenergie  $J_H$  aufbringen muss.

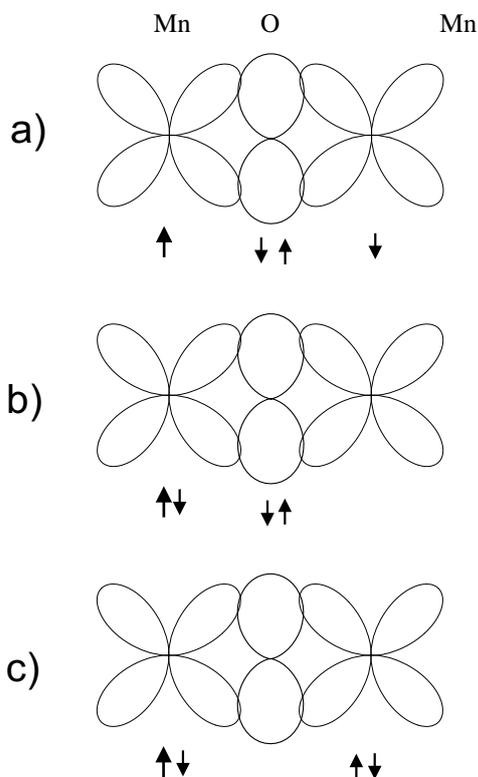
<sup>13</sup>Diese Annahme basiert auf der Anwendung der Serbers-Methode zur Behandlung von wechselwirkenden Spins [57].



**Abbildung 4.11:** Vereinfachte Darstellung der Superaustauschwechselwirkung zwischen zwei Elektronen in den  $d_{z^2}$ -Orbitalen zweier Mangan-Ionen, die mit dem  $p$ -Orbital eines Sauerstoff-Ions überlappen. Oben: Bei unabhängiger Betrachtung der drei Orbitale – also keinem Überlapp – ist die Ausrichtung der Spins ebenfalls unabhängig. Unten: Ein Hüpfen der Sauerstoff-Elektronen bedingt eine antiparallele Ausrichtung der Mangan-Spins.

## 4.5 Superaustausch

Bei der Betrachtung der zahlreichen Phasendiagramme dotierter Manganate (siehe zum Beispiel Abbildung 4.15) wird deutlich, dass bei einer vollständigen Lochdotierung, was dem Fall  $x = 1$  in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  entspricht, der Grundzustand antiferromagnetisch (Typ G) geordnet ist. Da in diesem speziellen Fall keine  $e_g$ -Elektronen vorhanden sind, muss die antiferromagnetische Kopplung hier über die  $t_{2g}$ -Elektronen vermittelt werden. Eine Erklärung hierfür liefert das Superaustauschmodell, das eine magnetische Austauschwechselwirkung zwischen den besetzten Zuständen (sowohl  $e_g$  als auch  $t_{2g}$ ) zweier Mangan-Ionen beschreibt. Weil der Abstand der Mangan-Ionen in den Manganaten für eine wesentliche Überlappung ihrer Wellenfunktionen zu groß ist, ist eine direkte Wechselwirkung zwischen den  $d$ -Elektronen benachbarter Ionen nicht relevant. Die eigentliche Austauschwechselwirkung der magnetischen Momente findet über das dazwischenliegende  $\text{O}^{2-}$ -Ion statt. Aufgrund der großen Distanz spricht man vom Superaustausch (mit der Kopplungskonstante  $J_{SA}$ ). Das Prinzip des Superaustauschs lässt sich an einem sehr einfachen Modell veranschaulichen. Betrachtet man, wie in Abbildung 4.11 gezeigt, zwei  $e_g$ -Elektronen in den  $d_{z^2}$ -Orbitalen zweier Mangan-Ionen zusammen mit dem dazwischen liegenden

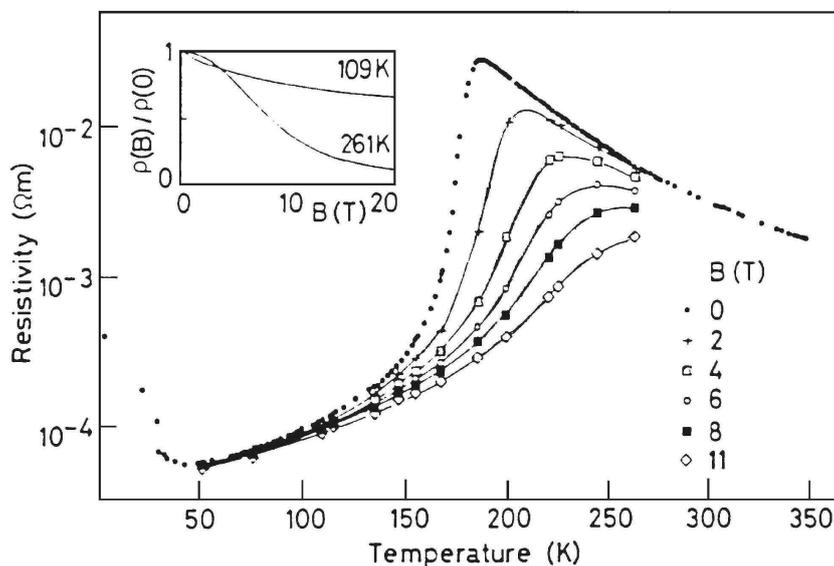


**Abbildung 4.12:** Darstellung der Superaustauschwechselwirkung zwischen zwei Elektronen in den  $t_{2g}$ -Orbitalen zweier Mangan-Ionen, die mit dem  $p$ -Orbital eines Sauerstoff-Ions überlappen. Dem Grundzustand (a) sind bei paralleler Ausrichtung der Mangan-Spins die beiden angeregten Zustände (b) und (c) beigemischt.

$p$ -Orbital des Sauerstoff-Anions und lässt einen gewissen Überlapp der Orbitale der Mangan-Ionen mit dem des Sauerstoff-Ions zu<sup>14</sup>, ergibt sich eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der  $p$ -Elektronen des Sauerstoffs im Bereich der  $d$ -Orbitale des Mangans. Da die Spinausrichtung der zwei Elektronen im verbindenden  $p$ -Orbital des Sauerstoffs wegen des Pauli-Prinzips entgegengesetzt sein muss, werden sich die magnetischen Momente der zwei Mangan-Ionen unter Berücksichtigung der Hundschen Kopplung innerhalb dieser Ionen zwangsläufig antiparallel ausrichten. Wie bereits angedeutet, basiert der Superaustausch nicht unbedingt auf einer Wechselwirkung der  $e_g$ -Elektronen. Im Fall des vollständig dotierten Systems (z. B.  $\text{CaMnO}_3$ ) sind nur  $\text{Mn}^{4+}$ -Ionen ohne  $e_g$ -Elektronen vorhanden und die drei  $t_{2g}$ -Orbitale einfach besetzt. Die Hybridisierung mit einem entsprechenden  $p$ -Orbital des Sauerstoff-Ions führt zur Beimischung von zwei angeregten Zuständen, was die Gesamtenergie verringert. Diese Situation ist in Abbildung 4.12 gezeigt. Dem Grundzustand (a) werden die beiden Zustände beigemischt, in denen ein Mangan-Elektron über den Sauerstoff zum anderen Mangan-Ion hüpfert (b) bzw. beide Sauerstoff-Elektronen zu je einem Mangan-Ion hüpfen (c). Bei einer parallelen Spinorientierung ist der Zustand (b) aufgrund des Pauli-Prinzips nicht möglich. Die Austauschwechselwirkung ist also antiferromagnetisch.

Durch das oben beschriebene Prinzip des Superaustauschs wird eine allgemeine Wechselwirkung beschrieben. Wenn diese auch im Fall der Manganate in der Regel

<sup>14</sup>Man spricht auch von einem kovalenten Anteil der Bindung.



**Abbildung 4.13:** Widerstand von  $Nd_{0.5}Pb_{0.5}MnO_3$  als Funktion der Temperatur und des externen Magnetfeldes  $B$ . Im Inset ist das Verhalten des Magnetowiderstandes bei zwei verschiedenen Temperaturen (oberhalb und unterhalb der Ordnungstemperatur) gezeigt (aus [58]).

antiferromagnetische Ausrichtung zur Folge hat, so kann auch eine ferromagnetische Anordnung begünstigt werden. Dies ist zum Beispiel in  $LaMnO_3$  der Fall, wo aufgrund einer kooperativen Jahn-Teller-Verzerrung die  $e_g$ -Orbitale zweier benachbarter Mangan-Ionen in der  $ab$ -Ebene orthogonal ausgerichtet sind. Das  $e_g$ -Elektron auf dem einen Gitterplatz tritt dann aus geometrischen Gründen nicht mit dem besetzten  $e_g$ -Orbital des benachbarten Mangan-Ions, sondern mit dem unbesetzten in Wechselwirkung. Die Kopplung ist dann ferromagnetisch, da die Besetzung des freien  $e_g$ -Orbitals nach der Hund'schen Regel parallel zum Rumpfs핀 des Mangan-Ions erfolgt.

Die verschiedenen Wechselwirkungen  $J_H$ ,  $t$  und  $J_{SA}$  konkurrieren miteinander, so dass eine Vorhersage der magnetischen Ordnung in gemischtvalenten Manganaten in der Regel nicht möglich ist.

## 4.6 Kolossaler Magnetowiderstand (CMR)

Die spektakulärste Eigenschaft der Manganate ist sicherlich der große magnetoresistive Effekt, der als kolossaler Magnetowiderstand (colossal magnetoresistance,

CMR) bezeichnet wird<sup>15</sup>. Die Entdeckung des kolossalen Magnetowiderstandes in Manganaten löste gegen Ende der 80er Jahre einen immensen Forschungsaufwand aus. Dabei wurde der CMR eigentlich schon 1950 von Jonker und van Santen entdeckt [38]. In den frühen Veröffentlichungen wurden nämlich Widerstandsabnahmen beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes dokumentiert. Allerdings war der Effekt in den untersuchten Proben bei den damals zur Verfügung stehenden Magnetfeldern zu klein, als dass man die damit verbundene Bedeutung erkannt hätte<sup>16</sup>. Erst die Arbeiten von Kusters et al. (siehe Abbildung 4.13) führten 1989 zu den intensiven Forschungsaktivitäten zu diesem Thema, als sie zeigen konnten, dass der Widerstand von  $Nd_{0.5}Pb_{0.5}MnO_3$  beim Anlegen eines externen Feldes in der Nähe der Curie-Temperatur um zwei Größenordnungen abnimmt [58].

In der Folgezeit wurden immer größere Magnetowiderstandseffekte gemessen. Jin et al. beobachteten 1994 in Filmen aus  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_x$  einen Magnetowiderstand von fast 1500% [1], der nach einer Nachbehandlung der Proben auf über 100 000% gesteigert werden konnte<sup>17</sup> [60]. Die Ergebnisse der Gruppe von Jin und McCormack sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Mittlerweile sind schon CMR-Effekte von über 1 000 000% gemessen worden [61] und weitere Steigerungen scheinen möglich zu sein<sup>18</sup>. Inzwischen sind die Eigenschaften und das Zustandekommen des reichhaltigen Phasendiagramms der Manganate mehr und mehr in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Trotzdem muss es natürlich Ziel jeder Theorie sein, die magneto-resistiven Eigenschaften der Manganate im Detail zu beschreiben. Die dazu nötigen Ansätze werden im Folgenden skizziert.

## 4.7 Einfache Modelle

Eine theoretische Analyse der perowskitischen Manganate erfordert das Auffinden eines möglichst einfachen Modells zu deren Beschreibung. Dies setzt einige Vereinfachungen in der Betrachtung voraus, was die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Stoffe unter Umständen stark einschränkt. Die generellen Ansätze, die im Zusammenhang mit der Beschreibung der Manganate verwandt werden, sind jedoch auf andere Zusammensetzungen anwendbar<sup>19</sup>. Dies macht die theoretische Untersuchung der Manganate auch für andere Themengebiete sehr interessant. Die

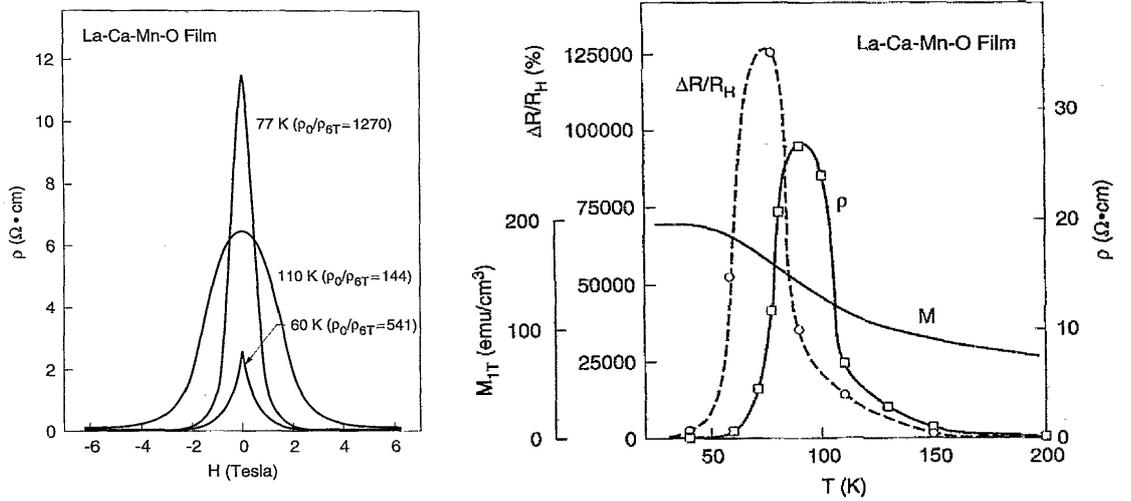
<sup>15</sup>Der Effekt wurde Kolossaler Magnetowiderstand genannt, um einerseits seine enorme Größe zu verdeutlichen, und andererseits Verwechslungen mit dem Riesenmagnetowiderstand (giant magnetoresistance, GMR) zu vermeiden.

<sup>16</sup>1954 beobachtete J. Volger in  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$  eine Widerstandsabnahme von 7 % in einem Feld von 0.3 Tesla [59].

<sup>17</sup>Die Veröffentlichungen von Jin et al. [1, 60] stellten einen wesentlichen Schritt in der Erforschung des CMR dar, da hier eine Steigerung des CMR um mehrere Größenordnungen erreicht wurde.

<sup>18</sup>An dieser Stelle sei angemerkt, dass die hier benutzte Definition des Magnetowiderstands durch die Normierung auf den Widerstand in einem bestimmten Feld deutlich weniger aussagekräftig ist, als es eine Normierung auf den Widerstand im Nullfeld wäre.

<sup>19</sup>Dies trifft zum Beispiel auf die Ruthenate und Nickelate zu.



**Abbildung 4.14:** Im linken Bild ist die Magnetfeldabhängigkeit des Widerstands eines  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_x$ -Films bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Rechts sieht man Magnetisierung, spezifischen Widerstand und CMR-Effekt dieser Probe.  $\Delta R/R$  ist hier definiert als  $(R(0T) - R(6T))/R(6T)$  (aus [60]).

Beschreibung der Modelle in allgemeiner Form ist höchst kompliziert und würde den Rahmen dieser Doktorarbeit sprengen. Deshalb sollen in den folgenden Abschnitten nur die grundlegenden Ideen unter Berücksichtigung der speziellen Eigenschaften der Manganate skizziert werden.

Als Ausgangspunkt dieser Diskussion wird der Hamiltonoperator

$$H = H_{kin} + H_{Hund} + H_{SA} + H_{el-ph} \quad (4.3)$$

zur Beschreibung der Manganate eingeführt. Er besteht aus vier Komponenten, die im Folgenden näher erläutert werden.

### Kinetische Energie

Die kinetische Energie der  $e_g$ -Elektronen wird über den in Abschnitt 4.4 beschriebenen Doppelaustausch vermittelt. Die  $t_{2g}$ -Elektronen werden dabei als lokalisiert angesehen und das Hüpfen der  $e_g$ -Elektronen auf nächste Nachbarn beschränkt.

In einer quantenmechanischen Beschreibung spaltet der generelle Hamiltonoperator für ein System von wechselwirkenden Elektronen in einen kinetischen und einen potenziellen Anteil auf. Der kinetische Term kann in der einfachen Form

$$H_{Kin} = - \int d^3 \Psi^*(r) \left( \frac{\hbar}{2m} \right) \nabla^2 \Psi(r) \quad (4.4)$$

dargestellt werden. Für die Berechnung der Hüpfamplitude zwischen 2  $e_g$ -Orbitalen stellt man die Wellenfunktion  $\Psi(r)$  als Linearkombination von Wannier-Funktionen

$w_{i\gamma}$  dar:

$$\psi(r) = \sum_{i,\gamma,\sigma} w_{i\gamma}(r) \alpha_{i\gamma\sigma}. \quad (4.5)$$

Die Summe läuft dabei über alle Gitterplätze  $i$ , über die betrachteten Orbitale  $\gamma$  und über die Spinrichtung  $\sigma$ . Mit  $\alpha_{i\gamma\sigma}$  wird der entsprechende Vernichtungsoperator für ein Elektron am Gitterplatz  $i$  mit den Quantenzahlen  $\gamma$  und  $\sigma$  bezeichnet. Setzt man Gleichung 4.5 in Gleichung 4.4 ein, so erhält man für die kinetische Energie:

$$H_{Kin} = - \sum_{\langle i,j \rangle, \gamma, \gamma', \sigma} t_{ij}^{\gamma\gamma'} \alpha_{i\gamma\sigma}^* \alpha_{j\gamma'\sigma}. \quad (4.6)$$

Bei der Summierung wird nur das Hüpfen zwischen den nächsten Nachbarn berücksichtigt. Der Operator  $\alpha_{i\gamma\sigma}^*$  erzeugt ein Teilchen mit den Quantenzahlen  $\gamma$  und  $\sigma$  am Gitterplatz  $i$ . Die Hüpfamplitude  $t_{ij}^{\gamma\gamma'}$  ergibt sich zu

$$t_{ij}^{\gamma\gamma'} = \int d^3 w_{i,\gamma}^*(r) w_{j,\gamma'}(r). \quad (4.7)$$

## Hundsche Kopplung

Eine erste, vereinfachte Darstellung der Manganate geht von der in Abschnitt 4.2 dargestellten Elektronenkonfiguration aus. Wie dort beschrieben, liegt das Manganion in der nominellen elektronischen Konfiguration von  $[\text{Ar}]3d^3$  oder  $[\text{Ar}]3d^4$  vor. Für eine Beschreibung der Coulombwechselwirkungen werden nur die fünf  $d$ -Orbitale berücksichtigt und die Einflüsse der abgeschlossenen Schalen vernachlässigt. Weiterhin wurde in Abschnitt 4.2 gezeigt, dass die fünf  $d$ -Orbitale im Kristallfeld in zwei Gruppen, die  $t_{2g}$ - und die  $e_g$ -Orbitale, aufspalten. Die drei  $t_{2g}$ -Orbitale sind einfach besetzt und über die Hundsche Kopplung parallel ausgerichtet, so dass der Gesamtspin der  $t_{2g}$ -Orbitale  $S = 3/2$  beträgt. Eine Dotierung mit Löchern verändert diese Situation nicht, da dabei nur die Besetzung der  $e_g$ -Orbitale beeinflusst wird. Der Anteil der  $t_{2g}$ -Elektronen kann folglich durch einen lokalisierten Gesamtspin von  $S = 3/2$  beschrieben werden. Dieser verallgemeinerte  $t_{2g}$ -Spin wird als klassischer Spin betrachtet<sup>20</sup>. Die einzige Wechselwirkung zwischen dem lokalisierten  $t_{2g}$ -Spin und dem beweglichen  $e_g$ -Elektronen wird dann durch die Hundsche Kopplung beschrieben, so dass

$$H_{Hund} = -J_H \sum_i s_i \cdot S_i, \quad (4.8)$$

wobei  $s_i$  den Spin der  $e_g$ -Elektronen und  $S_i$  den (klassischen)  $t_{2g}$ -Spin darstellt.  $J_H$  ( $>0$ ) wird als Hundsche Kopplungskonstante bezeichnet.

<sup>20</sup>Die Frage, ob der lokalisierte  $t_{2g}$ -Spin klassisch betrachtet werden kann, ist eigentlich erst durch eine quantenmechanische Betrachtung zu klären. Glücklicherweise zeigen quantenmechanische Analysen (zum Beispiel [62]), dass die wesentlichen Ergebnisse bei einer klassischen Betrachtung des  $t_{2g}$ -Spins erhalten bleiben. Dies würde beim Auftreten eines Spin-Gaps, was bei einer eindimensionalen Manganatkette zu erwarten wäre, sicher nicht mehr zutreffen [63, 64].

### Superaustauschwechselwirkung

Die in Abschnitt 4.5 beschriebene Wechselwirkung beruht auf dem virtuellen Hüpfen von Elektronen zwischen den Mangan-Ionen. Da es sich dabei um ein virtuelles Hüpfen handelt, besteht kein Widerspruch zu der bei  $H_{Kin}$  gemachten Annahme von lokalisierten  $t_{2g}$ -Elektronen. Die Verringerung der Gesamtenergie durch den Superaustausch kann man im Falle von lokalisierten magnetischen Momenten durch den allgemeinen Heisenbergterm

$$H_{SA} = -J_{SA} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i \cdot S_j \quad (4.9)$$

beschreiben.  $J_{SA}$  bezeichnet das Austauschintegral zwischen den ungepaarten Elektronen der benachbarten Mangan-Ionen. Ist das Austauschintegral zwischen zwei benachbarten Momenten  $S_i$  und  $S_j$  positiv, so minimiert eine parallele Ausrichtung den Heisenberg-Term (Ferromagnetismus), während ein negatives Austauschintegral eine antiparallele Ausrichtung der magnetischen Momente beschreibt (Antiferromagnetismus).

### Elektron-Phonon-Kopplung

Die in Abbildung 4.5 (b) und (c) gezeigten Schwingungsmoden  $Q_1$  und  $Q_2$  der Sauerstoffoktaeder führen für die Elektronen in den  $e_g$ -Orbitalen zu einer Potenzialverschiebung, die durch die Pauli-Matrizen beschrieben wird:

$$\Delta V_{JT} = -\lambda \left[ Q_1 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + Q_2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right]. \quad (4.10)$$

Dabei ist die Konstante  $\lambda$  proportional zum mittleren quadratischen Abstand eines  $e_g$ -Elektrons zum Mangan-Ion und umgekehrt proportional zur vierten Potenz des Mangan-Sauerstoff-Abstands. Unter Verwendung der Kürzel  $\beta_x$  und  $\beta_z$  für die beiden Pauli-Matrizen und unter Berücksichtigung der zur Sauerstoffmasse  $M$  und der Schwingungsfrequenz  $\omega$  proportionalen quadratischen Rückstellkräfte für die beiden relevanten Schwingungsmoden ergibt sich der Hamiltonoperator für die Verzerrung eines einzelnen Sauerstoffoktaeders zu

$$H = \frac{1}{2} M \omega^2 (Q_1^2 + Q_2^2) - \lambda (Q_1 \beta_x + Q_2 \beta_z). \quad (4.11)$$

Die Summation über alle Gitterplätze liefert die Elektron-Phonon-Kopplung:

$$H_{el-ph} = \sum_i \frac{1}{2} M \omega^2 (Q_{1i}^2 + Q_{2i}^2) - \lambda (Q_{1i} \beta_x + Q_{2i} \beta_z). \quad (4.12)$$

#### 4.7.1 Doppelaustauschmodell

Das Doppelaustauschmodell ist das erste realistische Modell zur Beschreibung der Manganate. Es ergibt sich aus Gleichung 4.3 durch:

- Vernachlässigung der Elektron-Phonon-Kopplung
- die Annahme, dass die Aufspaltung durch den Jahn-Teller-Effekt für alle Atome gleich ist, so dass nur noch eins der beiden  $e_g$ -Orbitale berücksichtigt werden muss.

Dies führt mit den Gleichungen 4.3, 4.6, 4.8 und 4.9 zum Hamiltonoperator  $H_{DA}$  des Doppelaustauschmodells:

$$H_{DA} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \alpha_{i\sigma}^* \alpha_{j\sigma} - J_H \sum_i s_i \cdot S_i - J_{SA} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i \cdot S_j. \quad (4.13)$$

Die Hüpfamplitude  $t$  ist eine  $n \times 6$  Matrix, wobei  $n$  die Dimension des Gitters darstellt. Da nur ein Orbital berücksichtigt wird – also auch keine Summation über die verschiedenen Orbitale stattfindet – fehlt der Orbital-Index  $\gamma$ .

Das Doppelaustauschmodell kann sowohl das Auftreten der ferromagnetischen Phase als auch die Existenz eines Metall-Isolator-Überganges erklären. Es ist auch möglich, andere Effekte, wie Phasenseparation und Ladungsordnung, im Doppelaustauschmodell zu studieren (siehe zum Beispiel [2]). Seit den Beobachtungen von orbitaler Ordnung in den Manganaten ist jedoch klar, dass eine realistische Beschreibung die Betrachtung beider  $e_g$ -Orbitale beinhalten muss (z.B. [65, 66]).

### 4.7.2 2-Orbital-Modell

Das Auftreten der orbitalen Ordnung in Manganaten führt zur Notwendigkeit eines Modells, welches beide  $e_g$ -Orbitale berücksichtigt. Viele andere Veröffentlichungen haben zudem gezeigt, dass die Physik der Manganate stark von der Elektron-Phonon-Kopplung über den Jahn-Teller-Effekt beeinflusst ist (z.B. [67–70]). Unter Berücksichtigung dieser Bedingungen erhält man mit den Gleichungen 4.3, 4.6, 4.8, 4.9 und 4.12 den Hamiltonoperator  $H_{ZO}$  des 2-Orbital-Modells:

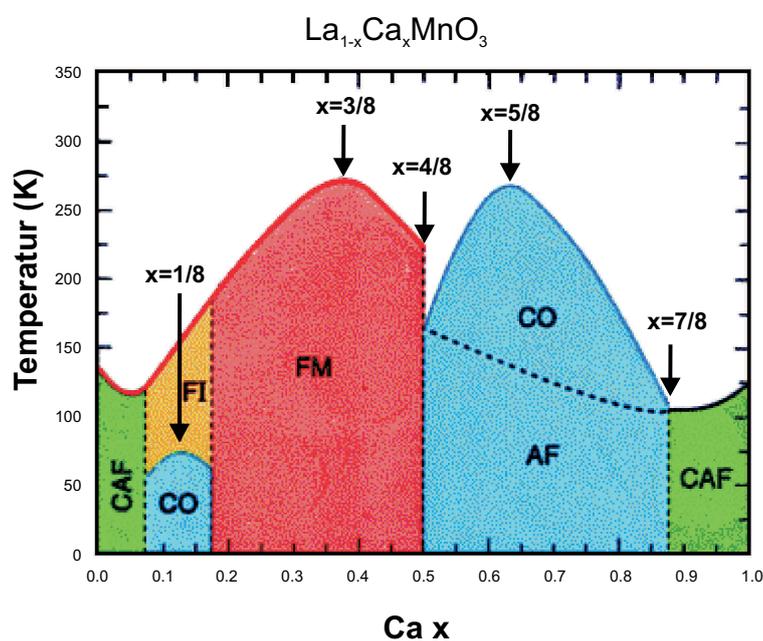
$$H_{ZO} = - \sum_{\langle i,j \rangle, \gamma, \gamma', \sigma} t_{ij}^{\gamma\gamma'} \alpha_{i\gamma\sigma}^* \alpha_{j\gamma'\sigma} - J_H \sum_i s_i \cdot S_i - J_{SA} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i \cdot S_j \\ + \sum_i \frac{1}{2} M \omega^2 (Q_{1i}^2 + Q_{2i}^2) - \lambda (Q_{1i} \beta_x + Q_{2i} \beta_z). \quad (4.14)$$

Dabei ist  $\gamma$  der Index für die beiden relevanten  $e_g$ -Orbitale.

In Gleichung 4.14 sind bei der Elektron-Phonon-Kopplung nur 2 Schwingungsmoden  $Q_1$  und  $Q_2$  berücksichtigt. Unter Umständen muss jedoch die sogenannte „breathing-mode“, die einer uniformen Volumenänderung des Oktaeders entspricht (Schwingungsmodus (a) aus Abbildung 4.5), in  $H_{el-Ph}$  mit einbezogen werden.

## 4.8 Physikalische Eigenschaften von $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$

Während  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  und  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  als typische Vertreter der Manganate mit niedriger Bandbreite umfassend untersucht wurden (z. B. [71–78]), gibt es nur wenige Veröffentlichungen über  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ , das durch die Substitution der Lanthan-Ionen mit Praseodym-Ionen in  $\text{La}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  bzw. die Substitution der Praseodym-Ionen mit Lanthan in  $\text{Pr}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  beschrieben werden kann [4, 5, 30, 36, 79–88]. Die in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  und  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  beobachtete Temperatur des Überganges zu einer ferromagnetisch-geordneten Phase ( $T_C$ ) reagiert sensitiv auf den chemischen Druck, der – wie in Abschnitt 4.1 gezeigt ist – durch den Einbau von trivalenten Seltenerdionen mit unterschiedlichen Ionenradien in die Perovskitstruktur variiert werden kann. Dies hat einen direkten Ein-



**Abbildung 4.15:** Schematisches Phasendiagramm von  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  nach Cheong [71]. Die Pfeile zeigen die besondere Bedeutung der verschiedenen  $x/8$ -Dotierungen. Die einzelnen Phasen sind mit den üblichen Abkürzungen bezeichnet: verkantet-antiferromagnetisch (CAF), ferromagnetisch-isolierend (FI), ladungsgeordnet (CO), ferromagnetisch-metallisch (FM) und antiferromagnetisch (AF). Eine Anmerkung zum verkantet-antiferromagnetischen Zustand findet sich in Abschnitt 4.3.2.

fluss auf die lokalen Strukturparameter, wie z. B. Bindungslängen und Winkel der Mangansauerstoffverbindung. Durch die Substitution von divalentem Lanthan mit dem ebenfalls divalenten Praseodym wird die Elektronenkonfiguration des Manganions aber nicht verändert. Daher bietet  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  – im Gegensatz zu  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  und  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  – die Möglichkeit, die Effekte des chemischen Druckes zu studieren, ohne die Valenz der Mangan-Ionen zu ändern. Hierbei ist anzumerken, dass  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  bei allen Dotierungen in einer verzerrten Perowskit-Struktur vorliegt und bis zu hohen Temperaturen orthorhombisch ist. Die Gitterkonstanten sind  $a \approx b \approx \sqrt{2}a_c$  und  $c \approx 2a_c$ , wobei  $a_c$  die Gitterkonstante der unverzerrten, perowskitischen Einheitszelle ist [36]. Eine detaillierte Beschreibung der Kristallstruktur in Abhängigkeit von Dotierung, Temperatur und Sauerstoff-Isotop-Austausch findet sich für das verwandte System  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  in [83]. Die Motivation für die Fixierung der Ca-Konzentration bei einer Dotierung von  $x = 3/8$  liegt in der besonderen Bedeutung der  $x/8$ -Dotierungen in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . Wie Abbildung 4.15 zeigt, wird die Curie-Temperatur bei dieser Dotierung maximal, so dass sich die Effekte, die bei einer Reduktion von  $T_C$  auftreten, ideal untersuchen lassen.

Anhand von Leitfähigkeitsdaten und Magnetisierungskurven (vergleiche z. B. Abbildung 4.21) lässt sich erkennen, dass  $\text{La}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  ( $x = 0$ ) unterhalb von 275 K ferromagnetisch-metallisch und  $\text{Pr}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  ( $x = 0.625$ ) unterhalb von 225 K ladungsgeordnet-isolierend ist. Die anderen Dotierungen liegen systematisch dazwischen, so dass innerhalb der Dotierungsreihe ein Metall-Isolator-Übergang bei  $x \approx 0.375$  stattfindet. Im Folgenden wird eine genauere Beschreibung der wichtigsten physikalischen Eigenschaften von  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  gegeben, wobei neben der Darstellung der thermodynamischen Messgrößen besonderer Wert auf die Interpretation der Daten im Bild von phasenseparierten Zuständen gelegt wird (Abschnitt 4.8.2).

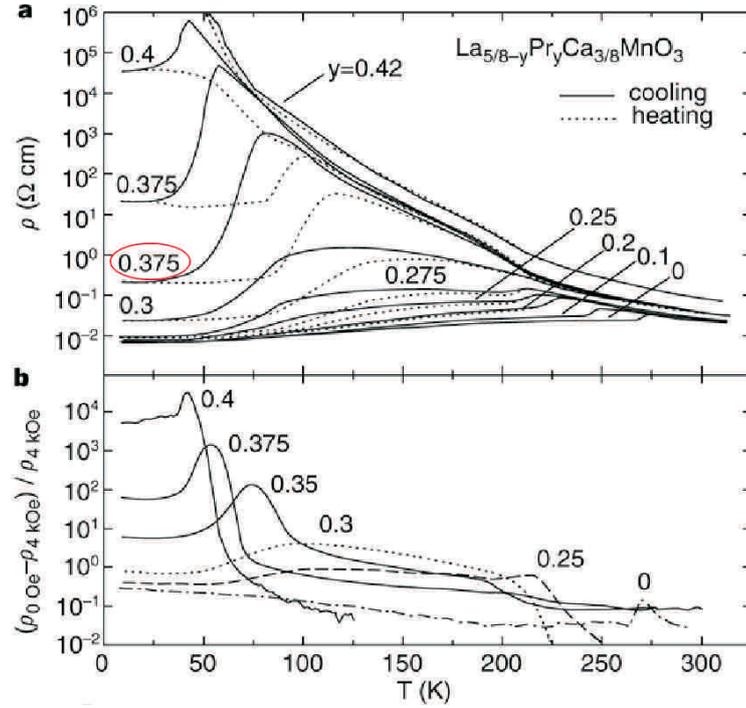
## 4.8.1 Thermodynamische Größen

### Widerstand und Magnetowiderstand

Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen an einer  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ -Probenreihe aus einer Arbeit von Uehara et al. [4] sind in Abbildung 4.16 (a) gezeigt<sup>21</sup>. In den Widerstandskurven lassen sich zwei Phasenübergänge identifizieren. Zum Einen ist dies der Metall-Isolator-Übergang, der bei mittleren Dotierungen durch den steilen Anstieg bei  $T_{MI} \approx 70$  K gekennzeichnet ist<sup>22</sup>, und zum Anderen der Ladungsordnungsübergang, der durch den Widerstandsanstieg bei  $T_{CO} \approx 210$  K charakterisiert

<sup>21</sup>In dieser Veröffentlichung wird der Index  $y$  für die Praseodymkonzentration benutzt. In anderen Arbeiten – ebenso wie in Kapitel 5 – wird die Variable  $x$  verwendet. Um eine einheitliche Notation im Text zu garantieren, wird hier immer die Variable  $x$  benutzt, auch wenn in den Abbildungen teilweise der Index  $y$  auftaucht.

<sup>22</sup> $T_{MI}$ : Metall-Isolator-Übergang



**Abbildung 4.16:** Transporteigenschaften von  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  als Funktion der Temperatur und der Praseodymkonzentration  $x$  (nach Uehara et al. [4]).

(a): Widerstandsmessungen beim Abkühlen (durchgezogene Linien) und beim Aufwärmen (gestrichelte Linien). Bei der rot markierten Widerstandskurve handelt es sich offensichtlich nicht um die Dotierung 0.375 sondern um 0.35, was auch allen anderen Messdaten dieser Gruppe entspräche (vergleiche z. B. Abbildung 4.21).

(b): Magnetowiderstand von  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  in 4 kOe (field-cooled-Messung).

ist<sup>23</sup>. Die Überstruktureflecke, die zur Identifikation der ladungsgeordneten Phase bei Dotierungen von  $x \approx 3/8$  benutzt wurden, entsprechen der in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  bei einer Dotierung mit  $x = 0.5$  auftretenden [4, 89] Ladungsordnung vom Typ CE (vergleiche Abschnitt 4.3.1). Die Ladungsträgerkonzentration beträgt aber  $\approx 3/8$ , da eine Ladungstrennung auf einer Längenskala, die der Größe der ladungsgeordneten Domänen entspricht, ausgeschlossen werden kann<sup>24</sup>. Die Übergangstemperaturen  $T_{MI}$  (definiert als die Temperatur mit der maximalen Widerstandsänderung im plötzlichen Abfall des Widerstandes) und  $T_{CO}$  verhalten sich folgendermaßen:

- Für  $0 \leq x \leq 0.25$  sinkt  $T_{MI}$  bei Erhöhung der Praseodymkonzentration kontinuierlich von ca. 260 K auf 210 K. Bei einer weiteren Erhöhung der Dotierung

<sup>23</sup> $T_{CO}$ : Charge-order-transition (Ladungsordnungsübergang)

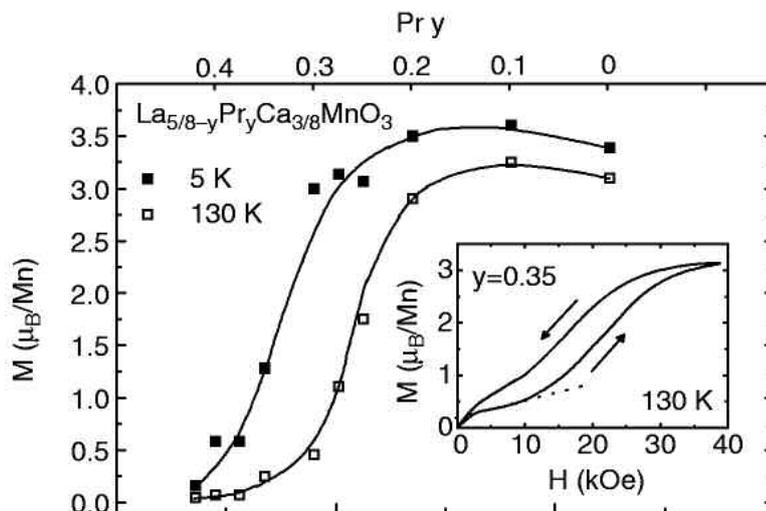
<sup>24</sup>Die Ordnung vom Typ CE kann bei einer Kalziumkonzentrationen  $\neq 0.5$  natürlich nicht vollständig sein. Die Diskrepanz zwischen Ladungsordnungstyp (0.5) und Ladungsträgerkonzentration (0.375) in  $\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  ist möglicherweise durch Ladungsdefekte in der CE-Phase begründet.

ändert sich  $T_{MI}$  sprunghaft von 210 K bei  $x = 0.25$  auf 80 K bei  $x = 0.3$ , um dann kontinuierlich weiter auf 40 K bei  $x = 0.4$  zu fallen.

- Es tritt eine Hysterese (cooling-heating) im Widerstand auf, wenn  $x$  größer als 0.2 ist. Genau bei dieser Dotierung sinkt  $T_{MI}$  unter  $T_{CO}$ . Die Hysterese scheint im Zusammenhang mit dem Auftreten eines breiten Buckels zu stehen, der bei allen Dotierungen existiert, und bis weit unterhalb von  $T_{MI}$  reicht.
- Der Restwiderstand der Proben ist bei hohen Dotierungen bemerkenswert groß. Bei  $x = 0.4$  beträgt  $\rho_0 \approx 2 \cdot 10^4 \Omega$ , was weit über dem metallischen Limit eines Mott-Isolators liegt [4].
- Während bei kleinen Dotierungen ( $x < 0.3$ ) kein Ladungsordnungsübergang zu erkennen ist, bleibt die Ladungsordnungstemperatur  $T_{CO}$  bei größeren Dotierungen ( $x \geq 0.3$ ) von der Praseodymkonzentration unabhängig und beträgt ca. 210 K.

Die Messung des Magnetowiderstandes in einem Feld von 4 kOe ist in Abbildung 4.16 (b) zu sehen. Für hohe Dotierungen ( $0.4 \geq x \geq 0.25$ ) wird der Magnetowiderstand „kolossal“. Bei Dotierungen zwischen 0.375 und 0.25 existiert ein Plateau von 80 - 210 K im Magnetowiderstand.

## Magnetisierung



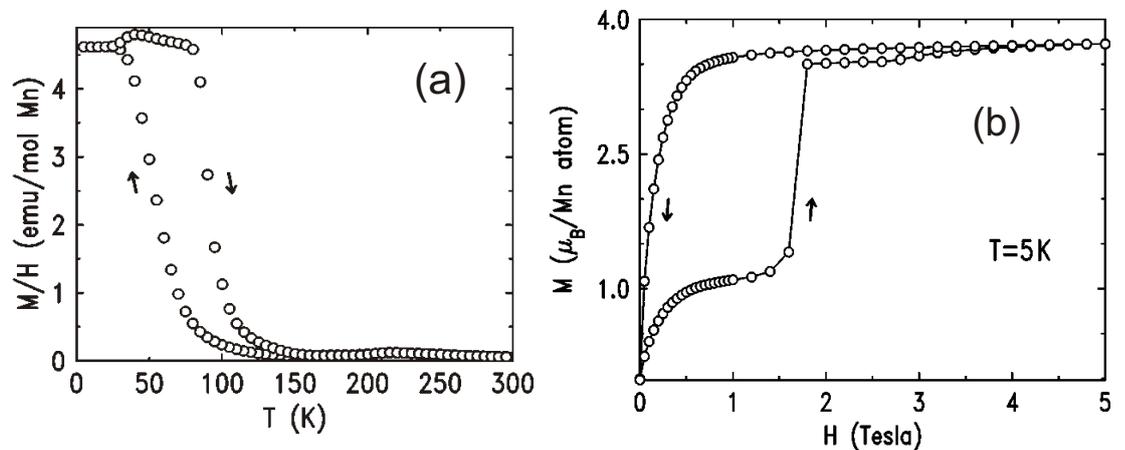
**Abbildung 4.17:** Sättigungsmagnetisierung für verschiedene Dotierungen bei 5 und 130 K. Im Inset ist die Magnetisierungskurve der Dotierung  $x = 0.35$  bei 130 K gezeigt (aus [4]).

In Abbildung 4.17 ist die Sättigungsmagnetisierung der verschiedenen Proben bei 5 K (geschlossene Quadrate) und bei 130 K (offene Quadrate) gezeigt. Im Inset sieht man die Magnetisierungskurve der Dotierung  $x = 0.35$  bei einer Temperatur von 130 K.

Hier ist ersichtlich, dass auch bei hohen Dotierungen noch ein ferromagnetischer Anteil der Probe existiert. Dies trifft auch bei Temperaturen, die deutlich oberhalb von  $T_{MI}$  aber noch unterhalb von  $T_{CO}$  liegen, zu. Für  $x = 0.35$ , wo der Metall-Isolator-Übergang bei ungefähr 70 K stattfindet und die Ladungsordnung bei 210 K auftritt, beträgt der Wert für die Sättigungsmagnetisierung der ferromagnetischen Komponente bei 130 K ca.  $0.4 \mu_{\text{Bohr}}/\text{Mn-Ion}$ . Dies ist im Inset verdeutlicht, in dem die Sättigung des ferromagnetischen Anteils mit einer gestrichelten Linie angedeutet ist. Das Auftreten einer ferromagnetischen Sättigungsmagnetisierung bei  $T < T_{CO}$  ist ein direkter Hinweis darauf, dass bei diesen Temperaturen eine ladungsgeordnete Phase mit einer ferromagnetischen Phase koexistiert.

Weiterhin kann man aus Abbildung 4.17 ablesen, dass die Sättigungsmagnetisierung stark abnimmt, wenn die Dotierung den Wert  $x = 0.3$  übersteigt. Das ist genau die Dotierung bei der  $T_{MI}$  unterdrückt wird und von 210 K auf 80 K fällt.

Bei tiefen Temperaturen (5 K) erreicht die Sättigungsmagnetisierung auch für  $x = 0$  nicht den optimalen Wert von  $\approx 4 \mu_{\text{Bohr}}/\text{Mn-Ion}$ . Dies weist auf einen ladungsgeordneten Anteil der Probe auch bei tiefen Temperaturen und niedriger Praseodym-Dotierung hin. Ähnliche Ergebnisse fanden Kiryukhin et al. in Magnetisierungsmes-



**Abbildung 4.18:** Links: magnetische Suszeptibilität einer  $x = 0.35$ -Probe in einem Feld von 100 Oe. Rechts: Magnetisierung der Probe in Abhängigkeit vom angelegten Feld bei einer Temperatur von 5 K. Es handelt sich um ZFC-Messungen, die Probe wurde also vor den Feldsweeps im Nullfeld abgekühlt (nach Kiryukhin et al. [36]).

sungen einer Probe mit der Dotierung  $x = 0.35$  [36]. Der typische Verlauf von  $M(T)$  ist in Abbildung 4.18 (a) dargestellt. Während die Probe bei hohen Temperaturen unmagnetisch ist, steigt die Magnetisierung beim Abkühlen unter  $T_{MI}$  stark an, bis sie bei tiefen Temperaturen sättigt. Der stark hysteretische Übergang in der Magnetisierung liegt im selben Temperaturbereich wie der starke Anstieg des Wi-

derstandes.

Unter den Voraussetzungen, dass: a) bei tiefen Temperaturen nur ein kleiner Teil der Probe metallisch ist, und b) der gesamte metallische Anteil auch ferromagnetisch ist, lässt sich, in dem man die Magnetisierung gegen das angelegte Feld aufträgt, der Anteil der ferromagnetischen Phase bei tiefen Temperaturen bestimmen. Dies ist in Abbildung 4.18 (b) gezeigt. Der ferromagnetische Anteil der Probe ist bei Feldern von ca. einem Tesla komplett ausgerichtet, während die gesamte Probe erst bei ca. 4 Tesla ferromagnetisch wird<sup>25</sup>. Aus dem Verhältnis der beiden Größen  $M(H \approx 1 \text{ Tesla})$  und  $M(H \approx 4 \text{ Tesla})$  lässt sich der Volumenanteil der ferromagnetischen Phase bestimmen. Er errechnet sich – in Übereinstimmung mit den Resultaten aus [4] – nach Kiryukhin et al. zu 30 % bei 5 K und zu 9 % bei 70 K.

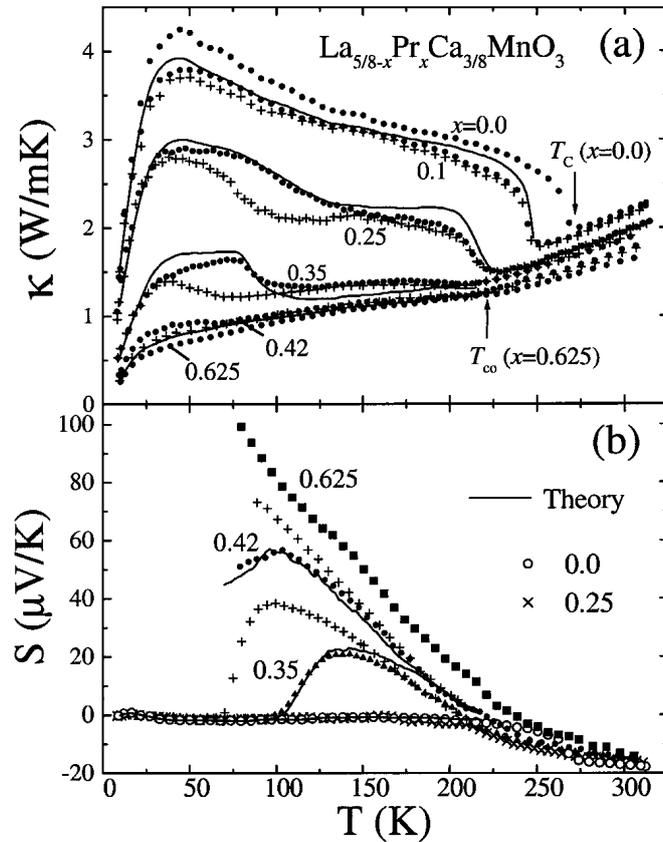
### Wärmeleitfähigkeit und Thermokraft

In Abbildung 4.19 (a) ist die Wärmeleitfähigkeit von  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  dargestellt. Hierzu sei zunächst angemerkt, dass die Wärmeleitfähigkeit in dieser Verbindung durch Phononenstreuung dominiert ist und elektrische Beiträge vernachlässigt werden können. Schätzt man mittels des Wiedemann-Frantz-Gesetzes den elektronischen Beitrag  $\kappa_{el}$  zur Wärmeleitfähigkeit aus den Widerstandsdaten ab, so zeigt sich, dass die gemessene Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  für alle Dotierungen ca. zwei Größenordnungen über  $\kappa_{el}$  liegt [5].

Bei hohen Temperaturen steigt  $\kappa$  leicht an und beträgt ungefähr 0.5 - 2 W/mK, was in der Größenordnung eines amorphen Festkörpers liegt [90]. Kim et al. interpretieren den Anstieg von  $\kappa$  als mögliche lokale, anharmonische Gitterverzerrungen, die mit kleinen Polaronen assoziiert werden [5, 91]. Bei der Temperatur des Ladungsordnungsüberganges macht  $\kappa$  einen Sprung, was auf eine Unterdrückung der lokalen Gitterverzerrungen (Polaronen) hinweist. Der Sprung von  $\kappa$  wird kleiner, wenn die Dotierung steigt. Insgesamt entwickelt sich  $\kappa(x = 0)$  stetig zu  $\kappa(x = 0.625)$ . Bei voller Praseodym-Dotierung ( $x = 0.625$ ) verhält sich die Wärmeleitfähigkeit wie die eines amorphen Festkörpers.

Die Thermokraft  $S$  in Abbildung 4.19 (b) zeigt ein deutlich anderes Verhalten als die Wärmeleitfähigkeit. Sie ist bei tiefen Temperaturen nahezu unabhängig von der Dotierung und weicht erst in der Nähe von  $T_{MI}$  vom metallischen Wert ( $x = 0$ ) ab. Bei hohen Temperaturen lässt sie sich durch eine Funktion der Form  $S(T) = S_0 + E_g/k_B T$  beschreiben, wobei die dotierungsabhängige Konstante  $E_g$  systematisch von 4 meV bei  $x = 0$  auf 12 meV bei  $x = 0.625$  ansteigt. In der Umgebung von  $T_{MI}$  wird  $S$  mit fallender Temperatur kleiner, also metallischer. Dies geschieht bei deutlich höheren Temperaturen als die drastischen Änderungen in  $\rho$  und  $\kappa$ . Für  $x = 0.35$  ist zum Beispiel  $T_C(\rho) \approx 110 \text{ K}$ ,  $T_C(\kappa) \approx 100 \text{ K}$  und  $T_C(S) \approx 130 \text{ K}$ .

<sup>25</sup>Dass die gesamte Probe ferromagnetisch wird, erkennt man an der Sättigungsmagnetisierung von  $\approx 4 \mu_B/\text{Mn-Atom}$ .



**Abbildung 4.19:** Wärmeleitfähigkeit (oben) und Thermokraft (unten) von  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  (aus [5]).

### Beschuss mit Röntgenstrahlung

Kiryukhin et al. haben gezeigt, dass durch Bestrahlung mit Röntgenlicht die ladungsgeordnete Phase in  $\text{La}_{0.275}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$  zu Gunsten einer metallischen Phase zerstört wird [36], was mit den Beobachtungen von anderen Gruppen in ähnlichen Substanzen übereinstimmt<sup>26</sup> [93–95]. Der photoinduzierte Übergang in der ladungsgeordneten Phase findet nur unterhalb von  $T=50$  K statt. Dabei relaxieren die Gitterverzerrungen der ladungsgeordneten Phase geringfügig<sup>27</sup>. Die Ladungsordnung kann nach einem photoinduziertem Übergang reaktiviert werden, indem die Probe auf  $T > 60$  K erwärmt wird. Es scheint ein genereller Unterschied zwischen dem temperaturgetriebenen Metall-Isolator-Übergang und dem photoinduzierten Auftreten

<sup>26</sup>Miyano et al. konnten in  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  sogar einen Metall-Isolator-Übergang nachweisen, der durch sichtbares Licht induziert wird [92].

<sup>27</sup>Starke Elektronen-Gitter-Kopplungen führen in dotierten Manganaten dazu, dass sich die Strukturparameter in der ladungsgeordneten Phase von denen der ferromagnetischen Phase unterscheiden [66].

der ferromagnetischen Phase zu bestehen. Im ersten Fall ist kein Einfluss des Metall-Isolator-Überganges auf die ladungsgeordnete Phase zu beobachten, während im zweiten Fall die Leitfähigkeit der Probe simultan mit der Zerstörung der ladungsgeordneten Phase steigt<sup>28</sup>.

## 4.8.2 Hinweise auf Phasenseparation

Die Untersuchungen der thermodynamischen Größen liefern – wie im vorherigen Abschnitt schon angedeutet – viele Anhaltspunkte für einen perkolativen Charakter des Metall-Isolator-Überganges in  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ . Das bedeutet, dass der CMR nicht durch einen Phasenübergang einer ferromagnetisch-metallischen zu einer ladungsgeordneten Phase, sondern durch den perkolativen Transport über ferromagnetischer Domänen bestimmt ist. Dieser Transport hängt stark von der relativen Spinorientierung benachbarter ferromagnetischer Domänen ab, die durch ein externes Feld kontrolliert werden kann.

Weitere – aus den verschiedenen Messmethoden gewonnene – Hinweise auf einen phasenseparierten Zustand sind im Folgenden kurz erläutert.

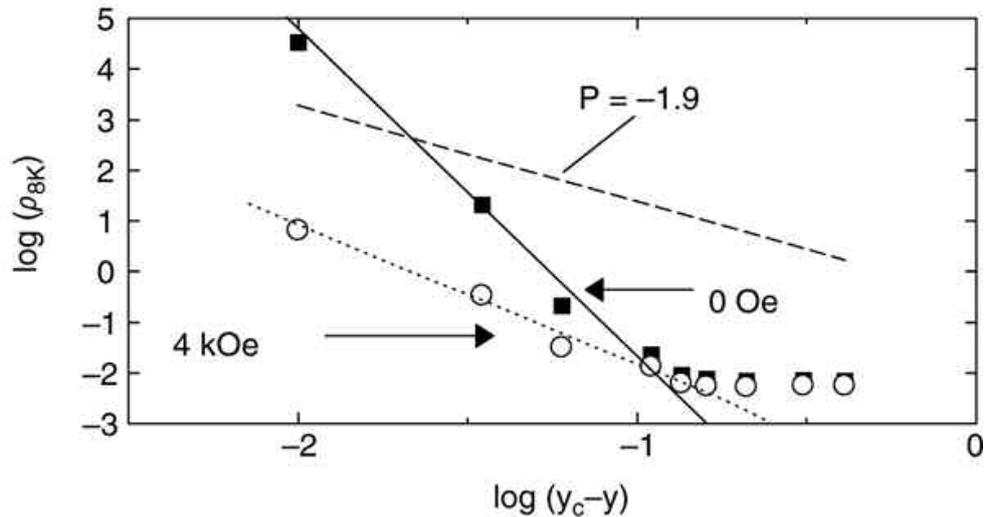
### Widerstand

Um eine Erklärung für den – in Abbildung 4.16 gezeigten – ungewöhnlich großen Restwiderstand  $\rho_0$  der Proben mit großem Praseodym-Gehalt zu finden, wurde von Uehara et al.  $\rho_0$  mit den Vorhersagen von Perkolationsstheorien verglichen<sup>29</sup>. Dazu wurde  $\log \rho_0$  als Funktion von  $\log(x_c - x)$  geplottet, was in Abbildung 4.20 dargestellt ist. Die kritische Praseodymkonzentration  $x_c$ , ab der kein Metall-Isolator-Übergang mehr auftritt, wurde hier als 0.41 angenommen. Das Ergebnis zeigt im Bereich  $x \geq 0.3$  einen – wie von der Perkolationsstheorie vorhergesagten – linearen Zusammenhang zwischen  $\log \rho_0$  und  $\log(x_c - x)$ . Allerdings ist die Größe der Steigung mit einem Wert von -6.9 weit entfernt von der Vorhersage (-1.9; gestrichelt dargestellt) [96].

Diese Diskrepanz ist jedoch zumindest teilweise dadurch zu erklären, dass die Leitfähigkeit zwischen benachbarten ferromagnetischen Domänen im Doppelaustauschmodell bei einer zufälligen Ausrichtung stark reduziert ist. Um dies zu überprüfen, wurden die Restwiderstände in einem Magnetfeld von 4 kOe bestimmt und  $\log \rho_0(4kOe)$  ebenso gegen  $\log(x_c - x)$  aufgetragen (gepunktete Linie in Abbildung 4.20). Ein Magnetfeld von 4 kOe ist einerseits ausreichend, um die ferromagnetischen Domänen auszurichten, und andererseits klein genug, um die ladungsgeordneten Domänen nicht zu beeinflussen [78]. Die resultierende Steigung wird zu -2.6 bestimmt, was der Vorhersage von -1.9 näher kommt. Dieser Ansatz trifft natürlich nur dann zu, wenn

<sup>28</sup>Dies ist im 3-Phasenbild (vergleiche Abschnitt 4.8.3) leicht zu verstehen, wenn man annimmt, dass bei einem temperaturgetriebenen Metall-Isolator-Übergang die Veränderungen der  $I_2$ -Phase für den Metall-Isolator-Übergang verantwortlich sind und im anderen Fall die CO-Phase ferromagnetisch wird.

<sup>29</sup>Dabei wurde der Restwiderstand  $\rho_0$  mit dem Widerstand bei 8 K gleichgesetzt.



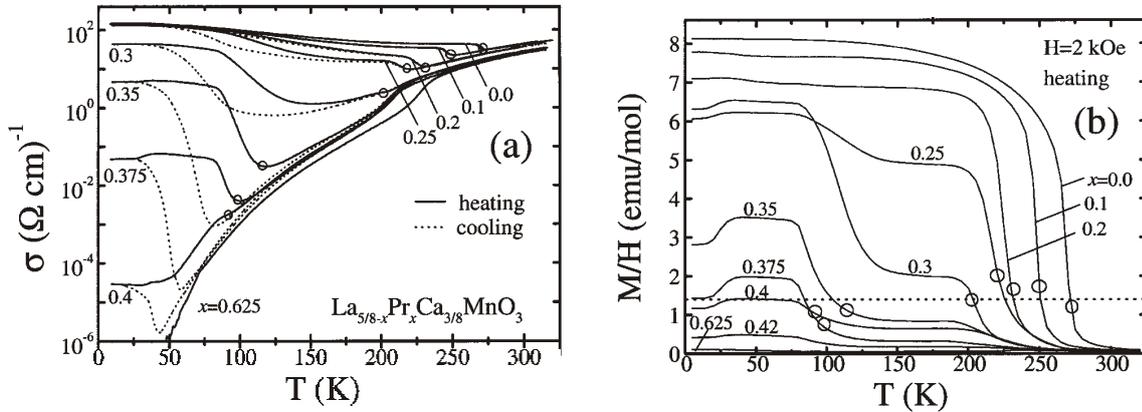
**Abbildung 4.20:** Logarithmus des Restwiderstandes aufgetragen gegen  $\log(x_c - x)$ . Die gefüllten Quadrate entsprechen den Ergebnissen im Nullfeld, die offenen Kreise denen in einem Feld von 4 kOe. Die gestrichelte Linie veranschaulicht die Vorhersage der Perkolationsstheorie (aus [4]).

die ferromagnetischen Domänen, die unterhalb der Perkolationsgrenze miteinander verbunden sind, im Nullfeld nicht ausgerichtet werden. Das bedeutet, dass es sich um eine kurzreichweitige ferromagnetische Ordnung handeln muss. Bei einer langreichweitigen ferromagnetischen Ordnung würden sich die ferromagnetischen Domänen (bei ausreichend großem Volumen) auch im Nullfeld ausrichten.

Die verbleibende Abweichung zur – von der dreidimensionalen Perkolationsstheorie vorhergesagten – Steigung von -1.9 lässt sich eventuell durch Effekte an den Domänengrenzen erklären. So können zum Beispiel Streuungen an der Domänengrenze und der Proximity-Effekt den Widerstand in der ferromagnetischen Phase beeinflussen.

### Magnetisierung

In Abbildung 4.21 (b) sind mit den offenen Kreisen die Übergangstemperaturen des Metall-Isolator-Übergang eingezeichnet, die aus den Leitfähigkeitsdaten (Abbildung 4.21 (a)) bestimmt wurden. Sie sind hier – im Gegensatz zu [4](vergl. Abschnitt 4.8.2) – als das lokale Minimum der Leitfähigkeit und nicht als das lokale Maximum der Steigung des Widerstandes (bzw. lokale Minimum der Steigung der

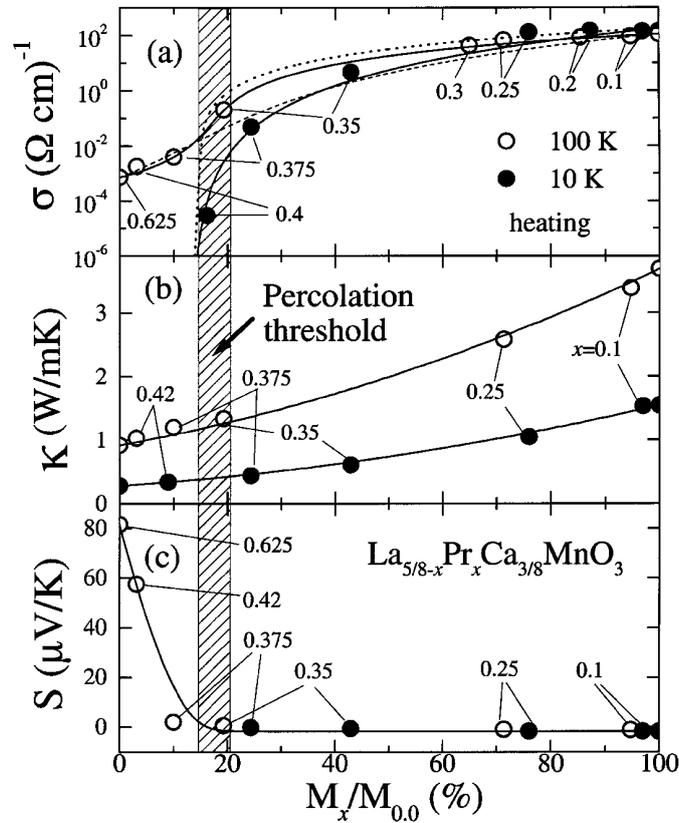


**Abbildung 4.21:** Leitfähigkeits- (links) und Magnetisierungskurven (rechts) von  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  (aus [5]).

Leitfähigkeit) definiert. Die Daten zeigen, dass bei  $T_{MI}$  die Magnetisierung ungefähr 17 % der Sättigungsmagnetisierung beträgt (gestrichelte Linie in Abbildung 4.21 (b)). Die Sättigungsmagnetisierung ist dabei die maximale Magnetisierung des undotierten Systems ( $x = 0$ ). Der Wert von 17 % liegt nahe am dreidimensionalen Perkolationsübergang<sup>30</sup>. Ebenso verhält es sich, wenn man bei verschiedenen Dotierungen für eine feste Temperatur die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma(x, T)$ , die thermische Leitfähigkeit  $\kappa$  und die Thermokraft  $S$  gegen den Quotienten aus der Magnetisierung bei dieser Temperatur und Dotierung ( $M_x(T)$ ) und der Magnetisierung der ferromagnetischen Probe (also bei der Dotierung  $x = 0$ ) bei dieser Temperatur ( $M_0(T)$ ) aufträgt. Dies ist in Abbildung 4.22 gezeigt. Offensichtlich findet ein Metall-Isolator-Übergang immer genau dann statt, wenn  $f(T, x) := M_x(T)/M_0(T)$  ungefähr 17 % beträgt. In  $f(x, T)$  ist die natürliche Temperaturabhängigkeit eines Ferromagneten enthalten, denn  $f(x, T)$  bezieht die Magnetisierung  $M_x(T)$  nicht auf die Sättigungsmagnetisierung bei  $T = 0$ , sondern auf die temperaturabhängige Funktion  $M_0(T)$ . Die Temperaturabhängigkeit der Thermokraft lässt sich mit der Annahme, dass es sich um ein isotropes, binäres Metall-Isolator-Gemisch handelt, durch eine Theorie von Bergmann und Levy erklären [99]. Dazu wird die effektive Thermokraft als Funktion der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit im isolierenden bzw. metallischen Fall dargestellt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Abbildung 4.19 (b) und 4.22 (c) durch die durchgezogenen Linien dargestellt. Dabei wurde vorausgesetzt, dass der metallische Fall den Ergebnissen der Dotierung  $x = 0$  und der isolierende Fall den Ergebnissen der Dotierung  $x = 0.625$  entspricht.

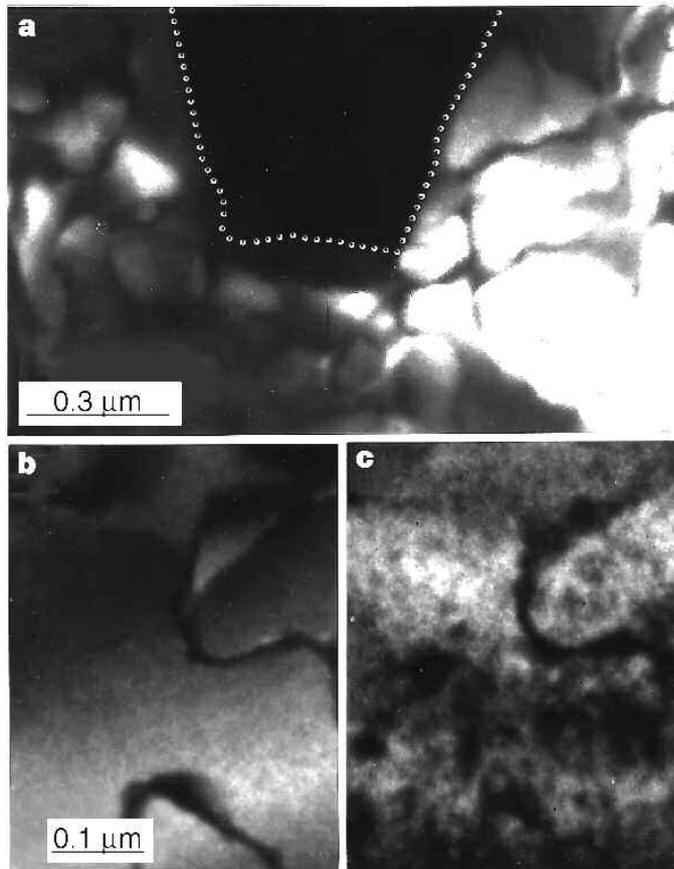
Ebenso kann man mit einer Theorie von McLachlan (General-Effective-Medium-Equation, GEM-Theorie für binäre Metall-Isolator-Gemische, [100]) die effektiven

<sup>30</sup>Der tatsächliche kritische Volumenanteil ist sehr schwer zu bestimmen. Geht man bei theoretischen Berechnungen von einem Gitter aus, und nimmt an, dass jeder Gitterplatz mit einer Kugel besetzt ist, so findet man – abhängig vom Gittertyp – kritische Volumenanteile von 14.5 – 16.7 % [97, 98].



**Abbildung 4.22:** Leitfähigkeit  $\sigma$  (a), Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  (b) und Thermokraft  $S$  als Funktion von  $M_x/M_0$  bei  $T = 100$  K (offene Kreise) und  $T = 10$  K (gefüllte Kreise) (aus [5]).

Werte für  $\sigma$  und  $\kappa$  berechnen [99–104]. Die theoretischen Vorhersagen sind in den Graphen 4.19 (a) und 4.22 (a) und (b) als durchgezogene Linien eingezeichnet. In der Berechnung der Leitfähigkeitsdaten (Abbildung 4.22 (a)) wurde in der GEM-Theorie ein kritischer Exponent  $t = 4$  eingesetzt, obwohl die GEM-Theorie im dreidimensionalen Fall einen kritischen Exponenten  $t \approx 2$  voraussagt. Die Auswertung mit  $t = 2$  entspricht den gestrichelten Linien und kann die Daten vor allem im Tieftemperaturbereich nicht beschreiben. Ein solch drastischer Anstieg des kritischen Exponenten wurde schon im Tunneltransport von Metall-Isolator-Gemischen gefunden [102,105], was möglicherweise ein Hinweis auf die Bedeutung von Tunnelprozessen zwischen ferromagnetischen Clustern bei tiefen Temperaturen sein kann. Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit kann dafür aber keine weitere Bestätigung liefern, da sich deren Daten sowohl mit  $t = 2$  als auch mit  $t = 4$  gut beschreiben lassen.



**Abbildung 4.23:** Dunkelfeldaufnahmen von  $La_{5/8-x}Pr_xCa_{3/8}MnO_3$ , die mit Hilfe eines Überstrukturefflexes der Ladungsordnung erstellt wurden (nach Uehara et al. [4]). In Abbildung (a) ist die Dotierung  $x = 0.375$  bei einer Temperatur von 20 K gezeigt, in (b) und (c) die Dotierung  $x = 0.4$  bei den Temperaturen  $T = 17$  K und  $T = 120$  K., wobei die beiden Aufnahmen (b) und (c) das gleiche Gebiet der Probe zeigen.

### Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Direkte Hinweise auf eine Koexistenz von verschiedenen Phasen liefern die – in Abbildung 4.23 gezeigten – elektronenmikroskopischen Untersuchungen von Uehara et al. [4]. Dabei wurde ein charakteristischer Überstrukturefflex der ladungsgeordneten Phase benutzt, um Dunkelfeldaufnahmen der Probe zu machen<sup>31</sup>. Im oberen

<sup>31</sup>Anmerkung zur Dunkelfeld-Elektronenmikroskopie: Durch elastische Streuung von Elektronen an Gitteratomen und durch anschließende konstruktive Interferenz entsteht in der hinteren Brennebene ein charakteristisches Beugungsbild aus einzelnen Braggreflexen und dem durchgehendem Strahl. Jeder Reflex beschreibt eine Schar von parallelen Ebenen. Er entsteht durch konstruktive

Teil der Abbildung ist die Koexistenz von ladungsgeordneten (weiß) und ferromagnetischen (schwarz, markiert) Domänen<sup>32</sup> von  $\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  bei 20 K zu sehen, wobei die Größe der verschiedenen Domänen mehrere tausend Å beträgt. Die Ergebnisse von anderen Dotierungen zeigen ein schnelles Anwachsen der ladungsgeordneten Phase mit steigender Praseodymkonzentration. Ansonsten stimmen sie aber mit den oben genannten Beobachtungen überein. Auch von anderen Gruppen wurden Hinweise auf einen phasenseparierten Zustand in Manganaten gefunden [93, 106–116]. Chen et al. [107] und Mori et al. [108] wiesen zum Beispiel nach, dass in dem antiferromagnetisch-isolierenden  $\text{LaMnO}_3$  eine Dotierung mit Ladungsträgern zu einer Clusterbildung der Ladungsträger – und damit zu ferromagnetischen Domänen – führt. Allerdings steht das von Uehara et al. beobachtete Auftreten von Domänen mit einer charakteristischen Größe von mehreren tausend Å in starkem Kontrast zu diesen Ergebnissen. Die in [107] und [108] beschriebene Art der Phasenseparation existiert nämlich nur auf der Längenskala von einigen Nanometern, da die Ladungsneutralität eine Ladungsseparation auf einer größeren Längenskala verhindern würde. Die Phasenseparation in  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  muss also von einer anderen Art sein.

Ein weiterer Beleg dafür sind die – im unteren Teil von Abbildung 4.23 gezeigten – Bilder der Probe mit der Dotierung  $x = 0.4$  bei 17 K (Teil b) und 120 K (Teil c). Bei einer Erhöhung der Temperatur von 17 K auf 120 K zerfällt die ladungsgeordnete Mikrostruktur (b) in Nanodomänen (c), die sowohl ladungsgeordnet (helle Bereiche) als auch ferromagnetisch (dunkle Bereiche) sein können<sup>33</sup>. Diese Struktur aus Nanodomänen ist vergleichbar mit den von Chen et al. [107] und Mori et al. [108] gezeigten Ergebnissen.

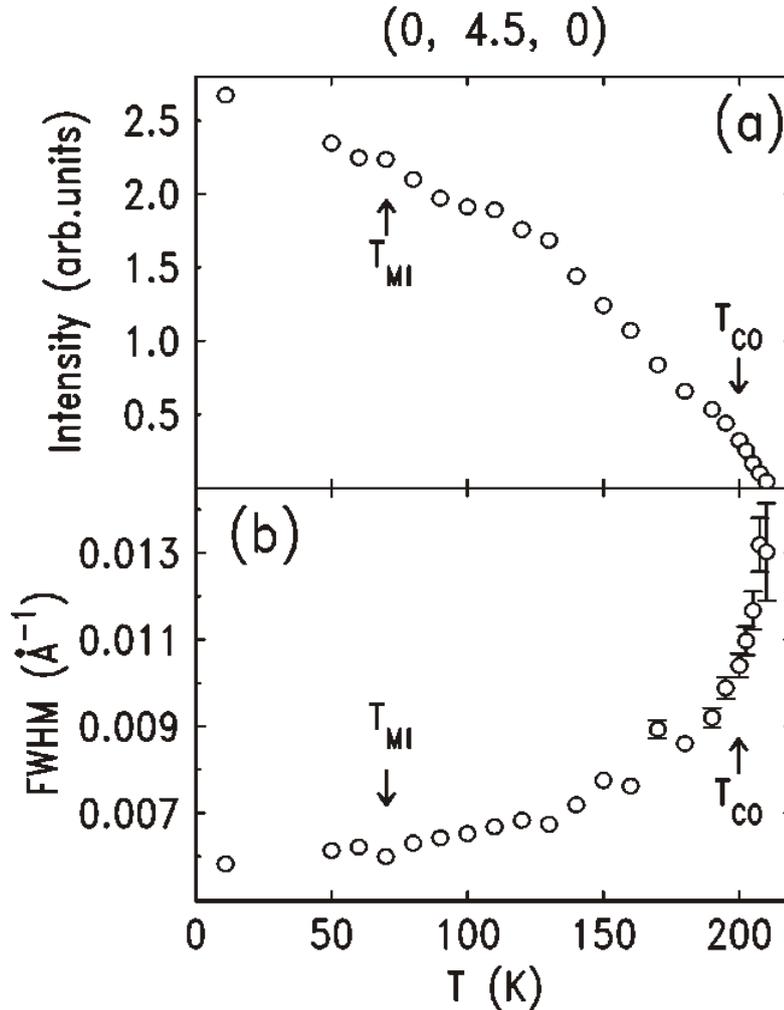
Auch Deac et al. fanden Hinweise auf die Koexistenz von verschiedenen Phasen [30]. Sie untersuchten eine Reihe von  $\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ -Polykristallen, die sich durch verschiedene Sintertemperaturen während der Herstellung unterscheiden. In Abhängigkeit dieser Sintertemperatur erhält man in diesen Proben unterschiedliche Korngrößen und proportional dazu verschiedene Sättigungsmagnetisierungen bei tiefen Temperaturen (5 K), was mit den Volumenanteilen der ferromagnetischen Phase korreliert. Betrachtet man die Relaxation der Magnetisierung nach dem Anlegen eines externen Feldes, so beobachtet man zwei verschiedene Relaxationsprozesse, die einerseits der Relaxation der Orientierung der magnetischen Momente und andererseits der Relaxation des magnetischen Volumenanteils zugeschrieben werden.

---

Interferenz von Elektronen, die an diesen Ebenen gestreut werden. Bei einer Dunkelfeldaufnahme wird durch eine Blende in der hinteren Brennebene ein einzelner Braggreflex ausgewählt. Dadurch werden im Bild nur die Bereiche dargestellt, die in diesen Reflex streuen.

<sup>32</sup>Die Aussage der Dunkelfeldaufnahme bezüglich des markierten Bereiches ist lediglich diese, dass es sich nicht um die ladungsgeordnete Phase handelt. Eine Identifikation mit der ferromagnetischen Phase beruht auf dem Vergleich mit den Magnetisierungsdaten, die die Existenz einer ferromagnetischen Phase suggerieren.

<sup>33</sup>Bei den geschwungenen schwarzen Linien innerhalb der ladungsgeordneten Domäne handelt es sich um Antiphasengrenzen, wie sie auch in Dunkelfeldaufnahmen von anderen Verbindungen gefunden wurden [89].



**Abbildung 4.24:** Temperaturabhängigkeit der Intensität (a) und Halbwertsbreite (b) des  $(0, 4.5, 0)$ -Überstrukturreflexes einer Probe mit Dotierung  $x = 0.35$ . Die Daten sind während des Abkühlvorgangs aufgenommen worden (nach Kiryukhin et al. [36])

### 4.8.3 Hinweise auf eine zweite ladungsgeordnete Phase

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen an einer  $\text{La}_{0.275}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ -Probe zeigen unterhalb von  $T_{CO}$  zwei Überstrukturreflexe, die dem ladungsgeordneten Zustand zugeschrieben werden [36]. Dabei ist die Intensität der beiden Überstrukturreflexe proportional zur „Güte“ der Ladungsordnung bzw. – in inhomogenen Systemen – zum Volumenanteil der ladungsgeordneten Phase.

Die in Abbildung 4.24 dargestellten Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit dieser Reflexe zeigen ein kontinuierliches Anwachsen der Ladungsordnungsreflexe beim Abkühlen der Probe unter  $T_{MI}$ . Kiryukhin et al. interpretieren dies so, dass

eine Ausdehnung der ferromagnetisch-metallischen Phase innerhalb der ladungsgeordnete Phase in dieser Probe nicht stattfinden kann, weil dies eine Verringerung der Intensitäten der Ladungsordnungsreflexe zur Folge hätte. Ein Ansteigen der Intensität der Röntgenreflexe ist allerdings kein direkter Hinweis auf die Existenz einer dritten Phase, da diese Intensitätszunahme zwei unterschiedliche Ursachen haben kann. Zum Einen steigt in einer inhomogenen Probe die Intensität der Ladungsordnungsreflexe genau dann an, wenn sich das Volumen der ladungsgeordneten Phase vergrößert. Zum Anderen kann sich der Ladungsordnungsreflex aber auch in einer homogenen Probe verstärken, nämlich genau dann, wenn sich der Ordnungsparameter verändert, also die Ladungsordnung verbessert wird. Dieser Effekt kann auch eine Verkleinerung des Volumenanteils der ladungsgeordneten Phase überkompensieren, so dass trotz Verringerung des Volumens der ladungsgeordneten Phase eine Verstärkung der Ladungsordnungsreflexe zu beobachten wäre. Kiryukhin et al. schließen diese Möglichkeit jedoch mit der folgenden Begründung aus:

Die Magnetisierungsdaten zeigen, dass die Probe bei tiefen Temperaturen ( $\approx 10$  K) einen Volumenanteil von fast 30 % der ladungsgeordneten Phase enthält (vergleiche Abbildung 4.18). Wenn die Ursache der Perkolation bei  $T_{MI}$  ausschließlich das Anwachsen der ferromagnetischen- auf Kosten der ladungsgeordneten Phase wäre, müsste die Änderung des Ordnungsparameters diesen großen Anteil überkompensieren, um für ein Ansteigen der Intensität der Reflexe bei einer Temperaturerniedrigung zu sorgen. Da die Änderung des Ordnungsparameters weit unterhalb von  $T_{CO}$  als sehr gering anzunehmen ist<sup>34</sup>, und  $T_{MI}$  ( $\approx 70$  K) ungefähr 130 K unterhalb von  $T_{CO}$  ( $\approx 200$  K)<sup>35</sup> liegt, scheint diese Möglichkeit der Überkompensation nicht in Frage zu kommen. Dies wird auch durch die beobachteten Halbwertsbreiten der Ladungsordnungsreflexe untermauert. Die Halbwertsbreite dieser Reflexe ist umgekehrt proportional zur Korrelationslänge der ladungsgeordneten Phase. Abbildung 4.24 verdeutlicht, dass die Halbwertsbreite beim Abkühlen nicht gegen null tendiert und sich weit unterhalb von  $T_{CO}$  nur langsam ändert. Das bedeutet also, dass sich auch der Ordnungsparameter der ladungsgeordneten Phase in diesem Temperaturbereich nur langsam ändert und die Güte der Ladungsordnung nicht stark variiert. Kiryukhin et al. gehen daher von der Existenz einer dritten Phase aus, die oberhalb von  $T_{MI}$  paramagnetisch und isolierend, aber nicht ladungsgeordnet ist.

Der Metall-Isolator-Übergang würde dann durch eine Veränderung innerhalb dieser dritten Phase ( $I_2$ -Phase) verursacht. Dafür sehen sie zwei verschiedene Möglichkeiten:

Zum Einen kann die ferromagnetische Phase auf Kosten der  $I_2$ -Phase auf dieselbe Art und Weise, wie es für die ladungsgeordnete Phase (CO-Phase) erwartet wurde, wachsen. Zum Anderen besteht die Möglichkeit, dass die  $I_2$ -Phase ferromagnetisch wird, wobei der Phasenübergang aufgrund der Variation der Gitterverspannung auf einen großen Temperaturbereich verbreitert ist. Die Existenz der  $I_2$ -Phase könnte

<sup>34</sup>Der wesentliche Teil der Ladungsordnung setzt eben gerade bei  $T_{CO}$  ein.

<sup>35</sup>Die Übergangstemperaturen wurden als das jeweilige Maximum in der Ableitung des logarithmisch aufgetragenen Widerstandes bestimmt.

auf diese Weise in der Nähe von  $T_{MI}$  zu isolierenden „Flaschenhälsen“ führen und durch kleine Fluktuationen innerhalb dieser Regionen einen Metall-Isolator-Übergang hervorrufen.

Die Ergebnisse von Kiryukhin et al. werden von Lee et al., die temperatur- und magnetfeldabhängige Spektren der optischen Leitfähigkeit eines Einkristalls der Dotierung  $x = 0.35$  aufgenommen haben, bestätigt [81]. Sie beobachteten unterhalb von  $T_{MI}$  das Auftreten von mindestens zwei weiteren Absorptionsbändern in der optischen Leitfähigkeit, die mit einer ferromagnetisch-metallischen und einer ladungsungeordnet-isolierenden Phase assoziiert werden, auftreten. Desweiteren fanden Lee et al., dass sich der Volumenanteil der ladungsgeordneten Phase unterhalb von  $T_{MI}$  nicht signifikant ändert, die ferromagnetisch-metallische Phase also nicht auf Kosten der ladungsgeordneten Phase zunimmt.

#### 4.8.4 Zusammenfassung

Der Grundzustand von  $\text{La}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  ist ferromagnetisch-metallisch, der von  $\text{Pr}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  ladungsgeordnet-isolierend. Mit der Variation der Lanthan- bzw. Praseodymkonzentration lässt sich die Verbindung zwischen diesen beiden Zuständen variieren, wobei sich dabei die thermodynamischen Größen  $\sigma$ ,  $M$ ,  $\kappa$  und  $S$  stetig vom einem Grenzfall zum anderen entwickeln. Elektronenmikroskopische Untersuchungen weisen in Verbindung mit Magnetisierungsdaten auf die Koexistenz einer ferromagnetisch-metallischen und einer ladungsgeordnet-isolierenden Phase in  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  hin. Bemerkenswert an dieser Phasenseparation ist dabei die Domänengröße von mehreren tausend Å, die nicht durch gängige Theorien erklärt werden kann. Neben den Dunkelfeldaufnahmen können auch andere Messungen im Bild von phasenseparierten Zuständen verstanden werden: Während nämlich sowohl die Widerstandsdaten als auch die Magnetisierungskurven auf einen perkolativen Charakter des Metall-Isolator-Überganges hinweisen, können auch die Temperatur- und Dotierungsabhängigkeit von Thermokraft und elektrischer sowie thermischer Leitfähigkeit in einem weiten Rahmen durch die Effektiv-Medium-Theorie von binären M-I-Gemischen beschrieben werden. Das Auffinden von zwei separaten Relaxationsprozessen in zeitabhängigen Magnetisierungsmessungen scheint das Szenario von ferromagnetischen Domänen innerhalb einer ladungsgeordneten Umgebung zu bestätigen.

Wenn auch die Anzeichen auf die Koexistenz von zwei verschiedenen Phasen sehr deutlich sind, so sind sowohl die physikalischen Ursachen, die zu einer Clusterbildung von der beobachteten Größenordnung führen, als auch der genaue physikalische Hintergrund des Metall-Isolator-Überganges noch umstritten. Untersuchungen von Kiryukhin et al. [36] und Lee et al. [81] an einem Einkristall mit der Dotierung  $x = 0.35$  zeigen beispielsweise, dass es keine Hinweise auf ein Anwachsen der ferromagnetischen auf Kosten der ladungsgeordneten Phase gibt, was durch das Auftreten einer dritten Phase erklärt werden kann. Die Existenz und die Eigenschaften

dieser dritten Phase sind aber noch nicht hinreichend geklärt.

Schließlich gibt es bei der Interpretation der – in diesem Kapitel dargestellten – Messergebnisse noch viele offene Fragen: Zum Beispiel weicht die Steigung des logarithmischen Restwiderstandes in Abbildung 4.20 von den Vorhersagen der Perkolationsstheorie ab. Auch die Bedeutung des kritischen Exponenten  $t = 4$  bei der Interpretation der Leitfähigkeitsdaten mit der GEM-Theorie ist noch fraglich. Selbst der Versuch, das Volumen der ferromagnetischen Cluster am Metall-Isolator-Übergang anhand der Sättigungsmagnetisierung zu bestimmen, ist nicht eindeutig, da die Temperatur des Metall-Isolator-Überganges nicht konsistent definiert ist (lokales Minimum des Widerstandes  $\leftrightarrow$  Maximum der Steigung des Widerstandes). Dies führt, je nach Betrachtung, zu beträchtlichen Abweichungen der Ergebnisse. Beispielsweise variiert  $T_{MI}$  der Dotierung  $x = 0.3$  aufgrund der unterschiedlichen Definition zwischen 80 K [4] und 210 K [5].

Die im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführten und im folgenden Kapitel beschriebenen Experimente und deren Interpretation liefern weitere Aufklärung über den tatsächlichen physikalischen Hintergrund des phasenseparierten Zustandes in  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  und sind im folgenden Kapitel beschrieben.



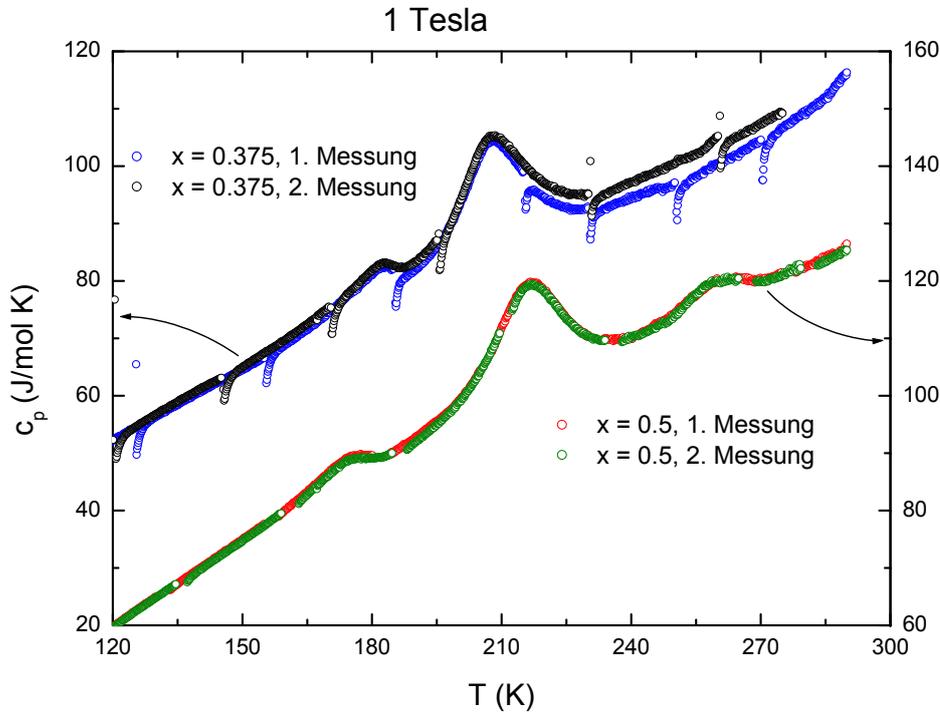
# Kapitel 5

## Messergebnisse und Diskussion

Die in Kapitel 4.8 beschriebenen Ergebnisse lassen noch viele Fragen über die physikalischen Eigenschaften von  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  offen. Mit der Bestimmung der spezifischen Wärme – im Zusammenhang mit Magnetisierungs- und Widerstandsmessungen – in verschiedenen Magnetfeldern stand in dieser Arbeit ein ideales Instrument zur Verfügung, um weitere Erkenntnisse über die physikalischen Phänomene in  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  zu liefern. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in diesem Kapitel vorgestellt und diskutiert. Gegenstand der Experimente waren im Wesentlichen Messungen der spezifischen Wärme in einem Temperaturbereich von 2 - 300 K bei externen Magnetfeldern von 0 - 14 Tesla, die mit Hilfe der im Anhang A beschriebenen Kalorimetern durchgeführt wurden. Zusätzlich tragen die – von Christian Hess und Rüdiger Klingeler durchgeführten – Widerstands- und Magnetisierungsmessergebnisse zur Diskussion bei. Die Widerstandsmessungen wurden mittels einer konventionellen Vierpunktmethode vorgenommen, deren experimentelle Details in der Dissertation von Sven Uhlenbruck [117] erklärt werden, während das Phoner-Magnetometer, welches für die Bestimmung der Magnetisierungskurven verwendet wurde, ausführlich in der Doktorarbeit von Markus Hücker beschrieben ist [118].

### 5.1 Charakterisierung der Proben

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden Proben untersucht, die aus der gleichen Charge stammen, wie diejenigen, über die S.-W. Cheong mit verschiedenen Mitarbeitern die bisherigen Erkenntnisse zur Phasenseparation in  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  veröffentlicht hat [4, 5, 30, 85, 86]. Es handelt sich dabei um – von o.g. Gruppe nach einem Standardverfahren hergestellte – Polykristalle mit den Dotierungen  $x = 0.3, 0.375, 0.42$  und  $0.5$ . Eine Beschreibung des Herstellungsverfahrens findet sich u.a. in [30, 119].

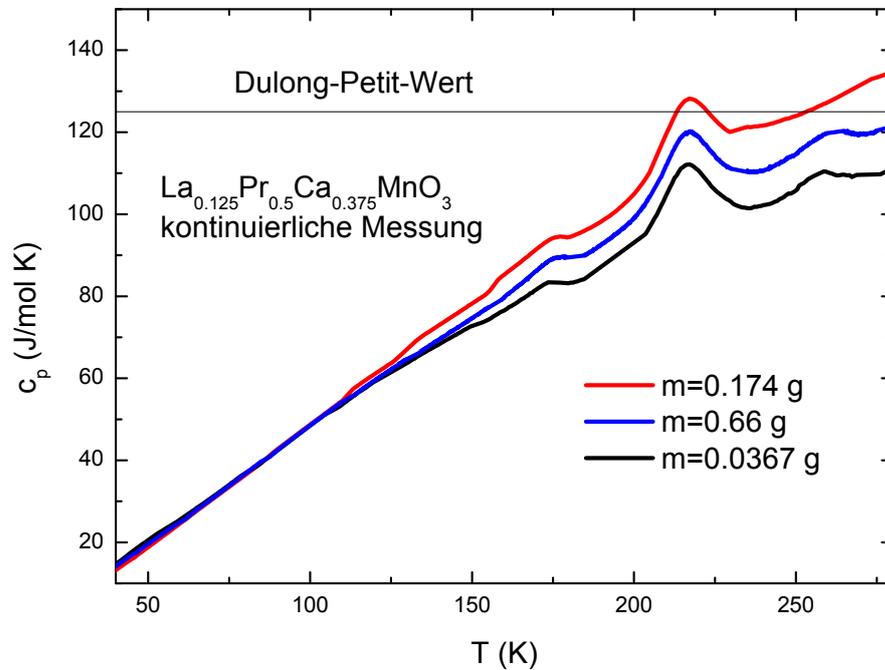


**Abbildung 5.1:** Vergleich mehrerer Messungen von  $La_{5/8-x}Pr_xCa_{3/8}MnO_3$  unter gleichen Bedingungen. Bei den Daten von  $La_{2/8}Pr_{3/8}Ca_{3/8}MnO_3$  sind die  $\dot{T}_0$ -Abgleiche zu erkennen, die bei  $La_{0.125}Pr_{0.5}Ca_{0.375}MnO_3$  gelöscht wurden (Vergl. Kapitel 3.2).

### Anmerkung zur Qualität der Proben

Bei der Analyse der experimentellen Ergebnisse hat sich gezeigt, dass eine zuverlässige und exakte Bestimmung der Absolutwerte der spezifischen Wärme bei hohen Temperaturen in diesen Proben nicht möglich ist. Oberhalb von ca. 160 K sind die Messkurven nicht ohne weiteres reproduzierbar. Dies trifft vor allem auf die Proben mit den Dotierungen 0.3 und 0.375 zu, konnte aber prinzipiell bei allen untersuchten Manganaten beobachtet werden, was in Abbildung 5.1 deutlich gemacht ist. Während die Messdaten der Probe mit der Dotierung  $x = 0.5$  nahezu aufeinander liegen, ist der Unterschied zwischen den beiden Kurven der Dotierung  $x = 0.375$  bei hohen Temperaturen erheblich. Als Ursache für diese Diskrepanz kommen verschiedene Möglichkeiten in Frage.

Zum Einen könnte es sich um einen systematischen Fehler, wie zum Beispiel Schwankungen des Heiz- oder Messstroms, in der Messapparatur handeln. Dies kann aber ausgeschlossen werden, weil die Abweichungen der spezifischen Wärme nur in den untersuchten Manganaten zu beobachten waren, während zwischenzeitliche Messungen an anderen Proben (z. B. Silikat) dieses Problem nicht aufwiesen.

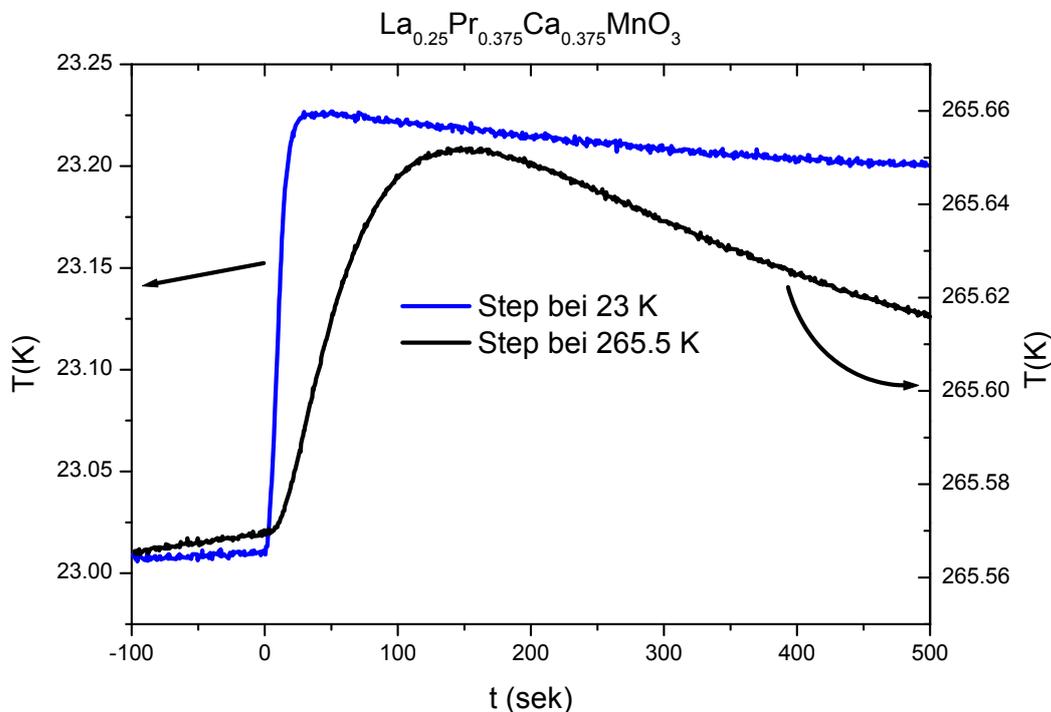


**Abbildung 5.2:** Spezifische Wärme von  $\text{La}_{0.125}\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$  in Abhängigkeit von der Masse der Probe.

Zum Anderen können die Gegebenheiten der Probe für eine Messung der spezifischen Wärme ungeeignet sein. Das wäre zum Beispiel dann der Fall, wenn die Wärmekapazität der Probe so klein ist, dass die Messungen wesentlich von der Adenda beeinflusst werden, oder wenn die Oberfläche der Probe kleiner als die des Heizers ist, so dass ein Teil der Heizleistung an die Umgebung abgestrahlt wird. Die Untersuchung der Proben und der Messdaten zeigte, dass prinzipiell alle äußeren Parameter (Masse, Wärmekapazität, Oberflächenbeschaffenheit, Vergleich der Probedriften und der  $\dot{T}_0$ -Abgleiche) mit denen anderer (problemloser) Proben, übereinstimmen. Allerdings konnte festgestellt werden, dass die Messergebnisse generell dann besser werden, wenn die Probenmasse verkleinert wird<sup>1</sup>. In Abbildung 5.2 ist der Vergleich der Nullfeldmessungen an drei verschiedenen Teilen<sup>2</sup> einer Probe mit Dotierung  $x = 0.5$  gezeigt. Es ist deutlich zu sehen, dass der Absolutwert der Probe mit der größten Masse bei hohen Temperaturen oberhalb des Dulong-Petit-Wertes (125 J/(molK)) liegt. Da die spezifische Wärme der Probe in diesem Bereich durch

<sup>1</sup>Dies ist insofern erstaunlich, weil die spezifische Wärme per Definition unabhängig von der Probenmasse ist.

<sup>2</sup>Nachdem zunächst die ganze Probe gemessen wurde, wurde sie in zwei unterschiedlich große Teile geschnitten und beide Teile nochmals gemessen.



**Abbildung 5.3:** Vergleich zweier Heizsteps bei verschiedenen Temperaturen.

den phononischen Anteil dominiert ist, muss eine spezifische Wärme von mehr als  $125 \text{ J}/(\text{molK})$  als fehlerhaft eingestuft werden. Äquivalente Ergebnisse wurden auch in den anderen Proben erzielt. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten liegt in der Tatsache, dass die spezifische Wärme während einer Driftmessung generell überschätzt wird, wenn sich in der Probe kein thermisches Gleichgewicht bilden kann. Fließt nämlich ein Teil der zugeführten Wärme über das Probenthermometer ab, ohne die Probe wesentlich zu erwärmen, so wird die Temperaturdrift der Probe kleiner und die gemessene spezifische Wärme größer als die tatsächliche spezifische Wärme. Dass dieser Effekt mit steigender Probenmasse verstärkt wird, liegt daran, dass bei großen Probenmassen auch entsprechend größere Heizströme verwendet werden, was die Gleichgewichtssituation verschlechtert. Dies erklärt auch das Fehlen der Abweichung bei tiefen Temperaturen, wo die Heizströme aufgrund der kleinen spezifischen Wärme ebenfalls klein sind.

Eine Bestätigung dieser Theorie liefert der Vergleich von zwei Stepmessungen bei verschiedenen Temperaturen, der in Abbildung 5.3 gezeigt ist. Während die Step-aufnahme bei 20 K eine sehr kleine innere Relaxationszeit (scharfer Knick nach dem Heizimpuls) und eine große äußere Relaxationszeit (langsames Abfallen der Temperatur nach dem Heizimpuls) demonstriert, hat sich die innere Relaxationszeit im

Step bei 265.5 K deutlich vergrößert (Verrundung des Knicks nach dem Heizimpuls), während sich die äußere Relaxationszeit verringert hat (schnelleres Abfallen der Temperatur nach dem Heizimpuls). Es ist anzumerken, dass eine der Voraussetzungen für eine exakte Bestimmung der spezifischen Wärme darin liegt, dass die innere Relaxationszeit klein gegen die äußere Relaxationszeit ist, was offensichtlich in den zuvor angesprochenen Proben nicht immer gegeben war.

Abbildung 5.3 weist deutlich darauf hin, dass die Abweichungen in der spezifischen Wärme durch intrinsische Probeneigenschaften in Form von großen inneren Relaxationszeiten bei hohen Temperaturen verursacht werden. Eine Verbesserung der Ergebnisse wird zum Einen – wie schon erwähnt – durch die Verringerung der Probenmasse und zum Anderen durch die Verringerung des Heizstroms (was geringeren Driftraten der Probe entspricht) erreicht. Beide Mittel sind aber begrenzt, da einerseits bei einer zu geringen Masse der Proben die korrekte Bestimmung der Addenda eine wesentliche Rolle spielt<sup>3</sup> und andererseits ein zu geringer Heizstrom aufgrund der großen Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme die Probe gar nicht mehr aufheizt<sup>4</sup>. Als Kompromiss wurde in dieser Arbeit versucht, die Probenmassen auf ca. 60 mg zu reduzieren und die Heizleistung möglichst klein zu halten. Dies führte nach einigen Versuchen immer zu reproduzierbaren Ergebnissen. Auf einen Vergleich der – mit der kontinuierlichen Methode aufgenommenen – Daten mit einer Step-Messung wurde verzichtet, weil die oben geschilderte Problematik einen unterschiedlichen Einfluss in beiden Messmethoden hat<sup>5</sup>. Während die Ergebnisse auf diese Weise reproduzierbar sind, bleibt der Absolutwert der spezifischen Wärme bei hohen Temperaturen mit einem großen Fehler behaftet<sup>6</sup>.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass der relative Verlauf der Messkurven von der hier geschilderten Problematik unabhängig ist. Insbesondere bleiben die weiteren Auswertungen korrekt, denn eine Variation der Relaxationszeit der Probe kann keinen der in diesem Kapitel diskutierten Effekte – und insbesondere keine Anomalien – hervorrufen.

## 5.2 Metall-Isolator-Übergang

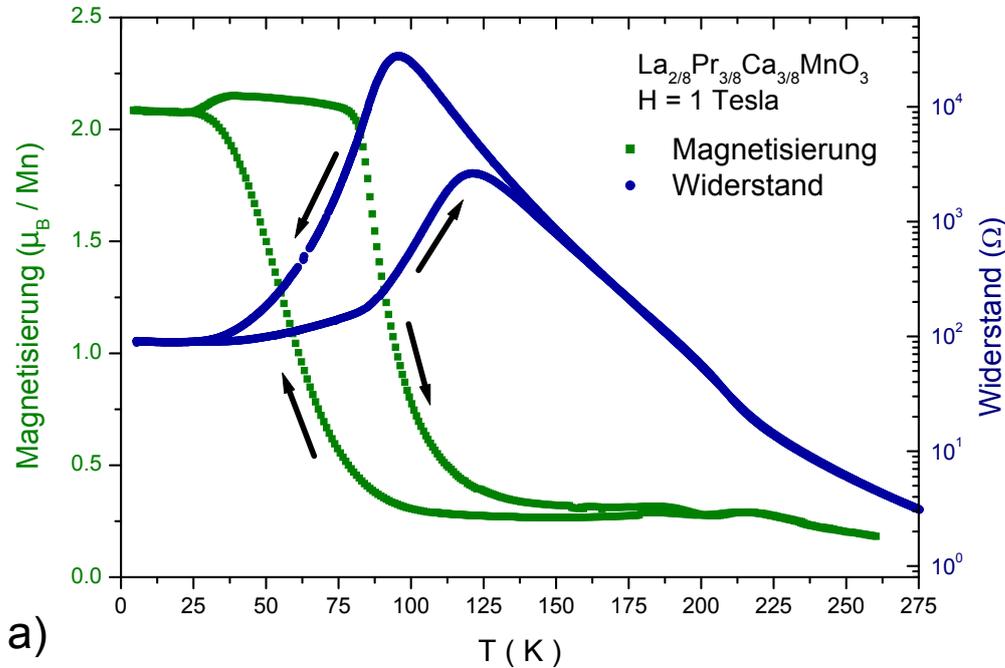
In Abbildung 5.4 sind Widerstand und Magnetisierung von  $\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  dargestellt. Die Widerstandsdaten, die – ebenso wie die Magnetisierungsdaten – grundsätzlich mit den in Abschnitt 4.8 beschriebenen Ergebnissen aus [4, 5] vergleichbar sind, zeigen einen Metall-Isolator-Übergang zwischen 40 und 130 K, der

<sup>3</sup>Eine vollkommen korrekte Addenda ist schon allein deshalb nicht zu bestimmen, weil bei jedem Probeneinbau eine andere Menge Klebstoff verwendet wird.

<sup>4</sup>Der Heizstrom ist zwischen zwei  $\dot{T}_0$ -Abgleichen konstant. In diesem Intervall ändert sich aber die spezifische Wärme der Probe, so dass die Temperaturdrift der Probe dementsprechend auch variiert.

<sup>5</sup>Der Vergleich von Stepmessung und kontinuierlicher Messung ist eine gängige Methode, um die Messgenauigkeit zu erhöhen (vergl. Anhang A.2.2).

<sup>6</sup>Ein ähnliches – allerdings deutlich weniger ausgeprägtes – Verhalten ist auch in den Messdaten von [15] zu finden, wird dort aber nicht diskutiert.



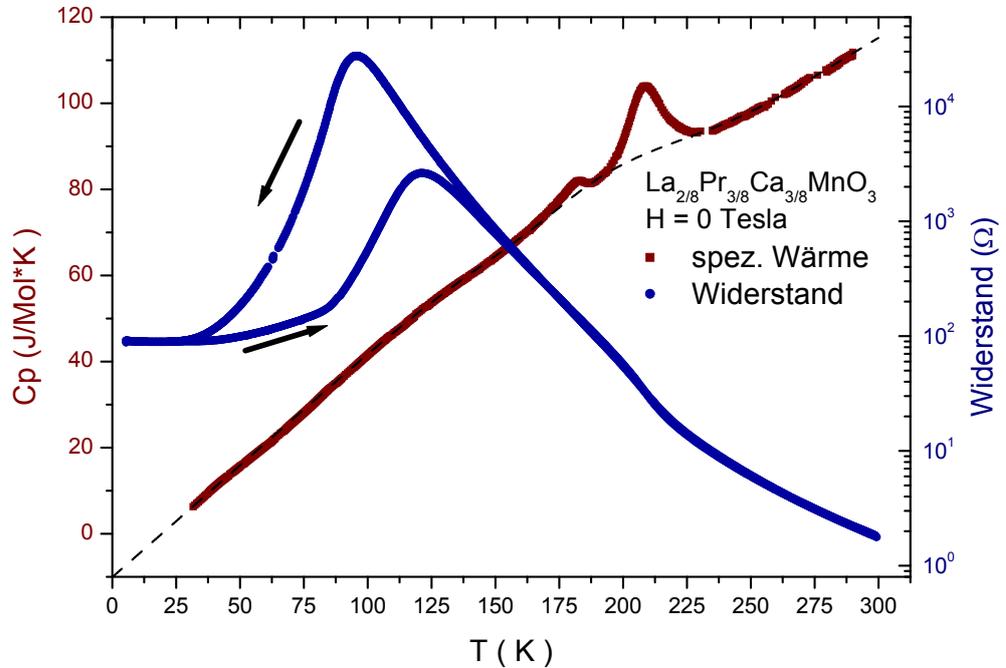
**Abbildung 5.4:** Magnetisierung und Widerstand von  $\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  bei einem Feld von 1 Tesla.

mit einem starken Anstieg der Magnetisierung in diesem Bereich verknüpft ist. Beide Größen verhalten sich im Temperaturbereich des Metall-Isolator-Überganges stark hysteretisch<sup>7</sup>. Abbildung 5.4 lässt vermuten, dass der Metall-Isolator-Übergang in  $\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  ähnlich wie in anderen Manganaten (z.B. [121]), durch einen Übergang zu einer ferromagnetischen Phase getrieben wird<sup>8</sup>. Der Vergleich der Widerstandsdaten mit der spezifischen Wärme, der in Abbildung 5.5 dargestellt ist, widerlegt diese Vermutung. Die spezifische Wärme zeigt zwei Phasenübergänge bei höheren Temperaturen (ca. 180 K und 210 K)<sup>9</sup>, wobei der große Anstieg des Wider-

<sup>7</sup>Das Ansteigen der Magnetisierung bei  $\approx 35$  K ist auf einen metastabilen Tieftemperaturzustand zurückzuführen. Die Anomalie verschwindet, wenn vor der FCW-Messung (field cooled warming) die Relaxation der Probe abgewartet wird [120].

<sup>8</sup>Mit Hilfe des Doppelaustauschmodells kann dann auch die starke Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes erklärt werden. In diesem Modell ist der Widerstand nämlich abhängig von der Ausrichtung der magnetischen Momente, da nur bei parallel ausgerichteten Mangan-Spins ein Hüpfen der Elektronen von einem  $\text{Mn}^{3+}$ -Ion zu einem  $\text{Mn}^{4+}$ -Ion stattfinden kann (vergleiche Abschnitt 4.4). Ein Übergang zu einem ferromagnetischen Zustand oder das Ausrichten der magnetischen Momente durch ein externes Feld ist folglich mit einer Steigerung der Leitfähigkeit verbunden.

<sup>9</sup>Diese Anomalien, bei denen es sich um einen antiferromagnetischen Übergang und einen Ladungsordnungsübergang handelt, werden in Abschnitt 5.4 genauer analysiert.



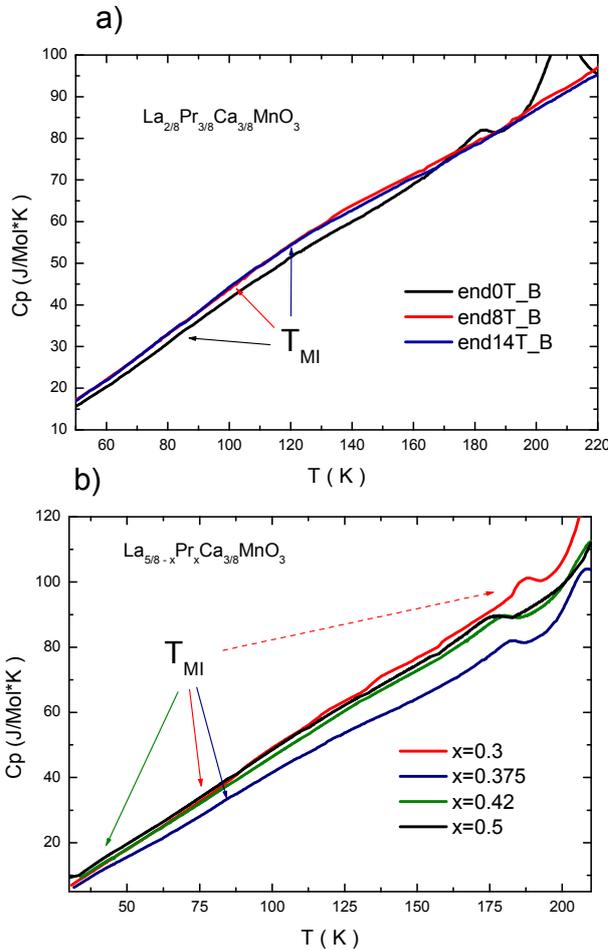
**Abbildung 5.5:** Spezifische Wärme und Widerstand von  $\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  im Nullfeld. Die gestrichelte Linie kennzeichnet einen willkürlichen Untergrund, der zur weiteren Auswertung benutzt wird.

standes bei  $T_{MI}$  (ca. 80 K)<sup>10</sup> offensichtlich keinen Einfluss auf die spezifische Wärme hat. Dies spricht eindeutig gegen einen ferromagnetischen Phasenübergang an dieser Stelle, da ein Phasenübergang mit einem Entropieumsatz verbunden ist, der in der spezifische Wärme als deutliche Anomalie zu erkennen ist<sup>11</sup>.

Dass diese Beobachtung weder auf die Dotierung  $x = 0.375$ , noch auf die Messung im Nullfeld beschränkt ist, wird in Abbildung 5.6 verdeutlicht. Die Temperatur des Metall-Isolator-Überganges, die hier als die maximale Steigung des Widerstandes definiert ist, liegt für  $\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  zwischen 85 K bei einem äußeren Feld von 0 Tesla und ca. 120 K bei einem Feld von 14 Tesla. Bei der Null-Tesla-Kurve von  $\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  sieht man bei 180 K die oben schon erwähnte Anomalie des antiferromagnetischen Überganges und bei noch höheren Temperaturen den Beginn der Ladungsordnung. In der Umgebung des Metall-Isolator-Überganges ist jedoch

<sup>10</sup> $T_{MI}$ : Metall-Isolator-Übergang

<sup>11</sup>Park et al. beobachteten eine solche Anomalie in der spezifische Wärme von  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  bei der Temperatur eines konventionellen Metall-Isolator-Überganges [122].

**Abbildung 5.6:**

(a) Spezifische Wärme von  $\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  bei verschiedenen Magnetfeldern.

(b) Spezifische Wärme von verschiedenen Dotierungen im Nullfeld.

Mit den Pfeilen sind die Übergangstemperaturen, die aus den Widerstandsmessungen bestimmt bzw. – im Fall von  $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$  – aus [4] (roter Pfeil) und [5] (gestrichelter roter Pfeil) übernommen wurden, gekennzeichnet.

kein Phasenübergang in der spezifischen Wärme zu beobachten<sup>12</sup>.

Ein Vergleich der Messdaten anderer Dotierungen – dargestellt in 5.6 (b) – zeigt ebenfalls keine Hinweise auf einen Phasenübergang bei  $T_{MI}$ . Der Metall-Isolator-Übergang im Nullfeld liegt bei den untersuchten Proben bei 85 K ( $x = 0.375$ ) und 40 K ( $x = 0.42$ )<sup>13</sup>. Im Fall der Dotierung  $x = 0.3$  liefern Kim et al. einen Wert von 200 K (gestrichelter roter Pfeil) [5] und Uehara et al. einen Wert von 80 K (roter Pfeil) [4]. Dieser Unterschied ist durch die verschiedene Definition von  $T_{MI}$  in diesen Arbeiten begründet. Im Fall von 200 K könnte eine Anomalie möglicherweise nicht identifiziert werden, da sie durch den antiferromagnetischen Phasenübergang überlagert wäre. Für  $x = 0.5$  ist keine metallische Tieftemperaturphase (und somit auch kein Metall-Isolator-Übergang) zu beobachten. Zusammenfassend kann man festhalten, dass – verdeutlicht in Abbildung 5.6 – der drastische Anstieg des Widerstandes am Metall-Isolator-Übergang unabhängig vom angelegten Feld bei keiner Dotierung

<sup>12</sup>Der gesamte Temperaturbereich des Widerstandsanstieges liegt zwischen 30 und 210 K, so dass diese Aussage unabhängig von der Definition von  $T_{MI}$  zutrifft

<sup>13</sup>Die Übergangstemperaturen der Dotierungen  $x = 0.375$  und  $x = 0.42$  wurden aus eigenen Messungen ermittelt, und stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit denen aus [5] überein.

eine Anomalie in der spezifischen Wärme bewirkt.

Eine Erklärung für diese Diskrepanz zwischen den Widerstandsdaten und der beobachteten spezifischen Wärme liegt im Zusammenspiel des physikalischen Modells von mehreren koexistenten Phasen und der Messmethode. Die Widerstandsmessung bestimmt die Stromstärke und Spannung zwischen den auf der Probe angebrachten Kontakten. Der Strom fließt jedoch in der Regel nicht gleichmäßig durch die Probe, sondern wird sich den Pfad mit dem geringsten Widerstand suchen. Dies kann zum Beispiel die Oberfläche sein, wenn sie einen geringeren Widerstand als der Rest der Probe hat. Die Konsequenz daraus ist, dass man mit einer Widerstandsmessung nicht unbedingt Informationen über die gesamte Probe, sondern nur über den Strompfad mit dem geringsten Widerstand erhält. Im Fall der spezifischen Wärme wird die Temperaturänderung der Probe in Abhängigkeit von der zugeführten Wärmemenge gemessen. Da die Temperaturverteilung im thermodynamischen Gleichgewicht isotrop ist<sup>14</sup>, liefert die spezifische Wärme Daten über die Volumeneigenschaften der Probe. Sie ist daher frei von Orientierungsabhängigkeiten<sup>15</sup>, Perkulations- und Oberflächeneffekten.

Der Vergleich der Widerstandsdaten mit denen der spezifischen Wärme stützt die in Abschnitt 4.8.2 dargestellte These, dass der Metall-Isolator-Übergang in  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  nicht durch einen Phasenübergang einer ladungsgeordneten Phase zu einer ferromagnetischen Phase ausgelöst wird, sondern dass es sich um einen perkolutiven Übergang handelt. In letzterem Fall wird am Metall-Isolator-Übergang keine Entropie umgesetzt<sup>16</sup>, denn der Teil der Phasenumwandlung, der letztendlich zum Perkulationspfad führt, ist beliebig klein. Der Anstieg der Magnetisierung ist in diesem Bild durch das Anwachsen der ferromagnetischen Domänen verursacht.

Für eine genauere Analyse des Metall-Isolator-Überganges wurde ein willkürlicher Untergrund (gestrichelte Linie in Abbildung 5.5) von den Daten der spezifischen Wärme abgezogen. Die Gegenüberstellung dieser Auswertung mit den Widerstandsdaten und der Magnetisierung ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Zum einen lässt sich im Vergleich von Magnetisierung und spezifischer Wärme erkennen, dass genau in dem Temperaturbereich, in dem die Magnetisierung von ihrem maximalen Wert bis fast auf null absinkt (schraffierter Bereich), die spezifische Wärme von einem linearen Verlauf abweicht<sup>17</sup>, und in dieser Darstellung einen breiten Buckel zeigt. Ein solches Verhalten lässt sich als das Anwachsen von ferromagnetischen Domänen deuten.

Das wesentlich bemerkenswertere Ergebnis dieser Gegenüberstellung ist, dass in der spezifischen Wärme genau an der Stelle im Bereich des Metall-Isolator-Überganges eine sehr kleine Anomalie auftritt, an der der Widerstand einen Knick macht und die Magnetisierung stark abfällt.

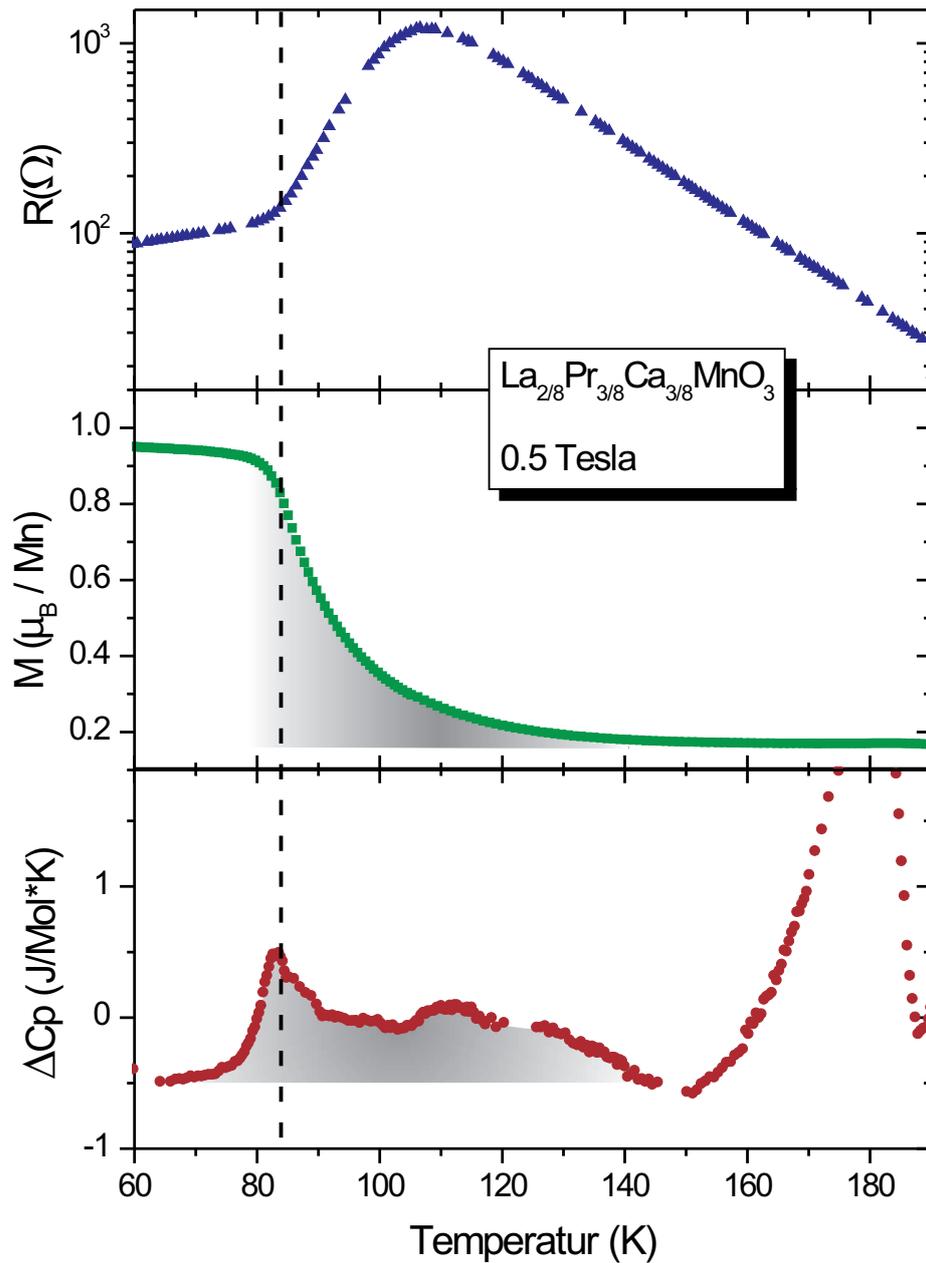
Zum Einen widerspricht das Auftreten einer Anomalie grundsätzlich dem Bild ei-

<sup>14</sup>Der Fall, dass evtl. kein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht wird, sei hier außer acht gelassen.

<sup>15</sup>Dies gilt bei Messungen im Magnetfeld nicht mehr generell, da in diesem Fall die Magnetisierung – und damit auch die spezifische Wärme – von der Orientierung abhängen kann.

<sup>16</sup>Daher ist ein Perkulationsübergang in der spezifischen Wärme nicht zu beobachten.

<sup>17</sup>Der Untergrundfit ist in diesem Bereich linear.



**Abbildung 5.7:** Widerstand, Magnetisierung und spezifische Wärme von  $\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  bei einem Feld von 0.5 Tesla. Von den Daten der spezifischen Wärme ist ein willkürlicher Untergrundfit abgezogen (vergl. Abbildung 5.5).

nes perkolativen Überganges, zum Anderen konnte bisher von keiner der Gruppen, die Experimente an  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  durchgeführt haben, in keiner der untersuchten Messgrößen ein vergleichbarer Hinweis auf einen Phasenübergang bei  $T_{MI}$  aufgelöst werden.

Es ist jedoch zu beachten, dass die Größe der in der spezifischen Wärme beobachteten Anomalie mit  $\approx 0.5$  J/MolK extrem klein ist, und im Grenzbereich des absoluten Auflösungsvermögens der Apparatur liegt. Das bedeutet, dass die Messdaten mit größter Sorgfalt ausgewertet und interpretiert werden müssen, da bei einer Wiederholung der Messung durchaus eine Abweichung in der Größenordnung von 0.5 J/MolK auftreten kann, und somit die Anomalie auch durch das Mitteln über statistisch unabhängige Punkte mehrerer Messungen überdeckt, oder aber auch „erzeugt“ werden kann<sup>18</sup>. Allerdings ist die relative Auflösung deutlich besser als die absolute und die Ergebnisse wurden gründlich auf systematische Fehler untersucht, so dass ein Messfehler ausgeschlossen werden kann. Die geringe Ausprägung der Anomalie bedeutet aber auch, dass es sich nicht um einen gewöhnlichen Phasenübergang handelt, wie er in anderen Manganaten im Bereich eines Metall-Isolator-Überganges gefunden wurde. Als Vergleich seien hier die Daten von Park et al. genannt, die eine Anomalie in  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  mit einer Größenordnung von 50 - 70 J/MolK – bei einer Streuung der Messdaten um bis zu 5 J/MolK – in Zusammenhang mit dem dort auftretenden Metall-Isolator-Übergang bringen [122].

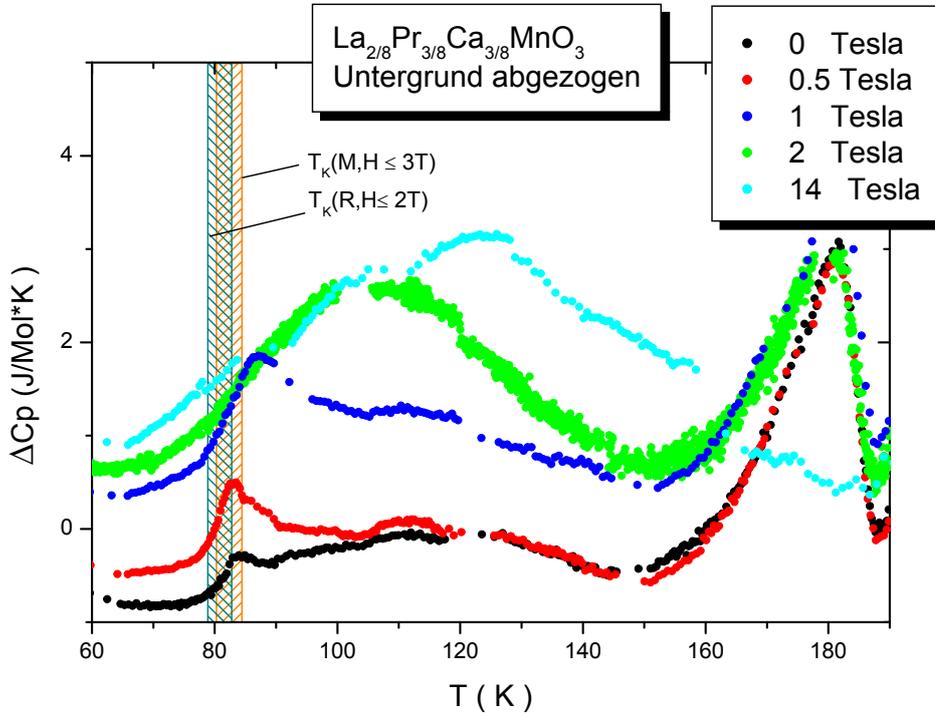
Während die Daten der spezifischen Wärme also andeuten, dass der Metall-Isolator-Übergang tatsächlich mit dem Anwachsen von ferromagnetischen Domänen verknüpft ist, zeigen sie auch, dass das einfache Modell eines perkolativen Überganges in einem binären Metall-Isolator-Gemisch die Physik von  $\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  nicht vollständig beschreiben kann.

Eine Bestätigung dieser These kann durch die Analyse der Anomalie im Magnetfeld geliefert werden, die in Abbildung 5.8 dargestellt ist. Die schraffierten Gebiete markieren dabei den Temperaturbereich, in dem der Widerstand in der Aufwärmkurve einen Knick macht bzw. die Magnetisierung bei der FCW-Messung (field cooled warming) stark reduziert wird. Während diese Temperaturbereiche bei kleinen Feldern konstant sind [ $81 \pm 2$  K bei  $R(T, H \leq 2$  Tesla) und  $82 \pm 2$  K bei  $M(T, H \leq 3$  Tesla)], lässt sich bei einem Feld von mehr als 2 Tesla im Widerstand kein Knick mehr beobachten. Oberhalb von 3 Tesla ist der Übergang in der Magnetisierung so stark verschmiert, dass auch hier keine Übergangstemperatur mehr angegeben werden kann.

Die Anomalie in der spezifischen Wärme erfährt beim Anlegen von kleinen Feldern ebenfalls keine wesentlichen Temperaturverschiebungen. Ihr Maximum liegt im Nullfeld und bei 0.5 Tesla bei 83 K, während es sich bei einem Feld von einem Tesla zu 86 K verschiebt. Oberhalb von 1.5 Tesla ist die Anomalie unterdrückt<sup>19</sup>. Die

<sup>18</sup>Bei der hier angewendeten kontinuierlichen Methode werden immer mindestens zwei Messdurchläufe benötigt, um eine lückenlose Messkurve zu erhalten (vergl. Abschnitt 3.2).

<sup>19</sup>Das Ergebnis der 1.5- Tesla-Messung, bei der das Maximum der stark verschmierten Anomalie bei  $85 \pm 3$  K liegt, ist der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt.

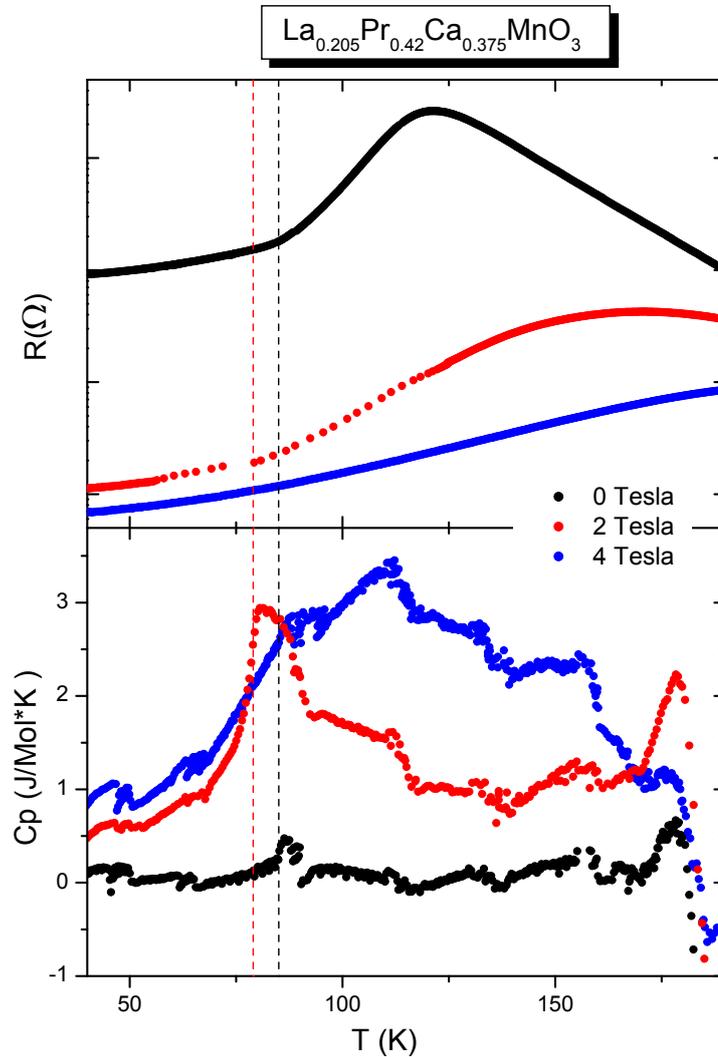


**Abbildung 5.8:** Spezifische Wärme von  $\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  bei verschiedenen Magnetfeldern. Von den Daten ist ein willkürlicher Untergrundfit abgezogen (vergl. Abbildung 5.5).

(geringe) Temperaturdifferenz zwischen den Daten der spezifischen Wärme und den anderen Messgrößen lässt sich durch den Einfluss von starken thermischen Fluktuationen auf die Form der Anomalie im Zusammenhang mit der Variation ihrer Größe erklären. Wenn nämlich der Anstieg der spezifischen Wärme bei einer Vergrößerung der Anomalie konstant bleibt, und starke thermische Fluktuationen die Anomalie verschmieren<sup>20</sup>, kann sich das Maximum der Anomalie zu höheren Temperaturen verschieben. Betrachtet man jedoch nicht das Maximum, sondern den Temperaturbereich der größten Steigung der Anomalie, ergibt sich für alle Felder unterhalb von 2 Tesla für die Übergangstemperatur ein Wert von  $81 \pm 2 \text{ K}$ , was genau in die beiden schraffierten Bereichen in Abbildung 5.8 fällt.

Die physikalische Relevanz der Anomalie in der spezifischen Wärme lässt sich darüber hinaus durch den Vergleich von Widerstand und spezifischer Wärme bei anderen Dotierungen belegen. Während für die Dotierung  $x = 0.5$ , bei der kein Metall-Isolator-Übergang im Widerstand zu beobachten ist [4, 5], keine Anomalie in

<sup>20</sup>Dies scheint hier gegeben zu sein, denn es ist – soweit es die Auflösung der Messdaten zulässt – kein sprunghafter Abfall bei einer bestimmten Übergangstemperatur zu erkennen.



**Abbildung 5.9:** *Widerstand (oben) und spezifische Wärme von  $\text{La}_{0.205}\text{Pr}_{0.42}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$  bei verschiedenen Magnetfeldern. Von den Daten der spezifischen Wärme ist ein willkürlicher Untergrundfit abgezogen.*

den Daten der spezifischen Wärme zu erkennen ist, zeigen die Daten der Dotierung  $x = 0.42$  ein äquivalentes Verhalten wie die Probe mit der Dotierung  $x = 0.375$ . Letzteres ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Schon im Nullfeld ist eine kleine Anomalie der spezifischen Wärme zu beobachten. Diese Anomalie wächst mit steigendem Feld an und verschwindet wieder bei Erhöhung des Feldes auf 4 Tesla. Die Temperatur, bei der die Anomalie auftritt, stimmt mit dem Knick im Widerstand überein, was durch die senkrechten, gestrichelten Linien angedeutet ist. Bei der Untersuchung der Probe mit der Dotierung  $x = 0.3$ , für die in der Literatur

eine Übergangstemperatur von 200 K [5] bzw. 80 K [4] angegeben wird, kann das Auftreten einer Anomalie in der spezifischen Wärme nicht bestätigt werden. Die Ergebnisse aus [4] und [5] zeigen bei dieser Dotierung eine starke Verrundung der Widerstandskurven, so dass – wenn die Anomalie, wie vermutet, im Zusammenhang mit dem Knick in der Widerstandskurve steht – eine eventuell noch vorhandene Anomalie nicht aufgelöst werden kann.

### Anmerkung zur Auswertung des breiten Maximums bei $T_{MI}$

Der phononische Untergrund der spezifischen Wärme kann bei tiefen Temperaturen durch das Debyesche  $T^3$ -Gesetz beschrieben werden und strebt bei hohen Temperaturen gegen den konstanten Dulong-Petit-Wert. Die Steigung des phononischen Beitrags hat demnach im mittleren Temperaturbereich ein Maximum. Zieht man eine willkürliche lineare Funktion von der gemessenen spezifischen Wärme ab, könnte – bei ungeeigneter Wahl dieser Funktion – auch ein Maximum in der resultierenden Differenz zu beobachten sein. Dieses Maximum hätte keine physikalische Bedeutung und würde nur einen Teil des phononischen Untergrundes repräsentieren. Um eine Diskussion über die korrekte Bestimmung des phononischen Untergrundes an dieser Stelle zu vermeiden, wurde bei der Untersuchung der Effekte in der Nähe des Metall-Isolator-Überganges ein willkürlicher Untergrund gewählt, der aus einem Polynomfit (5. Grades) an die Messdaten besteht und im Bereich des Metall-Isolator-Überganges im Wesentlichen linear ist. Durch diese Konstruktion wird eine „künstliche“ Erzeugung des Maximums bei der Differenz zwischen Messdaten und Untergrund vermieden.

Natürlich könnten auch andere systematische Fehler, wie zum Beispiel eine fehlerhafte Addenda, diesen Effekt bedingen. Die Tatsache, dass eine deutliche Feldabhängigkeit des breiten Maximums zu beobachten ist, zeigt jedoch, dass es sich tatsächlich um magnetische Beiträge handelt. Der Effekt bleibt qualitativ erhalten, wenn man statt eines willkürlichen Untergrundes die Nullfeldkurve oder den – in Abschnitt 5.3 – bestimmten phononischen Untergrund von den Messdaten abzieht.

## 5.3 Phononischer Untergrund

Die Messdaten zeigen, dass die spezifische Wärme bei Raumtemperatur im Bereich des Dulong-Petit-Wertes liegt. Da bei dieser Temperatur die magnetische Ordnung durch thermische Fluktuationen weitgehend zerstört ist, sind die Phononenbeiträge zur spezifischen Wärme dominant. Um die Größe der anderen Beiträge abzuschätzen, muss also der (magnetfeldunabhängige) phononische Untergrund abgezogen werden. Die Bestimmung des phononischen Untergrundes kann prinzipiell mit den in Kapitel 2.3.1 dargestellten Modellen durchgeführt werden. Da das Einstein-Modell bei tiefen Temperaturen eine falsche Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme liefert, bietet sich zunächst das Debye-Modell als Fit für den phononischen Untergrund an.

Dabei ist jedoch zu beachten, dass die in Kapitel 2.3.1 angeführten Überlegungen von einer einatomigen Elementarzelle ausgehen. Im Fall der Manganate besteht die Elementarzelle jedoch aus fünf Atomen, so dass diese Annahme nicht mehr gültig ist. Der wesentliche Effekt einer mehratomigen Elementarzelle besteht darin, dass die optischen Zweige in die Dispersionsgleichung der Normalschwingungsmoden des Gitters einfließen. Anschaulich betrachtet stellen die optischen Zweige die Schwingungen innerhalb einer einzelnen Elementarzelle dar, während die akustischen Phononen die Elementarzellen blockweise verschieben. Die Gesamtzahl der Freiheitsgrade des Gitters beträgt dann  $3Nn$ , wenn  $n$  die Anzahl der Atome pro Einheitszelle, und  $N$  die Anzahl der Einheitszellen pro Atom bezeichnet. Es gibt daher  $3n$  verschiedene Normalschwingungsmoden, also auch  $3n$  Zweige der Dispersionsrelation, von denen drei den akustischen die anderen  $3n - 3$  den optischen Zweigen entsprechen.

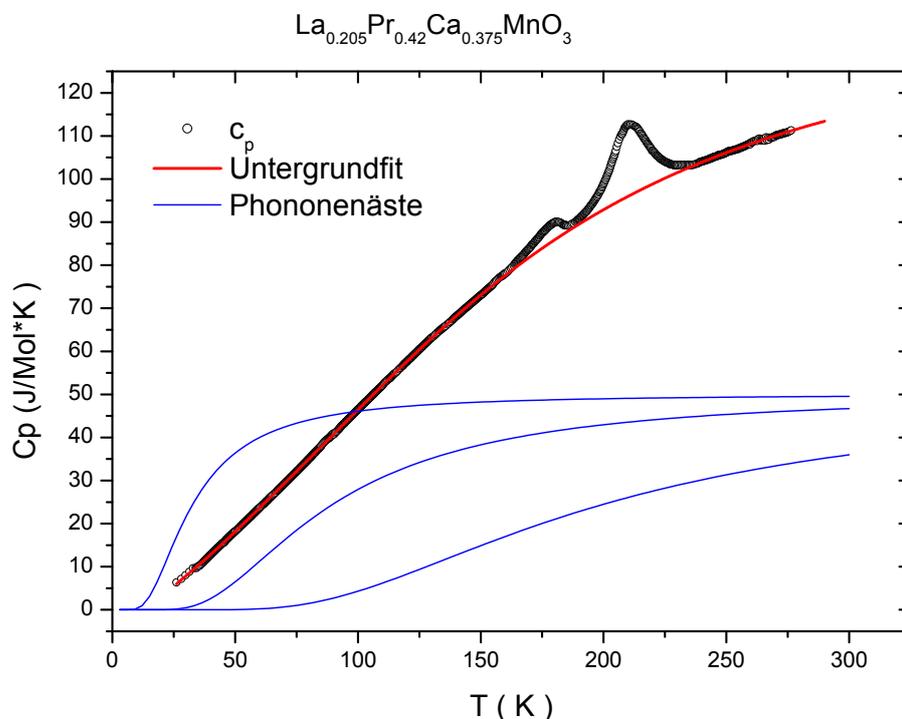
Um die Debye-Näherung auf einen Kristall anzuwenden, der aus mehratomigen Elementarzellen besteht, kann man die akustischen Phononen mit dem Debye-Modell anpassen, und die optischen Phononen durch das Einsteinmodell simulieren. Die gesamte Wärmekapazität lautet dann:

$$\begin{aligned}
 C_V &= C_V^{\text{akustisch}} + C_V^{\text{optisch}} \\
 &= 9Nk_B \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \\
 &\quad + (3n - 3)Nk_B \left( \frac{T_E}{2T} \right)^2 \frac{e^{\frac{T_E}{T}}}{(e^{\frac{T_E}{T}} - 1)^2}.
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

Bei tiefen Temperaturen geht der optische Anteil exponentiell gegen null und – in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen – nur der Debyesche  $T^3$ -Term bleibt übrig. Bei hohen Temperaturen strebt der optische Anteil gegen  $(3n - 3)Nk_B$  und durch Hinzufügen der  $3Nk_B$  des akustischen Anteils ergibt sich der Dulong-Petit-Wert. In der Praxis weicht man häufig von der Näherung, dass die optischen Phononen durch eine einzige Dispersionsrelation  $\omega_E$  beschrieben werden können, ab und beschreibt die Daten durch die Überlagerung aus drei optischen Phononenästen.

Bei der Interpretation der Messdaten wurde Gleichung 5.1 dafür verwendet, den phononischen Untergrund an die Daten anzufitten. Dazu wurden die Daten ohne den Bereich der Anomalien bei ca. 180 K, 210 K und – im Fall der Dotierungen 0.3 und 0.5 – 260 K mit einer Debye-Funktion gefittet. Die besten Resultate ergaben Debye-Temperaturen zwischen 450 und 600 K, was auch mit den in der Literatur angegebenen Werten übereinstimmt (z. B. [16–20]).

Allerdings kann die Debye-Funktion die Messdaten bei keiner Probe auch nur annähernd gut beschreiben. Da der Abgleich der optischen Phononen zeigt, dass sich die Daten im gesamten Temperaturbereich allein mit dem Einsteinmodell unter Berücksichtigung von drei verschiedenen Phononenästen beschreiben lassen (was auf eine Dominanz der Beiträge von optischen Phononen im untersuchten Temperaturbereich hindeutet), wurde die Untergrundfunktion durch eine Anpassung der Daten mit dem



**Abbildung 5.10:** Spezifische Wärme von  $\text{La}_{0.205}\text{Pr}_{0.42}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$  und die optische Phononenäste (blau), die zum phononischen Untergrundfit (rot) beitragen.

Einsteinmodell bestimmt. Die drei resultierenden Phononenäste und der daraus resultierende phononische Untergrund ist für die 0.42-Dotierung in Abbildung 5.10 gezeigt.

Der oben diskutierte Fit des phononischen Untergrundes kann den tatsächlichen Sachverhalt nicht korrekt widerspiegeln, da der Beitrag der akustischen Phononen vernachlässigt wurde. Bei hohen Temperaturen liefern diese einen Beitrag von  $3 Nk_B$  zur spezifischen Wärme, der hier nicht berücksichtigt ist. Allerdings werden mit dem Einsteinfit auch dann sehr vernünftige Resultate erzielt, wenn man die obere Fitgrenze auf 160 K – also weit weg von allen Anomalien – setzt. Die fehlenden akustischen Beiträge werden durch eine Überbesetzung der optischen Phononenäste offensichtlich kompensiert. Dabei bleiben die physikalischen Randbedingungen sinnvoll: Zum Einen werden nur drei verschiedene Einsteinmoden benötigt, was bedeutet, dass die Schwingungen innerhalb einer Einheitszelle durch drei – und nicht durch maximal zwölf – Normalschwingungsmoden beschrieben werden können. Zum Anderen liegen die Werte der entsprechenden Einsteintemperaturen in einem physikalisch sinnvollen Bereich: Die Fitparameter der Probe mit der Dotie-

rung  $x = 0.42$  lieferten die Einsteintemperaturen<sup>21</sup> von 99 K, 272 K und 606 K. In der Literatur werden für  $\text{Pr}_{0.63}\text{Ca}_{0.37}\text{MnO}_3$  Einsteintemperaturen von 145 K, 410 K und 625 K [123] (spezifische Wärme) bzw. 360 K, 417 K und 648 K [124] (Raman-Streuung) angegeben. Nicht zuletzt ergeben die Vorfaktoren der Phononenäste keine negativen Besetzungszahlen<sup>22</sup>.

Berücksichtigt man zudem die in Abschnitt 5.1 angesprochenen Probleme mit dem Absolutwert der spezifischen Wärme bei hohen Temperaturen, kann man den hier bestimmten Untergrundfit als die bestmögliche Approximation der phononischen Beiträge bezeichnen.

## 5.4 Ladungsordnungs- und Néel-Übergang

Neben den in Abschnitt 5.2 beschriebenen Besonderheiten ist die spezifische Wärme von  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  durch zwei bzw. drei weitere Anomalien gekennzeichnet, die im Folgenden genauer untersucht werden. Einen Überblick liefert der Vergleich der vier Proben im Nullfeld, der in Abbildung 5.11 veranschaulicht ist. Mit Ausnahme der Anomalie bei ca. 260 K zeigt der Kurvenverlauf bei allen Dotierungen qualitativ das gleiche Verhalten<sup>23</sup>. Alle Proben haben eine ausgeprägte Anomalie bei ca. 210 K. Die Magnetisierung steigt an dieser Stelle sprunghaft an, während eine Anomalie im Widerstand die Zunahme der Lokalisation der Ladungsträger suggeriert. Für den Fall der Dotierung  $x = 0.375$  ist dies in Abbildung 5.12 dargestellt. Zusammen mit dem Vergleich der in Abschnitt 4.8 angeführten Untersuchungen anderer Gruppen lässt sich die Anomalie bei  $\approx 210$  K als Ladungsordnungsübergang identifizieren<sup>24</sup>. Das Bestehen einer Ladungsordnung bei dieser Temperatur konnten Kiryukhin et al. belegen, die in einem  $\text{La}_{0.275}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ -Einkristall mit Hilfe von Streuexperimenten mit harter Röntgenstrahlung die charakteristischen Überstruktureffekte einer ladungsgeordneten Phase vom Typ CE bei  $\approx 200$  K nachwiesen [36].

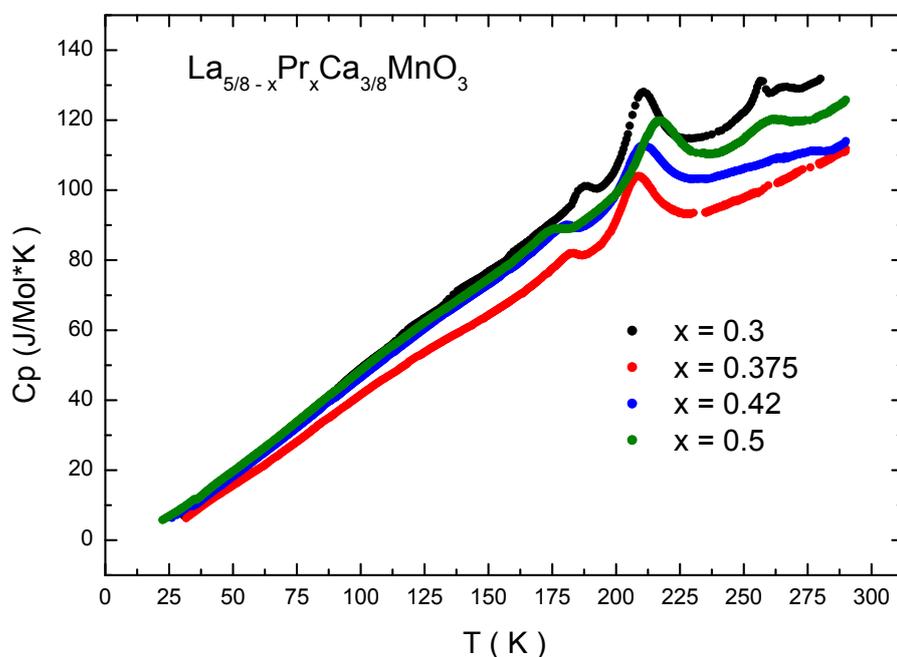
Das Auftreten der Ladungsordnung ist dabei ebenfalls mit einer Anomalie im Widerstand und in der spezifischen Wärme verbunden, wobei die Daten der spezifischen Wärme eine Übergangstemperatur von 210 K, also 10 K über den Widerstands- und Röntgendaten, zeigen. Die Differenz wird von Kiryukhin et al. auf die Breite

<sup>21</sup>Die anderen Proben weichen signifikant davon ab, ergeben aber immer noch sinnvolle Werte.

<sup>22</sup>Die Gewichtung eines Phononenastes wird durch einen Fitparameter bestimmt. Ist dieser negativ, bedeutet das eine – physikalisch nicht sinnvolle – negative Besetzung der entsprechenden Normalmode.

<sup>23</sup>Aufgrund der in Abschnitt 5.1 dargestellten Problematik ist die (unsystematische) Variation der Absolutwerte innerhalb der Probenserie wahrscheinlich durch die Messmethode begründet. Wenn auch nicht auszuschließen ist, dass die Größe der spezifischen Wärme bei Raumtemperatur drastisch von der Dotierung abhängt, so lässt der Vergleich mit den Messungen an anderen Dotierungsreihen (z.B. [15]) vermuten, dass die tatsächliche spezifische Wärme für alle Proben der Probe mit der Dotierung  $x = 0.42$ , die auch die geringste Streuung aufwies, quantitativ näher kommt.

<sup>24</sup>Die entsprechende Übergangstemperatur wird als  $T_{CO}$  (charge order) bezeichnet.



**Abbildung 5.11:** Spezifische Wärme der untersuchten Proben im Nullfeld.

des Ladungsordnungsüberganges zurückgeführt<sup>25</sup>. Allerdings wird auch eine Fehlkalibrierung des Kalorimeters nicht ausgeschlossen<sup>26</sup>.

Die Daten in Abbildung 5.12 zeigen eine klare Übereinstimmung der verschiedenen Messgrößen:

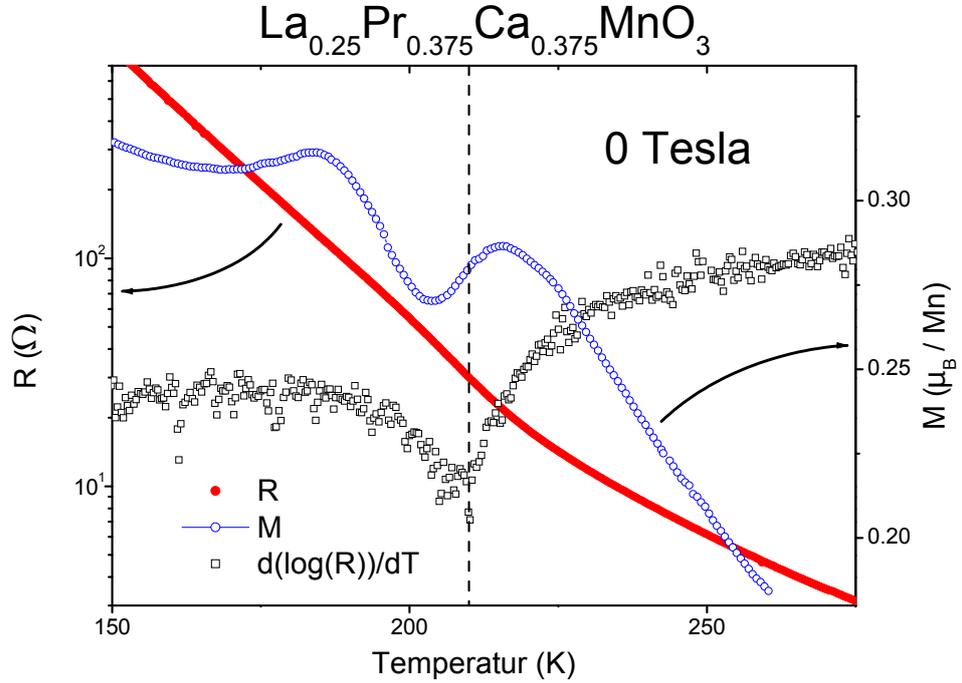
Das Maximum der Anomalie der spezifischen Wärme fällt mit dem Maximum der Steigung des Widerstands und der Magnetisierung zusammen. Dieses Verhalten ist konsistent mit der Interpretation der Widerstands- und Magnetisierungsdaten [120], und wird auch in anderen Zusammensetzungen gefunden [125].

Der Verlauf der Anomalie in der spezifischen Wärme deutet auf einen verrundeten Phasenübergang 1. Ordnung hin<sup>27</sup>, was ebenfalls konsistent mit der Deutung als

<sup>25</sup>Die Röntgenstreuung zeigt keine vollständige Divergenz der Korrelationslänge bei  $T_{CO}$ , was bedeutet, dass auch die Übergangstemperatur nicht klar definiert ist.

<sup>26</sup>Im Gegensatz zur Erklärung von Kiryukhin et al. lassen die von ihnen gezeigten Daten der Röntgenstreuung vermuten, dass der Überstruktureflex der Ladungsordnung – in Übereinstimmung mit den Daten der spezifischen Wärme – bei 210 K und nicht bei 200 K auftritt. Auch die Widerstandskurven, in denen die Übergangstemperatur den geringsten Effekt hat, fixieren die Ladungsordnungstemperatur nicht zwangsläufig auf 200 K.

<sup>27</sup>Ein Phasenübergang 2. Ordnung zeigt auch bei starken Fluktuationen ein asymmetrisches Verhalten, was hier nicht beobachtet wird.

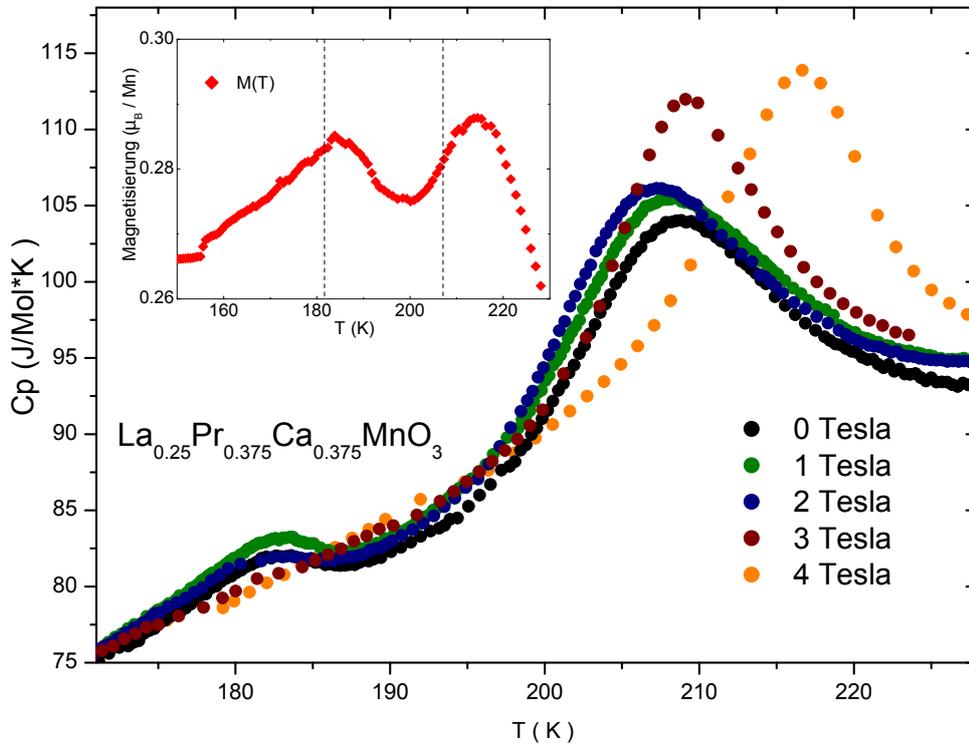


**Abbildung 5.12:** Magnetisierung (blau) und Widerstand (rot) von  $\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ . In schwarz ist die Ableitung des Widerstandes in willkürlichen Einheiten dargestellt. Die gestrichelte Linie markiert das Maximum der Anomalie aus der spezifischen Wärme (210 K).

Ladungsordnungsübergang ist. Die Übergangstemperatur der Ladungsordnung ist daher – in Übereinstimmung mit Abbildung 5.12 – durch das Maximum der Anomalie bestimmt.

Neben dem Ladungsordnungsübergang ist in der spezifischen Wärme eine weitere Anomalie bei  $T \approx 180$  K sichtbar, die mit einem Abknicken der Magnetisierung verbunden ist, während die Widerstandsdaten keine Besonderheiten zeigen. Die Form der Anomalie ist asymmetrisch, was – in Übereinstimmung mit den Magnetisierungsdaten – auf einen stark verrundeten Phasenübergang 2. Ordnung hindeutet. Anhaltspunkte auf einen Phasenübergang an dieser Stelle wurden von anderen Gruppen in dieser Zusammensetzung nicht gefunden. Der Vergleich mit  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  legt allerdings die Interpretation des Überganges als das Einsetzen einer langreichweitigen, antiferromagnetischen Ordnung nahe<sup>28</sup>. Yoshizawa et al. haben mittels Neutronenstreuung in  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  das Auftreten dieser Ordnung bei Tempera-

<sup>28</sup>Eine antiferromagnetische Ordnung wird auch als Néelordnung mit der Übergangstemperatur  $T_N$  bezeichnet.



**Abbildung 5.13:** Spezifische Wärme von  $\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  im Bereich von  $T_N$  und  $T_{CO}$  bei verschiedenen Magnetfeldern. Im Inset ist die Magnetisierung gezeigt, wobei die Maxima der Anomalien in der spezifischen Wärme mit den gestrichelten Linien gekennzeichnet sind.

turen unterhalb von 140 K [126] bzw. 135 K [127] nachgewiesen. Auch von anderen Gruppen wurde ein Néel-Übergang in  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  dokumentiert. So zeigen Lees et al. einen antiferromagnetischen Übergang von  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  bei 160 K, der mit einer Anomalie der spezifischen Wärme verknüpft ist [15], während Raychaudhuri et al. eine Übergangstemperatur von  $T_N \approx 170$  K in der spezifischen Wärme von  $\text{Pr}_{0.63}\text{Ca}_{0.37}\text{MnO}_3$  angeben [123]. Der Verlauf der spezifischen Wärme ist dabei qualitativ vergleichbar mit der in dieser Arbeit untersuchten spezifischen Wärme von  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ .

Eine Erklärung der Temperaturdifferenzen (140 K - 170 K in  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  und 180 K in  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ) durch die Variation der Ladungsträgerkonzentration erscheint ebenso möglich, wie eine Begründung durch den unterschiedlichen chemischen Druck. So haben Tokura et al. einen Anstieg der Néel-Temperatur in Abhängigkeit von der Kalzium-Konzentration von 140 K (bei  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ) bis 180 K (bei  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ) gefunden [121], während die Untersuchungen der Druckabhängigkeit der Übergangstemperaturen von Yoshizawa et al. eine solche von 10 K/GPa erkennen lassen [127]. Eine korrekte Ableitung der Néeltemperatur

von  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  aus den Resultaten aus [15, 121, 123, 126, 127] kann aber deshalb nicht genannt werden, weil die Ergebnisse der o. g. Gruppen deutlich darauf hinweisen, dass  $T_N$  stark von den Präparationsbedingungen abhängt<sup>29</sup>. Allerdings kommen die Resultate von Raychaudhuri (170 K), die bei annäherungsweise derselben Ca-Konzentration wie in  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  gewonnen wurden, den Ergebnissen von unseren Proben ( $\approx 180$  K) sehr nahe.

Die Untersuchungen der spezifischen Wärme im Bereich der beiden Übergänge zeigen in allen Proben eine starke Magnetfeldabhängigkeit der Anomalien, was für die Dotierung  $x = 0.375$  in Abbildung 5.13 verdeutlicht ist. Desweiteren besteht innerhalb eines kritischen Feldbereiches eine Korrelation zwischen der Größe der beiden Anomalien und deren Verhalten im Feld. Eine genauere Analyse dieser Zusammenhänge ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Dabei ist zur Verdeutlichung bei allen Messungen ein (magnetfeldunabhängiger) phononischer Untergrund abgezogen worden (vergl. Abschnitt 5.3).

In der Probe mit der Dotierung  $x = 0.3$  (oben) ist ein Néel-Übergang erkennbar, dessen Größe mit zunehmenden Feld abnimmt und oberhalb von 0.5 Tesla verschwindet. Der Ladungsordnungsübergang bleibt bis zu einem Feld von 0.5 Tesla unverändert und verschiebt sich dann mit Erhöhung des Feldes zu höheren Temperaturen. Die Form des Überganges wird dabei zunächst etwas spitzer (2 Tesla), um dann bei Feldern über 3 Tesla zu verschmieren (im Diagramm nicht gezeigt).

Bei hohen Feldern ist die spezifische Wärme gegenüber Messungen bei Feldern von 0 bzw. 0.5 Tesla um 7.5 J/molK verschoben. Diese Abweichung ist wahrscheinlich – wie in Abschnitt 5.1 diskutiert – durch die Messmethode bedingt und entspricht nicht der tatsächlichen spezifischen Wärme<sup>30</sup>.

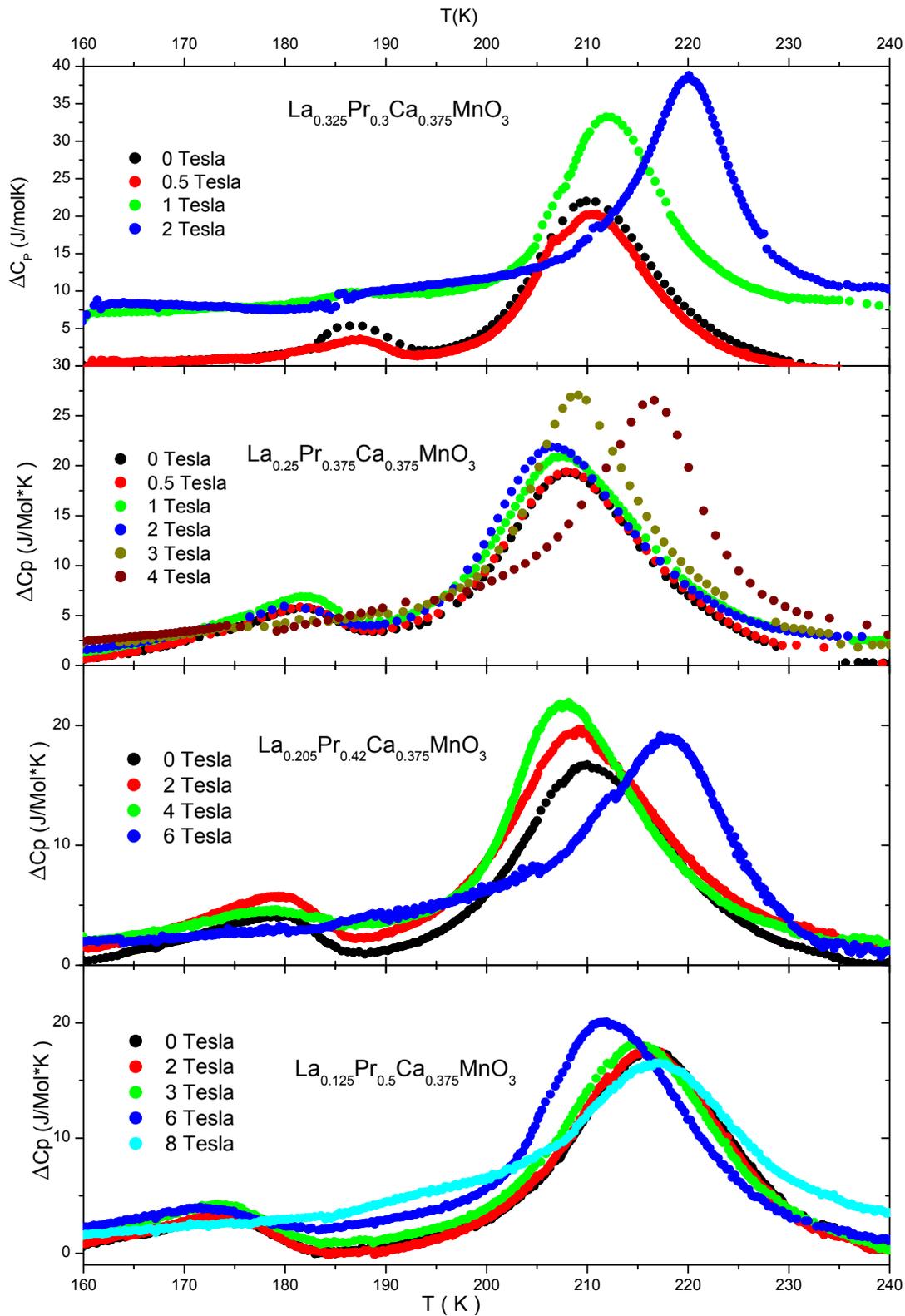
Im Fall der Dotierung  $x = 0.375$  (2. von oben) verhalten sich die beiden Anomalien ähnlich. Bis zu einem Feld von 2 Tesla verändert sich die Anomalie bei 180 K kaum, während die Ladungsordnungsanomalie in diesem Feldbereich systematisch größer und die Ordnungstemperatur kleiner wird<sup>31</sup>. Bei Feldern ab 3 Tesla – wo keine Néel-Ordnung mehr zu beobachten ist – wird die Ladungsordnungsanomalie mit zunehmender Feldstärke zunächst deutlich größer und verschiebt sich zu höheren Temperaturen um dann im Feld zu verschmieren.

Ein äquivalentes Verhalten findet man auch für die Dotierungen  $x = 0.42$  (3. von oben) und  $x = 0.5$  (unten), wobei das kritische Feld, bei dem die Néel-Ordnung unterdrückt wird, für die Dotierung  $x = 0.42$  bei 6 Tesla und für die Dotierung  $x = 0.5$  bei 8 Tesla liegt. Die Verschiebung der Ladungsordnungsanomalie bei kleinen Feldern zu tieferen Temperaturen ist in diesen beiden Proben deutlich ausgeprägter. Der Zusammenhang zwischen den beiden Anomalien ist in Abbildung 5.15 zusammengefasst. Die mit einem Kreuz gekennzeichneten Datenpunkte markieren dabei das kritische Feld der Néelordnung. Bis zu diesem kritischen Feld, das systematisch

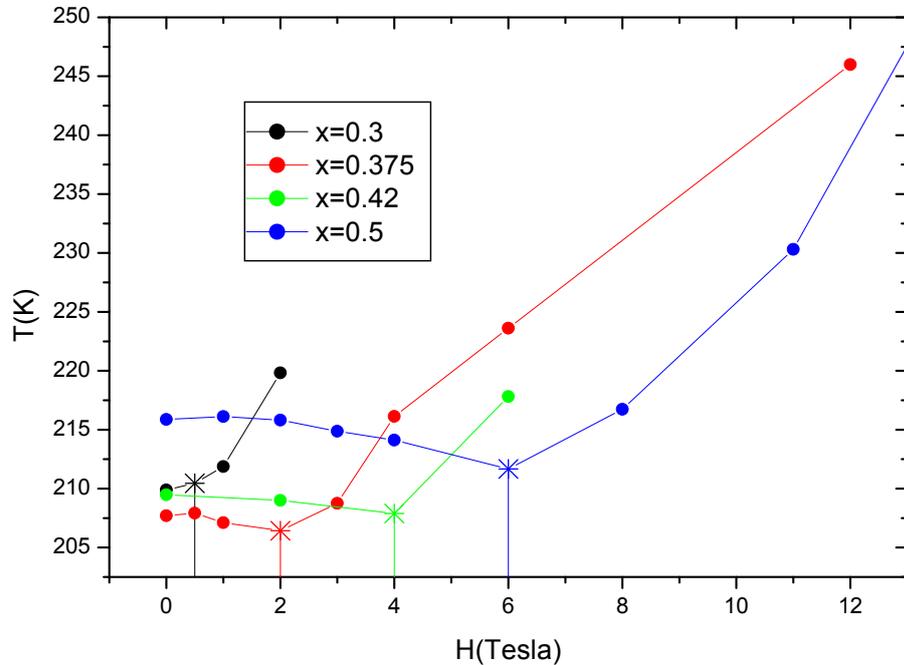
<sup>29</sup>Yoshizawa et al. finden in  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  eine Variation von  $T_N$  um 5 K.

<sup>30</sup>Bei dieser Probe handelt es sich um die „schlechteste“ Probe, d.h. die Abweichungen zwischen zwei Messungen waren hier am größten.

<sup>31</sup>Dieser Effekt konnte aufgrund des kleinen kritischen Feldbereiches in der Probe mit der Dotierung  $x = 0.3$  nicht beobachtet werden.



**Abbildung 5.14:** Spezifische Wärme der untersuchten Proben im Bereich von  $T_N$  und  $T_{CO}$  bei verschiedenen Magnetfeldern.



**Abbildung 5.15:** Magnetfeldabhängigkeit der Ladungsordnungstemperatur.

mit zunehmender Praseodym-Konzentration von 0.5 Tesla ( $x = 0.3$ ) auf 6 Tesla ( $x = 0.5$ ) ansteigt, sinkt die Ladungsordnungstemperatur geringfügig, um danach – mit zunehmenden Feld – systematisch anzusteigen.

Neben den hier dargestellten Beobachtungen zeigen die Proben mit den Dotierungen 0.375 - 0.5, dass mit der Unterdrückung der Néel-Ordnung eine Verformung der Ladungsordnungsanomalie einhergeht. Bei hohen Feldern ist die Anomalie nicht mehr symmetrisch, was in Abbildung 5.16 am Beispiel der Probe mit der Dotierung  $x = 0.42$  verdeutlicht ist. Die roten Linien stellen 2 Lorenz-Fits an die Anomalien dar. Während die Anomalie im Nullfeld gut durch die (symmetrische) Kurve beschrieben werden kann, weicht der Verlauf der spezifischen Wärme bei 6 Tesla deutlich von dem zugehörigen Lorenz-Fit ab; der Phasenübergang ist nicht mehr symmetrisch. Die Beiträge unterhalb der Übergangstemperatur  $T_N$  führen zudem zu einer Erhöhung der spezifischen Wärme um 2-3 J/molK.<sup>32</sup>

Die Magnetisierungsdaten zeigen ebenfalls eine Korrelation der beiden Anomalien, was am Beispiel von  $\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  in Abbildung 5.17 dargestellt ist. Während bei kleinen Feldern die Phasenübergänge durch kleine Anomalien in der Magnetisierung gekennzeichnet sind (vergl. Inset aus Abbildung 5.13) ändert sich

<sup>32</sup>Damit ist der Unterschied im Absolutwert der spezifischen Wärme bei  $T \leq 150$  K gemeint.

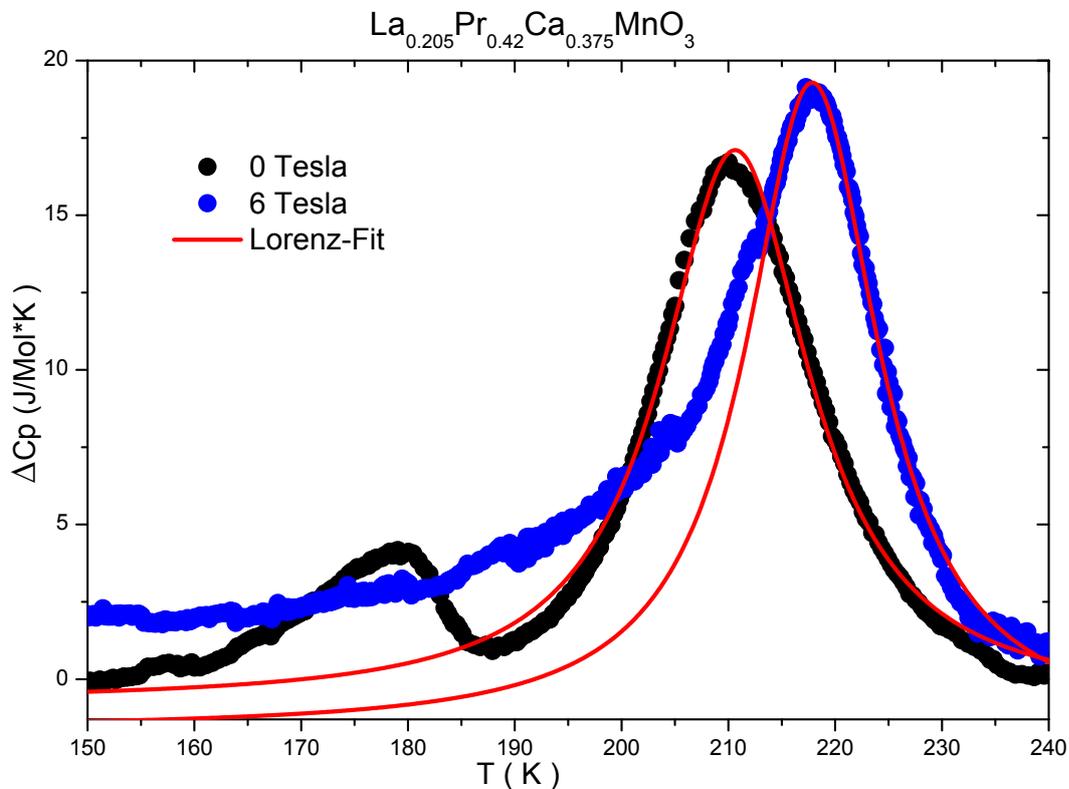
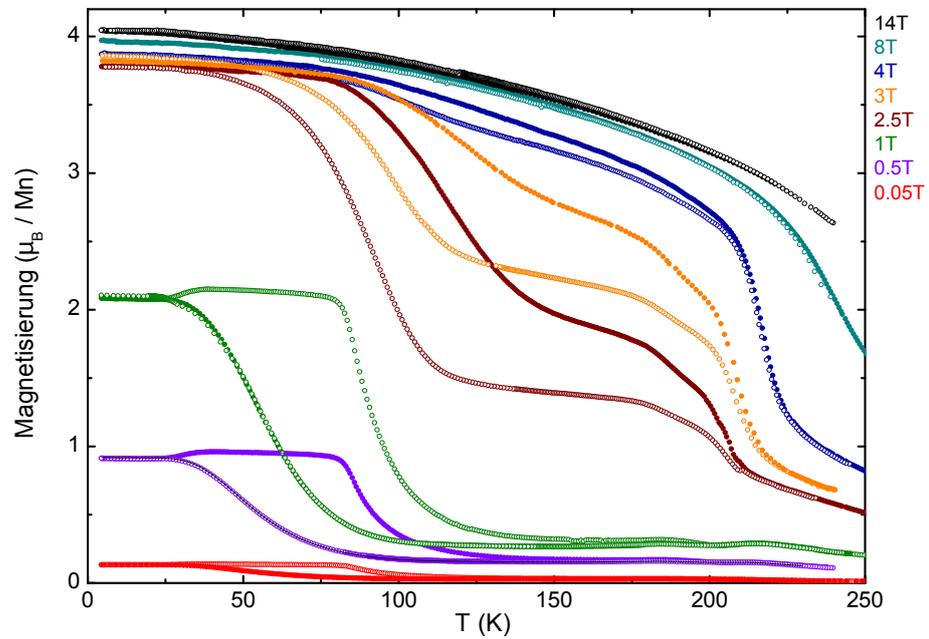


Abbildung 5.16: Lorentzfits an die Ladungsordnungsanomalie.

der Ladungsordnungsübergang bei Feldern über 2 Tesla zu einem ferromagnetischen Phasenübergang.

Die dargestellten Beobachtungen können, ausgehend von der spezifischen Wärme der Néelordnung, konsistent erklärt werden:

Eine Néelordnung zeigt – in Übereinstimmung mit den hier gezeigten Daten – normalerweise unterhalb eines kritischen Feldes  $H_C$  keine nennenswerte Feldabhängigkeit. Bei Erreichen des kritischen Feldes  $H_C$  wird ein Spin-Flip hervorgerufen und das System verhält sich wie ein induzierter Ferromagnet. Im Fall von  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  führt die Unterdrückung der Néelordnung zu einem gekoppelten Phasenübergang bei  $T_{CO}$ , was durch die Asymmetrie des Ladungsordnungsüberganges bei Feldern oberhalb von  $H_C$  deutlich wird. Damit wird auch die ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit von  $T_{CO}$  verständlich: Während der Ladungsordnungsübergang im Feld leicht unterdrückt wird (vergl. [78,128]) ändert sich oberhalb von  $H_C$  der Charakter der Anomalie zu einem ferromagnetischen Phasenübergang, was durch die Daten der Magnetisierung bestätigt wird. Zum Einen führt dies zu ferromagnetischen Beiträgen unterhalb von  $T_N$ , die sich in der beobachteten Erhöhung der spezifischen Wärme äußern. Zum Anderen vergrößert ein externes Feld in einem Ferromagneten die magnetischen Korrelationen und verbreitert so den Phasenübergang. Die Stabi-

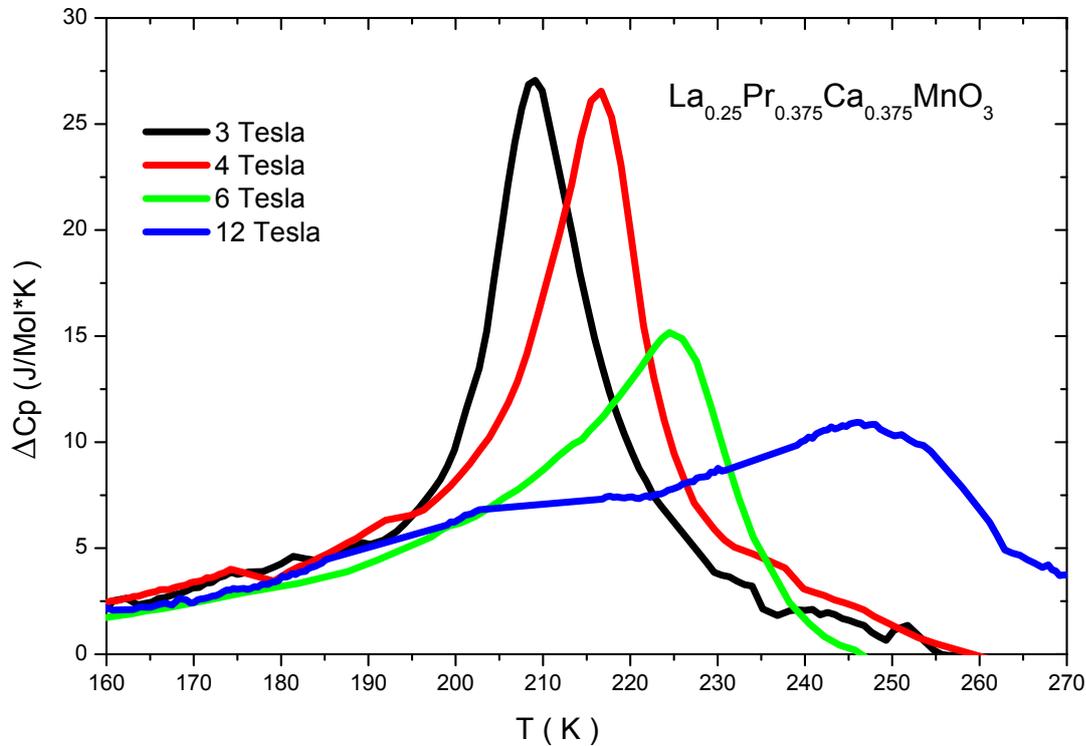


**Abbildung 5.17:** Magnetisierung von  $La_{2/8}Pr_{3/8}Ca_{3/8}MnO_3$  in verschiedenen Magnetfeldern.

lisation der ferromagnetischen Phase im Feld führt zudem zu einer Erhöhung der Ordnungstemperatur. Dieses Verhalten, was schon in Abbildung 5.14 angedeutet ist, wird in Abbildung 5.18 für die Dotierung  $x = 0.375$  eingehender betrachtet.

Neben der Abhängigkeit der Anomalien im Magnetfeld lässt sich auch eine Variation von  $T_N$  in Abhängigkeit von der Dotierung beobachten. Eine theoretische Abschätzung des Dotierungseffektes ist prinzipiell schwierig, weil mit einer Dotierung immer eine Änderung des chemischen Potentials einhergeht. Bei der hier vorliegenden Substitution von Lanthan mit Praesodym lässt sich aufgrund der Ähnlichkeit der beiden Elemente vermuten, dass der wesentliche Effekt der Dotierung eine Vergrößerung des chemischen Druckes bei zunehmender Lanthan-Konzentration ist<sup>33</sup>. Daher ist zu erwarten, dass – äquivalent zu einem hydrostatischen Druck – bei zunehmender Lanthandotierung die magnetischen Übergänge aufgrund der Reduktion der Atomabstände zu höheren Temperaturen wandern. Dies wird durch die Experimente bestätigt und ist in Abbildung 5.19 dargestellt:  $T_N$  steigt annähernd linear zur Lanthan-Konzentration von 173 auf 186.5 K.

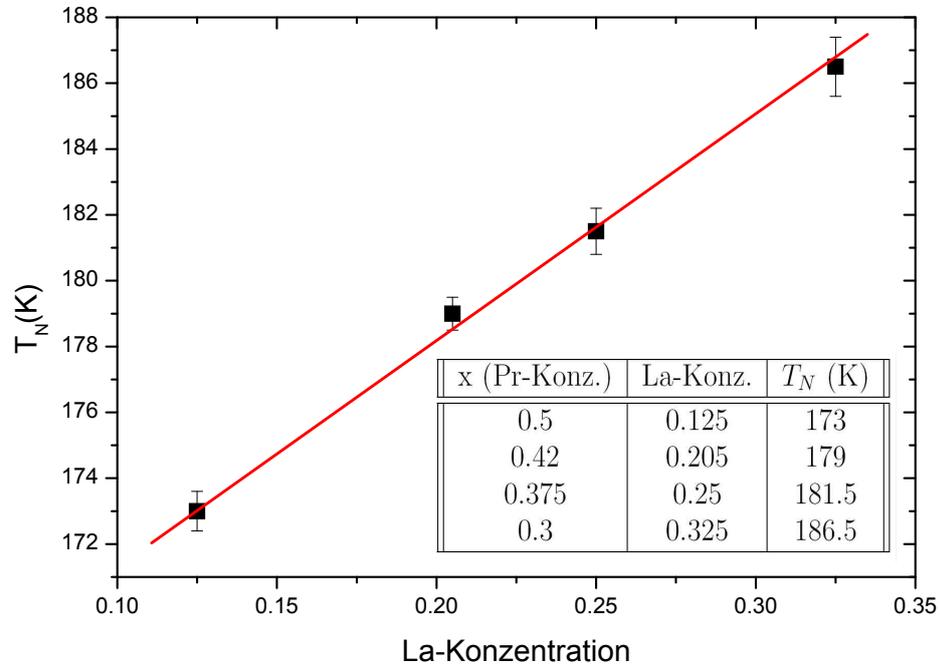
<sup>33</sup>Ionenradien:  $La^{3+}$ : 1.17 Å;  $Pr^{3+}$ : 1.13 Å



**Abbildung 5.18:** Magnetisierung von  $\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  in verschiedenen Magnetfeldern.

## 5.5 Hochtemperaturanomalie bei $T \approx 260$ K

Wie schon in Abbildung 5.11 zu sehen ist, zeigen die Proben mit der Dotierung  $x = 0.3$  und  $x = 0.5$  eine kleine, aber offensichtliche Anomalie bei Temperaturen von  $\approx 260$  K. Eine Verdeutlichung dieser Anomalie ist in Abbildung 5.20 gezeigt, wobei von den Daten der in Abschnitt 5.3 diskutierte phononische Untergrund abgezogen ist. Vor einer Diskussion dieser Anomalie muss die kritische Betrachtung der Messdaten stehen, da sowohl der Vergleich mit den gängigen Phasendiagrammen der Zusammensetzungen  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  und  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [71, 74], als auch die Gegenüberstellung zu den Magnetisierungsdaten keinen Phasenübergang bei dieser Temperatur erwarten lässt. Auch der Vergleich mit den Daten anderer Gruppen liefert keinen Hinweis auf einen Phasenübergang in  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  bei dieser Temperatur [4, 5, 30, 36, 79–88], so dass die Erklärung dieser Anomalie zunächst unklar ist. Ein systematischer Messfehler kann jedoch ausgeschlossen werden. Zwar variieren die Daten von aufeinanderfolgenden Messkurven in diesem Temperaturbereich (vergl. Abschnitt 5.1), die relative Streuung innerhalb einer Messkurve ist jedoch deutlich kleiner als die Größe der Anomalie. Nichtsdestoweniger ist die Anomalie nur bei zwei der untersuchten Proben – dann aber bei jeder Messung –



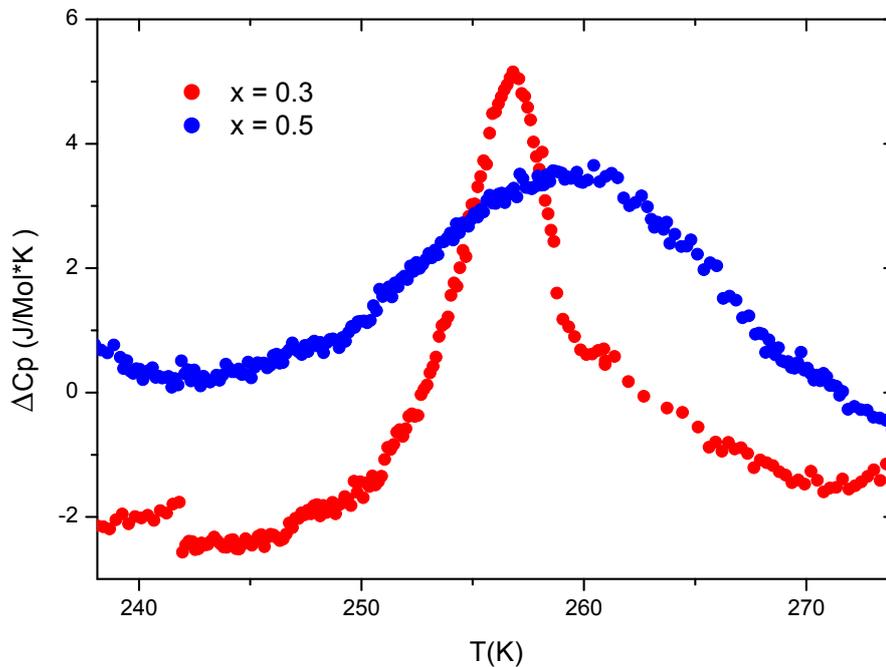
**Abbildung 5.19:**  $T_N$  in Abhängigkeit von der Lanthan-Konzentration.

aufzutreten<sup>34</sup>. Bei den beobachteten Anomalien muss es sich also um charakteristische Eigenschaften der Probe handeln. Der Verlauf der Anomalie ist im Fall der Dotierung  $x = 0.3$  asymmetrisch und hat Ähnlichkeit mit einer Schottky-Anomalie. In der Probe mit der Dotierung  $x = 0.5$  ist der Übergang stark verschmiert, aber symmetrisch. Die Form und die Übergangstemperaturen ändern sich in beiden Proben auch beim Anlegen von Magnetfeldern bis zu 14 Tesla nicht.

Eine Erklärung dieses Effektes liegt möglicherweise in der Analogie zur „Griffiths-Temperatur“  $T_G$  [129] für den Fall von zwei konkurrierenden Ordnungsphänomenen.  $T_G$  ist dann die Temperatur, bei der ein reines System ohne Inhomogenitäten einen Ordnungsübergang zeigen würde. Theoretische Rechnungen von Burgy et al. dokumentieren, dass im Fall eines realen Systems mit zwei konkurrierenden Ordnungsphänomenen und einer Ordnungstemperatur  $T_O$  drei verschiedene Temperaturbereiche auftreten [130]:

- Bei  $T > T_G$  ist das System ungeordnet.

<sup>34</sup>Damit können Addendaeffekte o. ä. ausgeschlossen werden.

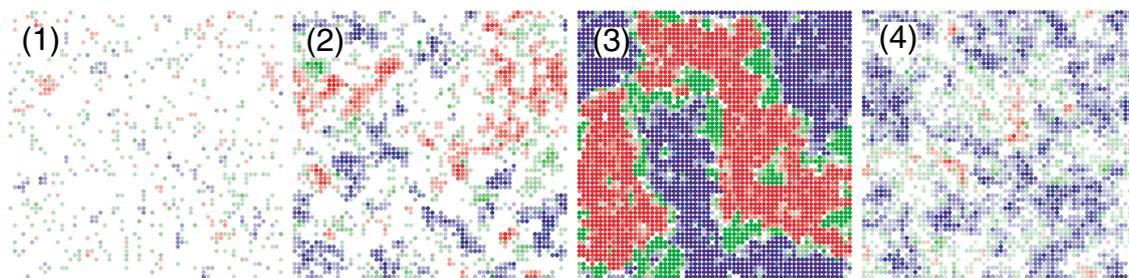


**Abbildung 5.20:** Spezifische Wärme der Proben mit der Dotierung  $x=0.3$  und  $x=0.5$  im Bereich des 3. Phasenüberganges.

- Im Bereich  $T_O < T < T_G$  formieren sich Cluster mit unkorrelierten Ordnungsparametern, was zu einer makroskopischen paramagnetischen Phase führt<sup>35</sup>.
- Unterhalb von  $T_O$  wachsen die Cluster zusammen und können bei tiefen Temperaturen perkolieren. Auch bei diesen Temperaturen sind die Ordnungsparameter nicht korreliert und können von Cluster zu Cluster variieren. Cluster mit unterschiedlichem Vorzeichen des Ordnungsparameters sind dann durch schmale Bereiche der konkurrierenden Phase voneinander getrennt, was zu einer Stabilisierung von Domänenwänden führen kann. Möglicherweise kann ein Phasenübergang innerhalb dieser Domänenwände die beobachtete, kleine Anomalie im Bereich des Metall-Isolator-Überganges erklären.

In Abbildung 5.21 sind die von Burgy et al. durchgeführten Monte Carlo-Simulationen der Spinkonfigurationen eines Systems aus konkurrierender ferro- und antiferromagnetischer Ordnung in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt.

<sup>35</sup>Aus diesem Grund ist in der Magnetisierung keine Anomalie zu beobachten.



**Abbildung 5.21:** Monte Carlo-Simulation der Spinausrichtung bei zwei konkurrierenden Ordnungsphänomenen (aus [130]). [(1),(2),(3)] entsprechen verschiedenen Temperaturen, während (4) den Zustand (2) bei einem kleinen externen Feld darstellt.

Eine Übertragung des Modells auf die Verbindung  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  assoziiert die beiden Ordnungsphänomene mit einem ladungsgeordneten und einem ferromagnetischen Zustand. Die Griffiths-Temperatur entspricht dann der Temperatur der Anomalie oberhalb von  $T_{CO}$  (also  $\approx 260$  K) und die Ordnungstemperatur  $T_O$  entspricht  $T_{CO}$ . Die weißen Regionen in Abbildung 5.21 stellen in diesem Fall einen ungeordneten Zustand dar, während die ladungsgeordneten Regionen grün und die ferromagnetischen blau (bei positiver Magnetisierung) bzw. rot (bei negativer Magnetisierung) markiert sind.

Knapp unterhalb von  $T_G$  bilden sich sowohl ladungsgeordnete, als auch ferromagnetische Cluster (Bild(1)). Bild (2) entspricht einer Temperatur in der Nähe des Metall-Isolator-Überganges, bei der die ferromagnetischen Cluster im Bereich des Perkolationsüberganges sind. Die Formation von großen, ferromagnetischen Domänen bei sehr tiefen Temperaturen ist in Bild (3) gezeigt. Das Einschalten eines kleinen Magnetfeldes ändert die Situation dramatisch. In Bild (4) ist dies für die Temperatur aus Bild (2) dargestellt:

Durch das Einschalten eines kleinen Feldes werden nicht nur die vorhandenen ferromagnetischen Cluster ausgerichtet, sondern es bilden sich zudem weitere ferromagnetische Cluster und es kommt zu einem perkolativen Metall-Isolator-Übergang. Ein weiteres wichtiges Resultat der Monte Carlo-Simulationen Burgy et al. ist das Auftreten von Domänenwänden. Die Bildung von Domänenwänden, die für die Effekte in der Nähe des Metall-Isolator-Überganges – also auch den in der spezifischen Wärme beobachteten Entropieumsatz – verantwortlich gemacht werden können.

Das Entstehen einer Griffiths-Phase hängt von vielen verschiedenen Faktoren ab. So tragen zum Beispiel kombinierte Effekte aus intrinsischer Inhomogenität, Lokalisation von Polaronen und Dotierung zur Formation einer Griffiths-Phase bei. Daher ist die Formation dieser Phase stark von den intrinsischen Probeneigenschaften abhängig. Dies erklärt möglicherweise den unterschiedlichen Verlauf der beobachteten Anomalien und das unsystematische Auftreten in Abhängigkeit von der Dotierung. Es ist durchaus denkbar, dass  $T_G$  aufgrund der intrinsischen Probeneigenschaften deutlich variiert und sogar über der maximalen Messtemperatur der

verwendeten Kalorimeter (290 K) liegt.

Eine Überprüfung des Modells einer Griffiths-Phase liefert die Untersuchung von Hysterese-Effekten in der spezifischen Wärme, die im folgenden Kapitel vorgenommen wird.

## 5.6 Hysterese in der spezifischen Wärme

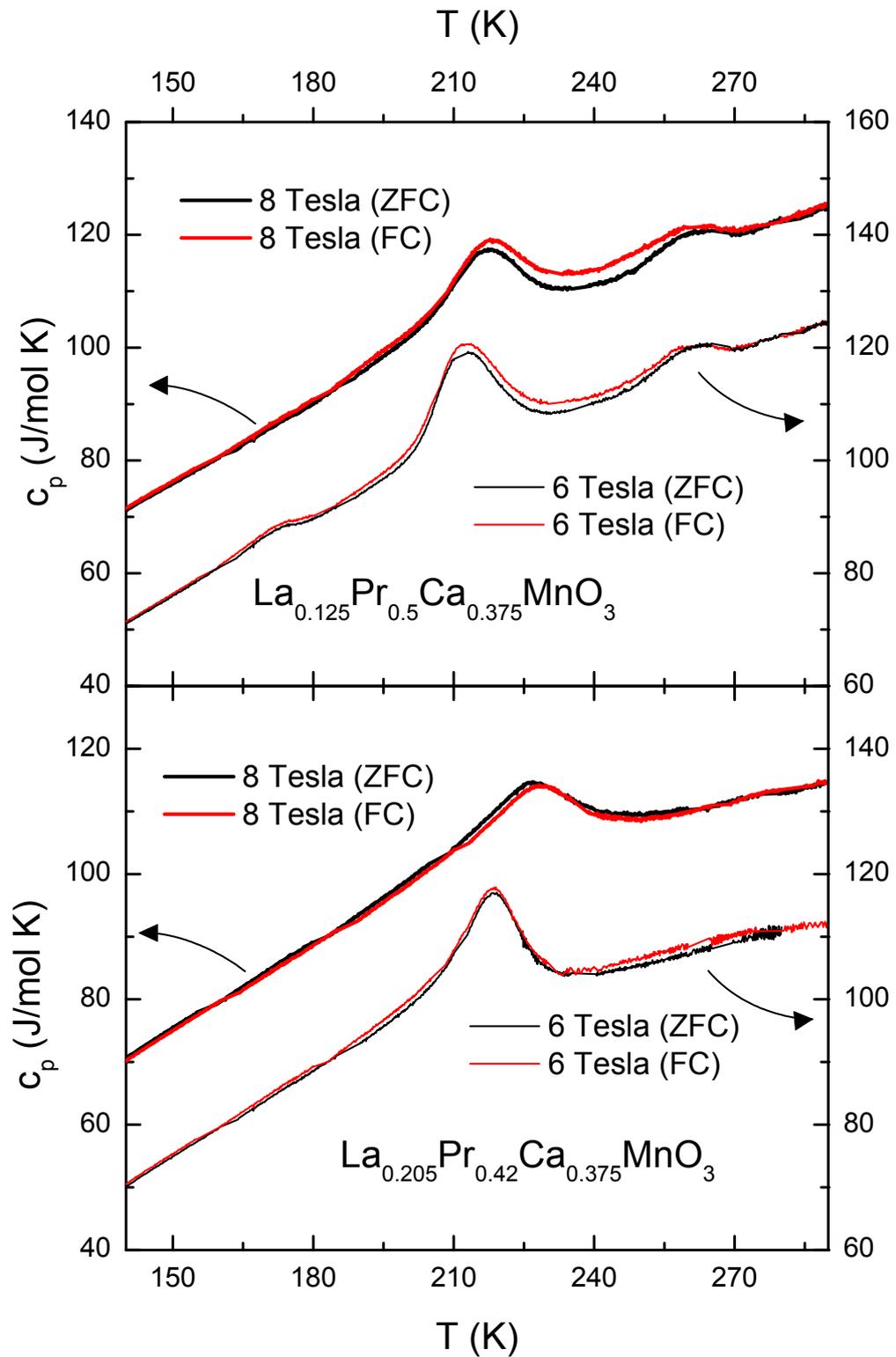
Nach den Simulationsrechnungen von Burgy et al. wird die Entwicklung der Griffiths-Phase von einem externen Feld beeinflusst [130]. Dies kann vor allem im Temperaturbereich  $T_{CO} < T < T_G$ , in dem sich noch keine Ordnung etabliert hat, zu messbaren Effekten führen. Eine Möglichkeit, diesen Effekt in der spezifischen Wärme zu beobachten, liefert der Nachweis von Hysteresen, also die Bestimmung des Entropieunterschiedes in Abhängigkeit davon, ob die Probe im Nullfeld (ZFC; zero field cooled) oder im Feld (FC; field cooled) abgekühlt wurde<sup>36</sup>.

Dazu ist anzumerken, dass eine Hysterese, also ein makroskopischer Entropieunterschied, in der spezifischen Wärme – im Gegensatz zu anderen thermodynamischen Größen – äußerst ungewöhnlich ist. Dies wird am Beispiel der Magnetisierung offenkundig:

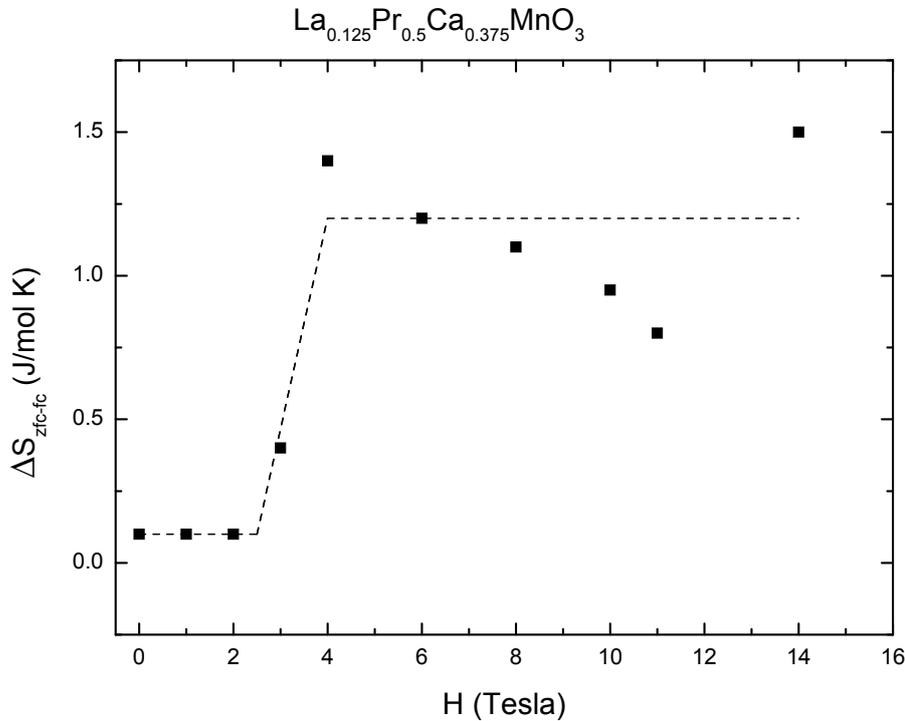
Während der Übergang eines antiferromagnetischen zu einem ferromagnetischen Zustand einen maximalen Effekt in der Magnetisierung bewirkt, ist der Entropieunterschied beider Zustände marginal. In Abbildung 5.22 ist der Vergleich von FC- und ZFC-Messungen der Proben mit der Dotierung  $x = 0.5$  und  $x = 0.42$  gezeigt. Deutlich ist zu sehen, dass für die spezifische Wärme von  $\text{La}_{0.205}\text{Pr}_{0.42}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$  kein Unterschied zwischen der FC- und der ZFC-Kurve besteht (unteres Bild), während in  $\text{La}_{0.125}\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$  eine Hysterese zwischen  $T_{CO}$  und  $T_G$  auftritt (oberes Bild). Eine genauere Untersuchung der Hystereseeffekte in  $\text{La}_{0.125}\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$  wird durch die Bestimmung des Entropieunterschiedes  $\Delta S$  zwischen den ZFC- und FC-Zuständen in Abhängigkeit vom Magnetfeld vorgenommen. Dies ist in Abbildung 5.23 gezeigt. Unterhalb eines kritischen Feldes von 3 Tesla besteht kein Entropieunterschied. Darüber steigt  $\Delta S$  abrupt auf ca. 1 J/molK an, um dann bei Feldern  $H \geq 3$  Tesla, annähernd konstant zu bleiben.

Eine Analyse der anderen Proben zeigt für die Dotierung  $x = 0.375$  keinen sichtbaren Effekt. Für die Probe mit der Dotierung  $x = 0.3$  (die Probe, die ebenfalls eine Anomalie bei  $\approx 260$  K aufweist) konnte aufgrund der großen Streuung der Messdaten bei hohen Feldern und hohen Temperaturen gleichfalls kein Entropieunterschied zwischen FC- und ZFC-Messungen bestimmt werden. Die Daten zeigen aber, dass die FC-Kurven systematisch über denen der ZFC-Messungen liegen und dass die Übereinstimmung der Messwerte bei hohen Temperaturen deutlich verbessert wird, wenn man nur ZFC- oder nur FC-Kurven betrachtet. Es ist denkbar, dass die Streuung der Messdaten zumindest zu einem Teil dadurch verursacht wird, dass die Proben sich bei hohen Temperaturen – mehr oder weniger zufällig – in makro-

<sup>36</sup>Die Bestimmung der spezifischen Wärme selbst findet beim Aufwärmen statt.



**Abbildung 5.22:** Spezifische Wärme von  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  in Abhängigkeit davon, ob die Probe im Nullfeld (ZFC) oder im Feld (FC) abgekühlt wurde.



**Abbildung 5.23:** Entropieunterschied zwischen ZFC- und FC-Messungen bei der Dotierung  $x = 0.5$  in Abhängigkeit vom Magnetfeld.

skopisch verschiedenen Zuständen befinden.

Eine Begründung für das Fehlen der Hysterese in den Dotierungen  $x = 0.375$  und  $x = 0.42$  kann die in Abschnitt 5.5 angeführte, mögliche Variation von  $T_G$  sein. Wenn man davon ausgeht, dass eine Hysterese im Bereich zwischen  $T_G$  und  $T_{CO}$  zu beobachten ist und  $\Delta S$  bei verschiedenen Proben nicht stark variiert, führt eine Erhöhung von  $T_G$  zu einer kontinuierlichen Annäherung der ZFC- und der FC-Kurve<sup>37</sup>.

## 5.7 Zusammenfassung

Ein wesentliches Merkmal von  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  ist der Übergang von einem ferromagnetisch-metallischen Zustand bei sehr tiefen Temperaturen zu einem ladungsgeordnet-isolierenden Zustand bei hohen Temperaturen<sup>38</sup>, der mit einem starken Anstieg in der Magnetisierung einhergeht. Dieser Metall-Isolator-Übergang wird von verschiedenen Gruppen übereinstimmend als perkolativer Übergang in einem

<sup>37</sup>Der Entropieunterschied ist auf einen größeren Temperaturbereich „verteilt“.

<sup>38</sup>Bei hohen Dotierungen ( $x > 0.42$ ) bildet sich im untersuchten Temperaturbereich keine metallische Tieftemperaturphase aus.

zweiphasigen System, bestehend aus einer ferromagnetisch-metallischen und einer ladungsgeordnet-isolierenden Phase, interpretiert. Hiernach handelt es sich also nicht um einen thermodynamischen Phasenübergang.

Die Messungen der spezifischen Wärme von  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  bestätigen den perkolativen Charakter des Metall-Isolator-Überganges durch das Fehlen eines deutlichen Entropiebeitrages im entsprechenden Temperaturbereich.

Eine genaue Analyse der Daten zeigt aber auch, dass das einfache Bild eines zweiphasigen Systems, in dem eine ferromagnetisch-metallische Phase auf Kosten einer ladungsgeordnet-isolierenden Phase anwächst und bei  $T_{MI}$  zu einem perkolativen Metall-Isolator-Übergang führt, die Eigenschaften von  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  nicht vollständig beschreiben kann. Dies wird zunächst dadurch deutlich, dass im Bereich des Metall-Isolator-Überganges – im Widerspruch zu einem rein perkolativen Charakter des Phasenüberganges – eine kleine Anomalie in der spezifischen Wärme nachgewiesen werden kann, die mit einem Abknicken des Widerstandes korreliert. Der hier umgesetzte Entropiebeitrag liegt jedoch um zwei Größenordnungen unter dem Wert, den man für einen thermodynamischen Phasenübergang erwarten würde – die Aussage, dass es sich bei dem Metall-Isolator-Übergang um einen perkolativen Phasenübergang handeln muss, bleibt also bestehen.

Desweiteren existiert bei einer Temperatur von  $\approx 180$  K eine bisher noch nicht beobachtete, langreichweitige antiferromagnetische Ordnung, die oberhalb eines kritischen Feldes  $H_C$  zerstört wird. Dabei wird eine ferromagnetische Ordnung induziert, die an den Ladungsordnungsübergang koppelt. Das kritische Feld steigt systematisch mit der Praseodym-Konzentration an, während die Néeltemperatur mit steigender Praseodym-Konzentration linear abfällt. Diese Beobachtung ist der einzige systematisch von der Dotierung – und damit vom chemischen Druck – abhängende Effekt in der spezifischen Wärme.

Neben der von anderen Gruppen ebenfalls beobachteten Ladungsordnung bei  $\approx 210$  K zeigt sich völlig unerwartet in zwei der vier untersuchten Proben eine weitere Anomalie bei  $\approx 260$  K. Möglicherweise wird hierdurch ein Hinweis auf eine – von der Theorie vorhergesagten – neue Temperaturskala gegeben, die durch das Einsetzen der Clusterbildung in inhomogenen Kristallen gekennzeichnet ist. Die Untersuchungen der ungewöhnlichen Hystereseeffekte untermauern diese Interpretation.



# Kapitel 6

## Physik von $\text{Li}_2\text{CuO}_2$

### 6.1 Grundlegende physikalische Eigenschaften

Nachdem die Bedeutung der Kupferoxidschichten für die Hochtemperatur-Supraleitung unumstritten ist, werden quasi-eindimensionale Kuprate als Ausgangspunkt für das Verständnis der elektronischen Merkmale und der magnetischen Struktur der  $\text{CuO}_2$ -Schichten in den Hochtemperatur-Supraleitern betrachtet. Die Reduktion der Dimension führt dabei zu einer größer werdenden Relevanz der Quantenfluktuationen, was in den quasi-eindimensionalen Kupraten eine Vielzahl von erstaunlichen Eigenschaften, wie z. B. Spin-Ladungs-Trennung [131] oder einen metallischen Zustand mit einer Energielücke in den Spinanregungen [132], zur Folge hat.

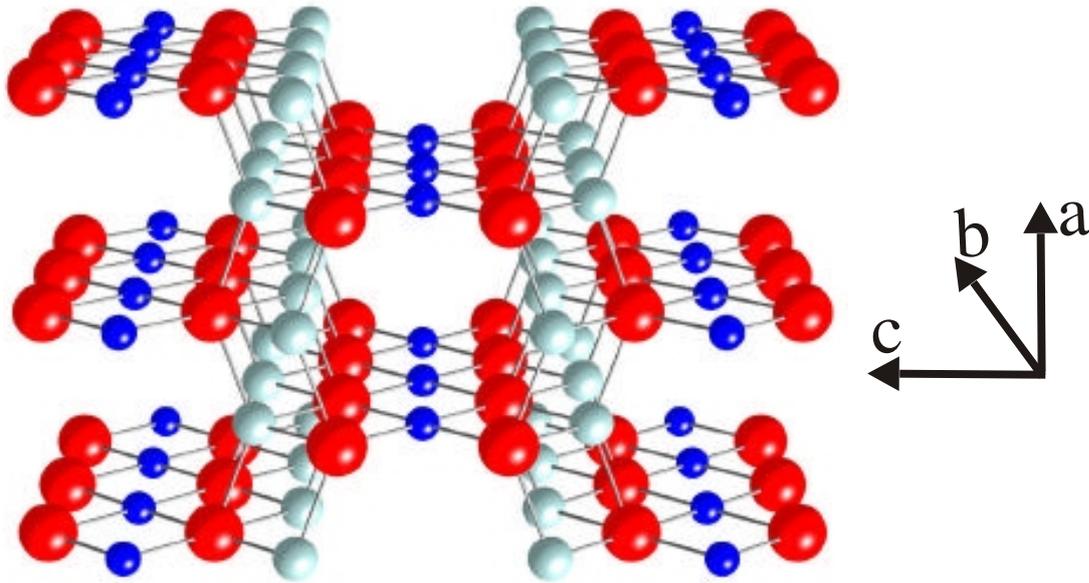
Das gemeinsame Strukturelement der Kuprate sind  $\text{CuO}_4$ -Plaketten, die aus einem Viereck bestehen, in dessen Zentrum das Cu-Atom sitzt, welches von den auf den Ecken platzierten Sauerstoff-Atomen umgeben wird. Bei den Hochtemperatur-Supraleitern, wie zum Beispiel dem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , bilden die Plaketten ein eckenverknüpftes, zweidimensionales System<sup>1</sup>. Bei  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  und  $(\text{La, Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  hingegen ordnen sie sich zu quasi-eindimensionalen, kantenverknüpften Ketten an<sup>2</sup>. Diese Kettenstruktur wird aufgrund der schwachen Wechselwirkung der Ketten untereinander als Realisation eines eindimensionalen Heisenberg-Antiferromagneten angesehen. Die Struktur von  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  ist in Abbildung 6.1 veranschaulicht.

Das System besitzt eine orthorombische Einheitszelle mit den Gitterkonstanten  $a = 3.662 \text{ \AA}$ ,  $b = 2.863 \text{ \AA}$  und  $c = 9.393 \text{ \AA}$  [133]. Die Kupfer-Plaketten bilden (isolierte) Ketten entlang der  $b$ -Achse, die in Richtung der  $a$ - und  $c$ -Achse gestapelt sind [134]. Ein wichtiges Merkmal solcher  $\text{CuO}_2$ -Ketten ist, dass die Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten Kupfer-Spins ( $J_1$ ) stark vom Cu—O—Cu-Winkel  $\alpha$  abhängt. Beträgt der Winkel  $\alpha = 90^\circ$ , so ist aufgrund der Orthogonalität der  $\text{Cu}3d$ - und der  $\text{O}2p$ -Orbitale der (antiferromagnetische) Superaustausch zwischen zwei benachbarten Kupfer-Spins unterdrückt und es dominiert eine schwache ferromagnetische Kopplung, die von einem direkten Austausch zwischen den  $\text{Cu}3d$ - und

---

<sup>1</sup>Die einzelnen  $\text{CuO}_4$ -Plaketten berühren sich an den Ecken.

<sup>2</sup>Zwei  $\text{CuO}_4$ -Plaketten berühren sich an einer Kante.



**Abbildung 6.1:** Struktur von  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ . Die roten Kugeln stellen den Sauerstoff, die grünen das Kupfer und die blauen das Lithium dar.

den  $O2p$ -Orbitalen herrührt [135, 136]. Nach den Goodenough-Kanamori-Anderson Regeln [65, 137, 138] wird die Stärke der Superaustauschwechselwirkung durch den Winkel  $\alpha$  des Austauschpfades bestimmt [139]. Bei einer Vergrößerung des Winkels wird mit zunehmenden Überlapp der  $\text{Cu}3d$ - und der  $O2p$ -Orbitale die ferromagnetische Komponente durch eine stärkere, antiferromagnetische Kopplung ersetzt. Der kritische Winkel, bei dem ein Übergang von einer ferromagnetischen zu einer antiferromagnetischen Kopplung eintritt, wurde in einem Clustermodell zu  $95^\circ$  bestimmt [135]. Dies passt zu den Ergebnissen von  $\text{CuGeO}_3$ , in dem bei einem Bindungswinkel von  $98^\circ$  eine antiferromagnetische Wechselwirkung dominiert [140, 141]. In  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  beträgt der Winkel des Austauschpfades  $94^\circ$ , was eine schwache ferromagnetische Wechselwirkung in Kettenrichtung favorisiert.

Bei einer Temperatur von  $\approx 9$  K bildet sich eine langreichweitige, dreidimensional-antiferromagnetische Ordnung aus, bei der die magnetischen Momente kollinear angeordnet und ferromagnetisch innerhalb der  $ab$ -Ebene, aber antiferromagnetisch entlang der  $c$ -Achse gekoppelt sind [133, 142]. Über die Analyse der magnetischen Struktur wird zur Zeit heftig diskutiert. So zeigen Neutronenstreuexperimente, dass – entgegen der bisherigen Annahme [133] – das magnetische Moment von  $0.96 \mu_B$  nicht komplett dem Kupfer-Ion zugeordnet werden kann, sondern zu einem Anteil von  $\approx 10\%$  von den Sauerstoff-Ionen getragen wird [143]. Daneben weisen einige Autoren sowohl auf einen signifikanten Einfluss der Zwischenkettenkopplung ( $J_2$ ) als auch auf die Bedeutung der Wechselwirkungen der Cu-Ionen zu den übernächsten Nachbarn ( $J_3$ ) hin. Die Größe der Kopplungskonstanten ist aber umstritten [132, 135, 144–148]. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Ergebnisse erscheint die – in Tabelle 6.1 festgehaltene – Abschätzung vernünftig.

Kopplungskonstante	T (K)	Ordnung
$J_1$	$< -100$	ferromagnetisch
$J_2$	$10 - 30$	antiferromagnetisch
$J_3$	$0 < T < 5$	antiferromagnetisch

**Tabelle 6.1:** *Abgeschätzte Werte der Kopplungskonstanten*

## 6.2 Charakterisierung der Probe

Bei der untersuchten Probe handelt es sich um einen Einkristall, der von Pascal Reutler an der Université de Paris-Sud hergestellt wurde. Röntgenuntersuchungen zeigen einerseits die Einphasigkeit des Kristalls und andererseits das Fehlen der – für einen Li-Mangel vorhergesagten – charakteristischen Reflexe einer  $\text{Li}_{1.5}\text{CuO}_2$ -Phase, so dass die Probe als einphasiger  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ -Kristall eingestuft wurde.

Nachdem die Messungen der spezifischen Wärme und der Magnetisierung durchgeführt wurden, hat eine elektrochemische Analyse jedoch auf einen Lithium-Mangel hingedeutet<sup>3</sup>. Neuere Messungen hingegen lassen wiederum vermuten, dass dieser Lithium-Mangel durch die Präparation für die elektrochemische Analyse<sup>4</sup> hervorgerufen wird [149], so dass die Annahme eines Lithium-Gehalts von zwei Atomen pro Formeleinheit durchaus realistisch ist.

## 6.3 Néelordnung

$\text{Li}_2\text{CuO}_2$  bildet bei Temperaturen von  $\approx 9$  K eine langreichweitige, antiferromagnetische Ordnung aus<sup>5</sup>. Wie in Abbildung 6.2 gezeigt ist, äußert sich die antiferromagnetische Ordnung in einer starken Anisotropie der Magnetisierung:

Während die Magnetisierung in Richtung der leichten Magnetisierungsachse<sup>6</sup> abrupt abfällt, ist sie senkrecht dazu nahezu konstant.

In der spezifischen Wärme ist die Néelordnung in Form einer ausgeprägten Anomalie zu beobachten, deren Form auf einen Phasenübergang 1. Ordnung hinweist. Dabei führen kurzreichweitige Ordnungsphänomene auch oberhalb von  $T_N$  noch zu einem magnetischen Beitrag zur spezifischen Wärme [153]. Die Ordnungstemperatur ist dessen ungeachtet durch das Maximum der Anomalie gegeben. Die aus den Magnetisierungsdaten bestimmte Néeltemperatur liegt bei  $T_N \approx 8.5$  K. Die Bestimmung der Übergangstemperatur aus den Daten der spezifischen Wärme ergibt:  $T_N \approx 8.4$  K.

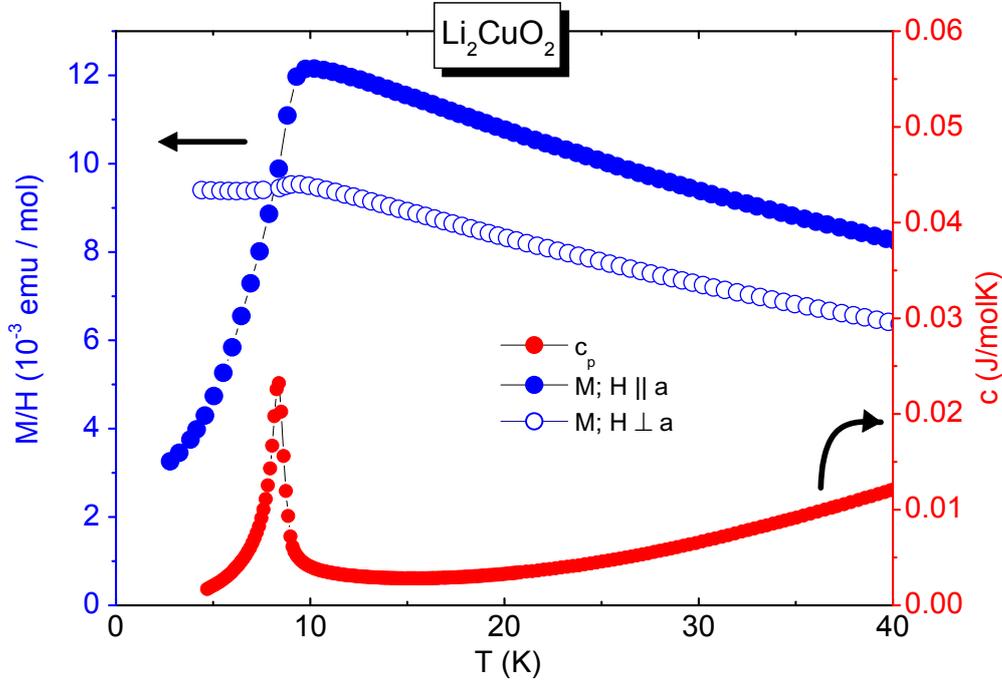
Zur Bestimmung der Debye-Temperatur ist in Abbildung 6.3 die spezifische Wärme in der Form  $c/T$  gegen  $T^2$  aufgetragen. Nach Formel 2.22 berechnet sich die Debye-

<sup>3</sup>Demnach hätte die Probe eine Zusammensetzung von:  $\text{Li}_{2-\Delta}\text{CuO}_2$ .

<sup>4</sup>Die Probe wird dazu gemörsert.

<sup>5</sup>In der Literatur werden Néeltemperaturen von 8.3 - 10 K genannt [150–152].

<sup>6</sup>In  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  ist dies die  $a$ -Achse [150]

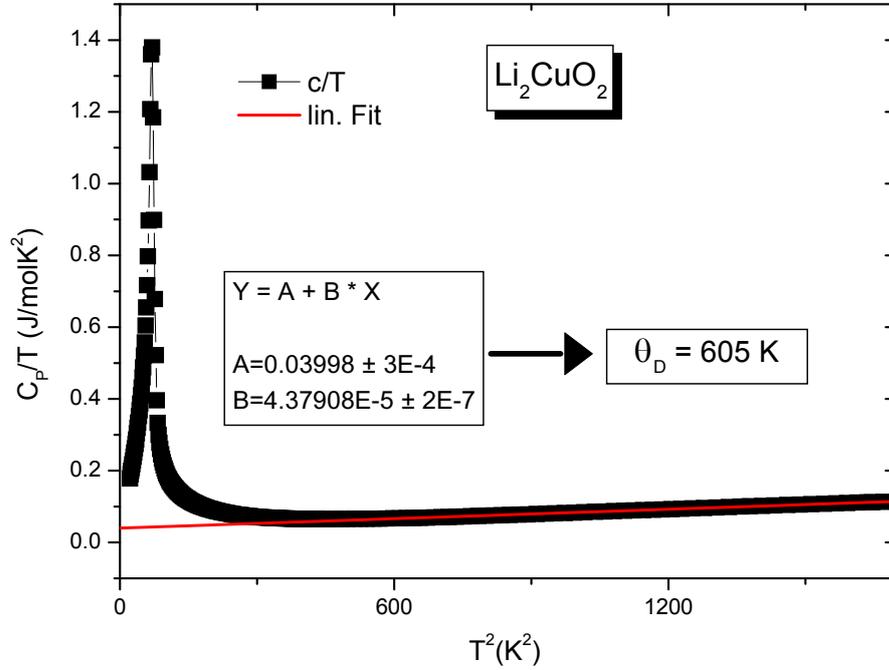


**Abbildung 6.2:** Spezifische Wärme und Magnetisierung von  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  (Magnetisierungsdaten von Rüdiger Klingeler).

Temperatur durch

$$\theta_D = \left( \frac{12}{5A} \pi^4 N R \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (6.1)$$

Dabei ist  $R$  die ideale Gaskonstante,  $N$  die Anzahl der Atome pro Formeleinheit (für  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ : 5) und  $A$  der Fitparameter des  $T^3$ -Anteils. In der Auftragung  $c/T$  gegen  $T^2$  ist  $A$  die Steigung der Geradenanpassung. Wie in Abbildung 6.3 deutlich wird, lässt sich die spezifische Wärme von  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  oberhalb von ca. 30 K sehr gut durch einen phononischen Debye-Term beschreiben. Die Debye-Temperatur ergibt sich zu 605 K. Der Vergleich mit anderen Gruppen zeigt ein sehr uneinheitliches Bild. So finden Okuda et al. einen Wert von  $\theta_D \approx 440$  K [152] und Ebisu et al. einen Wert von 350 K [154]. Dabei fitten Ebisu et al. ihre Daten mit einem effektiven Wert von  $N$ , den sie aufgrund der Quasieindimensionalität von  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  als 2 - 3 annehmen. Diese Vorgehensweise ist jedoch sehr kritisch zu betrachten, zumal die Daten offenbar von einem unverstandenen breiten Maximum bei 45 K überlagert sind.



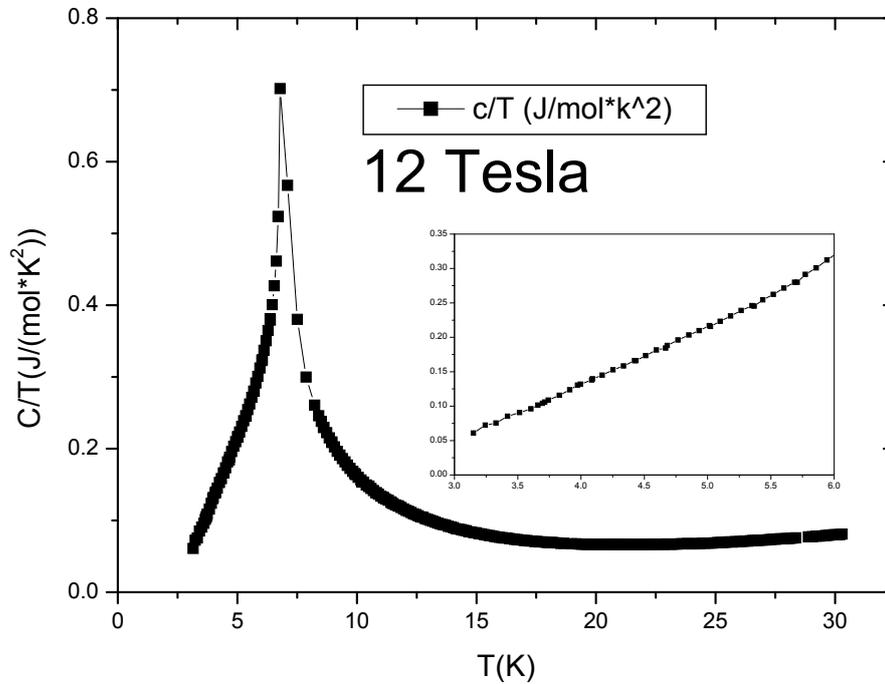
**Abbildung 6.3:** Spezifische Wärme bei 0 Tesla. Zur Bestimmung der Debye-Temperatur ist  $c/T$  gegen  $T^2$  aufgetragen.

## 6.4 Spin-Flop-Übergang

Rüdiger Klingeler beschreibt in seiner Dissertation einen Spin-Flop-Übergang in  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  bei einem externen Magnetfeld parallel zur leichten Magnetisierungsachse [120]. Dabei findet eine Umordnung der Spins von einer parallelen (entlang der  $a$ -Achse) zu einer senkrechten antiferromagnetischen Konfiguration statt. Dieser Spin-Flop ist mit einem Entropiesprung  $\Delta S$  verbunden, der sich mit Hilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\frac{dT_{SF}}{dB} = \frac{\Delta M}{\Delta S} \quad (6.2)$$

aus der Feldabhängigkeit der Ordnungstemperatur  $T_{SF}(B)$  und dem Sprung in der Magnetisierung  $M$  abschätzen lässt. Für ein Feld von 12 Tesla ermittelt Klingeler  $\Delta S \approx 0.38 \text{ J/MolK}$  und  $T_{SF} \approx 4 \text{ K}$ . In Abbildung 6.4 ist die spezifische Wärme von  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  in einem Feld von 12 Tesla gezeigt. Auch im Inset, in dem der Temperaturbereich von 3 bis 6 K dargestellt ist, ist keine Anomalie in der spezifischen Wärme zu erkennen. Eine Anomalie der vorhergesagten Größenordnung wäre jedoch deutlich sichtbar. Es ist aber anzumerken, dass die Anomalie nur bei einer Feldrichtung parallel zu  $a$  auftritt. Da der Einbau der Probe keine definierte Orientierung zulässt,



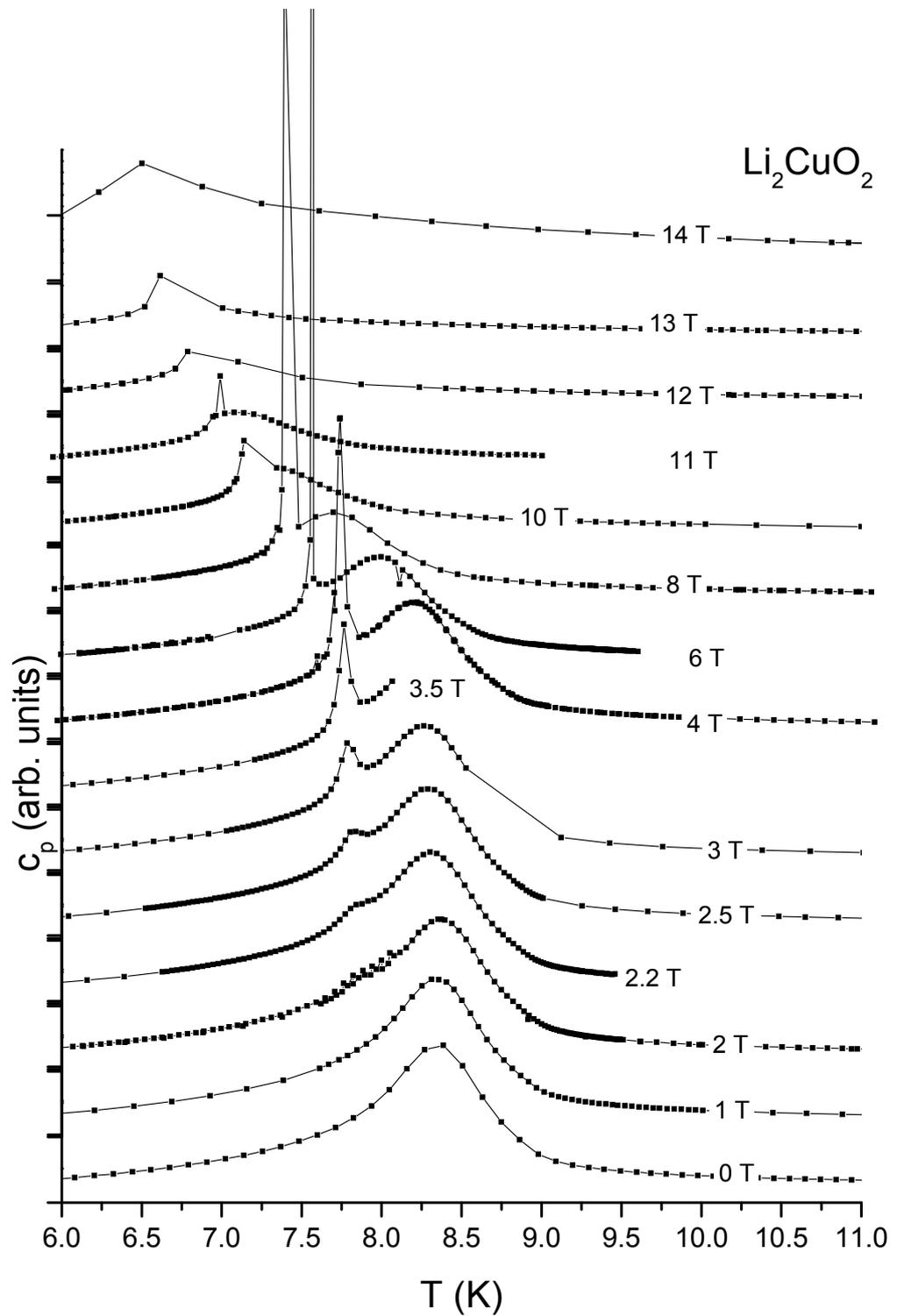
**Abbildung 6.4:** Spezifische Wärme von  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  bei 12 Tesla dargestellt als  $c/T$  gegen  $T$ .

was – wie in Abschnitt 6.7 dargestellt – zu einer Drehung der Probe im Feld führt, kann keine definitive Aussage über die spezifische Wärme bei einem Spin-Flop-Übergang getroffen werden. Allerdings ist mit den Daten von Chung et al., Staub et al. und Ortega et al. auch die Möglichkeit eines verkanteten Zustands zu berücksichtigen [143, 155, 156]. Diese Gruppen fanden in kleinen Feldern (20 Oersted) einen verkanteten Zustand bei 2.6 K, wenn das Feld  $\parallel a$  angelegt wurde. Einen Effekt in der spezifischen Wärme wurde aber nicht beobachtet.

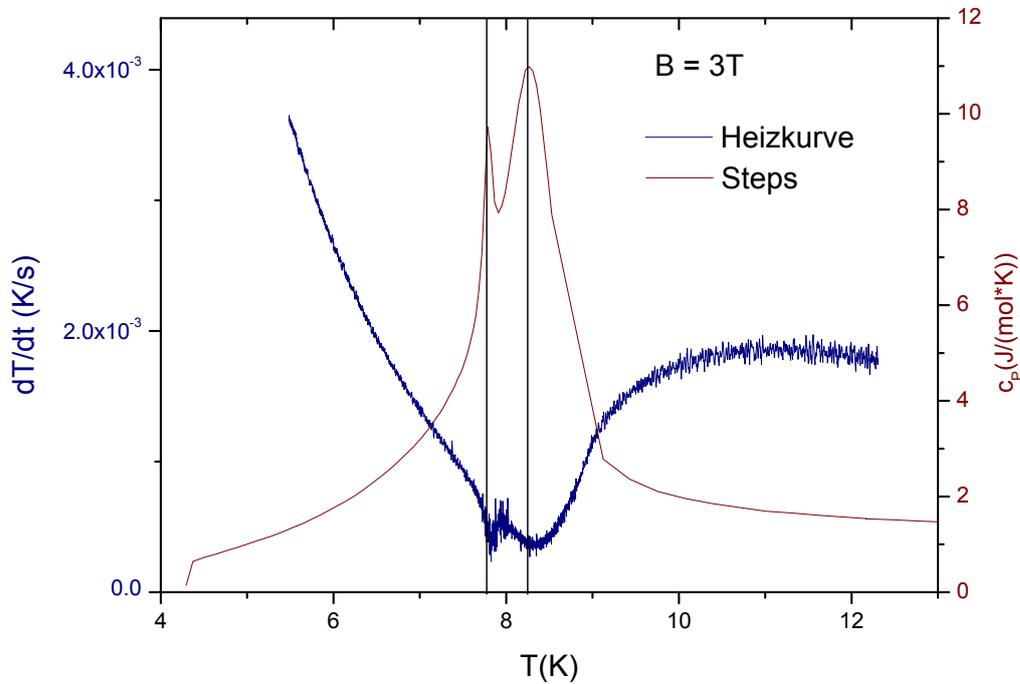
## 6.5 Phasenübergang 1. Ordnung bei $T^* < T_N$ ?

Wenn auch die spezifische Wärme keinen Hinweis auf einen Spin-Flop-Übergang zeigt, so wurde unterhalb der Néeltemperatur doch ein ungewöhnliches Verhalten gefunden. Wie in Abbildung 6.5 deutlich gemacht ist, bildet sich knapp unterhalb von  $T_N$  eine Anomalie aus, die auf einen Phasenübergang 1. Ordnung hinweist<sup>7</sup>. Um als Ursache für die ungewöhnliche Anomalie bei  $T^*$  Effekte, die durch die Stepmessung begründet sind, auszuschließen, wurden verschiedene Heizkurven aufgenommen, die

<sup>7</sup>Die Temperatur, bei der die Anomalie auftritt, wird im Folgenden als  $T^*$  bezeichnet,



**Abbildung 6.5:** Spezifische Wärme von  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , dargestellt als  $c/T$  gegen  $T$  für Magnetfelder zwischen 0 und 14 Tesla.

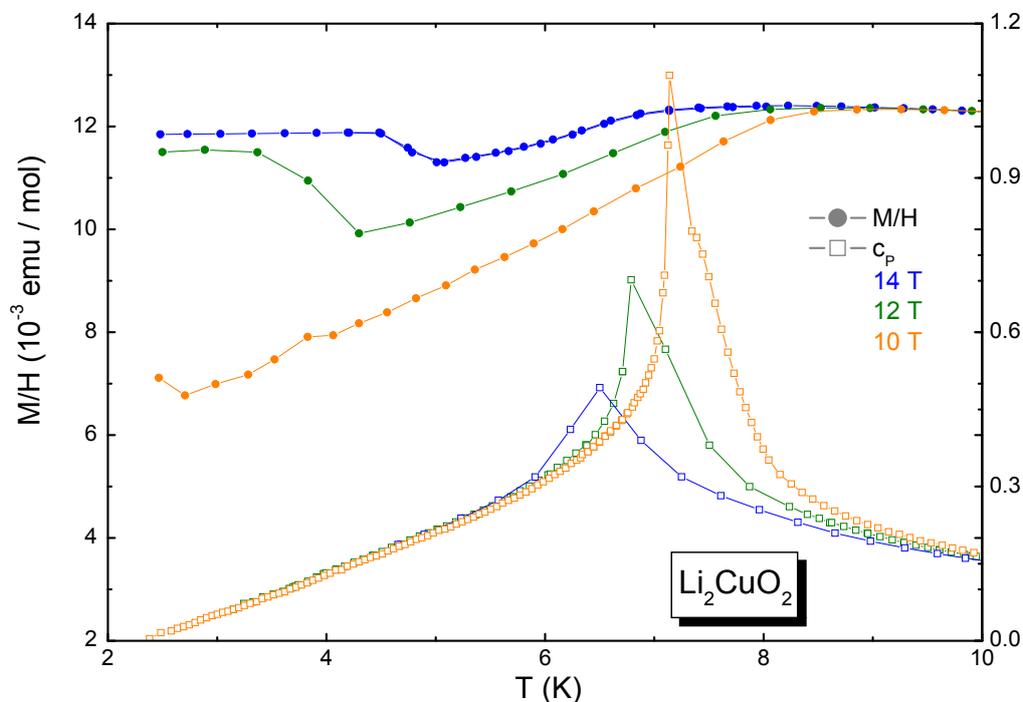


**Abbildung 6.6:** Vergleich der Heizkurve mit einer Stepmessung. Der konstante Heizstrom betrug 40 mA.

– ähnlich wie bei einer Messung mit der kontinuierlichen Methode – durch Erhitzen der Probe mit einem konstanten Heizstrom (40 mA) und einem anschließenden Auftragen der Ableitung der Temperatur nach der Zeit als Funktion der Temperatur (kurz:  $\frac{dT}{dt}(T)$ ) erzeugt wurden. Da im Messprogramm des Tieftemperaturkalorimeters die kontinuierliche Methode nicht integriert ist, kann keine quantitative Analyse der gewonnenen Daten durchgeführt werden. Qualitativ ist jedoch in den Heizkurven eine Anomalie bei  $T^*$  zu erkennen, was in Abbildung 6.6 dargestellt ist. Hier ist auch der Vergleich zwischen einer Heizkurve und einer Step-Messung gezeigt. Die Übereinstimmung der Übergangstemperaturen macht deutlich, dass der Effekt keinesfalls durch die Messmethode beeinflusst wird.

## 6.6 $T^* = T_{Spin-Flop}$ ? Vergleich der Messmethoden

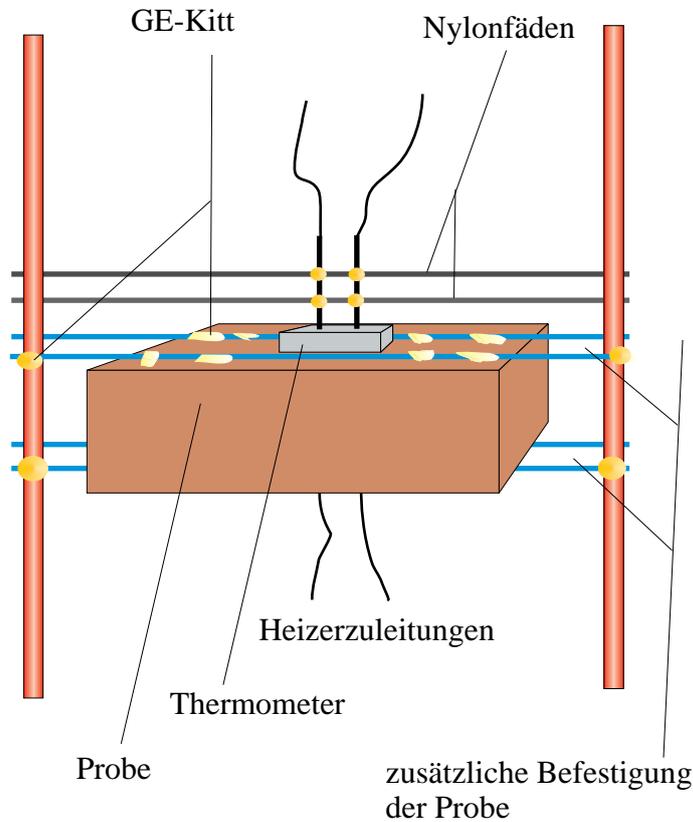
Während der Spin-Flop-Übergang nur bei hohen Feldern auftritt und die Übergangstemperatur  $T_{Spin-Flop}$  proportional zum angelegten Feld steigt, hat die Anomalie in der spezifischen Wärme ihr Maximum bei einem Feld von 8 Tesla und die Übergangstemperatur  $T^*$  sinkt bei Erhöhung des äußeren Feldes. Das Verhalten der Anomalie



**Abbildung 6.7:** Spezifische Wärme und Magnetisierung bei hohen Feldern (Magnetisierungsdaten von Rüdiger Klingeler).

in der spezifischen Wärme korreliert also nicht mit dem beobachteten Phasenübergang in der Magnetisierung. Trotzdem bietet sich die Überprüfung der Frage nach einem möglichen gemeinsamen Ursprung der beiden Phänomene an.

Abbildung 6.7 ermöglicht einen direkten Vergleich der  $M(T)$ -Kurven (gefüllte Kreise) mit den  $c_P(T)$ -Messungen (offene Quadrate). Bei den Feldern über 10 Tesla verschmieren in der spezifischen Wärme der antiferromagnetische Phasenübergang und die Anomalie bei  $T < T_N$ . Trotzdem ist eine Trennung der beiden Effekte noch möglich, da  $T^*$  durch den steilen Anstieg der linken Flanke der Anomalie bestimmt werden kann. Es sind keinerlei Anzeichen für eine Korrelation der beiden Effekte ersichtlich. Insbesondere gibt es weder einen Anhaltspunkt für einen Einfluss der Anomalie bei  $T^*$  auf die spezifische Wärme bei  $T_N$ , noch einen Hinweis darauf, dass der Spin-Flop-Übergang Auswirkungen auf die Magnetisierung bei  $T^*$  hat. Das bedeutet, dass es sich offensichtlich um zwei unterschiedliche Effekte handelt, die sich gegenseitig nicht beeinflussen.

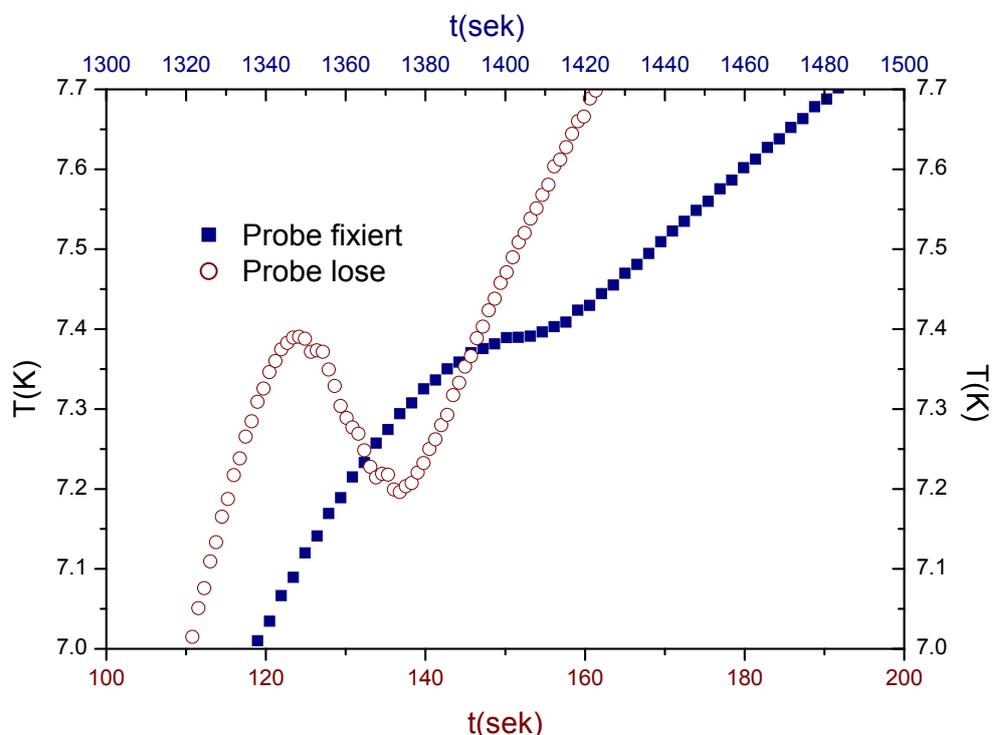


**Abbildung 6.8:**  
*Fixierung der  
 Probe im Proben-  
 halter.*

## 6.7 Phasenübergang verursacht durch Drehung im Feld?

Um zu prüfen, ob die Anomalie bei  $T^*$  durch eine Drehung der Probe im Feld verursacht wird, wurde die Probe mit zusätzlichen Nylonfäden fixiert<sup>8</sup>, was in Abbildung 6.8 skizziert ist. Durch die zusätzlichen Nylonfäden, die mit GE-Kitt auf der Probe und an den Edelstahlkapillaren angeklebt sind, ist eine Drehung auf wenige Grad beschränkt. Der Vergleich der Heizkurven einer zusätzlich fixierten und einer „normalen“ Probe bei einem Feld von 8 Tesla ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Zunächst ist deutlich zu sehen, dass sich die „normal aufgehängte“ Probe bei 7.4

<sup>8</sup>Normalerweise ist die Probe über das aufgeklebte Thermometer an zwei Nylonfäden befestigt. Bei diesem Aufbau ist die Probe sehr beweglich.



**Abbildung 6.9:** Heizkurven der Probe im normalen Zustand und in einer fixierten Position bei 8 Tesla und einem Heizstrom von 0.2 mA.

K abkühlt, obwohl ein konstanter Heizstrom anliegt. Dieses Verhalten ist schon von Claus Kerpen in  $\text{Ca}_9\text{La}_5\text{Cu}_2\text{4O}_{41}$  beobachtet worden und in [157] ausführlich diskutiert. Die fixierte Probe zeigt eine deutliche Abnahme dieses Effektes. Allerdings ergibt sich auch bei der fixierten Anordnung in der Heizkurve ein Plateau, das in der spezifischen Wärme äquivalent zu einem Phasenübergang erster Ordnung ist. Dies ist in Abbildung 6.10 verdeutlicht<sup>9</sup>. Der Vergleich der Stepmessungen veranschaulicht, dass die Anomalie zwar einerseits durch eine Drehung im Feld beeinflusst, aber andererseits durch die dargestellte Methode der Fixierung nicht unterdrückt wird. Der erhöhte Entropieumsatz bei der „losen“ Probe ist auf die Anomalie der Magnetisierung zurückzuführen. Eine Drehung im Feld hat bei einer anisotropen Magnetisierung einen Einfluss auf die Entropie, und damit auf die spezifische Wärme. Die unterbundene Ausrichtung der Probe bewirkt also auch einen höheren Absolutwert der spezifischen Wärme.

<sup>9</sup>Aufgrund der veränderten Addenda (zusätzliche Befestigung) ist hier die Wärmekapazität und nicht die spezifische Wärme gezeigt.

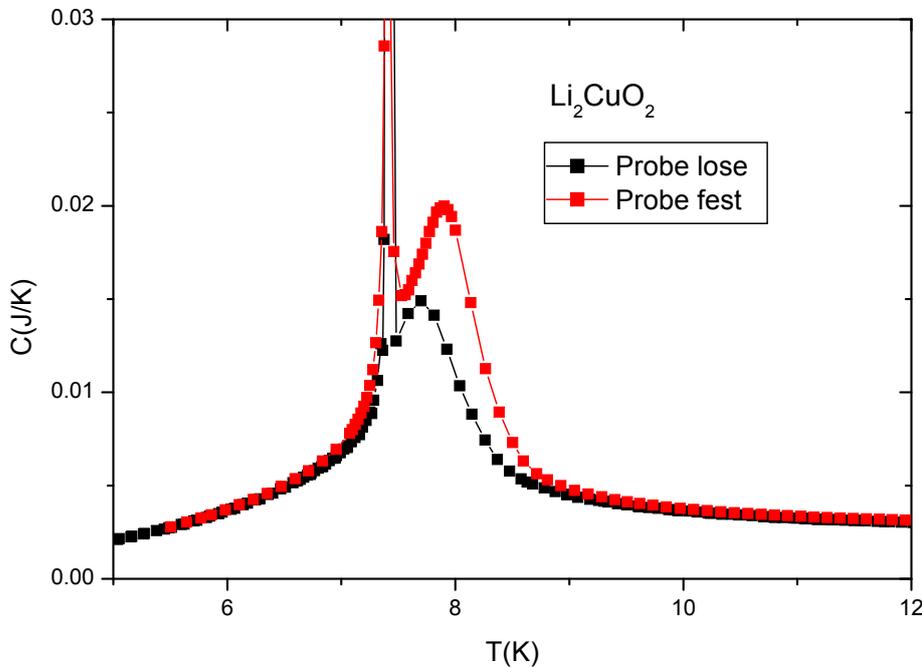


Abbildung 6.10: Stepmessungen einer fixierten und einer normal aufgehängten Probe.

## 6.8 Zusammenfassung

Die Untersuchungen der spezifischen Wärme von  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  ergeben eine Néeltemperatur von 8.4 K, was gut mit dem aus den Magnetisierungsdaten gewonnenen Wert von 8.5 K übereinstimmt. Oberhalb von 30 K lassen sich die Daten sehr gut durch ein Debye-Gesetz mit einer Debyetemperatur von 605 K beschreiben. Dieser Wert für die Debyetemperatur liegt etwas höher als die Ergebnisse anderer Gruppen, wobei die in der Literatur angegebenen Werte allerdings ebenfalls deutlich variieren.

Der von Rüdiger Klingeler beobachtete Spin-Flop-Übergang kann in der spezifischen Wärme nicht nachgewiesen werden, was die Möglichkeit einer anderen Interpretation der Ergebnisse nahe legt. So werden ähnliche Ergebnisse anderer Gruppen als ein verkantet-antiferromagnetischen Zustand interpretiert. Allerdings ist das Fehlen eines Effektes in der spezifischen Wärme möglicherweise auch auf eine aufgrund der anisotropen Magnetisierung von  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  auftretenden Drehung der Probe im Feld zurückzuführen, da der Spin-Flop-Übergang nur bei einer Feldrichtung parallel zur  $a$ -Achse auftritt.

Die Drehung der Probe im Magnetfeld beeinflusst auf jeden Fall einen weiteren, ungewöhnlichen Effekt: Unterhalb der Néelordnung bildet sich in der spezifischen Wärme eine Anomalie aus, deren Form auf einen Phasenübergang erster Ordnung

---

schließen lässt. Am ausgeprägtesten ist diese Anomalie bei einem Feld von 8 Tesla, während sie mit Erhöhung oder Erniedrigung des Magnetfeldes immer weiter verschmiert. Die Temperatur, bei der die Anomalie auftritt, sinkt mit steigendem Feld. Dieses Verhalten korreliert nicht mit den Magnetisierungsdaten und wird auch von keiner anderen Gruppe beschrieben. Eine Fixierung der Probe führt zu einer leichten Abschwächung des Effektes, aber nicht zu seiner Unterdrückung. Allerdings kann die Probe mit der verwendeten (quasiadiabatischen) Messmethode nicht vollständig fixiert werden, so dass eine endgültige Klärung des Effektes durch eine nichtadiabatische Methode, bei der die Probe auf einem unbeweglichen Untergrund festgeklebt ist, gegeben werden muss.



# Kapitel 7

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die spezifische Wärme von verschiedenen Übergangsmetalloxiden (Manganaten und Kupraten) untersucht.

Den Schwerpunkt bilden dabei die Experimente an einer Dotierungsreihe des Systems  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ , wobei das Hauptaugenmerk hier auf der näheren Analyse der physikalischen Hintergründe liegt, die zu der ungewöhnlichen Clusterbildung auf einer Längenskala von einigen tausend Å in dieser Verbindung führen. Anders als in verwandten Systemen, wie z. B.  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}$ , wird vermutet, dass der auftretende Metall-Isolator-Übergang durch die Perkolation einer ferromagnetisch-metallischen Phase innerhalb einer ladungsgeordnet-isolierenden Phase hervorgerufen wird – es sich also nicht um einen thermodynamischen Phasenübergang handelt.

Der perkolative Charakter des Phasenüberganges wird durch die Untersuchungen der spezifischen Wärme bestätigt. Dabei wird aber auch deutlich, dass das einfache Modell eines zweiphasigen Systems in dem die ferromagnetisch-metallischen Phase auf Kosten einer ladungsgeordnet-isolierenden Phase anwächst und bei  $T_{MI}$  zu einem perkolativen Metall-Isolator-Übergang führt, die physikalischen Eigenschaften von  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  nicht vollständig beschreiben kann.

Im Bereich des Metall-Isolator-Überganges findet – im Widerspruch zu einem rein perkolativen Übergang – ein geringer Entropieumsatz statt, der sich in Form einer kleinen Anomalie der spezifischen Wärme nachweisen lässt.

Bei einer Temperatur von 180 K existiert eine in diesen Proben bisher noch nicht beobachtete, langreichweitige antiferromagnetische Ordnung, die oberhalb von einem kritischen Feld  $H_C$  unterdrückt wird. Die dabei induzierte, ferromagnetische Ordnung koppelt an den Ladungsordnungsübergang. Sowohl das kritische Feld, als auch die Temperatur des Néel-Überganges hängen systematisch von der Dotierung – und damit vom chemischen Druck – ab.

Oberhalb der Ladungsordnung kann in zwei der vier untersuchten Proben eine weitere Anomalie beobachtet werden, die nicht in Zusammenhang mit bekannten Phänomenen zu stehen scheint. Eine Mögliche Interpretation dieser Anomalien wird durch die Analogie zu einer Griffiths-Phase geliefert. Die Interpretation im Rahmen dieser Griffiths-Phase kann die physikalischen Eigenschaften von  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$

weitgehend erklären. Die Anomalie oberhalb des Ladungsordnungsüberganges ist dann ein Resultat der beginnenden Formation von Nanoclustern. Oberhalb der Ordnungstemperatur sind die einzelnen Cluster noch nicht korreliert und es ergibt sich ein Gemisch aus unabhängigen Clustern mit unterschiedlicher Ordnung. Unterhalb der Ordnungstemperaturen wird die Stabilisation der einen Ordnung die andere weitgehend verdrängen. Monte Carlo-Simulationen deuten in diesem Zusammenhang auf die Bildung von Domänenwänden hin, die für die Effekte in der Nähe des Metall-Isolator-Überganges – also auch den in der spezifischen Wärme beobachteten Entropieumsatz – verantwortlich gemacht werden können.

Die Interpretation der Experimente im Rahmen einer Griffiths-Phase werden durch die Beobachtung eines ausgeprägten hysteretischen Verhaltens der spezifischen Wärme auf bemerkenswerte Weise untermauert. Innerhalb der Griffiths-Phase, also oberhalb der Ladungsordnung, gibt es verschiedene Konfigurationen mit unterschiedlicher makroskopischer Entropie, die durch den Vergleich von ZFC- und FC-Messungen der spezifischen Wärme aufgedeckt werden.

Der Zweite Schwerpunkt dieser Arbeit war die Untersuchung der spezifischen Wärme von  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ . Die Messungen zeigen zunächst die Existenz einer antiferromagnetischen Ordnung bei tiefen Temperaturen. Eine Bestätigung des von Rüdiger Klingeler in der Magnetisierung beobachteten Spin-Flop-Überganges kann die spezifische Wärme allerdings nicht liefern. Die Ursache dafür liegt möglicherweise in der stark anisotropen Magnetisierung von  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ . Diese Anisotropie führt zu einer undefinierten Drehung der Probe im Feld und daher zu nicht mehr vorhersehbaren magnetischen Konfigurationen mit unterschiedlicher Entropie. Die Drehung im Feld trägt offensichtlich auch zu einem weiteren, interessanten Effekt bei:

Unterhalb der Néelordnung bildet sich im Feld eine Anomalie aus, die die Form eines Phasenübergangs 1. Ordnung hat. Der Versuch, durch eine zusätzliche Fixierung der Probe, eine Drehung zu verhindern, führte einerseits zu einer Bestätigung, dass die Drehung im Feld eine wichtige Rolle spielt, andererseits veränderte sich die Anomalie kaum. Eine Klärung dieses Phänomens kann eine nichtadiabatische Messmethode liefern, bei der die Probe auf einem unbeweglichen Probenhalter festgeklebt ist.

# Anhang A

## Aufbau und Bedienung der Kalorimeter

Am Lehrstuhl für Angewandte Physik der Universität zu Köln wurden in den letzten Jahren von verschiedenen Diplomanden und Doktoranden zwei Apparaturen zur Messung der spezifischen Wärme von Festkörpern bei Temperaturen zwischen 2 K und 300 K und Magnetfeldern bis zu 16 Tesla aufgebaut [29, 158–160]. Der Aufbau und die Handhabung der beiden Kalorimeter, inklusive der dazugehörigen Messprogramme, ist hier beschrieben. Für technische Einzelheiten, die hier nicht erwähnt werden, sei vor allem auf die Dissertation von Harald Kierspel [29] verwiesen.

### A.1 Aufbau der Kalorimeter

Für die Messungen der spezifischen Wärme wurden zwei verschiedene Kalorimeter konstruiert. Das Tieftemperatur-Kalorimeter wird für Messungen zwischen 2 K und 40 K verwendet, während das Hochtemperatur-Kalorimeter für Messungen von 30 K bis 300 K geeignet ist. Das Konzept von zwei Messstäben für die beiden unterschiedlichen Temperaturbereiche hat den großen Vorteil, dass man bei der Wahl der Thermometer die verschiedenen Anforderungen besser, und vor allem leichter umsetzen kann<sup>1</sup> (siehe dazu auch Abschnitt A.1.7). Der Aufbau der beiden Kalorimeter ist zum großen Teil identisch. Die Verkabelung und die Anordnung der Zuleitungen ist jedoch auf die jeweiligen Anforderungen angepasst. Desweiteren wird für die Tieftemperatur-Kalorimetrie eine Kühlstufe verwendet, während im Hochtemperatur-Kalorimeter nur über Strahlung gekühlt wird. Hier werden beide Messapparaturen beschrieben, wobei auf die Unterschiede genau eingegangen wird. Wenn nicht ausdrücklich darauf hingewiesen wird, gelten die Angaben für beide Kalorimeter.

---

<sup>1</sup>Das Platinthermometer des Hochtemperatur-Kalorimeter ist zum Beispiel allein deshalb für Messungen bei tiefen Temperaturen ungeeignet, weil die Kennlinie dort nahezu konstant ist.

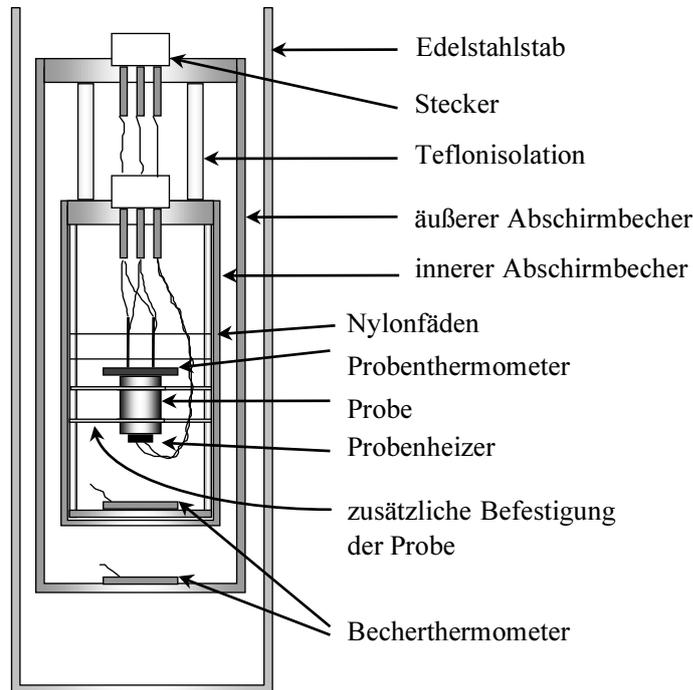
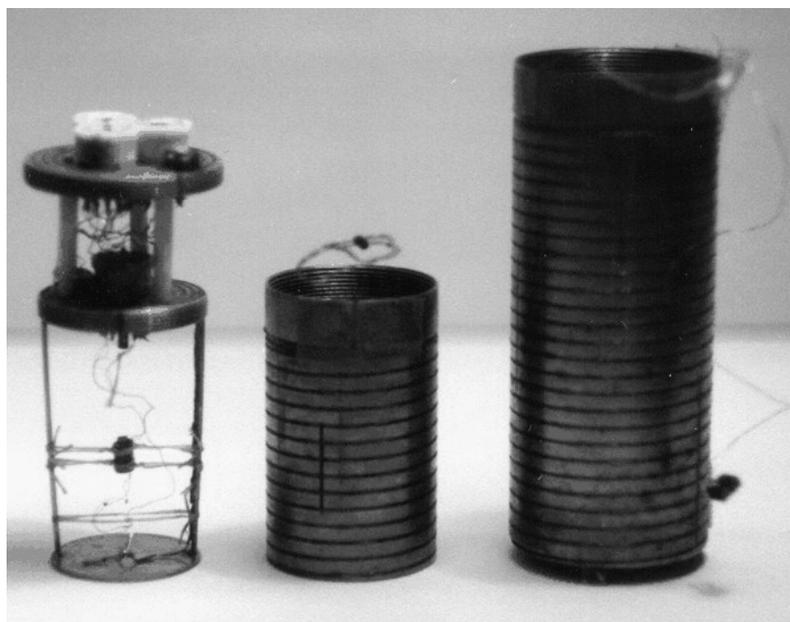


Abbildung A.1: Schematische Aufbau des Probenhalters (aus [27]).

### A.1.1 Messvorrichtung

Der Aufbau des Probenhalters – schematisch dargestellt in Abbildung A.1 – orientiert sich an den Erfordernissen der quasiadiabatischen Messmethoden. Die eigentliche Messvorrichtung besteht aus zwei Bechern mit schraubbaren Deckeln und einem Probenhalter. Der kleinere, innere Becher wird in den größeren, äußeren Becher eingeschraubt. Es handelt sich dabei um Becher aus sauerstoffarmen Kupfer, durch die eine möglichst hohe Wärmeleitfähigkeit und damit eine gleichmäßige Temperaturverteilung (vor allem bei Temperaturen unter 100 K) gewährleistet wird. Die Becher sind zusätzlich vergoldet, um die Wärmestrahlung zu verringern. Dadurch wird auf der einen Seite der Heliumverbrauch reduziert, auf der anderen Seite wird die vom Becher auf die Probe übertragene Strahlung minimiert, was eine höhere Messgenauigkeit zur Folge hat. Abbildung A.2 zeigt die beiden Becher des Tieftemperatur-Kalorimeters. Die des Hochtemperatur-Kalorimeters sehen äquivalent aus, mit dem Unterschied, dass die Ausmaße etwas kleiner sind, und sich am Deckel des großen Bechers nur zwei Stecker befinden. Der kleine Becher wird über ein Gewinde am Becherdeckel in den großen Becher eingeschraubt. Der in den horizontalen Schlitzen verlaufende Kupferdraht dient zur Heizung der Becher, wobei der große Becher bei der Step-Messung nicht beheizt wird. Die Deckel der beiden zylindrischen Abschirmbecher sind fest durch zwei Teflonstangen miteinander verbunden, während Wände und Böden abnehmbar sind. Am Deckel des inneren Bechers befinden sich zwei Edelstahlkapillaren mit einer Kupferplatte an ihren Enden. Über diese Platte



**Abbildung A.2:** Messvorrichtung des Tieftemperatur-Kalorimeter.

ist das darauf befindliche Thermometer bei zusammengebautem Probenhalter thermisch an den inneren Becher angekoppelt. An den Edelstahlkapillaren sind dünne Nylonfäden angebracht, an denen das Ensemble aus Proben-thermometer, Probe und Heizer<sup>2</sup> mit GE-Kitt<sup>3</sup> befestigt ist. Die Probe wird – ebenfalls mit GE-Kitt – auf das Thermometer und der Heizer auf die dem Thermometer gegenüberliegende Seite der Probe geklebt. Entsprechend den Anforderungen der verschiedenen Kalorimeter werden auch verschiedene Thermometer und Heizer verwendet. Für das Hochtemperatur-Kalorimeter wird ein Platinwiderstand (Pt1000) als Thermometer verwendet, während für das Tieftemperatur-Kalorimeter ein Cernoxwiderstand benutzt wird. Als Heizer dienen kommerzielle Chipwiderstände. Für genauere Angaben siehe Abschnitt A.1.7 und [29, 158]. Um bei den elektrischen Zuleitungen sowohl größere Aufheizeffekte als auch eine zu starke thermische Ankopplung durch Wärmeleitung zu vermeiden, bestehen diese aus Manganindrähten, die im inneren Becher einen Durchmesser von  $50\ \mu\text{m}$  besitzen. Außerhalb des inneren Bechers haben die Zuleitungen einen Durchmesser von  $100\ \mu\text{m}$ .

Die Heizung der Abschirmbecher erfolgt über in die Deckel und Böden gleichmäßig eingelassene Manganindrähte. Die Bechertemperaturen werden beim Hochtemperatur-Kalorimeter über Platinwiderstände (Pt 500) und beim Tieftemperatur-Kalorimeter über Cernox-Widerstände bestimmt. Um in Magnetfeldern Aufheizeffekte durch Wirbelströme zu verhindern, sind in Deckel und Wände der Abschirmbecher

<sup>2</sup>Es wird immer das größere Bauteil an den Nylonfäden befestigt. Beim Tieftemperatur-Kalorimeter ist dies das Thermometer, beim Hochtemperatur-Kalorimeter der Heizer.

<sup>3</sup>GE 7031 Varnish, General Electric Company.

schmale Schlitze eingefügt, so dass keine geschlossenen Kreisströme fließen können. Zur Realisierung einer definierten adiabatischen Umgebung sind beim Hochtemperatur-Kalorimeter beide Abschirmbecher separat heizbar. Beim Tieftemperatur-Kalorimeter dient nur der innere Becher als adiabatisches Schild. Der äußere Becher ist integriert, um gegebenenfalls auch die kontinuierliche Messmethode zu ermöglichen [29, 158].

### A.1.2 Messstab

Wenn die Probe eingebaut und die Becher zusammen geschraubt sind, kann der äußere Becher auf den Messstab aufgesteckt und in den Kryostaten eingelassen werden. Die Messstäbe bestehen aus einem evakuierbaren Edelstahlrohr<sup>4</sup>. Im Inneren des Bechers ist ein Gestänge aus Edelstahlkapillaren aufgehängt, welche die elektrischen Zuleitungen enthalten (siehe Abbildung A.3). Der Probenhalter ist am unteren Ende des Gestänges aufgesteckt und für die Probenmontage abnehmbar. Die Messstäbe sind aus Edelstahl und somit schlecht wärmeleitend. Dies bewirkt einen geringeren Heliumverbrauch und eine längere Standzeit der Kryostaten.

### A.1.3 Hochvakuum

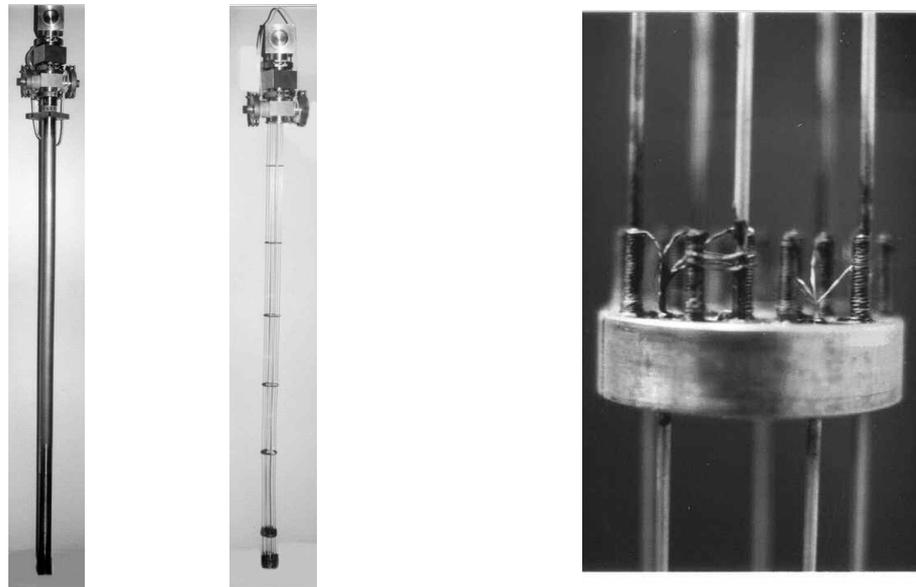
Vor einer Messung wird der fertig zusammengebaute Messstab mittels einer Turbo- oder Diffusionspumpe evakuiert, da sonst ein Teil der der Probe zugeführten Wärmemenge an die im Stab befindlichen Restgase abgegeben werden könnte. Dies verfälscht die – durch den Probenheizer abgegebene – Wärmemenge  $\Delta Q$  und somit auch die Bestimmung der spezifischen Wärme. Bei Temperaturen oberhalb der des flüssigen Stickstoffes – bei der die Restgase nicht mehr kondensiert vorliegen – ist dieser Effekt unter Umständen so groß, dass keine sinnvolle Messung mehr möglich ist (siehe auch Kapitel 3). Auch bei sehr tiefen Temperaturen sollte ein Druck von mindestens  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar erreicht werden, weil sonst die Luftgase an Probe und Probenhalter kondensieren und während des Temperaturganges verdampfen können<sup>5</sup> und so die Messungen verfälschen würden. Außerdem wird die – durch Konvektion hervorgerufene – thermische Ankopplung der Probe an die Umgebung minimiert, so dass die Fehler in der Bestimmung der Heizleistung zu vernachlässigen sind.

### A.1.4 Zuleitungswiderstände

Vor dem Einlassen des Messstabes in den Kryostaten sind immer die Widerstände auf dem äußeren Becherdeckel und am Stabkopf zu überprüfen, um kalte Lötstellen,

<sup>4</sup>Wandstärke 0.75 mm, Durchmesser 40 mm beim Tieftemperatur-Kalorimeter, 30 mm beim Hochtemperatur-Kalorimeter.

<sup>5</sup>Dies geschieht auch bei Proben Temperaturen, die deutlich unterhalb der Siedetemperatur der Gase liegen. Die Heizströme können nämlich die kondensierten Gase aufgrund deren geringer Masse kurzzeitig deutlich mehr als die gesamte Probe erwärmen.



**Abbildung A.3:** Links: Messstab des Tieftemperatur-Kalorimeter. Mitte: Messstab ohne die Außenhülle. In den Edelstahlkapillaren befinden sich die Messzuleitungen. Dazwischen sind fünf Strahlungsschilder zu sehen. Am unteren Ende des Stabes wird die Messvorrichtung (s. Abbildung A.2) aufgesteckt. Direkt darüber befindet sich die aus Kupfer bestehende Kühlstufe (siehe Abschnitt A.1.5), die rechts vergrößert dargestellt ist. Durch diese ist eine thermische Ankopplung an das Helium-Umgebungsbad gewährleistet.

Massekontakte oder andere Defekte frühzeitig zu erkennen. Sollte einer der Zuleitungen keinen Kontakt zeigen, dann liegt möglicherweise ein Wackelkontakt in einem der Stecker, der die Zuleitungen mit dem Probenstab verbindet, vor. Es ist also nicht immer notwendig, den Probenstab auseinander zu bauen, um die Anschlüsse an Thermometern und Heizern zu prüfen. In der Vergangenheit hatten sämtliche Verbindungsstecker von Zeit zu Zeit Wackel- oder schlechte Kontakte, weshalb sie immer zuerst überprüft wurden. Sollte ein Wackelkontakt in einem der Stecker auftreten, der direkt auf den Stab gesteckt wird, ist folgendes zu beachten: Die Stecker sind mit Gummikissen gefüllt, so dass kein direkter Zugang zu den Lötstellen der Kabel möglich ist. Mit Schraubstock und Zange lässt sich jedoch der letzte Ring vom Stecker lösen (abschrauben) und damit auch das Gummikissen entfernen. Mit speziellem Werkzeug ist es möglich, die einzelnen Steckverbindungen zu entfernen. Die beiden Verbindungen 10 und 11 (Innen- und Außenleiter) lassen sich einfach herausschrauben. Bei einem der Stecker wurde dies bereits einmal gemacht und dabei das Gummikissen durch isolierende Schrumpfschläuche ersetzt.

Stecker 1					
Probenthermometer		Probenheizer		inneres Becherthermometer	
1-2	125.7	5-6	3.07 k $\Omega$	9-10	57.4
1-3	123.3	5-7	3.07 k $\Omega$	9-11	56.3
1-4	82.6	5-8	20.6	9-12	12.4
2-3	79.2	6-7	2.9	10-11	12.5
2-4	126.1	6-8	3.07 k $\Omega$	10-12	56.1
3-4	123.7	7-8	3.07 k $\Omega$	11-12	56.0

**Tabelle A.1:** Zuleitungswiderstände am Stecker 1 des Becherkopfes (Tieftemperatur-Kalorimeter)

Stecker 2					
innerer Becherheizer			äußeres Becherthermometer		
1-2	9.4		5-6	46.1	
1-3	46.5		5-7	46.1	
2-3	37.1		5-8	1.2	
			6-7	1.2	
			6-8	46.1	
			7-8	46.1	

**Tabelle A.2:** Zuleitungswiderstände am Stecker 2 des Becherkopfes (Tieftemperatur-Kalorimeter)

## Tieftemperatur-Kalorimeter

Die bei Raumtemperatur am äußeren Becherdeckel und Stabkopf gemessenen Widerstandswerte werden im Folgenden aufgelistet und sollen als Anhaltspunkt dienen<sup>6</sup>. Bei den Tabellen ist in der linken Spalte jeweils die Nummer der Kontakte und in der rechten Spalte der Widerstand aufgelistet. Die Angaben sind, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, in Ohm.

Die Werte in den Tabellen A.1 und A.2 beziehen sich auf die Stecker am Deckel des äußeren Bechers. Die Stecker sind am Becherkopf durchnummeriert, wobei Stecker 3 nicht verkabelt ist. Diese Anschlüsse dienen einem eventuellen Aufrüsten, um auch den äußeren Becher heizen und regeln zu können. Auf jedem dieser drei Stecker ist der 'Pin 0' mit einem schwarzen Strich versehen. Die Durchnummerierung erfolgt im Uhrzeigersinn.

Am Stabkopf befinden sich zwei Stecker, von denen einer mit einem gelben Klebeband versehen ist. Der andere wird im Folgenden als *farblos* bezeichnet. Die Steck-

<sup>6</sup>Die Widerstände können leicht variieren, wenn an der Messvorrichtung Veränderungen, zum Beispiel durch neue Lötstellen, vorgenommen werden.

gelber Stecker					
Probenthermometer		Probenheizer		inneres Becherthermometer	
10a-10i	325	1-2	3.27 k $\Omega$	4-6	260
10a-11a	324	1-3	3.27 k $\Omega$	4-7	262
10a-11i	283	1-5	224	4-8	260
10i-11a	280	2-3	207	6-7	308
10i-11i	326	2-5	3.27 k $\Omega$	6-8	216
11a-11i	325	3-5	3.27 k $\Omega$	7-8	307

**Tabelle A.3:** Zuleitungswiderstände am gelben Stecker des Stabkopfes (Tiefemperatur-Kalorimeter)

farbloser Stecker		beide Stecker	
innerer Becherheizer		äußeres Becherthermometer	
3-5	53.5	farblos1-farblos2	252
3-6	63.8	farblos1-gelb7	207
5-6	25.8	farblos1-gelb6	308
		farblos2-gelb7	252
		farblos2-gelb6	264
		gelb6-gelb7	307

**Tabelle A.4:** Zuleitungswiderstände am farblosen Stecker und zwischen beiden Steckern des Stabkopfes (Tiefemperatur-Kalorimeter)

plätze 10 und 11 verfügen über einen Innen- und Außenleiter, daher die Kürzel  $i$  und  $a$ . Die Tabellen A.3, und A.4 zeigen die Widerstände der Stecker bei Raumtemperatur.

### Hochtemperatur-Kalorimeter

Wie schon oben für das Tiefemperatur-Kalorimeter beschrieben, gibt es auch am Hochtemperatur-Kalorimeter 2 Stecker am Deckel des großen Bechers. Der Heizer des großen Bechers ist über einen Lemostecker angeschlossen, der in Tabelle A.6 mit E1-E3 bezeichnet wird. Die beiden Stecker am Stabkopf sind wie beim Tiefemperatur-Kalorimeter durch Klebeband gekennzeichnet und werden mit gelb, bzw. farblos bezeichnet. Die Verkabelung im Hochtemperatur-Kalorimeter ist prinzipiell identisch mit der des Tiefemperatur-Kalorimeters, jedoch wurde wegen eines Ka-

Stecker 1					
Probenthermometer		Probenheizer		inneres Becherthermometer	
1-2	1157	5-6	1020	9-10	559
1-3	33	7-8	1020	11-12	559
3-4	1151	5-8	35	9-11	14
2-4	35	6-7	2.4	10-12	14

**Tabelle A.5:** Zuleitungswiderstände am Stecker 1 des Becherkopfes (Hochtemperatur-Kalorimeter)

Stecker 2					
innerer Becherheizer		äußeres Becherthermometer		äußerer Becherheizer	
1-2	7.2	5-6	545	4-E1	11.4
2-3	74.3.5	7-8	545	E1-E2	138
1-3	82.1	5-7	1.0	4-E2	149
		6-8	1.1		

**Tabelle A.6:** Zuleitungswiderstände am Stecker 2 des Becherkopfes (Hochtemperatur-Kalorimeter)

belbruchs die Verkabelung des Probenthermometers geändert. In den Tabellen A.5 und A.6 sind die Widerstände am Becherkopf, in Tabelle A.7 die am Stabkopf des Hochtemperatur-Kalorimeters angegeben.

### A.1.5 Kühlstufe des Tieftemperatur-Kalorimeters

Im verwendeten Messstab findet das Prinzip einer Kühlstufe Anwendung. Da die Strahlungsleistung proportional zu  $T^4$  abnimmt, kann die Kühlleistung bei Temperaturen unterhalb von 10 K die durch die Messzuleitungen zugeführte Wärme nicht mehr kompensieren. Um dennoch den Probenhalter auf Temperaturen unterhalb 10 K abzukühlen, koppelt man die Systeme Becher und Probe an das Helium-Bad thermisch an. Dies geschieht, wie in Abbildung A.3 dargestellt, über eine zylinderförmige Kupferplatte, welche unterhalb des letzten Strahlungsschildes im Stabinneren befestigt ist. Einerseits ist diese Kupferplatte mit den Messzuleitungen verbunden, andererseits koppelt sie an die Edelstahlhülle des Messstabes. In dieses Edelstahlrohr ist ein Messingring eingelassen, welcher bei sehr tiefen Temperaturen aufgrund der etwas stärkeren thermischen Ausdehnung die Kupferplatte umschließt. So ist eine thermische Ankopplung des Systems „Becher und Probe“ an das Helium-Umgebungsbad gewährleistet.

gelber Stecker		farbloser Stecker	
Kontakt	Widerstand ( $\Omega$ )	Kontakt	Widerstand ( $\Omega$ )
Probenheizer		äußeres Becherthermometer	
1-2	1209	1-2	732
1-3	1209	7 <sub>S1</sub> -1	730
2-3	188	äußerer Becherheizer	
3-5	1208	4-8	34
1-5	222	4-7	10.3
inneres Becherthermometer		7-8	27.5
4-6	190	innerer Becherheizer	
6-7	1276	5-6	12.8
4-8	732	3-6	89.5
6-8	732	3-5	30.6
		Probenthermometer	
		10a-11i	1293
		10i-11a	1293
		10a-11a	218
		11i-11i	209

**Tabelle A.7:** Zuleitungswiderstände an den beiden Steckern des Stabkopfes (Hochtemperatur-Kalorimeter)

### A.1.6 Messzuleitungen

Die Messzuleitungsdrähte sind bifilar verdrillt, um Rauschmut und eine hohe Auflösung zu erreichen. So können gegenseitige Störungen benachbarter Leitungen durch deren Magnetfelder unterbunden werden, da die Ströme und deren Magnetfelder gleich und von entgegengesetztem Vorzeichen sind. Darüber hinaus sind entsprechende Strom- und Spannungsleitungen räumlich voneinander getrennt, ebenso die Leitungen, die Ströme verschiedener Größenordnungen tragen.

Für die elektrischen Zuleitungen zum Probenheizer und Thermometer wird Manganindraht verwendet, da dies ein schlechter Wärmeleiter aber passabler Stromleiter ist. Wohingegen für die Zuleitungen zur Becherheizung Kupferdraht benutzt wird. Der eigentliche Becherheizer ist jedoch ebenfalls aus Manganindraht, der in – wie in Abbildung A.4 zu sehen – horizontal angebrachten Schlitzen des Bechers verläuft. Sämtliche Strom- und Spannungsmessgeräte werden an Trenntransformatoren angeschlossen, damit Störsignale der Netzspannung eliminiert werden. Aus dem selben Grund werden thermospannungsarme Stecker verwendet.



**Abbildung A.4:** Messbecher. In den horizontal verlaufenden Schlitzen ist der Manganindraht der äußeren Becherheizung angebracht. Der Stecker unten links im Bild führt zum Thermometer des äußeren Bechers. Der Becher wird mittels der drei weißen Stecker auf dem Becherdeckel mit dem Messstab verbunden.

## A.1.7 Thermometer und Heizer

### Tieftemperatur-Kalorimeter

Im Grunde genommen besteht die verwendete Messapparatur aus den beiden Komponenten Probe und innerer Becher. Der äußere Becher ist zwar verkabelt, aber nicht voll funktionsfähig angeschlossen, da er bei den tiefen Temperaturen nicht benötigt wird.

Bei den Thermometern von Becher und Probe handelt es sich um Cernox-Widerstände (CX-1050-BC) der Firma Lake Shore, welche halbleitende Charakteristik zeigen, um im Tieftemperaturbereich eine maximale Temperaturauflösung zu erhalten. Diese ist umso höher, je steiler die  $R(T)$ -Kennlinie des Widerstandes ist<sup>7</sup>. Bei der Auswahl der Thermometer wurde darauf geachtet, dass der Widerstand und die Addenda magnetfeldunabhängig sind. Ebenso wichtig ist eine kleine Wärmekapazität des Thermometers sowie eine sehr gute thermische Ankopplung an die Probe. Daher wird ein äußerst kleines Thermometer mit einer glatten Oberfläche verwendet. Letztlich muss eine hohe Langzeitstabilität gewährleistet sein. Bei dem Probenheizer handelt es sich um einen Chipwiderstand vom Typ CRCW 1206 der Firma Dale. Der Nominalwiderstand beträgt 3 k $\Omega$ . Für die Becherheizung wurde, wie oben schon erwähnt, Manganindraht benutzt. Für genauere Angaben, siehe [29, 158].

<sup>7</sup>Die Kennlinie des Probenheizers hingegen muss so flach wie möglich sein, damit die Leistungsbestimmung durch einmaliges Messen des Widerstandes bei Heizzeitmitte stattfinden kann.

## Hochtemperatur-Kalorimeter

Beim Hochtemperatur-Kalorimeter sind zur Realisierung einer definierten adiabatischen Umgebung beide Abschirmbecher separat heizbar. Die Heizung der Abschirmbecher erfolgt über in die Deckel und Böden gleichmäßig eingelassene Manganindrähte ( $\varnothing = 100\mu\text{m}$ ). Die Bechertemperaturen werden über Platinwiderstände (Pt 500)<sup>8</sup> bestimmt. Beim Probenthermometer handelt es sich ebenfalls um einen Platinmesswiderstand (Pt 1000)<sup>9</sup> und als Probenheizer dient ein kommerzieller Chipwiderstand<sup>10</sup>.

### A.1.8 Messgeräte

Die Bestimmung der Thermometerwiderstände und der am Probenheizer abfallenden Leistung erfolgt mit einer konventionellen DC-Vierpunktmesstechnik.

## Tieftemperatur-Kalorimeter

Beim Tieftemperatur-Kalorimeter sind die verschiedenen Thermometer in Reihe geschaltet und werden von der regelbaren Stromquelle KSQ 11 mit Gleichstrom zwischen  $2\mu\text{A}$  und  $20\mu\text{A}$  versorgt. Der Messstrom wird während der Messung umgestellt. Dies erhöht die Messgenauigkeit und verhindert ein Aufwärmen der Probe bei tiefen Temperaturen. Bei einem Messstrom von  $20\mu\text{A}$  würde sich die Probe bei sehr tiefen Temperaturen allein durch die Temperaturbestimmung so sehr aufheizen, dass eine Messung nicht möglich wäre (siehe auch Tabelle A.12). Der Spannungsabfall an den Bechern und an der Probe wird mittels des Keithley 2000 bzw. des Nanovoltmeters vom Typ Keithley 182 gemessen.

Die Heizer von innerem Becher und Probe werden separat von Stromgebern des Typs Knick 152 bzw. Keithley 224 gesteuert.

## Hochtemperatur-Kalorimeter

Beim Hochtemperatur-Kalorimeter werden zur Bestimmung der Messwiderstände das Probenthermometer und die in Reihe geschalteten Becherthermometer über 2 Konstantstromquellen der Firma Knick (Typ J41) mit konstanten Messströmen versorgt. Der Probenheizstrom stammt aus einer über einen IEEE-Bus steuerbaren Stromquelle (Keithley, Typ 224). Die am Probenthermometer abfallende Spannung wird mittels eines hochauflösenden ( $8\frac{1}{2}$  Stellen) Multimeters (Hewlett Packard, Typ HP 3558A) bestimmt. Ein zweites Multimeter (HP 3557A) misst nacheinander die am Heizwiderstand und den beiden Becherthermometern abfallenden Spannungen.

<sup>8</sup>Degussa, Typ GR 2133,  $2\times 5\times 1.3\text{ mm}^3$ ,  $500\ \Omega$  bei 300 K

<sup>9</sup>Degussa, Typ GR 2142,  $4\times 5\times 1.3\text{ mm}^3$ ,  $1000\ \Omega$  bei 300 K

<sup>10</sup>Firma Alps, Typ RCL/TBL

Die Ströme für die beiden Becherheizer liefert eine modifizierte Doppelkonstantstromquelle (Toellner, Typ TOE 8732-3, 2x40 W). Diese ist vom Messrechner mittels einer RS 232-Schnittstelle über einen DA-Wandler und einen Einplatinencomputer steuerbar.

Um ein Überheizen der Becher und damit ein Durchbrennen der Heizdrähte zu verhindern wird der maximale Strom auf die beiden Becherheizer an der Konstantstromquelle auf 0.0080 Einheiten eingestellt. Das bedeutet, dass die Heizer bis zu einem Wert von ungefähr 20 Einheiten des DA-Wandlers<sup>11</sup> korrekt geregelt werden und darüber nur die maximale eingestellte Spannung angelegt wird.

Zur Abschätzung des Rauschens wurden unter typischen Messbedingungen mehrmals 1000 Messwerte der Messströme aufgenommen und die Standardabweichungen bestimmt. Diese betragen beim Messstrom für das Proben-thermometer  $200 \mu\text{m A} \pm 0.4 \text{ nA}$  (relativer Fehler  $2 \cdot 10^{-6}$ ) und beim Becherthermometerstrom  $400 \mu\text{m A} \pm 2 \text{ nA}$  (relativer Fehler  $5 \cdot 10^{-6}$ ). Zur Abschätzung des absoluten Fehlers bei längeren Messungen wurde die Stabilität der Stromquellen über drei Tage kontrolliert (Vergleich der jeweiligen Mittelwerte). Es ergaben sich sowohl für die Proben- als auch für die Becherthermometerströme Abweichungen von weniger als 1 nA, was zu einem vernachlässigbaren Fehler von weniger als 1 mK bei der Temperaturbestimmung geführt hat.

## A.2 Durchführung der Messung

### A.2.1 Probenein- und Ausbau

Vor dem Beginn einer Messung ist in der Regel die alte Probe aus dem Stab auszubauen. Dazu ist der Stab zunächst aus dem Kryostaten zu ziehen und dann zu belüften<sup>12</sup>. Nun ist der untere Flansch zu lösen und der Stab vorsichtig aus der Hülle zu ziehen (Kran oder Aufhängung benutzen). Dann ist der Probenstab so aufzuhängen, dass der Becher maximal 1 cm oberhalb einer Unterlage schwebt. Nun trennt man vorsichtig den Becher vom Stab. Der Probenhalter ist mit runden Steckern am Probenstab befestigt. Diese Stecker sind nummeriert mit 1 und 2 beim Hochtemperatur-Kalorimeter beziehungsweise 1, 2, 3 beim Tieftemperatur-Kalorimeter. Die Zuleitungen der beiden Thermometer sind beim Hochtemperatur-Kalorimeter durch 2 kleine schwarze Stecker mit dem Probenstab verbunden. Davon ist der einpolige Stecker an der Stelle befestigt, wo am Probenstab ein grüner Strich eingezeichnet ist, der 2-polige Stecker daneben. Beim Trennen der Becher vom Probenstab sollte man darauf achten, dass der Becher nicht auf der Unterlage aufschlägt.

<sup>11</sup>20 Einheiten auf dem DA-Wandler entsprechen ungefähr 0.0080 Einheiten auf der Konstantstromquelle.

<sup>12</sup>Ein versehentliches Belüften des Stabes im Kryostaten kann verheerende Folgen haben, da dann der Stab wie ein Tauchsieder wirkt und in kürzester Zeit das gesamte im Kryostat befindliche Helium verdampft. Der dabei entstehende Überdruck kann den Stab aus dem Kryostaten katapultieren oder den Kryostaten zerstören.

Um zu verhindern, dass die Thermometerdrähte abreißen, die separat mit dem Stab verbunden sind, darf der Abstand zur Unterlage maximal 1 cm sein. Nun stellt man den Becher auf die Unterlage und entfernt vorsichtig die Thermometerstecker. Dann kann man die Becher auseinander schrauben und die Probe vorsichtig mit Aceton von Heizer und Thermometer lösen.

Nachdem man auf äquivalente Weise die Probe wieder eingebaut und den Stab zusammengesetzt hat, wird dieser auf einen Druck von  $\leq 4 \cdot 10^{-5}$  abgepumpt und dann in den Kryostaten eingelassen<sup>13</sup>. Vor Beginn einer Messung wird zum Abkühlen der Probe <sup>3</sup>He-Kontaktgas in den Messstab eingelassen und anschließend wieder abgepumpt. Für den Temperaturbereich oberhalb von 20 K ist die Strahlungskühlung ausreichend, so dass keine zusätzliche Ankopplung des Probenhalters an das Temperaturbad nötig ist. Die Temperatur der adiabatischen Abschirmbecher wird in der Regel so eingestellt, dass der äußere Becher jeweils eine um 5 K niedrigere und der innere Becher eine der Proben temperatur entsprechende Temperatur besitzt.

## A.2.2 Bedienung des Messprogramms

Das Messprogramm bietet die Möglichkeit, drei verschiedene Messmethoden anzuwenden. Dabei handelt es sich um die Step-by-Step, die kontinuierliche und die magnetokalorische Methode. Während bei der Tieftemperaturmessung keine kontinuierliche Messmethode implementiert ist, wird diese bei der Hochtemperaturmessung bevorzugt. Die Step-by-Step-Methode wird hier nur angewandt um die kontinuierlichen Daten anzupassen. Da die Step-by-Step-Methode die vom Absolutwert gesehen genauere, die kontinuierliche Methode aber die schnellere Messmethode ist, kann man durch das Fitten der kontinuierlichen Daten an wenigen Stepmessungen eine relativ schnelle Messung mit hoher Genauigkeit erhalten. Die Messprogramme für das Tieftemperatur-Kalorimeter und das Hochtemperatur-Kalorimeter sind im Prinzip identisch. Lediglich die Ansteuerung der externen Messgeräte und die implementierten Addenden und Thermometereichungen sind verschieden.

## A.2.3 Step-Messung

Um eine Step-Messung starten zu können, muss zuerst im Untermenüpunkt '*C(T)-Datei*' ein Dateiname vereinbart werden. Vor dem Beginn der Messung werden noch einige – im folgenden aufgezählte – Parameter eingestellt:

Probenmasse, Molmasse, Regelparameter des inneren Bechers, Bechertemperaturstart, Messströme der Proben- und Bechertemperatur, Probenheizstrom, maximale Proben- und Becherdrift, Bechertemperatur Soll-Ist-Abweichung, relative Stephöhe, (Vor-, Nach-)Heizzeit und Temperaturintervallabstand.

Es ist möglich, einen Teil dieser Parameter in einer Datei (Dateiname.par) abzuspeichern und vor Beginn einer Messung mittels des Untermenüpunktes '*Param laden*'

---

<sup>13</sup>Durch die zusätzliche Kryowirkung des Heliumbades erreicht man während der Messung einen Druck  $\leq 1 \cdot 10^{-5}$  mbar.

Menü	Menüpunkt	Standardwert
File	Datei C(t)	8THf1 (OHNE ENDUNG!)
File	Parameter laden	*.par
Regelung	par.BI	P:2310, I:39, D:10
T-Parameter	TStart	Probe: 4.3; Becher:4.2
Probenheizer	Heizstrom	(siehe Tabelle A.10)
Step	Punktdichte	0.35
Step	Parameter,Probendrift	40 $\mu$ A
Step	Parameter,Becherdrift	50 $\mu$ A
Step	Parameter,Soll-Ist-Abweichung	20 $\mu$ A
Step	Parameter,Vorheizen	150 s
Step	Parameter,Heizen	5 s
Step	Parameter,Nachheizen	400 s

**Tabelle A.8:** *Einstellungen, die nicht von Parameterdateien gespeichert werden*

aufzurufen. Die Parameter, die nicht vom Messprogramm gespeichert werden und somit beim Start einer Step-Messung von Hand eingegeben werden müssen, sind zusammen mit den entsprechenden Standardwerten<sup>14</sup> in Tabelle A.8 aufgeführt.

Die Temperaturregelung des inneren Bechers erfolgt mittels eines sogenannten PIDOR-Regler (Proportional, Integral, Differential, Offset, Reset), der von Walter Schnelle und Edgar Braun entwickelt wurde. Näheres dazu ist in den Arbeiten [159–161] zu finden. Die temperaturabhängigen Vorfaktoren P, I und D, welche innerhalb gewisser Temperaturintervalle als konstant angesehen werden können, sind für jeden Becher anders. Durch Optimierung dieser Parameter wird die Einregelzeit der Systeme innerer Becher und Probe ins thermodynamische Gleichgewicht minimiert. Als günstig haben sich die Werte  $P = 2310.0$ ,  $I = 39.0$  und  $D = 10.0$  erwiesen.

Die *Starttemperatur* der Probe sollte – im Gegensatz zu der des Bechers – immer auf 4 K gesetzt bleiben, auch wenn die Messung bei wesentlich höheren Temperaturen gestartet wird, weil es sich dabei nämlich um die Solltemperatur der Probe handelt. Nach dem Start der Messung lässt sich diese mit einem Tastendruck auf den aktuell gemessenen Wert setzen. Will man die Probe auf eine andere Starttemperatur bringen, heizt man besser von Hand nach. Um einen schnellen Start einer Messung zu garantieren, müssen Probe und Becher möglichst schnell im thermischen Gleichgewicht sein. Daher ist es sinnvoll, einige Gleichgewichtstemperaturen (Differenz von Proben- und Bechertemperatur im thermodynamischen Gleichgewicht) von Becher und Probe zu notieren. So kann man bei einer späteren Messung die Probe manuell auf eine dem Gleichgewicht nahe Temperatur heizen. Dies verkürzt die Einregelzeit erheblich. Da die Gleichgewichtstemperaturen jedoch von der Probe bzw. vom Pro-

<sup>14</sup>Die Standardwerte beziehen sich auf Messungen an  $(\text{Sr, Ca, La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . Bei anderen Proben sind diese Werte sinnvoll anzupassen.

Temperatur(K)	GGW-Abstand (K)
4.4	0.1
6.8	0.38
8	0.35
8.8	0.46
13.5	0.7
15.5	0.8
28.5	1.8

**Tabelle A.9:** Gleichgewichtstemperaturen für eine  $(\text{Sr, Ca, La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Probe (ca 100 mg)

Temperatur(K)	Strom (mA)	rel. Stephöhe(%)
4.3	0.03	0.7
4.5	0.04	1
4.3	0.04	3
5.9	0.03	0.3
8	0.06	0.6
13.5	0.1	0.35
15	0.11	0.5
28.5	0.15	0.1

**Tabelle A.10:** Messströme in Abhängigkeit von der Temperatur und Stephöhe

beneinbau abhängig sind, muss dieses Verfahren nach jedem Einbau neu angewandt werden. In Tabelle A.9 sind einige Gleichgewichtstemperaturen aufgelistet, die bei einer Messung von  $(\text{Sr, Ca, La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  aufgezeichnet wurden und als Anhaltspunkt für spätere Messungen dienen können. Um einen ersten Step aufnehmen zu können, muss ein definierter Probenheizstrom gewählt werden, welcher während der Heizzeit der Probe zugeführt wird. Es ist sinnvoll, bei verschiedenen Heizleistungen die erzielten Temperaturänderungen für jede Probe neu zu testen und anschließend zu notieren, um Referenzwerte zu erhalten. So wird ein unnötiges Überheizen der Probe in anschließenden Messungen vermieden. Die Probenheizströme für die nachfolgenden Steps werden vom Messprogramm jeweils aus dem vorangehenden Step ermittelt. Ein Beispiel für die verschiedenen Probenheizströme bei den verschiedenen Temperaturen und die daraus folgenden Stephöhen ist Tabelle A.10 zu entnehmen. Die dort angegebenen Werte können jedoch nur als grobe Anhaltspunkte dienen, da sie von der Wärmekapazität der Probe abhängen. Liegt die Becher-Ist-Temperatur weit unterhalb der Becher-Soll-Temperatur, kommt es vor, dass die Bechertemperatur die gewünschte Starttemperatur deutlich übersteuert. Anschließend fällt die Bechertemperatur stetig, sogar weit unter die Solltemperatur. Um dies zu verhindern, müssen die Becher-Regelparameter resettet werden. Dies geschieht mittels der

<b>Funktion</b>	<b>Tastenkombination</b>
<b>Regelparameter</b>	
Änderung der Bechermarkierung	<Alt> b
Regler resettet	<Alt Gr> Q
Proportionalteil aus/einschalten	<Alt> p
Proportionalteil erhöhen (10%)	P
Proportionalteil erniedrigen (10%)	p
Integralteil aus/einschalten	<Alt> i
Integralteil erhöhen (10%)	I
Integralteil erniedrigen (10%)	i
Differentialteil aus/einschalten	<Alt> d
Differentialteil erhöhen (10%)	D
Differentialteil erniedrigen (10%)	d
<b>Abgleiche</b>	
manuell starten	<Ctrl> F1
abbrechen	m
<b>Koordinaten</b>	
Achsen festlegen	<Ctrl> f
Achsen nachführen	<Ctrl> a
y-Achse = $C_P$	<Ctrl> D
<b>Sonstiges</b>	
Parameter bearbeiten	<Alt> p
Messung unterbrechen	<Alt> m
Sollwert der Probe = Istwert	<Ctrl> s

**Tabelle A.11:** Tastaturbelegung des Messprogrammes *mess*

Tastenkombination *AltGr* und *q*. Mittels dieser Tastenkombinationen kann während der Messung in den Programmablauf eingegriffen werden, ohne die Messung unterbrechen zu müssen. Eine Reihe weiterer shortcuts sind in Tabelle A.11 zu finden. Mit steigender Temperatur sinken die Widerstände der Thermometer und damit die anliegenden Spannungen. Um eine annähernd gleichbleibende Temperaturauflösung zu gewährleisten, muss von Zeit zu Zeit der Messstrom der Thermometer erhöht werden. In der Regel startet man bei  $4.2K$  mit  $2\mu A$  und endet bei  $60K$  mit  $50\mu A$ . In Tabelle A.12 sind die verschiedenen Werte der Messströme zusammen mit der maximalen Spannung über den Cernox-Widerstand für die verschiedenen Temperaturbereiche angegeben. Es ist zu beachten, dass nach Veränderung der Messströme und erneutem Starten der Step-Messung die Regelparameter **unbedingt** *resettet* werden müssen. Dazu wartet man nach Neustart einige Sekunden – nämlich solange, bis die Becher-Ist-Temperatur unterhalb der Becher-Soll-Temperatur liegt – und drückt dann langsam hintereinander dreimal die Tastenkombination '*AltGr* und *q*'. Ansonsten wird der innere Becher von der computergesteuerten Stromquelle Knick

T [K]	$I_{Mess} [\mu A]$	$U_{Cernox} [mV]$
<4	2	1
4 - 10	5	1
10 - 16	10	3
>16	20	3

**Tabelle A.12:** Messströme und Spannungen

J152 nicht mehr angesprochen, und die Bechertemperatur sinkt ab bis 4.2 K. Um während der Messung die Messströme umzustellen, geht man wie folgt vor:

- Während einer Einregelphase die Messung unterbrechen mit <Alt> m
- In den Menüpunkt T-Parameter – Messströme und Spannungen wechseln
- Messströme und ggf. Cernoxspannung nach Tabelle A.12 umstellen
- Mit <ESC> den Menüpunkt verlassen
- Stromquelle KSQ 11 auf neuen Messstrom umschalten
- In das Menü START – STEP wechseln und mit <RETURN> die Messung wieder starten
- 10 s warten
- 3 mal die Regler resettet (<Alt Gr> Q) Im Stromgeber für den Becher (Knick DC-J152) müssen jetzt Werte ungleich null erscheinen.

Die Dauer der Einregelzeit zwischen zwei Steps hängt nicht nur von der Temperatur von Probe und Becher ab, sondern auch vom Verhältnis Temperaturintervallabstand und relativer Stephöhe. Je näher man mit einem Step der anschließend anzufahrenden Probestemperatur kommt, desto schneller ist auch der Einregelprozess abgeschlossen. Bei typischen Vorheiz-, Heiz- und Nachheizzeiten von etwa 150s, 10s und 350s kann man bis zu sechs Messpunkte pro Stunde erreichen. Der Regelfall liegt aber eher bei nur vier Messpunkten pro Stunde. Die Dauer der jeweiligen Heizzeiten kann eventuell verkleinert werden, was aber für jede Probe einzeln erfolgen muss, da dies von der Wärmekapazität der Probe und von der externen Relaxation abhängig ist.

#### A.2.4 Kontinuierliche Messung

Bevor eine Messung gestartet wird, sollten die DA-Wandler mit dem Programm 'da-test.bat' getestet werden. Das geschieht durch einfaches Aufrufen des Programmes, Eingabe des Kanals (erst 1, dann 2) und eines beliebigen Stromwertes. Dies muss ein

zweites Mal wiederholt werden, da sonst der DA-Wandler noch nicht „aktiviert“ ist. Dabei ist beachten, dass die Regelung des Stromgebers auf „intern“ geschaltet und auf null gestellt ist, da sonst die Gefahr besteht, dass ein Thermometer durchbrennt. Das Messprogramm wird wie oben beschrieben bedient. Es werden hier jedoch keine Stepparameter angegeben. Stattdessen müssen die Werte für die Driftgeschwindigkeit und die Position der  $\dot{T}_0$ -Abgleiche eingetragen werden (Menüpunkt 'kont'). Bei der kontinuierlichen Methode werden Driftgeschwindigkeiten zwischen 4 und 9  $\mu\text{K}/\text{Sekunde}$  verwendet, wobei sich Werte von 4 - 6  $\mu\text{K}/\text{Sekunde}$  bei den untersuchten Manganatproben als optimal erwiesen haben. Der Temperaturunterschied zwischen innerem Becher und Probe regelte sich bei diesen Driftgeschwindigkeiten auf weniger als 20 mK, bzw. oberhalb von 100 K auf etwa 5 mK ein. Um Lücken in der Messkurve zu vermeiden, werden mindestens zwei kontinuierliche Messungen mit jeweils versetzten  $\dot{T}_0$ -Abgleichen durchgeführt. Aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Manganate wurde von Rüdiger Klingeler für die Abgleiche eine Zeitschleife in das Messprogramm eingebaut, um so auf sichere Weise einen stationären Zustand zu erhalten.  $\dot{T}_0$ -Werte wurden bei den Messungen der Manganate erst dann aufgenommen, wenn die Temperaturdifferenz zwischen innerem und äußerem Becher 2 mK und die Driftdifferenz 2  $\mu\text{m K}/\text{Sekunde}$  unterschritt und wenn der Abgleich mindestens 1200 Sekunden gedauert hatte. Die *minimale Abgleichzeit* verhindert eine zufällige Unterschreitung der erlaubten Driftdifferenz.

### A.2.5 Magnetokalorische Messung

Eine magnetokalorische Messung ist auf zwei verschiedene Arten möglich:

- Die vollautomatische Möglichkeit ist die Verwendung der von R. Ziemes entwickelten Prozedur, welche im Untermenüpunkt 'mag.-kal' zu finden ist. Dabei wird das Magnetnetzteil vom Rechner angesteuert, und die Messpunktaufnahme beginnt, sobald sich die Systeme aus Probe und innerem Becher im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Die Proben temperatur wird nun in Abhängigkeit vom Magnetfeld aufgezeichnet. Neben den geladenen Regelparametern P, I und D muss lediglich eine Datei im Untermenüpunkt 'T(t)-Datei' vereinbart werden, sowie eine  $\frac{dB}{dt}$ -Rate, welche im Untermenüpunkt *Parameter einst.* gewählt werden kann.

Dabei ist zu bedenken, dass die zur Ansteuerung des Magnetnetzteiles notwendige Datei 'powspum.pas' in verschiedenen Versionen vorliegt. Die momentan eingebundene Datei kann lediglich das 16 Tesla-Netzteil des Hochfeldkryostaten ansteuern.

- Die zweite, von E. Kopanakis frühzeitig entwickelte Möglichkeit, ist nicht so ausgereift wie Erstere, aber dennoch voll funktionsfähig. Wie oben werden zuerst eine Datei vereinbart und die dann Regelparameter geladen. Die Ansteuerung des Magnetnetzteiles erfolgt manuell. Die Messung wird unter dem Untermenüpunkt 'Regeltest' gestartet. Dabei regelt der innere

Becher auf eine konstante, ihm zuvor vorgegebene Temperatur. Die Probe relaxiert nun nach <sup>15</sup> und das thermodynamische Gleichgewicht wird abgewartet. Ist dieses erreicht, wird das Magnetfeld mit einer zu wählenden  $\frac{dB}{dt}$ -Rate per Hand hoch- bzw. heruntergefahren. Da während der Messung weder die Zeit noch die Proben- bzw. Becherdrift abzulesen ist, muss zum Einen die komplette Messung mittels einer Stoppuhr überwacht, zum Anderen die Proben- und Becherdrift selbst ausgerechnet werden. Während der Messung wird die Proben-temperatur als Funktion der Zeit aufgenommen. Die Zeit wird anschließend in Magnetfeldstärken umskaliert.

### A.2.6 Probleme mit dem Messprogramm

- **DIVIDE OVERFLOW ERROR**  
Um eine Zeitauflösung von Millisekunden zu erreichen, wird die interne Uhr des PC um einen Faktor  $\approx 50$  beschleunigt. Bei einem Absturz des Messprogramms kann es passieren, dass die Variablen nicht wieder korrekt gesetzt werden. Das führt dazu, dass bei allen DOS-Operationen Fehler auftreten können. (Divide Overflow Error)
- **Programmabsturz bei Umschaltung der Messströme**  
Die eingetragenen Messströme werden durch die angegebene minimale Spannung bestimmt. Das heißt, wenn die Messspannung die minimale Spannung unterschreitet, werden automatisch die Messströme erhöht. Kommt es bei dieser Erhöhung zu einem Overflow des Voltmeter, führt dies zum Absturz des Programms, was durch ein Umschalten des Voltmeter-Messbereichs verhindert werden könnte.
- **Programmabsturz nach dem ersten Step**  
Wird der Heizstrom für die Probe zu klein gewählt, kann sich die Probe nach dem Heizimpuls wieder unter ihren Ursprungswert abkühlen. Dann kann das Messprogramm beim Fitten eine negative Stephöhe ermitteln, was zum Programmabsturz führt.
- **Programmabsturz nach mehreren Steps**  
Ein weiterer Grund für Programmabstürze während einer Stepmessung liegt in der Auswertung der Steps. Das Messprogramm bestimmt nach jedem Step die Wärmekapazität der Probe, um daraus einen neuen Probenheizstrom zu errechnen. Um die Wärmekapazität zu berechnen, wird, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, an die Abklingkurve eine Exponentialfunktion angefitet. Misslingt dieser Fit, kann es sein, dass eine negative Wärmekapazität berechnet wird. Das führt zum Programmabsturz. Ursache für ein Misslingen des Fits

---

<sup>15</sup>Um den Einregelprozeß zu beschleunigen, wird die Proben-temperatur manuell auf eine sinnvolle Temperatur gesetzt.

kann einerseits eine große Veränderung der Wärmekapazität sein, was zum Beispiel bei einem sehr scharfen Phasenübergang 1. Ordnung der Fall ist, oder eine sehr große innere Relaxationszeit der Probe, was auf einen schlechten Kontakt zwischen Probe und Heizer hindeutet. Um Programmabstürze zu vermeiden, sollte im Messprogramm die Abklingkurve mit einer Geraden gefittet werden. Die Wärmekapazität wird dadurch in der Regel falsch berechnet, aber der Fehler ist nicht so groß, dass er die Messung stören würde. Beim Auswerten der Daten gäbe es keine Änderung und die Werte für die spezifische Wärme würden richtig bestimmt:

- Temperaturanzeige liegt um wenige K falsch  
Dies kann passieren, wenn im 14T-Kryo ein hohes Magnetfeld eingefahren wird. Eventuell handelt es sich dabei auch um Aufheizeffekte durch Streufelder.
- Innerer Becher wird nicht mehr nachgeregelt  
Die Einregelung des Bechers wird durch die Regelparameter P(roportionalteil), I(ntegralteil), D(ifferentialteil) bestimmt. Unter bestimmten Voraussetzungen kann es passieren, dass der Integralteil auf null gesetzt wird. Das kann dazu führen, dass der Becher gar nicht mehr geheizt wird, auch wenn er die Solltemperatur unterschreitet. Dies ist der Fall, wenn die Bechertemperatur wesentlich höher ist als seine Solltemperatur. Beim Abkühlvorgang wird der Integralteil auf null gesetzt und der Becher kühlt auf He-Temperatur ab ohne sich wieder auf die Solltemperatur einzuregeln. Abhilfe: Regler resettet mit <Alt Gr> + @
- Falsche Temperaturanzeige  
Dies kann durch eine Fehlbestimmung der Thermospannungen der Messsonden verursacht werden. In regelmäßigen Abständen wird die Thermospannung der Temperaturdioden gemessen. Ist bei diesem Vorgang der Stromgeber für die Messströme auf Handeinstellung geschaltet, werden die falschen Werte bestimmt. Dies hat zur Folge, dass die Proben temperatur scheinbar bei mehreren hundert K liegt. Abhilfe schafft nur ein Abbruch der Messung. Danach muss im Menüpunkt <Test> der Punkt <Temperatur anzeigen> gewählt und dann der Stromgeber auf rechnergesteuert umgeschaltet werden. Jetzt kann man die Messung erneut starten.
- Der DA-Wandler zeigt falsche oder keine Werte im Display an  
Die beiden Displays des DA-Wandlers sind über eine 9V-Batterie mit Strom versorgt. Falsche Werte beruhen in der Regel auf nahezu leeren Batterien. Wenn sich die Werte nicht ändern, ist möglicherweise der DA-Wandler nicht aktiviert worden (siehe Abschnitt A.2.2).

# Literaturverzeichnis

- [1] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, und L. H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
- [2] E. Dagotto, *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*, Springer Verlag, 2002.
- [3] A. Moreo, S. Yunoki, und E. Dagotto, *Science* **283**, 2034 (1999).
- [4] M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, und S.-W. Cheong, *Nature* **399**, 560 (1999).
- [5] K. H. Kim, M. Uehara, C. Hess, P. A. Sharma, und S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2961 (2000).
- [6] U. Ammerahl, Dissertation, Universität zu Köln, 2000.
- [7] M. Blackman, *Handbuch der Physik*, Springer-Verlag, Berlin, 1955.
- [8] J. DeLaunay, *Solid State Physics*, Academic Press, New York, 1956.
- [9] M. Blackman, *Reports on Progress in Physics* **8**, 11 (1942).
- [10] D. H. Parkinson, *Reports on Progress in Physics* **11**, 226 (1958).
- [11] E. S. R. Gopal, *Specific Heats at Low Temperatures*, Plenum Press, New York, 1966.
- [12] E. S. R. Gopal, *Critical Reviews in Solid State Sciences*, Chemical Rubber Co., Cleveland, 1972.
- [13] W. Brenig, *Statistische Theorie der Wärme*, Berlin, 1996.
- [14] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, Philadelphia, 1976.
- [15] M. R. Lees, O. A. Petrenko, G. Balakrishnan, und D. M. Paul, *Phys. Rev. B* **59**, 1298 (1999).
- [16] S. N. Bai, Y. Y. Chen, Y. D. Yao, L. H. Chen, S. H. Lin, und Y. Liou, *Chin. J. Phys.* **34**, 798 (1996).

- 
- [17] J. Tanaka und T. Mitsuhashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 24 (1984).
- [18] J. E. Gordon, R. A. Fisher, Y. X. Jia, N. E. Phillips, S. F. Reklis, D. A. Wright, und A. Zettl, *J. Magn. Magn. Mater.* **856**, 177 (1998).
- [19] B. F. Woodfield, M. L. Wilson, und J. M. Byers, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3201 (1997).
- [20] J. J. Hamilton, E. L. Keatley, H. L. Ju, A. K. Raychaudhuri, V. N. Smolyanova, und R. Greene, *Phys. Rev. B* **54**, 14926 (1996).
- [21] F. Bloch, *Z. Phys.* **74**, 295 (1932).
- [22] J. V. Kranendonk und J. V. Vleck, *Rev. Mod. Phys.* **30**, 1 (1950).
- [23] F. Keffer, *Handbuch der Physik*, Springer Verlag, 1966.
- [24] A. Miller, *Theory of specific heat of solids*, Hemisphere, 1988.
- [25] C. N. Yang und T. D. Lee, *Physical Review* **87**, 404 (1952).
- [26] C. N. Yang und T. D. Lee, *Physical Review* **87**, 410 (1952).
- [27] R. Klingeler, Diplomarbeit, Universität zu Köln, 1998.
- [28] A. Junod, *J. Phys. E - Sci. Instrum.* **12**, 945 (1979).
- [29] H. Kierspel, Dissertation, Universität zu Köln, 1996.
- [30] I. G. Deac, S. V. Diaz, B. G. Kim, S.-W. Cheong, und P. Schiffer, *Phys. Rev. B* **65**, 174426 (2002).
- [31] E. Dagotto, T. Hotta, und A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
- [32] A. Mareo, M. Mayr, A. Feiguin, S. Yunoki, und E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5568 (2000).
- [33] D. Khomskii, *Physica B* **280**, 325 (2000).
- [34] P. Schlottmann, *Phys. Rev. B* **59**, 11484 (1999).
- [35] S. Okamoto, S. Ishihara, und S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **61**, 451 (2000).
- [36] V. Kiryukhin, B. G. Kim, V. Podzorov, S.-W. Cheong, T. Y. Koo, J. P. Hill, I. Moon, und Y. H. Jeong, *Phys. Rev. B* **63**, 024420 (2000).
- [37] G. H. Jonker und J. H. van Santen, *Physica (Utrecht)* **16**, 337 (1950).
- [38] J. H. van Santen und G. H. Jonker, *Physica (Utrecht)* **16**, 599 (1950).
- [39] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **32**, 751 (1976).

- 
- [40] S. Uhlenbruck, Dissertation, Universität zu Köln, 2000.
- [41] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Dover Books on Physics and Chemistry, 1989.
- [42] J. C. Slater und G. F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
- [43] H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, P. G. Radaelli, und B. Batlogg, Phys. Rev. Lett. **75**, 3609 (1995).
- [44] C. E. Mortimer, *Chemie, 5. Auflage*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987.
- [45] J. H. V. Vleck, J. Chem. Phys. **7**, 72 (1939).
- [46] M. Gerloch und R. C. Slade, *Ligand field parameters*, Cambridge, University press, 1973.
- [47] F. A. Cotton, *Chemical applications of group theory*, Wiley, New York, 1990.
- [48] H. A. Jahn und E. Teller, Proc. Roy. Soc. London **161**, 220 (1937).
- [49] C. J. Ballhausen, J. Chem. **56**, 294 (1979).
- [50] R. Orbach und H. J. Stapleton, *Electron Spin-Lattice Relaxation*, Plenum Press, New York, 1972.
- [51] M. Sturge, Solid State Physics **20**, 91 (1967).
- [52] E. O. Wollan und W. C. Koehler, Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
- [53] P.-G. de Gennes, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
- [54] J. Geck, B. Büchner, M. Hücker, R. Klingeler, R. Gross, L. Pinsard-Gaudart, und A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **64**, 144430 (2001).
- [55] C. Zener, Phys. Rev. **81**, 440 (1951).
- [56] C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
- [57] P. W. Anderson und H. Hasegawa, Phys. Rev. **100**, 675 (1955).
- [58] R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy, und W. Hayes, Physica B **155**, 362 (1989).
- [59] G. C. Xiong, Q. Li, H. L. Ju, S. M. Bhagat, S. E. Lo, R. L. Greene, und T. Venkatesan, Physica **20**, 49 (1954).
- [60] M. McCormack, S. Jin, T. H. Tiefel, R. M. Fleming, J. M. Phillips, und R. Ramesh, Appl. Phys. Lett. **64**, 3045 (1994).

- [61] J. Volger, Applied Physics Letters **67**, 3031 (1995).
- [62] A. Weiße, J. Loos, und H. Fehske, Phys. Rev. B **64**, 054406 (2001).
- [63] J. Riera, K. Hallberg, und E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. **79**, 713 (1997).
- [64] K. Kubo und N. Ohata, J. Phys. Soc. Jpn. **33**, 21 (1972).
- [65] J. B. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [66] A. J. Millis, P. B. Littlewood, und B. I. Shraiman, Phys. Rev. Lett. **74**, 5144 (1995).
- [67] A. J. Millis, B. I. Shraiman, und R. Mueller, Phys. Rev. Lett. **77**, 175 (1996).
- [68] A. J. Millis, Nature **392**, 147 (1998).
- [69] A. J. Millis, Phys. Rev. B **54**, 5405 (1996).
- [70] H. Röder, J. Zang, und A. R. Bishop, Phys. Rev. Lett. **76**, 1356 (1996).
- [71] S.-W. Cheong und H. Y. Hwang, *Colossal Magnetoresistance Oxides*, Gordon & Breach, Monographs in Condensed Matter Science, London, 1999.
- [72] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, und S.-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **75**, 3336 (1995).
- [73] P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, S.-W. Cheong, P. E. Schiffer, und A. P. Ramirez, Phys. Rev. Lett. **75**, 448 (1995).
- [74] Y. Tomioka, Y. Tokura, A. Asamitsu, und H. Kuwahara, *Physics of Manganites*, Plenum Pub. Corp. Singapore, 1999.
- [75] T. Asaka, S. Yamada, S. Tsutsumi, C. Tsuruta, K. Kimoto, T. Arima, und Y. Matsui, Phys. Rev. Lett. **88**, 097201 (2002).
- [76] H. Y. Hwang, T. T. M. Palstra, S.-W. Cheong, und B. Batlogg, Phys. Rev. B **52**, 15046 (1995).
- [77] Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tomioka, und Y. Tokura, Phys. Rev. B **55**, 7549 (1997).
- [78] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo, und Y. Tokura, Phys. Rev. B **53**, 1689 (1996).
- [79] V. N. Smolyaninov, A. Biswas, X. Zhang, K. H. Kim, B.-G. Kim, S.-W. Cheong, und R. L. Greene, Phys. Rev. B **62**, 6093 (2000).
- [80] P. Levy, F. Parisi, M. Quintero, L. Granja, J. Curiale, J. Sacanell, G. Leyva, G. Polla, R. S. Freitas, und L. Ghivelder, Phys. Rev. B **65**, 140401 (2002).

- 
- [81] H. J. Lee, K. H. Kim, M. W. Kim, T. W. Noh, B. G. Kim, T. Y. Koo, S.-W. Cheong, Y. J. Wang, und X. Wei, *Phys. Rev. B* **65**, 115118 (2002).
- [82] N. A. Babushkina, L. M. Belova, D. I. Khomskii, K. I. Kugel, O. Y. Gorbenko, und A. R. Kaul, *Phys. Rev. B* **59**, 6994 (1999).
- [83] A. M. Balagurov, V. Y. Pomjakushin, D. V. Sheptyakov, V. L. Aksenov, N. A. Babushkina, L. M. Belova, O. Y. Gorbenko, und A. R. Kaul, *Eur. Phys. J. B* **19**, 215 (2001).
- [84] I. F. Voloshin, A. Kalinov, S. E. Savelev, L. M. Fisher, N. A. Babushkina, L. M. Belova, D. I. Khomskii, und K. I. Kugel, *JETP Lett.* **71**, 106 (2000).
- [85] M. Uehara und S.-W. Cheong, *Eurphys. Lett.* **52**, 674 (2000).
- [86] V. Podzorov, M. Uehara, M. E. Gershenson, T. Y. Koo, und S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **61**, 3784 (2000).
- [87] V. Podzorov, C. H. Chen, M. E. Gershenson, und S.-W. Cheong, *Eurphys. Lett.* **55**, 411 (2001).
- [88] V. Podzorov, B. G. Kim, V. Kiryukhin, M. E. Gershenson, und S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **64**, 140406 (2001).
- [89] C. H. Chen, S.-W. Cheong, und H. Y. Hwang, *J. Appl. Phys.* **81**, 4326 (1997).
- [90] R. Berman, *Thermal Conductions in Solids*, Oxford University Press, Oxford, 1976.
- [91] D. W. Visser, A. P. Ramirez, und M. A. Subramanian, *Phy. Rev. Lett.* **78**, 3947 (1997).
- [92] K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka, und Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4257 (1997).
- [93] V. Kiryukhin, B. Keimer, D. Casa, J. P. Hill, A. Vigliante, Y. Tomioka, und Y. Tokura, *Nature* **386**, 813 (1997).
- [94] V. Kiryukhin, Y. J. Wang, F. C. Chou, M. A. Kastner, und R. J. Birgeneau, *Phy. Rev. B* **59**, 6581 (1999).
- [95] D. E. Cox, P. G. Radaelli, M. Marezio, und S.-W. Cheong, *Phy. Rev. B* **57**, 3305 (1998).
- [96] B. I. Shklovskii und A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Springer-Verlag, New York, 1984.
- [97] H. Scher und R. Zallen, *J. Chem. Phys.* **53**, 3759 (1970).

- [98] I. Webman, J. Jortner, und M. H. Cohen, *Phys. Rev. B* **14**, 4737 (1976).
- [99] D. J. Bergman und O. Levy, *J. Appl. Phys.* **70**, 6821 (1991).
- [100] D. S. McLachlan, *J. Phys. C* **20**, 865 (1997).
- [101] *Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media*, AIP, New York, 1978.
- [102] G. Hurvits, R. Rosenbaum, und D. S. McLachlan, *J. Appl. Phys.* **73**, 7441 (1993).
- [103] J. S. Ahn, K. H. Kim, T. W. Noh, R. Doh-Hyung, B. Kyung-Ho, und K. Hyoun-Ee, *Phys. Rev. B* **52**, 15244 (1995).
- [104] N. Dupez, D. S. McLachlan, und I. Sigalas, *Solid State Commun.* **66**, 869 (1988).
- [105] I. Balberg, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1305 (1987).
- [106] J.-S. Zhou und J. B. Goodenough, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2665 (1998).
- [107] C. H. Chen und S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4042 (1996).
- [108] S. Mori, C. H. Chen, und S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3972 (1998).
- [109] V. J. Emery und S. A. Kivelson, *Physica C* **209**, 597 (1993).
- [110] E. Nagaev, *Phys. Status Solidi B* **186**, 9 (1994).
- [111] J. B. Goodenough und J.-S. Zhou, *Nature* **386**, 229 (1997).
- [112] J. M. D. Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. García, A. D. Moral, und Z. Arnold, *Nature* **386**, 256 (1997).
- [113] S. Yunoki, J. Hu, A. L. Malvezzi, A. Moreo, N. Furukawa, und E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 845 (1998).
- [114] G. Allodi, R. D. Renzi, G. Guidi, F. Licci, und M. W. Pieper, *Phys. Rev. B* **56**, 6036 (1997).
- [115] S. Okuma, S. Shiratake, A. Asamitsu, und N. Nishida, *Nature* **388**, 50 (1997).
- [116] M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, und Y. Tokura, *Science* **280**, 1925 (1998).
- [117] S. Uhlenbruck, Diplomarbeit, Universität zu Köln, 1996.
- [118] M. Hücker, Dissertation, Universität zu Köln, 1999.
- [119] R. Valenzuela, *Magnetic Ceramics*, Cambridge University Press, London, 1994.

- [120] R. Klingeler, Dissertation, RWTH Aachen, 2002.
- [121] Y. Tokura und Y. Tomioka, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 1 (1999).
- [122] S. H. Park, A. H. Jeong, K.-B. Lee, und S. J. Kwon, *Phys. Rev. B* **56**, 67 (1997).
- [123] A. K. Raychaudhuri, A. Guha, I. Das, R. Rawat, und C. N. R. Rao, *Phys. Rev. B* **64**, 165111 (2001).
- [124] A. P. Ramirez, P. Schiffer, S.-W. Cheong, C. H. Chen, W. Bao, T. T. M. Palstra, P. L. Gammel, D. J. Bishop, und B. Zegarski, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3188 (1996).
- [125] Y. Moritomo, *Phys. Rev. B* **60**, 10374 (1999).
- [126] H. Yoshizawa, H. Kawano, Y. Tomioka, und Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **52**, 13145 (1995).
- [127] H. Yoshizawa, R. Kajimoto, H. Kawano, Y. Tomioka, und Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **55**, 2729 (1997).
- [128] A. Anane, J.-P. Renard, L. Reversat, C. Dupas, P. Veillet, und M. Viret, *Phys. Rev. B* **59**, 77 (1999).
- [129] R. B. Griffiths, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 17 (1969).
- [130] J. Burgy, M. Mayr, V. Martin-Mayor, A. Moreo, und E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 277202 (2001).
- [131] C. Kim, A. Y. Matsuura, Z. X. Shen, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, T. Tohyama, und S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4054 (1996).
- [132] C. de Graaf, I. de P. R. Moreira, F. Illas, . Iglesias, und A. Labarta, *Phys. Rev. B* **66**, 014448 (2002).
- [133] F. Sapiña, J. Rodríguez-Carvajal, M. J. Sanchis, R. Ibáñez, A. Beltrán, und D. Beltrán, *Solid State Commun.* **74**, 779 (1990).
- [134] R. Hoppe und H. Riek, *Z. Anorg. Chem.* **379**, 157 (1970).
- [135] Y. Mizuno, T. Tohyama, S. Maekawa, T. Osafune, N. Motoyama, H. Eisaki, und S. Uchida, *Phys. Rev. B* **57**, 5326 (1998).
- [136] W. Geertsma und D. Khomskii, *Phys. Rev. B* **54**, 3011 (1996).
- [137] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 87 (1959).
- [138] P. W. Anderson, *Solid State Phys.* **14**, 99 (1963).

- [139] K. I. Kugel und D. I. Khomskii, *Sov. Phys. Usp.* **25**, 231 (1982).
- [140] L. P. Regnault, M. Ain, B. Hennion, G. Dhalenne, und A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **53**, 5579 (1996).
- [141] M. Nishi, O. Fujita, und J. Akimitsu, *Phys. Rev. B* **50**, 6508 (1994).
- [142] R. Hoffmann, R. Hoppe, und W. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **578**, 18 (1989).
- [143] E. M. L. Chung, G. J. McIntyre, D. M. Paul, G. Balakrishnan, und M. R. Lees, unpublished .
- [144] R. Weht und W. E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2502 (1998).
- [145] Y. Mizuno, T. Tohyama, und S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **60**, 6230 (1999).
- [146] M. Boehm, S. Coad, B. Rossli, A. Zheludev, M. Zolliker, P. Böni, D. M. Paul, H. Eisaki, N. Motoyama, und S. Uchida, *Europhys. Lett.* **43**, 77 (1998).
- [147] C. de Graaf, I. de P. R. Moreira, und F. Illas, *International Journal of Molecular Science* **1**, 28 (2000).
- [148] S. Atzkern, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, C. Waidacher, J. Richter, K. W. Becker, N. Motoyama, H. Eisaki, und S. Uchida, *Phy. Rev. B* **62**, 8745 (2000).
- [149] P. Reutler, Private Mitteilung .
- [150] H. Ohta, N. Yamauchi, T. Nanba, M. Motokawa, S. Kawamata, und K. Okuda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 785 (1993).
- [151] K. Shreedhar und P. Ganguly, *Inorg. Chemie* **27**, 2261 (1988).
- [152] K. Okuda, S. Noguchi, K. Konishi, H. Degchi, und K. Takeda, *J. Magn. Magn. Mater.* **104**, 817 (1992).
- [153] T. Oguchi, *Prog. Theor. Phys.* **13**, 148 (1955).
- [154] S. Ebisu, T. Komatsu, N. Wada, T. Hashiguchi, P. Kichambare, und S. Nagata, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 1407 (1997).
- [155] U. Staub, B. Roessli, und A. Amato, *Physica B* **289**, 299 (2000).
- [156] R. Ortega, P. Jensen, K. Rao, F. Sapiña, D. Beltran, Z. Iqbal, J. Cooley, und J. Smith, *J. Appl. Phys.* **83**, 6542 (1998).
- [157] C. Kerpen, 1999.
- [158] E. Kopanakis, Diplomarbeit, Universität zu Köln, 1995.

- [159] W. Schnelle, Dissertation, Universität zu Köln, 1992.
- [160] E. Braun, Dissertation, Universität zu Köln, 1991.
- [161] W. Schnelle, Diplomarbeit, Universität zu Köln, 1989.
- [162] C. N. R. Rao und B. Raveau, *Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides*, World Scientific, 1998.
- [163] W. Hemminger und G. Höhne, *Grundlagen der Kalometrie*, Weinheim, New York, 1979.
- [164] L. Pinsard, Dissertation, Universität Paris Süd, 1998.
- [165] H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, und B. Batlogg, Phys. Rev. Lett. **75**, 914 (1995).
- [166] J. M. D. Coey, M. Viret, L. Ranno, und K. Ounadjela, Phys. Rev. Lett. **75**, 3910 (1995).
- [167] K. Khazeni, Y. X. Jia, L. Lu, V. H. Crespi, M. L. Cohen, und A. Zettl, Phys. Rev. Lett. **76**, 295 (1996).
- [168] G.-M. Zhao, K. Conder, H. Keller, und K. A. Muller, Nature **381**, 676 (1996).
- [169] Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo, und Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **80**, 1932 (1998).
- [170] Z. Jirak, S. Krupicka, Z. Simsa, M. Dlouha, und S. Vratilav, J. Magn. Magn. Mater. **53**, 153 (1985).
- [171] P. B. Littlewood, Nature **399**, 529 (1999).
- [172] D. Casa, V. Kiryukhin, O. A. Saleh, B. Keimer, J. P. Hill, Y. Tomioka, und Y. Tokura, Europhys. Lett. **47**, 90 (1999).
- [173] C. Renner, G. Aeppli, B.-G. Kim, Y.-A. Soh, und S.-W. Cheong, Nature **416**, 518 (2002).
- [174] P. G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, J. D. Jorgensen, und D. N. Argyriou, Phys. Rev. B **56**, 8265 (1997).
- [175] V. Laukhin, J. Fontcuberta, J. L. García-Muñoz, und X. Obradors, Phys. Rev. B **56**, 10009 (1997).
- [176] H. Y. Hwang, P. Dai, S.-W. Cheong, G. Aeppli, D. A. Tennant, und H. A. Mook, Phys. Rev. Lett. **80**, 1316 (1998).
- [177] J. A. Fernandez-Baca, P. Dai, H. Y. Hwang, C. Kloc, und S.-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **80**, 4012 (1998).

- [178] Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tomioka, und Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **55**, 7549 (1997).
- [179] R. Kilian und G. Khaliullin, *Phys. Rev. B* **60**, 13458 (1999).
- [180] J. M. D. Coey und M. Viret, *Advances in Physics* **48**, 167 (1999).
- [181] L. D. Landau, *Phys. Z. Sowjetunion* **11**, 26 (1937).
- [182] L. D. Landau, *Phys. Z Sowjetunion* **11**, 545 (1937).
- [183] K. Okada und A. Kotani, *Phys. Rev. B* **63**, 045103 (2001).
- [184] R. Neudert, H. Rosner, S.-L. Drechsler, M. Kielwein, M. Sing, Z. Hu, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, N. Nücker, M. Merz, S. Schuppler, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, M. Domke, und G. Kaindl, *Phys. Rev. B* **60**, 13413 (1999).

# Abbildungsverzeichnis

2.1	<i>Vergleich von Einstein- und Debye-Modell am Beispiel der spezifischen Wärme von Silber. <math>\theta</math> bezeichnet – je nachdem welche Kurve man betrachtet – die Einstein- bzw. die Debye-Temperatur. . . . .</i>	10
2.2	<i>Fermiverteilung bei konstanter Fermienergie und verschiedenen Temperaturen, aufgetragen gegen den Quotient aus Energie und Fermienergie. . . .</i>	11
2.3	<i>Klassifizierung nach Ehrenfest: Schematischer Verlauf der freien Enthalpie <math>G</math>, der Entropie <math>S</math> und der Wärmekapazität <math>C_p</math> in der Umgebung eines Phasenüberganges 1. Ordnung und 2. Ordnung. . . . .</i>	15
3.1	<i>Auswertung eines Steps (aus [27]) . . . . .</i>	18
3.2	<i>Beispiel für einen Step bei einer kleinen (oben) und einer großen äußeren Relaxationszeit (unten). . . . .</i>	19
3.3	<i>Beispiel für die Aufnahme eines Steps, während der Becher noch nachgeregelt wurde. . . . .</i>	20
3.4	<i>Beispiel für die Aufnahme eines Steps bei einer großen inneren Relaxationszeit. Ein Fit an die Abklingkurve, der bei <math>t \leq 150</math> Sekunden startet, wird zu kleine Werte für die Stufenhöhe liefern. . . . .</i>	21
3.5	<i>Beispiel für ein Polynomfit an eine Reihe von <math>\dot{T}_0</math>-Abgleichen. . . . .</i>	22
3.6	<i>Rohdaten der kontinuierlichen Messung . . . . .</i>	23
3.7	<i>Korrigierte Daten der kontinuierlichen Messung. Im Inset ist der gleiche Bereich wie im Inset von Abbildung 3.6 gezeigt. . . . .</i>	24
3.8	<i>Messdaten der spezifischen Wärme nach Abzug eines Untergrundes (im Inset sind die Originaldaten abgebildet). . . . .</i>	25
3.9	<i>Zwei Messungen einer <math>\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3</math>-Probe unter gleichen Bedingungen . . . . .</i>	26
3.10	<i>Temperaturabstände der Becher zur Probe bei den beiden Messungen aus 3.9</i>	27
3.11	<i>Mehrere Messungen einer <math>\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3</math>-Probe unter gleichen Bedingungen. . . . .</i>	28
4.1	<i>Einheitszelle eines Perowskits. . . . .</i>	33

- 4.2 *Schematische Darstellung der Verkipfung der Sauerstoffoktaeder bei Variation des Toleranzfaktors. Die großen schwarzen Kreisflächen markieren die Seltenerd- bzw. Erdalkali-Ionen, die weißen Kreisflächen die Sauerstoff-Ionen und die kleinen schwarzen Kreisflächen die Mangan-Ionen (aus [40]).* 34
- 4.3 *Grenzflächendarstellung der verschiedenen d-Orbitale (aus [44]).* . . . . . 35
- 4.4 *Aufspaltung der entarteten Energieniveaus eines freien Mangan<sup>3+</sup>-Ions im Kristallfeld und unter Berücksichtigung des Jahn-Teller-Effektes. Die Aufspaltung durch den Jahn-Teller-Effekt wird in Abschnitt 4.2.1 erklärt.* . . . 36
- 4.5 *Schwingungsmoden der Sauerstoffoktaeder in den perowskitischen Manganaten. Der Fall (a) kann keine Aufspaltung der  $e_g$ -Zustände bewirken; (b) und (c) sind die Normalmoden der Schwingung, die zum Jahn-Teller-Effekt führen.* . . . . . 37
- 4.6 *Links: Schematische Darstellung eines verzerrten Oktaeder, wie er sich in  $\text{LaMnO}_3$  ausbildet. In der Mitte ist das besetzte  $d_{z^2}$ -Orbital des  $\text{Mn}^{4+}$ -Ions eingezeichnet. Rechts (aus [40]): Die Orbitalordnung, die aus der Anordnung der verzerrten Oktaeder in  $\text{LaMnO}_3$  (in der ab-Ebene trifft eine elongierte Achse auf eine gestauchte Achse) resultiert.* . . . . . 39
- 4.7 *Die magnetischen Strukturen in perowskitischen Manganaten, wie sie von Wollan und Koehler beobachtet und bezeichnet wurden. Die Kreise entsprechen den Mangan-Ionen, die Bezeichnung „+“ und „-“ steht für die Ausrichtung der Spins in z-Richtung (aus [52]).* . . . . . 40
- 4.8 *Magnetische Struktur vom Typ CE, die als eine Mischung aus den beiden Typen C und E (links) beschrieben werden kann. Die gefüllten und geschlossenen Kreise symbolisieren die unterschiedlichen Spinrichtungen der Mangan-Ionen. Die vergrößerte magnetische Einheitszelle ist gestrichelt eingezeichnet.* . . . . . 41
- 4.9 *Skizze eines verkanteten Antiferromagneten.* . . . . . 41
- 4.10 *Schematische Darstellung des Doppelaustauschmodells. Links ist das simultane Hüpfen eines Elektrons von einem Mangan-Ion zum Sauerstoff und vom Sauerstoff zum nächsten Mangan-Ion eingezeichnet. Im Energieschema (rechts) der beiden Mangan-Ionen sind die Kopplungen  $J_H$ ,  $t$  und  $J_{SA}$  eingezeichnet. Die Erklärung der Kopplungskonstanten findet sich im Text (siehe auch Abschnitt 4.5).* . . . . . 42
- 4.11 *Vereinfachte Darstellung der Superaustauschwechselwirkung zwischen zwei Elektronen in den  $d_{z^2}$ -Orbitalen zweier Mangan-Ionen, die mit dem p-Orbital eines Sauerstoff-Ions überlappen. Oben: Bei unabhängiger Betrachtung der drei Orbitale – also keinem Überlapp – ist die Ausrichtung der Spins ebenfalls unabhängig. Unten: Ein Hüpfen der Sauerstoff-Elektronen bedingt eine antiparallele Ausrichtung der Mangan-Spins.* . . . . . 43

4.12	<i>Darstellung der Superaustauschwechselwirkung zwischen zwei Elektronen in den <math>t_{2g}</math>-Orbitalen zweier Mangan-Ionen, die mit dem p-Orbital eines Sauerstoff-Ions überlappen. Dem Grundzustand (a) sind bei paralleler Ausrichtung der Mangan-Spins die beiden angeregten Zustände (b) und (c) beigemischt.</i>	44
4.13	<i>Widerstand von <math>Nd_{0.5}Pb_{0.5}MnO_3</math> als Funktion der Temperatur und des externen Magnetfeldes <math>B</math>. Im Inset ist das Verhalten des Magnetowiderstandes bei zwei verschiedenen Temperaturen (oberhalb und unterhalb der Ordnungstemperatur) gezeigt (aus [58]).</i>	45
4.14	<i>Im linken Bild ist die Magnetfeldabhängigkeit des Widerstands eines <math>La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_x</math>-Films bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Rechts sieht man Magnetisierung, spezifischen Widerstand und CMR-Effekt dieser Probe. <math>\Delta R/R</math> ist hier definiert als <math>(R(0T) - R(6T))/R(6T)</math> (aus [60]).</i>	47
4.15	<i>Schematisches Phasendiagramm von <math>La_{1-x}Ca_xMnO_3</math> nach Cheong [71]. Die Pfeile zeigen die besondere Bedeutung der verschiedenen <math>x/8</math>-Dotierungen. Die einzelnen Phasen sind mit den üblichen Abkürzungen bezeichnet: verkantet-antiferromagnetisch (CAF), ferromagnetisch-isolierend (FI), ladungsgeordnet (CO), ferromagnetisch-metallisch (FM) und antiferromagnetisch (AF). Eine Anmerkung zum verkantet-antiferromagnetischen Zustand findet sich in Abschnitt 4.3.2.</i>	51
4.16	<i>Transporteigenschaften von <math>La_{5/8-x}Pr_xCa_{3/8}MnO_3</math> als Funktion der Temperatur und der Praseodymkonzentration <math>x</math> (nach Uehara et al. [4]). (a): Widerstandsmessungen beim Abkühlen (durchgezogene Linien) und beim Aufwärmen (gestrichelte Linien). Bei der rot markierten Widerstandskurve handelt es sich offensichtlich nicht um die Dotierung 0.375 sondern um 0.35, was auch allen anderen Messdaten dieser Gruppe entspräche (vergleiche z. B. Abbildung 4.21). (b): Magnetowiderstand von <math>La_{5/8-x}Pr_xCa_{3/8}MnO_3</math> in 4 kOe (field-cooled-Messung).</i>	53
4.17	<i>Sättigungsmagnetisierung für verschiedene Dotierungen bei 5 und 130 K. Im Inset ist die Magnetisierungskurve der Dotierung <math>x = 0.35</math> bei 130 K gezeigt (aus [4]).</i>	54
4.18	<i>Links: magnetische Suszeptibilität einer <math>x = 0.35</math>-Probe in einem Feld von 100 Oe. Rechts: Magnetisierung der Probe in Abhängigkeit vom angelegten Feld bei einer Temperatur von 5 K. Es handelt sich um ZFC-Messungen, die Probe wurde also vor den Feldsweeps im Nullfeld abgekühlt (nach Kiryukhin et al. [36]).</i>	55
4.19	<i>Wärmeleitfähigkeit (oben) und Thermokraft (unten) von <math>La_{5/8-x}Pr_xCa_{3/8}MnO_3</math> (aus [5]).</i>	57
4.20	<i>Logarithmus des Restwiderstandes aufgetragen gegen <math>\log(x_c - x)</math>. Die gefüllten Quadrate entsprechen den Ergebnissen im Nullfeld, die offenen Kreisen in einem Feld von 4 kOe. Die gestrichelte Linie veranschaulicht die Vorhersage der Perkolationsstheorie (aus [4]).</i>	59

4.21	Leitfähigkeits- (links) und Magnetisierungskurven (rechts) von $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ (aus [5]). . . . .	60
4.22	Leitfähigkeit $\sigma$ (a), Wärmeleitfähigkeit $\kappa$ (b) und Thermokraft $S$ als Funktion von $M_x/M_0$ bei $T = 100$ K (offene Kreise) und $T = 10$ K (gefüllte Kreise) (aus [5]). . . . .	61
4.23	Dunkelfeldaufnahmen von $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ , die mit Hilfe eines Überstrukturreflexes der Ladungsordnung erstellt wurden (nach Uehara et al. [4]). In Abbildung (a) ist die Dotierung $x = 0.375$ bei einer Temperatur von 20 K gezeigt, in (b) und (c) die Dotierung $x = 0.4$ bei den Temperaturen $T = 17$ K und $T = 120$ K., wobei die beiden Aufnahmen (b) und (c) das gleiche Gebiet der Probe zeigen. . . . .	62
4.24	Temperaturabhängigkeit der Intensität (a) und Halbwertsbreite (b) des (0, 4.5, 0)-Überstrukturreflexes einer Probe mit Dotierung $x = 0.35$ . Die Daten sind während des Abkühlvorgangs aufgenommen worden (nach Kiryukhin et al. [36]) . . . . .	64
5.1	Vergleich mehrerer Messungen von $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ unter gleichen Bedingungen. Bei den Daten von $\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ sind die $\dot{T}_0$ -Abgleiche zu erkennen, die bei $\text{La}_{0.125}\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ gelöscht wurden (Vergl. Kapitel 3.2). . . . .	70
5.2	Spezifische Wärme von $\text{La}_{0.125}\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ in Abhängigkeit von der Masse der Probe. . . . .	71
5.3	Vergleich zweier Heizsteps bei verschiedenen Temperaturen. . . . .	72
5.4	Magnetisierung und Widerstand von $\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ bei einem Feld von 1 Tesla. . . . .	74
5.5	Spezifische Wärme und Widerstand von $\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ im Nullfeld. Die gestrichelte Linie kennzeichnet einen willkürlichen Untergrund, der zur weiteren Auswertung benutzt wird. . . . .	75
5.6	(a) Spezifische Wärme von $\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ bei verschiedenen Magnetfeldern. (b) Spezifische Wärme von verschiedenen Dotierungen im Nullfeld. Mit den Pfeilen sind die Übergangstemperaturen, die aus den Widerstandsmessungen bestimmt bzw. – im Fall von $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ – aus [4] (roter Pfeil) und [5] (gestrichelter roter Pfeil) übernommen wurden, gekennzeichnet. . . . .	76
5.7	Widerstand, Magnetisierung und spezifische Wärme von $\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ bei einem Feld von 0.5 Tesla. Von den Daten der spezifischen Wärme ist ein willkürlicher Untergrundfit abgezogen (vergl. Abbildung 5.5). . . . .	78
5.8	Spezifische Wärme von $\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ bei verschiedenen Magnetfeldern. Von den Daten ist ein willkürlicher Untergrundfit abgezogen (vergl. Abbildung 5.5). . . . .	80

5.9	<i>Widerstand (oben) und spezifische Wärme von <math>\text{La}_{0.205}\text{Pr}_{0.42}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3</math> bei verschiedenen Magnetfeldern. Von den Daten der spezifischen Wärme ist ein willkürlicher Untergrundfit abgezogen. . . . .</i>	81
5.10	<i>Spezifische Wärme von <math>\text{La}_{0.205}\text{Pr}_{0.42}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3</math> und die optische Phononenäste (blau), die zum phononischen Untergrundfit (rot) beitragen. . . .</i>	84
5.11	<i>Spezifische Wärme der untersuchten Proben im Nullfeld. . . . .</i>	86
5.12	<i>Magnetisierung (blau) und Widerstand (rot) von <math>\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3</math>. In schwarz ist die Ableitung des Widerstandes in willkürlichen Einheiten dargestellt. Die gestrichelte Linie markiert das Maximum der Anomalie aus der spezifischen Wärme (210 K). . . . .</i>	87
5.13	<i>Spezifische Wärme von <math>\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3</math> im Bereich von <math>T_N</math> und <math>T_{CO}</math> bei verschiedenen Magnetfeldern. Im Inset ist die Magnetisierung gezeigt, wobei die Maxima der Anomalien in der spezifischen Wärme mit den gestrichelten Linien gekennzeichnet sind. . . . .</i>	88
5.14	<i>Spezifische Wärme der untersuchten Proben im Bereich von <math>T_N</math> und <math>T_{CO}</math> bei verschiedenen Magnetfeldern. . . . .</i>	90
5.15	<i>Magnetfeldabhängigkeit der Ladungsordnungstemperatur. . . . .</i>	91
5.16	<i>Lorenzfits an die Ladungsordnungsanomalie. . . . .</i>	92
5.17	<i>Magnetisierung von <math>\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3</math> in verschiedenen Magnetfeldern. . . . .</i>	93
5.18	<i>Magnetisierung von <math>\text{La}_{2/8}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3</math> in verschiedenen Magnetfeldern. . . . .</i>	94
5.19	<i><math>T_N</math> in Abhängigkeit von der Lanthan-Konzentration. . . . .</i>	95
5.20	<i>Spezifische Wärme der Proben mit der Dotierung <math>x=0.3</math> und <math>x=0.5</math> im Bereich des 3. Phasenüberganges. . . . .</i>	96
5.21	<i>Monte Carlo-Simulation der Spinausrichtung bei zwei konkurrierenden Ordnungsphänomenen (aus [130]). [(1),(2),(3)] entsprechen verschiedenen Temperaturen, während (4) den Zustand (2) bei einem kleinen externen Feld darstellt. . . . .</i>	97
5.22	<i>Spezifische Wärme von <math>\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3</math> in Abhängigkeit davon, ob die Probe im Nullfeld (ZFC) oder im Feld (FC) abgekühlt wurde. . . . .</i>	99
5.23	<i>Entropieunterschied zwischen ZFC- und FC-Messungen bei der Dotierung <math>x = 0.5</math> in Abhängigkeit vom Magnetfeld. . . . .</i>	100
6.1	<i>Struktur von <math>\text{Li}_2\text{CuO}_2</math>. Die roten Kugeln stellen den Sauerstoff, die grünen das Kupfer und die blauen das Lithium dar. . . . .</i>	104
6.2	<i>Spezifische Wärme und Magnetisierung von <math>\text{Li}_2\text{CuO}_2</math> (Magnetisierungsdaten von Rüdiger Klingeler). . . . .</i>	106
6.3	<i>Spezifische Wärme bei 0 Tesla. Zur Bestimmung der Debye-Temperatur ist <math>c/T</math> gegen <math>T^2</math> aufgetragen. . . . .</i>	107
6.4	<i>Spezifische Wärme von <math>\text{Li}_2\text{CuO}_2</math> bei 12 Tesla dargestellt als <math>c/T</math> gegen <math>T</math>. . . . .</i>	108
6.5	<i>Spezifische Wärme von <math>\text{Li}_2\text{CuO}_2</math>, dargestellt als <math>c/T</math> gegen <math>T</math> für Magnetfelder zwischen 0 und 14 Tesla. . . . .</i>	109
6.6	<i>Vergleich der Heizkurve mit einer Stepmessung. Der konstante Heizstrom betrug 40 mA. . . . .</i>	110

---

6.7	<i>Spezifische Wärme und Magnetisierung bei hohen Feldern (Magnetisierungsdaten von Rüdiger Klingeler).</i> . . . . .	111
6.8	<i>Fixierung der Probe im Probenhalter.</i> . . . . .	112
6.9	<i>Heizkurven der Probe im normalen Zustand und in einer fixierten Position bei 8 Tesla und einem Heizstrom von 0.2 mA.</i> . . . . .	113
6.10	<i>Stepmessungen eine fixierten und einer normal aufgehängten Probe.</i> . . . .	114
A.1	<i>Schematische Aufbau des Probenhalters (aus [27]).</i> . . . . .	120
A.2	<i>Messvorrichtung des Tieftemperatur-Kalorimeter.</i> . . . . .	121
A.3	<i>Links: Messstab des Tieftemperatur-Kalorimeter. Mitte: Messstab ohne die Außenhülle. In den Edelstahlkapillaren befinden sich die Messzuleitungen. Dazwischen sind fünf Strahlungsschilder zu sehen. Am unteren Ende des Stabes wird die Messvorrichtung (s. Abbildung A.2) aufgesteckt. Direkt darüber befindet sich die aus Kupfer bestehende Kühlstufe (siehe Abschnitt A.1.5), die rechts vergrößert dargestellt ist. Durch diese ist eine thermische Ankopplung an das Helium-Umgebungsbad gewährleistet.</i> . . . . .	123
A.4	<i>Messbecher. In den horizontal verlaufenden Schlitzten ist der Manganindraht der äußeren Becherheizung angebracht. Der Stecker unten links im Bild führt zum Thermometer des äußeren Bechers. Der Becher wird mittels der drei weißen Stecker auf dem Becherdeckel mit dem Messstab verbunden.</i>	128

# Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die spezifische Wärme von  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  untersucht.

Die Experimente zu  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  können das von anderen Gruppen vorgeschlagene Modell der Phasenseparation bestätigen. Eine genaue Analyse der Daten zeigt aber auch, dass das einfache Bild eines zweiphasigen Systems, in dem eine ferromagnetisch-metallische Phase auf Kosten einer ladungsgeordnet-isolierenden Phase anwächst und bei  $T_{MI}$  zu einem perkolativen Metall-Isolator-Übergang führt, die Eigenschaften von  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  nicht vollständig beschreiben kann. Dies wird zunächst dadurch deutlich, dass im Bereich des Metall-Isolator-Überganges – im Widerspruch zu einem rein perkolativen Charakter des Phasenüberganges – eine kleine Anomalie in der spezifischen Wärme nachgewiesen werden kann, die mit dem Abknicken des Widerstandes korreliert.

Desweiteren existiert bei einer Temperatur von  $\approx 180$  K eine bisher noch nicht beobachtete antiferromagnetische Ordnung, die oberhalb eines kritischen Feldes  $H_C$  zerstört wird. Der von anderen Gruppen ebenfalls beobachteten Ladungsordnungübergang bei  $\approx 210$  K wechselt bei  $H_C$  seinen Charakter – eine ferromagnetische Ordnung wird induziert.  $H_C$  steigt systematisch mit der Praseodym-Konzentration an, während die Néeltemperatur mit steigender Praseodym-Konzentration linear abfällt. Neben diesen Beobachtungen zeigt sich völlig unerwartet in zwei der vier untersuchten Proben eine weitere Anomalie bei  $\approx 260$  K. Möglicherweise wird hierdurch ein Hinweis auf eine – von der Theorie vorhergesagten – neue Temperaturskala gegeben, die durch das Einsetzen der Clusterbildung in inhomogenen Kristallen gekennzeichnet ist. Die Untersuchungen der ungewöhnlichen Hystereseeffekte der spezifischen Wärme untermauern diese Interpretation.

Die Untersuchungen der spezifische Wärme von  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  ergeben den aus anderen Messdaten bekannten Néel-Übergang bei  $\approx 8.4$  K. Oberhalb von 30 K lassen sich die Daten sehr gut durch ein Debye-Gesetz mit einer Debyetemperatur von 605 K beschreiben.

Der von Rüdiger Klingeler in den Magnetisierungsmessungen beobachtete Spin-Flop-Übergang kann in der spezifischen Wärme nicht nachgewiesen werden, was die Möglichkeit einer anderen Interpretation der Ergebnisse – zum Beispiel einen verkantet antiferromagnetischen Zustand – nahe legt. Allerdings ist das Fehlen einer Anomalie in der spezifischen Wärme möglicherweise auch auf eine aufgrund der anisotropen Magnetisierung von  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  auftretende Drehung der Probe im Magnetfeld zurückzuführen, da der Spin-Flop-Übergang nur bei einer Feldrichtung parallel zur a-Achse auftritt.

Die Drehung der Probe im Magnetfeld beeinflusst auf jeden Fall einen weiteren, ungewöhnlichen Effekt: Unterhalb der Néelordnung bildet sich in der spezifischen Wärme eine Anomalie aus, deren Form auf einen Phasenübergang erster Ordnung schließen läßt, deren Magnetfeldabhängigkeit jedoch weder mit den Magnetisierungs-

daten korreliert noch von anderen Gruppe beschrieben wird. Eine Fixierung der Probe führt zu einer leichten Abschwächung des Effektes, aber nicht zu seiner Unterdrückung. Allerdings kann die Probe mit der verwendeten (quasiadiabatischen) Messmethode nicht vollständig fixiert werden, so dass eine endgültige Klärung des Effektes durch eine nichtadiabatische Methode, bei der die Probe auf einem unbeweglichen Untergrund festgeklebt ist, gegeben werden muss.

# Abstract

The present thesis investigates the specific heat of  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  and  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ . In the case of  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  the experiments confirm the model of phase-separation that was supposed by different groups. However, further investigation of the data reveals that – in order to fully describe the physics of  $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  – the easy picture of a ferromagnetic metallic phase that grows with decreasing temperature on cost of a charge ordered insulating phase, leading to a percolative metal-insulator transition, has to be extended. This is firstly shown by the existence of a small anomaly of the specific heat in the temperature range of the metal-insulator transition, what is in contradiction to a pure percolative transition.

Apart from this an antiferromagnetic order could be proven at temperatures of  $T_N \approx 180$  K. Above a critical field  $H_C$ , this antiferromagnetic order is destroyed and the charge order transition at  $T_{CO} \approx 210$  K – that is also observed by several other groups – changes to a ferromagnetic order.  $H_C$  and  $T_N$  scale with the Praseodym concentration of the samples.

Beside from this observations, at temperatures of  $\approx 260$  K, well above the charge ordering, an unexpected extra peak is observed in specific heat data of two of the four samples. This peak at high temperatures may be assigned to the formation of nanoclusters. Theoretical work suggests the presence of a new temperature scale, where nanoclusters start forming upon cooling from high temperatures. This conclusion is in good agreement with the findings of an unusual hysteresis in specific heat, according to this anomaly.

Investigation of the specific heat of  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  show the appearance of a well known long range antiferromagnetic order at approximately 8.4 K. Above 30 K the data can be described using a Debye-model with a Debye temperature of 605 K.

At lower temperature, magnetization measurements of Rüdiger Klingeler show a spin-flop transition at high fields. However, no contribution of a spin-flop can be found in specific heat data, what may leads to a different interpretation of the magnetization data – e. g. a canted antiferromagnetic order. Due to the anisotropic magnetization of  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  a possible rotation of the sample in external field must be considered, too. At least, rotating of the sample is involved in another surprising effect: specific heat measurements show a further anomaly directly below the Néel peak. This anomaly, that looks like a first order transition, does neither correspond to magnetization data nor to the results of other groups. Further fixation of the sample leads to a small reduction of the effect, but still it is not suppressed. However, because rotation of the sample cannot be finally excluded within the used (quasiadiabatic) measurement method, a clarification of this effect cannot be given without a nonadiabatic measurement where the sample is glued to a fixed specimen holder.



# Danksagung

Eine Danksagung am Ende einer solchen Arbeit hat meines Erachtens den Vorteil, möglicherweise versäumten Dank, der schon längst geäußert werden sollte und vielleicht auch wollte – aber aus einem irgendeinem Grunde nicht ausgesprochen wurde, nachzuholen und durch seine schriftliche Fixierung dauerhaft all diejenigen zu erreichen, die meinen, diesen verdient zu haben. Mit diesem allgemeinen Dank hoffe ich, meine Verwandten, Freunde und Kollegen erreichen zu können, die mir bei der Fertigstellung dieser Arbeit in irgendeiner Form geholfen haben.

Meinen speziellen Dank möchte ich Prof. Dr. H. Micklitz für die kurzfristige Bereitschaft zur Begutachtung der Arbeit aussprechen, nachdem Prof. Dr. R. Groß seine Lehrtätigkeit an der Universität zu Köln eingestellt hat. Diesem möchte ich dafür danken, dass er mir die Durchführung der Arbeit ermöglicht und die anfängliche Betreuung übernommen hat. Ebenso möchte ich Herrn Prof. Dr. S. W. Cheong und Pascal Reutler für die Bereitstellung der untersuchten Proben danken. Weiterer Dank gilt Prof. Dr. H. Tjeng, durch den die Weiterführung und Fertigstellung der Arbeit gewährleistet wurde. In diesen Dank möchte ich Dr. B. Roden einbeziehen, der sich stets für meine Interessen eingesetzt hat.

Herzlich danken möchte ich Prof. Dr. B. Büchner, der mir jederzeit bei Problemen und Fragen zur Seite stand und mich während der ganzen Zeit hervorragend betreut hat.



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 noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt.

Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Prof. Dr. H. Micklitz betreut worden.

