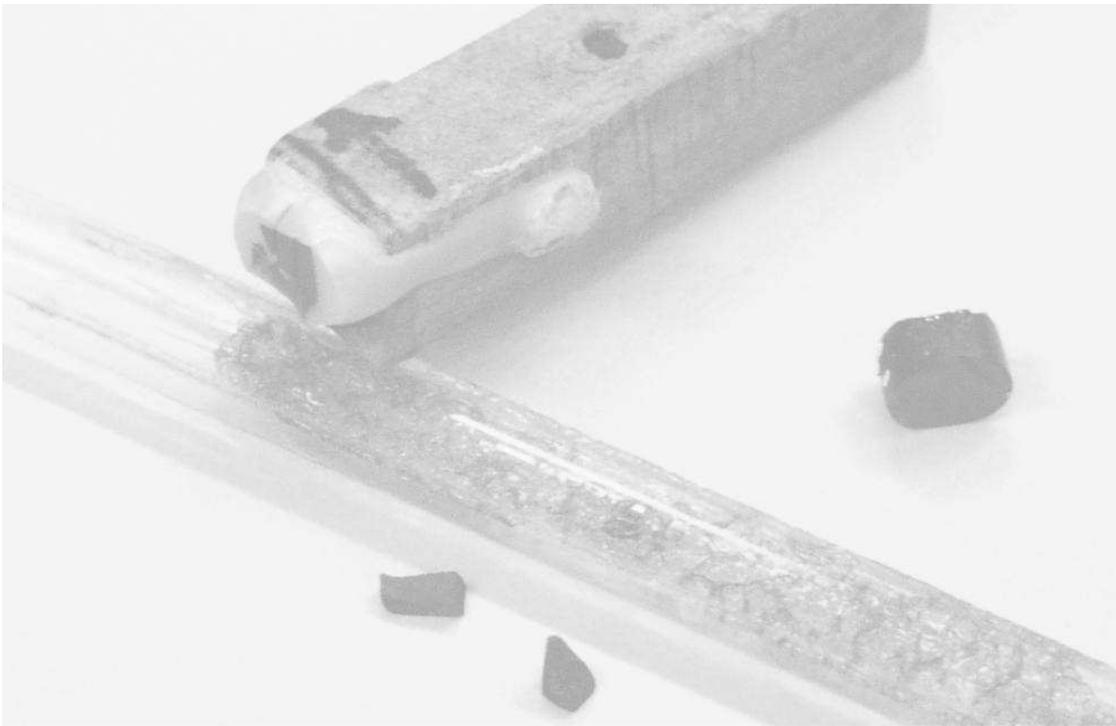


Elektrische und magnetische  
Ordnungsparameter  
im  
multiferroischen  
hexagonalen  
 $R\text{MnO}_3$ -System



Thomas Lonkai

2004

**Elektrische und magnetische  
Ordnungsparameter  
im  
multiferroischen  
hexagonalen  
 $R\text{MnO}_3$ -System**

DISSERTATION

Zur Erlangung des Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften  
der Fakultät für Mathematik und Physik  
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

vorgelegt von  
**Thomas Lonkai**  
aus Schwandorf in Bayern

2004

Tag der mündlichen Prüfung	25.05.2004
Dekan	Prof. Dr. H. Müther
1. Berichterstatter	Prof. Dr. J. Ihringer
2. Berichterstatter	Prof. Dr. R. Kleiner

Das Titelblatt zeigt einen Teil der verwendeten Proben dieser Arbeit: den  $\text{YMnO}_3$ -Einkristall (rechts), sowie Stücke des  $\text{HoMnO}_3$ -Einkristalls, nachdem er orientiert, auf einem Probenhalter in Klebstoff eingegossen (oben) und anschließend mittels eines Diamantsägeblattes in kleinere, nach den Kristallachsen orientierte Stücke zerteilt wurde (unten). In der Mitte des Bildes ist ein Probenhalter des SQUID-Magnetometers des Kamerlingh-Onnes Lab. Leiden zu sehen, welcher bevorzugt - mit der Probe - im Kryostaten desselben verschwand.

Ich erkläre hiermit, dass ich die zur Promotion eingereichte Arbeit mit dem Titel "Elektrische und magnetische Ordnungsparameter im multiferroischen hexagonalen  $\text{RMnO}_3$ -System" selbständig verfasst, nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und wörtlich oder inhaltlich übernommene Stellen als solche gekennzeichnet habe. Ich versichere an Eides statt, dass diese Angaben wahr sind und dass ich nichts verschwiegen habe. Mir ist bekannt, dass die falsche Abgabe einer Versicherung an Eides statt mit Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft wird.



## Abstract

### Elektrische und magnetische Ordnungsparameter im multiferroischen hexagonalen $RMnO_3$ -System

Die Substanzklasse der hexagonalen Manganite  $RMnO_3$  bildet ein spannendes und herausforderndes Tätigkeitsfeld für Experimentatoren, Theoretiker und Anwendungs-orientierte Forscher. Durch die Koexistenz ferroelektrischer und magnetischer Ordnung in einem hexagonal-antiferromagnetischen System entstehen äußerst komplexe Phasendiagramme. Anwendungen als FeRAMs sind ebenso Ziel aktueller Forschung, wie gekoppelte ferroelektrisch-ferromagnetische Systeme.

Doch trotz des hohen technologischen Potenzials der Substanzklasse und obwohl sie seit Mitte der 60iger Jahre erforscht wird, ist das Wissen über sie noch bruchstückhaft - weder sind derzeit die nuklearen und magnetischen Ordnungsprozesse der hexagonalen Manganite detailliert beschrieben, noch sind sie theoretisch vollständig verstanden.

In dieser Arbeit erfolgt eine detaillierte Analyse der elektrischen und magnetischen Ordnungsparameter hexagonaler Manganite. Mit gruppentheoretischen Methoden lässt sich das Phasendiagramm der elektrischen Ordnung in einen paraelektrischen, einen antiferroelektrischen und einen gekantet-antiferroelektrischen Bereich einteilen. Diese Einteilung wird mit Neutronendiffraktion an Pulverproben für  $R = Lu, Tm$  und  $Yb$  bestätigt.

Der magnetische Ordnungsprozess wird mit kombinierter Röntgen- und Neutronendiffraktion an Pulverproben, Neutronendiffraktion an Einkristallen, SQUID-Magnetometrie, Analyse der spezifischen Wärme an Pulverproben mit  $R = Y$  und  $Ho$  untersucht. Zur Überprüfung der Qualität der Pulverproben erfolgten weiterhin lichtmikroskopische Aufnahmen und Messungen der Korngrößenverteilung im Pulver mittels Laser-Kleinwinkelstreuung.

Die Substanzen zeigen zweidimensionale Vorordnung oberhalb der Néeltemperatur, bevor sie in den typischen Raumgruppen eines verzerrten trigonalen Antiferromagneten mit leichter Ebene ordnen. Bei magnetischem  $R$  koppeln über eine Dzyaloshinski-Moriya Wechselwirkung die Mn- und  $R$ -Untergitter. Für  $R = Ho$  führt dies zu einer Änderung der lokalen magnetischen Anisotropie am Mn-Platz und zu einem Tieftemperaturphasenübergang, wobei das Mn-Gitter mit zunehmender  $R$ -Ordnung mehr und mehr antiferromagnetisch verkantet. Die Kopplung der magnetischen an die elektrischen Ordnungsparameter schließlich bewirkt eine Verzerrung der Mn-Position,  $HoMnO_3$  weist einen echten magnetoelektrischen Phasenübergang bei tiefen Temperaturen auf.

## Vorwort

Wie ist es möglich, dass die Mathematik, letztlich doch ein Produkt menschlichen Denkens unabhängig von der Erfahrung, den wirklichen Gegebenheiten so wunderbar entspricht?

*Albert Einstein (1879-1955)*

Die Natur spricht die Sprache der Mathematik: die Buchstaben dieser Sprache sind Dreiecke, Kreise und andere mathematische Figuren.

*Galileo Galilei (1564-1643)*

In jeder reinen Naturlehre ist nur soviel an eigentlicher Wissenschaft enthalten, als Mathematik in ihr angewandt werden kann.

*Immanuel Kant (1724-1804)*

Alles was lediglich wahrscheinlich ist, ist wahrscheinlich falsch.

*René Descartes (1596-1650)*

Er ist ein Mathematiker und also hartnäckig.

*Johann Wolfgang von Goethe (1749 - 1832)*

Dass die niedrigste aller Tätigkeiten die arithmetische ist, wird dadurch belegt, dass sie die einzige ist, die auch durch eine Maschine ausgeführt werden kann. Nun läuft aber alle Analysis finitorum et infinitorum im Grunde doch auf Rechnerei zurück. Danach bemesse man den "mathematischen Tiefsinn".

*Arthur Schopenhauer (1788 - 1860)*

Die Kunst der Geometrie zu lernen und öffentlich zu betreiben ist von Wert, aber die verdammenswerte mathematische Kunst ist verboten.

*(Aus Römischem Recht)*

Zahlen nerven.

*Michael Young (Romanfigur) <sup>1</sup>*

---

<sup>1</sup>Gechichte machen, Stephen Fry, Roman rororo, ISBN 3499224100 (Michael Young), nach <http://www.mathe.tu-freiberg.de/~hebisch/cafe/zitate.html> (sonst).

# Inhaltsverzeichnis

<b>0</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Nukleare Struktur</b>	<b>5</b>
1.1	Perowskite . . . . .	6
1.1.1	Aristotyp der Symmetrie $Pm\bar{3}m$ . . . . .	6
1.1.2	Hettotyp der Symmetrie $Pnma$ . . . . .	8
1.2	Hexagonale Manganite . . . . .	10
1.2.1	Aristotyp der Symmetrie $P6_3/mmc$ . . . . .	10
1.2.2	Hettotyp der Symmetrie $P6_3cm$ . . . . .	12
1.3	Darstellungstheorie . . . . .	18
1.3.1	Irreduzible Darstellungen . . . . .	21
1.3.2	Herleitung des Phasendiagramms . . . . .	32
1.4	Diffractionsexperimente . . . . .	34
1.4.1	Röntgendiffraktion bei hohen Temperaturen . . . . .	34
1.4.2	Neutronendiffraktion bei hohen Temperaturen . . . . .	35
1.4.3	Neutronendiffraktion bei tiefen Temperaturen . . . . .	43
<b>2</b>	<b>Trigonale Antiferromagnete</b>	<b>47</b>
2.1	Historie . . . . .	47
2.2	Theorie . . . . .	49
2.2.1	Magnetischer Austausch . . . . .	50
2.2.2	Frustration . . . . .	55
2.2.3	Trigonale Antiferromagnete . . . . .	56
2.3	Hexagonale Manganite . . . . .	60
2.3.1	Das magnetische Mangan-Gitter . . . . .	61
2.3.2	Das magnetische $\mathbf{R}$ -Gitter . . . . .	65
2.3.3	Erwartete Magnetstrukturen . . . . .	67
<b>3</b>	<b>Magnetische Struktur</b>	<b>69</b>
3.1	Magnetische Phasenübergänge . . . . .	70
3.1.1	Messung der spezifischen Wärme . . . . .	71
3.1.2	Messung der internen Magnetostriktion . . . . .	71
3.2	Neutronendiffraktion . . . . .	76

3.2.1	<i>Das magnetische Strukturproblem</i>	76
3.2.2	<i>Entwicklung eines geeigneten Maßes</i>	78
3.2.3	<i>Neutronendiffraktion an <math>\text{HoMnO}_3</math>-Pulver</i>	78
3.2.4	<i>Neutronendiffraktion an <math>\text{YMnO}_3</math></i>	87
3.2.5	<i>Neutronendiffraktion an <math>\text{HoMnO}_3</math>-Einkristallen</i>	93
3.2.6	<i>Kurzreichweitige magnetische Ordnung</i>	93
3.3	<i>Diskussion</i>	103
<b>4</b>	<b><i>Zusammenfassung</i></b>	<b>111</b>
<b>A</b>	<b><i>Geräte, Proben, Messungen</i></b>	<b>113</b>
A.1	<i>Effektiver Ionenradius nach Shannon [100]</i>	113
A.2	<i>Geräte</i>	114
A.3	<i>Proben</i>	114
A.4	<i>Messungen</i>	118
A.4.1	<i>Pulverdiffraktogramme</i>	118
A.4.2	<i>Einkristall Diffraktogramme</i>	129
A.4.3	<i>Sonstige Messungen</i>	134
<b>B</b>	<b><i>Verfeinerungen</i></b>	<b>137</b>
B.1	<i>Statistik eines Diffraktogramms</i>	137
B.1.1	<i>Fehler der Intensitäten</i>	137
B.1.2	<i>Fehler in <math>2\Theta</math></i>	138
B.2	<i>Rietveld-Verfeinerungen</i>	140
B.2.1	<i>Abwägen verschiedener Strukturvorschläge</i>	140
B.2.2	<i>SimRef2.6</i>	141
B.3	<i>Absorptionskorrektur</i>	142
<b>C</b>	<b><i>Mathematischer Anhang</i></b>	<b>145</b>
C.1	<i>Homometrie</i>	145
C.2	<i>Gruppentheorie</i>	159
	<b><i>Literaturverzeichnis</i></b>	<b>160</b>
	<b><i>Danksagungen</i></b>	<b>172</b>
	<b><i>Lebenslauf</i></b>	<b>173</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Ideale Perowskitstruktur $ABX_3$ . . . . .	7
1.2	Verzerrte Perowskitstruktur $ABX_3$ . . . . .	9
1.3	Neutronendiffraktionsdaten von $Y_{0.98}Ca_{0.02}MnO_3$ . . . . .	11
1.4	Aristotyp der hexagonalen Manganite . . . . .	13
1.5	Hettotyp $P6_3cm$ . . . . .	15
1.6	$P6_3/mmc$ und $P6_3cm$ im Vergleich (1) . . . . .	16
1.6	$P6_3/mmc$ und $P6_3cm$ im Vergleich (2) . . . . .	17
1.7	Freie Energie $\Phi(T, \eta)$ bei Phasenübergängen erster und zweiter Ordnung. . . . .	20
1.8	Propagationsvektor des Phasenübergangs $P6_3/mmc \Rightarrow P6_3cm$ . . . . .	23
1.9	Zur Richtung von Ordnungsparametern . . . . .	26
1.10	Hochtemperaturphasenübergänge hexagonaler Manganite . . . . .	31
1.11	Elektrisches Phasendiagramm hexagonaler Manganite . . . . .	33
1.12	Verdreifachung der Einheitszelle bei $YbMnO_3$ . . . . .	36
1.13	Ferroelektrische Übergangstemperaturen $T_{FE}$ von $LuMnO_3$ , $TmMnO_3$ und $YbMnO_3$ . . . . .	39
1.14	Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen der Neutronendiffraktionsdaten an $TmMnO_3$ -Pulverproben, $373\text{ K} < T < 1373\text{ K}$ . . . . .	41
1.15	Verkipfungswinkel der Bitetraeder . . . . .	42
1.16	Verzerrung der R-Positionen, $R = Lu, Tm, Yb$ im Vergleich. . . . .	42
2.1	Doppelaustausch . . . . .	52
2.2	Superaustausch . . . . .	53
2.3	Frustration . . . . .	55
2.4	Magnetisches Phasendiagramm eines triangulären Antiferromagneten bei axialer magnetischer Anisotropie nach Collins und Petrenko [14] . . . . .	58
2.5	Triangulärer XY-Antiferromagnet . . . . .	59
2.6	Magnetische Phasendiagramme eines triangulären Antiferromagneten bei ebener magnetischer Anisotropie nach Collins und Petrenko [14] . . . . .	60
2.7	Aufspaltung der Austauschpfade durch $\Gamma_1$ : $P6_3cm \rightarrow P6_3cm$ . . . . .	62
2.8	Magnetische Raumgruppen realer hexagonaler Manganite . . . . .	66

3.1	Messung der spezifischen Wärme an einem $\text{HoMnO}_3$ -Einkristall . . .	72
3.2	Magnetostriktion in $\text{HoMnO}_3$ . . . . .	75
3.3	Beispiel einer Homometrie . . . . .	76
3.4	$P6_3c'm'$ und $P6'_3c'm$ im Vergleich . . . . .	79
3.5	Neutronendiffraktion an $\text{HoMnO}_3$ -Pulver, $1.5 \text{ K} < T < 78.8 \text{ K}$ . . .	81
3.6	Statistische Maße $N_\sigma(\text{HoMnO}_3)$ . . . . .	82
3.7	Nachweis der magnetischen Ordnung von $\text{Ho}$ für $T < 34 \text{ K}$ . . . . .	86
3.8	Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen der Neutronendiffraktionsdaten an $\text{HoMnO}_3$ -Pulverproben, $1.5 \text{ K} < T < 78.8 \text{ K}$ . . . . .	88
3.9	Neutronendiffraktion an $\text{YMnO}_{3-\delta}$ -Pulver, $1.5 \text{ K} < T < 71.0 \text{ K}$ . . .	90
3.10	Statistische Maße $N_\sigma(\text{YMnO}_3)$ . . . . .	91
3.11	Neutronendiffraktion an $\text{YMnO}_{3-\delta}$ -Pulvern unterschiedlicher Korngrößen, $1.5 \text{ K} < T < 70.0 \text{ K}$ . . . . .	91
3.12	Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen der Neutronendiffraktionsdaten an $\text{YMnO}_{3-\delta}$ -Pulverproben, $1.5 \text{ K} < T < 71.0 \text{ K}$ . . . . .	92
3.13	Weissenberg-Aufnahme eines $\text{HoMnO}_3$ -Einkristalls, $T = 1.5 \text{ K}$ , Neutronendiffraktion . . . . .	94
3.14	Temperaturabhängige Intensitäten von (001) und (301), $\text{HoMnO}_3$ , Neutronendiffraktion am Einkristall, $1.5 \text{ K} < T < 70.0 \text{ K}$ . . . . .	95
3.15	Temperaturabhängige reziproke Suszeptibilität von $\text{YMnO}_{3-\delta}$ , $1.5 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ . . . . .	96
3.16	Weissenberg-Aufnahme eines $\text{HoMnO}_3$ -Einkristalls, $T = 80 \text{ K}$ , Neutronendiffraktion . . . . .	97
3.17	Schnitte durch Weissenberg-Aufnahmen an einem $\text{YMnO}_3$ -Einkristall, $70 \text{ K} < T < 150 \text{ K}$ , Neutronendiffraktion . . . . .	98
3.18	(1) Weissenberg-Aufnahme an einem $\text{YMnO}_3$ -Einkristalls und Verfeinerung mit einem Molekularfeld-Modell, $T = 71 \text{ K}$ . . . . .	100
3.18	(2) Weissenberg-Aufnahme an einem $\text{YMnO}_3$ -Einkristalls und Verfeinerung mit einem Molekularfeld-Modell, $T = 74 \text{ K}$ . . . . .	101
3.18	(3) Weissenberg-Aufnahme an einem $\text{YMnO}_3$ -Einkristalls und Verfeinerung mit einem Molekularfeld-Modell, $T = 150 \text{ K}$ . . . . .	102
3.19	Magnetisches Phasendiagramm von $\text{HoMnO}_3$ im Nullfeld . . . . .	108
A.1	Lichtmikroskopische Aufnahmen der $\text{YMnO}_{3-\delta}$ - und der $\text{HoMnO}_3$ -Pulverproben . . . . .	116
A.2	Verteilung der Korngrößen bei $\text{YMnO}_{3-\delta}$ . . . . .	117
A.3	Zeitabhängigkeit der $\text{HoMnO}_3$ -Neutronenpulverdiffraktionsdaten . . .	119
A.4	(1) Weissenbergaufnahme im Realraum . . . . .	131
A.4	(2) Weissenbergaufnahme im reziproken Raum . . . . .	132
B.1	Verschiebung der Peaklage durch die Detektorbreite . . . . .	139
C.1	Skizze zur Berechnung des magnetischen Strukturformfaktors . . . . .	147

# Tabellenverzeichnis

1.1	Ideale Perowskitstruktur $ABX_3$ : $Pm\bar{3}m$ . . . . .	6
1.2	Verzerrte Perowskitstruktur $ABX_3$ : $Pnma$ . . . . .	10
1.3	Hexagonaler Aristotyp $MnO_3$ : $P6_3/mmc$ . . . . .	12
1.4	Atom-Atomabstände in $YMnO_3$ , $P6_3/mmc$ , nach Abrahams [1] . . . . .	12
1.5	Übergangstemperaturen des para-ferroelektrischen und des nuklearen Phasenübergangs . . . . .	15
1.6	Hexagonaler Hettotyp $RMnO_3$ : $P6_3cm$ . . . . .	18
1.7	$\Gamma$ -Moden von $P6_3/mmc$ . . . . .	27
1.8	Ordnungsparameter der $K_3$ Mode . . . . .	40
1.9	Atompositionen von $HoMnO_3$ . . . . .	44
1.10	Austauschpfade und Bindungswinkel in $HoMnO_3$ . . . . .	45
1.11	Koordination der Atome in $HoMnO_3$ . . . . .	46
2.1	Winkelabhängigkeiten der magnetischen Wechselwirkungen . . . . .	54
3.1	Parameter zu Abb.3.8 . . . . .	87
3.2	Parameter zu Abb.3.12 . . . . .	89
3.3	Parameter zu Abb.3.18 . . . . .	99
3.4	Orientierung der magnetischen Momente in $HoMnO_3$ . . . . .	109
A.1	Effektiver Ionenradius $r$ nach Shannon [100] . . . . .	113
A.2	Verwendete Geräte . . . . .	114
A.3	Verwendete Proben . . . . .	115
A.4	$HoMnO_3$ -Pulver Diffraktogramme, Strukturverfeinerungen . . . . .	120
A.5	$LuMnO_3$ -Pulver Diffraktionsdaten, Strukturverfeinerungen . . . . .	127
A.6	$TmMnO_3$ -Pulver Diffraktionsdaten, Strukturverfeinerungen . . . . .	127
A.7	$YbMnO_3$ -Pulver Diffraktionsdaten, Strukturverfeinerungen . . . . .	127
A.8	$YMnO_{3-\delta}$ -Pulver Diffraktogramme, Strukturverfeinerungen . . . . .	128
A.9	$Y_{0.98}Ca_{0.2}MnO_{3-\delta}$ -Pulver Diffraktogramme, Strukturverfeinerungen . . . . .	129
A.10	Diffraktion am Einkristall . . . . .	130
A.11	Sontige Messungen . . . . .	134
B.1	Streuquerschnitte . . . . .	143



# Kapitel 0

## Einleitung

Manganite bilden seit Jahrzehnten ein anspruchsvolles Arbeitsgebiet von Experimentatoren und Theoretikern. Die technischen Anwendungsmöglichkeiten sind mannigfaltig, z.B. [13] und dortige Verweise. Gemischtvalente perowskitische Manganite können in einem geeigneten Temperaturbereich Änderungen des elektrischen Widerstands von mehreren Größenordnungen aufweisen, man spricht von einem kolossalen Magnetwiderstand, *engl. Colossal Magneto Resistance, CMR*. Andere, den perowskitischen Manganiten strukturell verwandte Substanzen, sogenannte Skutterudite, zeigen außergewöhnliche Wärmetransporteigenschaften, welche in Peltierelementen industrielle Anwendung fanden.

Beide Effekte waren ohne eine exakte Strukturanalyse unverständlich. Der CMR-Effekt ließ sich durch eine Perkolation zweier magnetischer Phasen, genauer, einer Einbettung ferromagnetischer, damit leitender Bereiche in eine antiferromagnetische, nichtleitende Matrix erklären [85, 86, 108]. Die Lokalisierung der an sich leitenden Elektronen auf die ferromagnetischen Cluster wird dabei durch lokale Verzerrungen der Struktur erreicht. Der außergewöhnlich starke Peltier-Effekt der Skutterudite wiederum entsteht durch eine Misspassung von sogenannten *ratteling atoms* im Kristallgitter, welche als Streuzentren der Wärmeleitung fungieren, während der Kristall dennoch gute elektrische Leitfähigkeit aufweist, z.B. [48].

Die Ordnungsprozesse hexagonaler Manganite sind in den letzten Jahren in besonderem Maße in das Zentrum des Interesses der wissenschaftlichen Öffentlichkeit gerückt. Sie sind nicht nur trigonal antiferromagnetisch [7], schon dadurch ein interessantes Forschungsgebiet der magnetischen Strukturforschung, z.B. [14], sondern auch multiferroisch, d.h. sie zeigen eine Koexistenz magnetischer und elektrischer Ordnung. Wie von Huang *et al.* vermutet [53] und von Fiebig *et al.* [30] nachgewiesen, beeinflussen sich die elektrische Ordnung und die magnetische Ordnung tatsächlich; Fiebig *et al.*

wiesen mittels Analyse der zweiten Harmonischen bei geeigneten Energien und Polarisationsrichtung, ferroelektromagnetische Domänen nach. Schon die Bildung antiferromagnetischer Domänen, obwohl zuvor klar dokumentiert [29], war schwer zu verstehen. Durch die antiparallele Anordnung entsteht im Gegensatz zum Ferro- oder Ferrimagneten eben kein Energiegewinn durch Domänenbildung im Kristall, während bei einer paralleler Anordnung der Momente die Bildung Weißscher Bezirke das äußere Feld minimiert. Dies gilt aber nicht mehr an ferroelektrischen Domänenwänden, die lokale Verzerrung der ferroelektrischen Domänenwand koppelt unter Energiegewinn an antiferromagnetische Domänen [38].

Da hexagonale Manganite erheblich weniger umweltbedenklich sind als übliche Niob- oder Blei-Verbindungen, werden die Möglichkeiten technischer Anwendungen im Bereich der FeRAMs (*ferroelectric random access memory*) diskutiert, z.B.  $\text{YMnO}_3$  [34, 64, 93, 119]. Dünnschichten zeigen jedoch noch weitere interessante Effekte: Ito *et al.* wiesen dort Ferromagnetismus [56], zudem gelang Fujimura *et al.* die Präparation erster gemischtvalenter Dünnschichten [35]. Eine technische Anwendung der Kopplung elektrischer und magnetischer Ordnungsparameter wird damit denkbar.

Trotz des allgemeinen Interesses an multiferroischen Substanzen sind die Ordnungsprozesse hexagonaler Manganite derzeit noch völlig unverstanden. Collins und Petrenko publizierten zwar eine theoretische Arbeit zu trigonalen Antiferromagneten  $ABX_3$  [14], doch exakt der Fall der Verzerrung vom Aristotyp  $P6_3/mmc$  zum Hettotyp  $P6_3cm$  bei einem magnetischen Atom, Mn, auf dem A-Platz blieb ausgespart. Magnetische Strukturuntersuchungen werden seit Mitte der 60iger Jahren durchgeführt, z.B. [7, 8, 9, 65, 66], doch schon die Frage der magnetischen Raumgruppe ist nicht geklärt, z.B. [26, 84] oder [33, 83], auch gab es bisher keine geeigneten Modelle, um den magnetischen Ordnungsprozess erklären.

Selbst der elektrische Ordnungsprozess wirft Fragen auf. Obwohl mit jeweils großer Exaktheit gemessen, wurden äußerst widersprüchliche ferroelektrische Übergangstemperaturen bei praktisch allen hexagonalen Manganiten publiziert. Einen Überblick gibt hier Abrahams [1].

Ziel dieser Arbeit ist es, die magnetischen und elektrischen Ordnungsprozesse im multiferroischen hexagonalen  $\text{RMnO}_3$ -System detailliert zu analysieren und mit zum Teil verbesserten theoretischen Modellen zu vergleichen.

Im ersten Kapitel dieser Arbeit wird die nukleare Struktur der hexagonalen Manganite mit der Struktur der bekannteren perowskitischen Manganite verglichen. Es folgt eine gruppentheoretische Analyse der möglichen Phasenübergänge vom Aristotyp zum Hettotyp der hexagonalen Manganite. Die Ergebnisse werden mit älteren Literaturwerten und neueren Diffraktionsexperimenten an Pulverproben verglichen.

Die Analyse der Hochtemperaturverhaltens der hexagonalen Manganite resultiert aus einer erfolgreichen Zusammenarbeit. Die Röntgen- und Neutronendiffraktionsexperimente, Messungen 1-5, Tab. A.5, Messungen 1-7, Tab. A.6, Messungen 1-12, Tab. A.7, führte Frau D. G. Tomuta (Kamerlingh-Onnes Laboratory, Universität Leiden, Niederlande) durch, die Rietveldverfeinerungen entstanden in gemeinsamer Arbeit, die statistische sowie gruppentheoretische Analyse führte ich durch. In kürzerer Form wurde diese Kapitel zur Publikation in Phys. Rev. B angenommen [71].

Die Analyse der Tieftemperaturphase, insbesondere des strukturellen Phasenübergangs bei  $T = 5$  K, basiert auf eigenen Messungen.

Das zweite Kapitel, der theoretische Teil dieser Arbeit, behandelt, nach einem Kurzaufsatz der Historie des Magnetismus, die Theorie des magnetischen Austauschs. Ich stelle, basierend auf der grundlegenden Arbeit von Collins und Petrenko [14] die Spin-Hamilton-Gleichung der trigonalen Antiferromagnete auf und modifiziere diese für die verzerrte Struktur des multiferroischen  $RMnO_3$ -Systems. Anhand der Spin-Hamilton-Gleichung lassen sich die magnetischen Ordnungsprozesse qualitativ vorhersagen.

Das dritte Kapitel umfasst den experimentellen Teil dieser Arbeit. Es besteht aus drei Teilen. Zuerst wird das magnetische Phasendiagramm auf Basis von Messungen der spezifischen Wärme und der Magnetostraktion grob eingeteilt. Daraufhin entwickle ich eine Methode zur Unterscheidung der nahezu homometrischen in Frage kommenden Raumgruppen. Neutronendiffraktionsexperimente an  $HoMnO_3$ - und  $YMnO_{3-\delta}$ -Pulverproben lösen damit das magnetische Strukturproblem der hexagonalen Manganite. Geeignet gewählte Diffraktionsexperimente an  $HoMnO_3$ - und  $YMnO_3$ -Einkristallen bilden schließlich die Grundlage für eine Analyse der Verzerrungen der langreichweitigen Ordnung aufgrund der Selten-Erd Ordnungsprozesse und eine Analyse der kurzreichweitige magnetische Ordnung. Auf Basis der Theorie (Kapitel 2) lassen sich die einzelnen Phasen des nun erarbeiteten magnetischen Phasendiagramms der Konkurrenz der verschiedenen Austauschwechselwirkungen im Mn und Ho Untergitter bzw. der Interaktion beider Untergitter zuordnen. In sehr verkürzter Darstellung ist dieses Kapitel in Appl. Phys. A [70] und im J. of Appl. Phys. [72] publiziert.



# Kapitel 1

## Nukleare Struktur

Das Ziel der Naturwissenschaften bildet die Beschreibung der Phänomene der Natur, zumeist mittels mathematischer Gesetze bzw. Symmetrien. Allein die Forderung nach der Reproduzierbarkeit eines Experimentes zur Bestätigung eines Gesetzes beinhaltet räumliche und zeitliche Translation, somit zwei Symmetrien. In der Festkörperphysik, namentlich in der Kristallographie, spielt die Symmetrietheorie bzw. die Gruppentheorie eine überragende Rolle. Von Neumanns Prinzip macht dies deutlich.

$$G_a \supseteq G_K \quad (1.1)$$

- die Menge der Symmetrieelemente  $G_a$  jeder physikalischen Eigenschaft eines Kristalls beinhaltet alle Symmetrieelemente der Punktgruppe des Kristalls  $G_K$ . Genaue Kenntnis der Symmetrie der Struktur, sowie der Symmetrien der Prozesse in einem Kristall sind daher eng verwandt.

Ziel dieses Kapitels ist die Beschreibung der nuklearen Struktur der hexagonalen Manganite. Ich beginne mit einer Beschreibung der bekannteren und stöchiometrisch gleichen, jedoch strukturell grundsätzlich verschiedenen Perowskiten, und vergleiche diese mit den hexagonalen Manganiten. Es folgt eine Analyse der möglichen Phasenübergänge im hexagonalen  $RMnO_3$ -System vom Aristotyp, gewissermaßen dem Baumuster, zu dem bei Raumtemperatur gemessenen Hettotyp, eine dem Aristotyp verwandte Struktur niedrigerer Symmetrie, in Form von irreduziblen Darstellungen. Aus den Ergebnissen der gruppentheoretischen Analyse des Phasenübergangs vom Aristotyp zum Hettotyp wird im Vergleich mit Literaturwerten der Phasenübergänge ein allgemeines Phasendiagramm der elektrischen Ordnung hexagonaler Manganite gewonnen. Röntgen- und Neutronendiffraktionsdaten bestätigen die gruppentheoretischen Überlegungen.

	Wyckoffpos.	Lagesymm.	Koordinaten
<i>A</i>	1( <i>b</i> )	$m\bar{3}m$	(1/2, 1/2, 1/2)
<i>B</i>	1( <i>a</i> )	$m\bar{3}m$	(0, 0, 0)
<i>X</i>	3( <i>c</i> )	4/ $mm.m$	(0, 1/2, 1/2)

Tabelle 1.1: Ideale Perowskitstruktur  $ABX_3$  (Abb.1.1):  $Pm\bar{3}m$  (No. 221, vollständiges Hermann-Mauguin Symbol  $P4/m\bar{3}2/m$ ), Patterson Symmetrie  $Pm\bar{3}m$ .

## 1.1 Perowskite

Die Strukturklasse der Perowskite ist nach dem Mineral Perowskit  $\text{CaTiO}_3$  benannt, welches von Gustav Rose 1839 entdeckt und wiederum nach dem russischen Mineralogen Graf Lew Alexewitsch von Perowski benannt wurde. Häufig werden verwandte Strukturen, z.B. im Bereich der Hochtemperatursupraleiter, aufgrund der ähnlichen dreidimensionalen Vernetzung der Koordinationspolyeder ebenfalls als Perowskite oder Perowskit-ähnliche Substanz bezeichnet, ebenso Substanzen gleicher Stöchiometrie, speziell hexagonale Manganite. Um keine Begriffsverwirrung entstehen zu lassen, bezeichne ich nur den Aristotyp der Symmetrie  $Pm\bar{3}m$  sowie dessen Hettotypen als Perowskite.

### 1.1.1 Aristotyp der Symmetrie $Pm\bar{3}m$

Die nukleare Struktur der Perowskite leitet sich von der idealen Perowskitstruktur  $ABX_3$  ab. Die kubische Einheitszelle des idealen Perowskits, Abb.1.1, nukleare Raumgruppe,  $Pm\bar{3}m$ , baut sich dabei folgendermaßen auf: *A* und *B* sind Kationen, *A* mit größerem, *B* mit kleinerem Ionendurchmesser; *X*, beispielsweise Sauerstoff oder Fluor, ist ein Anion. Das auf den Würfel-ecken der kubischen Elementarzelle sitzende Kation *B* wird dabei von dem Anion *X* sechsfach koordiniert, es bilden sich dreidimensional vernetzte ideale  $BX_6$ -Oktaeder. Das größere Kation *B* nimmt dabei den verbleibenden Platz zwischen den Oktaedern ein, es entstehen ebenfalls dreidimensional vernetzte  $BX_{12}$  Koordinationsfiguren. Wie schon aus Abb.1.1 ersichtlich, kann diese Konfiguration nur dann ohne Lücken realisiert werden, wenn die Ionendurchmesser  $r_A : r_B : r_X$  in einem bestimmten Verhältnis zu einander stehen. Die maximale Symmetrie dieser Idealstruktur, oder nach Megaw [76] des Aristotyps der Perowskite, wird häufig als Hochtemperaturphase eines Perowskits thermisch stabilisiert.

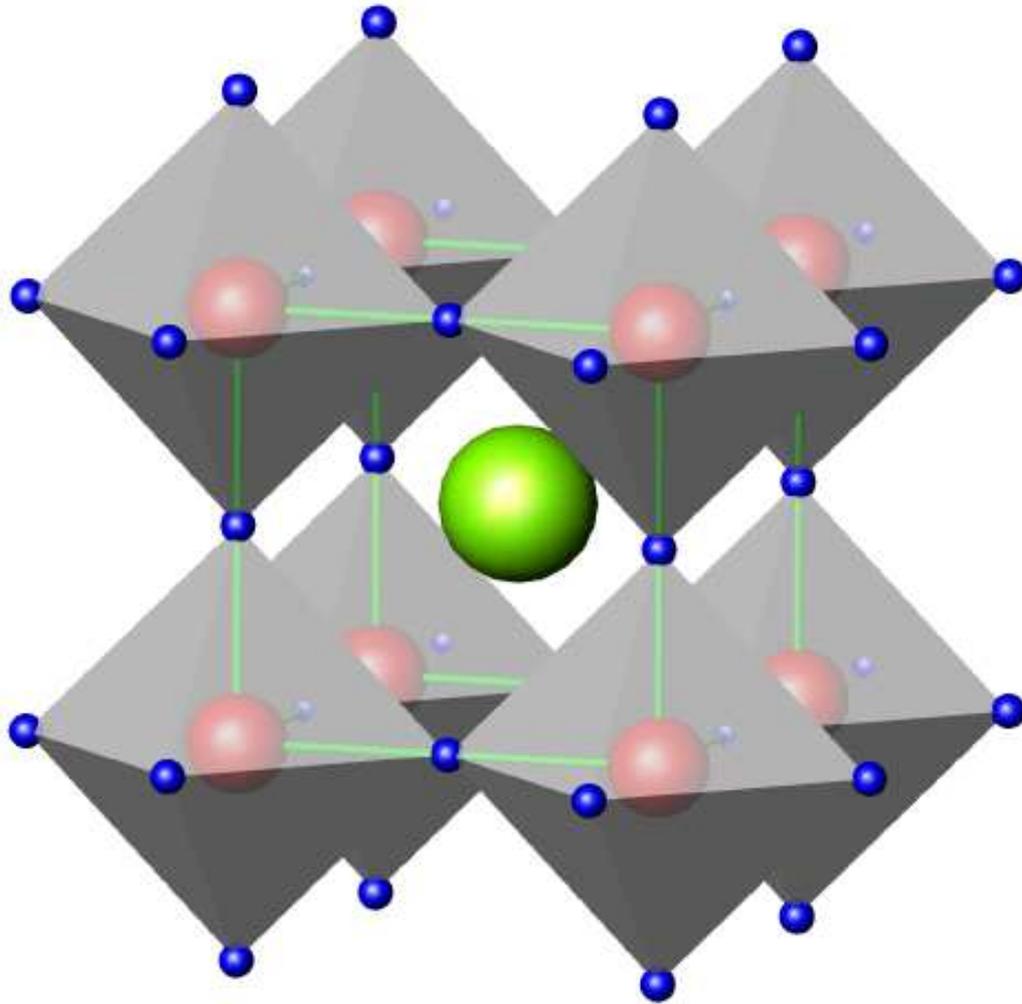


Abbildung 1.1: Ideale Perowskitstruktur  $ABX_3$  (Tab.1.1): Bei idealen Verhältnissen der Atomdurchmesser  $r_A : r_B : r_X$  entsteht eine kubische Einheitszelle. Das kleinere Kation  $B$  wird dabei sechsfach in einem Oktaeder  $BX_6$  durch das Anion  $X$ , das größere Kation  $A$  zwölfmal ( $AX_{12}$ ) koordiniert ( $A$ : rot,  $B$ : grün,  $X$ : blau,  $\vec{a}$  nach vorne,  $\vec{b}$  nach rechts,  $\vec{c}$  nach oben).

### 1.1.2 Hettotyp der Symmetrie $Pnma$

Bei einem genügend großen Missverhältnis der Ionendurchmesser  $r_A : r_B : r_X$  und bei genügend niedrigen Temperaturen verzerrt die Struktur zu einem der 23 Hettotypen [36], z.B. zu der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$ , mit einer vervierfachen Einheitszelle

$$c_{or} \approx 2 c_{cub} \quad a_{or} \approx \sqrt{2} a_{cub} \quad b_{or} \approx \sqrt{2} b_{cub}. \quad (1.2)$$

Goldschmidt führte eine nach ihm benannte Größe als Maß dieser Verzerrung ein, den Goldschmidt-Toleranzfaktor [37]

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} r_B + r_X}, \quad (1.3)$$

berechnet aus den jeweiligen Ionenradien  $r_A$ ,  $r_B$  und  $r_X$ . Der Wert  $t = 1$  führt dabei zur unverzerrten Struktur, zum Aristotyp, dem idealen Perowskit. Eine nicht zu große Abweichung von  $t = 1$  kann eine Verkipfung der Oktaeder verursachen; die kubische Symmetrie wird gebrochen.<sup>1</sup> Der Toleranzfaktor für den Loch dotierten Perowskit  $\text{Ho}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{MnO}_3$ , Abb.1.2 [42], beträgt beispielsweise  $t = 1.131$ . Die Struktur wurde mittels Rietveldverfeinerungen von Röntgen- und Neutronendiffraktionsdaten ermittelt. Zusätzlich zur gemessenen Einheitszelle ist die idealisierte Einheitszelle des Aristotypen angedeutet.

Bei der Berechnung des Toleranzfaktors wurden Ionenradien nach Shannon [100], Tab.A.1, verwendet, wobei zwischen  $\text{Ho}^{3+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  bzw.  $\text{Mn}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{4+}$  nach ihren Anteilen in der Probe gemittelt wurde. Anschaulich bedeutet ein solch hoher Toleranzfaktor, dass die Ca-Ionen, welche mit 90% die A-Positionen dominieren, einen zu großen Ionendurchmesser besitzen, um in die Gitterplätze zwischen die Oktaeder zu passen: Die Oktaeder verkippen und die kubische Symmetrie des Kristalls wird gebrochen. Entsprechend bedeutet ein niedriger Toleranzfaktor, dass die A-Positionen nicht auf Kontakt mit ihren Nachbarn liegen; auch dies führt zu einer Verkipfung der Oktaeder. Weder ein allzu großer noch ein allzu kleiner Toleranzfaktor ist mit der orthorhombischen Struktur verträglich. Die zwölfwache Koordination des A-Ions wird energetisch ungünstig, und symmetrisch nicht verwandte Strukturen entstehen.

---

<sup>1</sup>Es existieren auch kompliziertere Hettotypen mit weiteren Symmetrierniedrigungen. Beispielsweise weist  $\text{BaTiO}_3$  eine Verzerrung der  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder auf, dies führt zur Bildung ferroelektrischer Domänen.

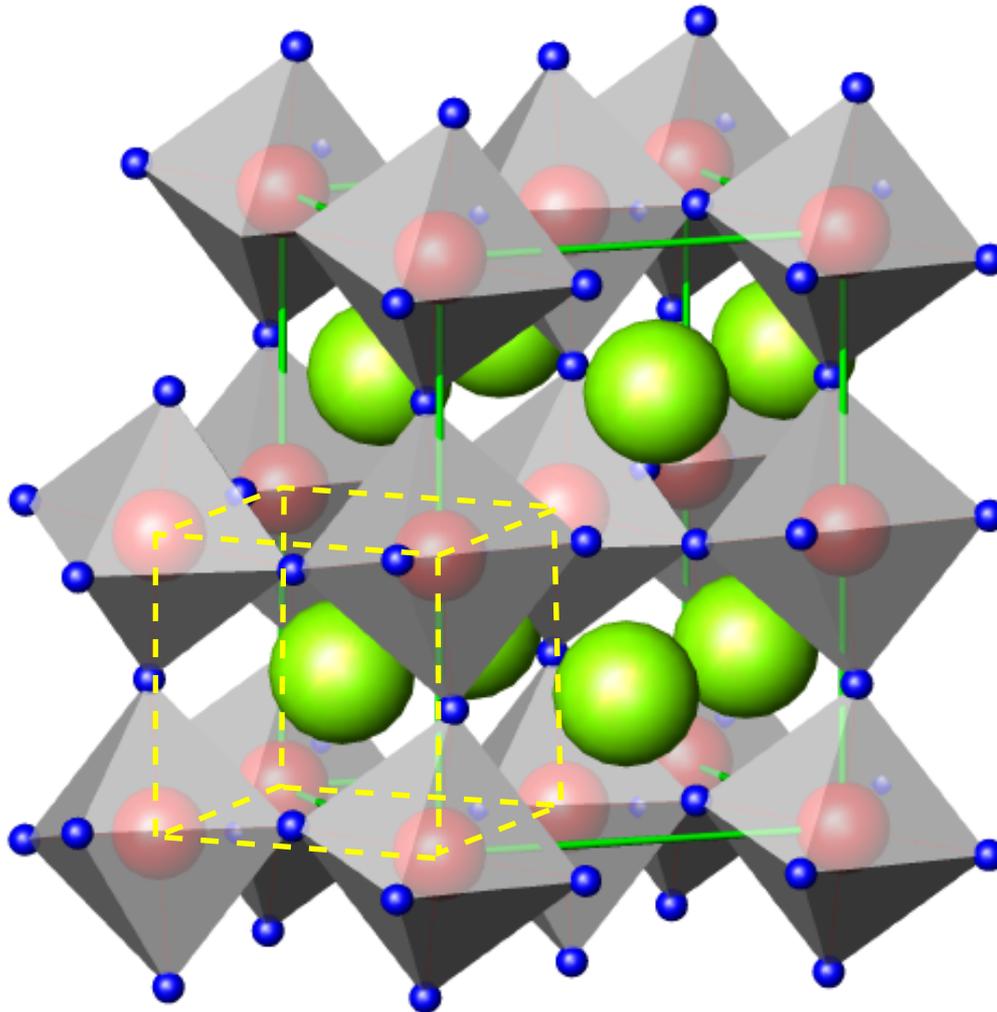


Abbildung 1.2: *Verzerrte Perowskitstruktur  $ABX_3$ : Ein Missverhältniss der Atomdurchmesser  $r_A : r_B : r_X$  nach Goldschmidt [37] mit einem Toleranzfaktor  $t \neq 1$ , abgebildet ist  $t = 1.131$ , führt zu einer Erniedrigung der Symmetrie. In  $Ho_{0.1}Ca_{0.9}MnO_3$  verkippen die  $MnO_6$  Oktaeder aufgrund zu großer Kationen  $Ca$ , welche mit 90% den  $Ho/Ca$ -Platz dominieren, ( $Ho/Ca$ : grün,  $Mn$ : rot,  $O$ : blau,  $\vec{a}$  nach vorne,  $\vec{b}$  nach rechts,  $\vec{c}$  nach oben). Durch  $c_{or} \approx 2c_{cub}$ ,  $a_{or} \approx \sqrt{2}a_{cub}$ ,  $b_{or} \approx \sqrt{2}b_{cub}$  entsteht der neue Hettotyp. Die ursprüngliche Einheitszelle des Aristotypen ist in gelb angedeutet.*

	Wyckoffpos.	Lagesymm.	Koordinaten
<i>A</i>	4( <i>c</i> )	. <i>m.</i>	( <i>x</i> , 1/4, <i>z</i> )
<i>B</i>	4( <i>a</i> )	$\bar{1}$	(0, 0, 0)
<i>X</i> (1)	4( <i>c</i> )	. <i>m.</i>	( <i>x</i> , 1/4, <i>z</i> )
<i>X</i> (2)	8( <i>d</i> )	1	( <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i> )

Tabelle 1.2: *Verzerrte Perowskitstruktur ABX<sub>3</sub>: Pnma (No.62, vollständiges Hermann-Mauguin Symbol P 2<sub>1</sub>/n 2<sub>1</sub>/m 2<sub>1</sub>/a), Patterson Symmetrie Pmmm.*

## 1.2 Hexagonale Manganite

Eine untere Grenze des Goldschmidt Toleranzfaktors [37] scheint mit  $t \approx 0.893$  etwa bei  $R=Y$ ,  $Ho$ ,  $B=Mn$  und  $X=O$  erreicht zu sein:  $YMnO_3$  kristallisiert gewöhnlich in der hexagonalen Symmetrie  $P6_3cm$  [118]; es existiert jedoch ebenfalls eine metastabile perowskitische Phase [10, 11]. Die weiteren Mitglieder der Familie der hexagonalen Manganite sind  $R = Er, Ho, In, Lu, Sc, Tm, Y$  und  $Yb$ . Loch-Dotierungen der Y-Plätze durch Ca blieben un-erfolgreich; auch bei geringen Dotierungen ( $x=0.02$ ) bildete sich schon eine zweite orthorhombische Phase, Abb.1.3. Die nicht zuverlässig indizierbaren Reflexe sind erheblich größer, als es bei einer 2%igen neuen Phase zu erwarten wäre, und unabhängig von der Temperatur. Daher sind diese Reflexe nicht magnetischen Ursprungs; es ist von einer Mischung aus hexagonalen  $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$  und orthorhombischen  $Y_{1-y}Ca_yMnO_3$  auszugehen, wobei  $x$  und  $y$  innerhalb der Probe vermutlich stark variieren.

### 1.2.1 Aristotyp der Symmetrie $P6_3/mmc$

Der im Vergleich zu den perowskitischen Manganiten kleinere Ionendurchmesser des  $R^{3+}$ -Ions ( $R = Er, Ho, In, Lu, Sc, Tm, Y, Yb$ ) verhindert eine zwölfache Sauerstoffkoordination der  $R$ -Position, niedrigere Koordinationszahlen werden notwendig und führen zu einer hexagonalen Struktur. Im Aristotypen der hexagonalen Manganite [1] gehorcht der Kristall der Symmetrie  $P6_3/mmc$ , Abb.1.4, Tab.1.3. Die Struktur wird aus zweidimensional verknüpften trigonalen  $MnO_5$ -Bitetraedern aufgebaut, welche durch  $R$ -Ebenen voneinander getrennt werden. Die hochsymmetrischen Atompositionen des Aristotypen erzeugen exakte Dreiecksgitter. Die Position des  $R^{3+}$ -Ions ist achtfach durch Sauerstoff koordiniert, die Mangan Position fünffach. Es existieren zwei symmetrisch unterschiedliche Sauerstoffpositionen: die äquatoriale Sauerstoffpositionen  $O_{eq}$  bilden die Basalebene der Bitetraeder, die apikalen Sauerstoffposition  $O_{ap}$  schließen die Bitetraeder nach oben und unten

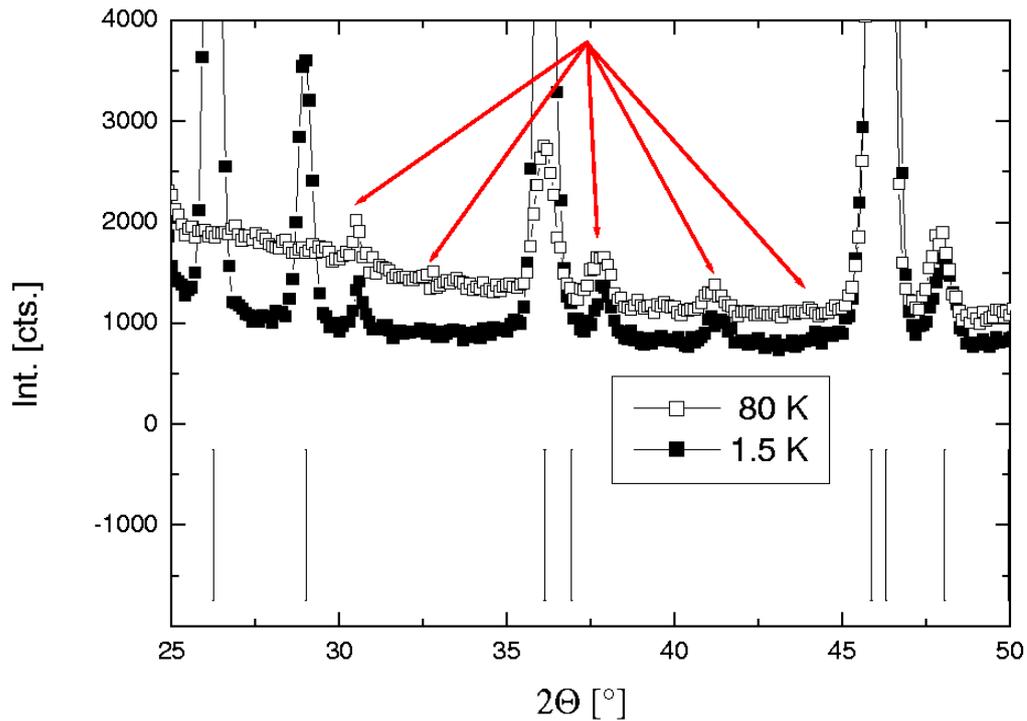


Abbildung 1.3: Bei der Synthese von Loch-dotierten  $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$  erscheint schon bei  $x = 2\%$  eine neue Phase. Die nicht zuverlässig indizierbaren Reflexe sind erheblich größer, als es bei einer 2%igen neuen Phase zu erwarten wäre. Abgebildet ist ein Ausschnitt eines Neutronendiffraktogramms von  $Y_{0.98}Ca_{0.02}MnO_3$  bei  $T = 1.5\text{ K}$ , fünf Fremdpeaks sind hervorgehoben. Die Intensität der eingezeichneten Reflexe ist im Wesentlichen unabhängig von der Temperatur; die zusätzliche Phase ist offensichtlich nuklearen, nicht magnetischen Ursprungs. Messung 1, Tab.A.9, Messungen 2-7, Tab.A.9 zeigen vergleichbare Fremdpeaks.

$R$	$2(a)$	$3m$	$(0, 0, 0)$
Mn	$2(d)$	$\bar{6}m2$	$(1/3, 2/3, 3/4)$
$O_{ap}$	$4(f)$	$3m$	$(1/3, 2/3, 0.5873)$
$O_{eq}$	$2(b)$	$\bar{6}m2$	$(0, 0, 1/4)$

Tabelle 1.3: Hexagonaler Aristotyp  $RMnO_3$ :  $P6_3/mmc$  (No.194, vollständiges Hermann-Mauguin Symbol  $P6_3/m2/m2/c$ ), Patterson Symmetrie  $P6/mmm$ , Atom, Wyckoffposition, lokale Symmetrie und Atomkoordinaten. Die  $z$ -Koordinate der apikalen Sauerstoffposition ist nicht durch die Symmetrie festgelegt und von Abrahams [1] übernommen.

	Abrahams	Shannon		Abrahams	Shannon
Mn- $O_{ap}$	1.85 Å	1.96 Å	Mn- $O_{eq}$	2.08 Å	1.94 Å
Y- $O_{ap}$	2.31 Å	2.40 Å	Y- $O_{eq}$	2.85 Å	2.38 Å
$O_{ap}$ - $O_{ap}$	2.88 Å	2.76 Å	$O_{ap}$ - $O_{eq}$	2.78 Å	2.72 Å

Tabelle 1.4: Atom-Atomabstände in  $YMnO_3$  in der Hochtemperaturphase  $P6_3/mmc$  nach Abrahams [1]. Der Vergleich zu den Summen der Atomdurchmesser nach Shannon [100] zeigt, dass die Struktur, wenn überhaupt, nur bei sehr hohen Temperaturen realisiert werden kann. Ausschließlich die Abstände Mn- $O_{ap}$  und Y- $O_{ap}$  sind mit der Addition ihrer Atomdurchmesser vergleichbar, sonst sind die Atom-Atomabstände zum Teil deutlich höher. Es sind hohe Temperaturen für eine thermische Stabilisierung nötig.

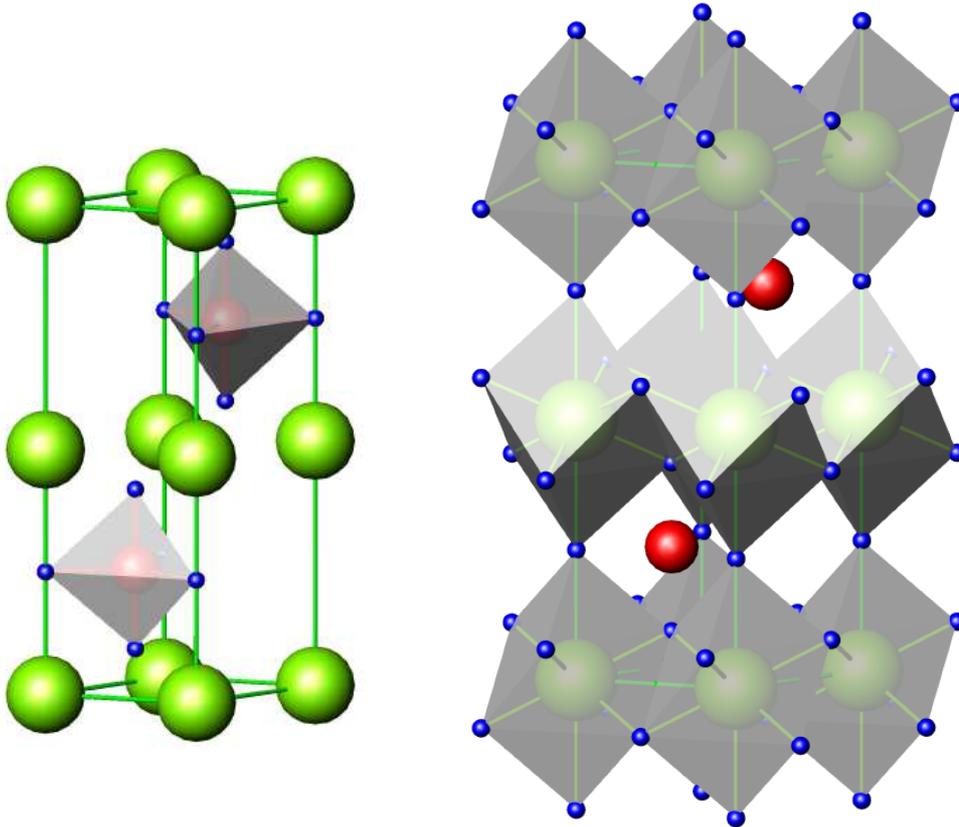
ab.

In Tab.1.4 sind die Atom-Atomabstände von  $YMnO_3$  nach dem Vorschlag von Abrahams zusammen mit den addierten Ionendurchmesser nach Shannon [100], Tab.A.1 aufgelistet. Ausschließlich die Atom-Atomabstände Mn- $O_{ap}$  und Y- $O_{ap}$  sind mit den addierten Atomdurchmessern vergleichbar. Es sind daher hohe Temperaturen notwendig, um  $P6_3/mmc$  thermisch zu stabilisieren.

## 1.2.2 Hettotyp der Symmetrie $P6_3cm$

Tatsächlich kristallisieren hexagonale Manganite, zumindest bei Raumtemperatur, in der nuklearen Raumgruppe  $P6_3cm$ , z.B.[109, 110, 111, 112, 118] Abb.1.5 und Tab.1.6.

Die strukturelle Verwandtschaft von  $P6_3cm$  zu dem Aristotypen der Symmetrie  $P6_3/mmc$  ist offensichtlich, wenn auch nicht trivial in der Analyse. Im Vergleich zu dem Aristotypen spaltet die  $(2a)$ -Position des  $R$ -Atoms zu einer  $(2a)$ - und  $(4b)$ -Position auf, ebenso die  $(2b)$ -Position des Sauerstoffs



(a) Einheitszelle  $RMnO_3$  und Koordinationspolyeder  $MnO_5$

(b) Einheitszelle  $RMnO_3$  und Koordinationspolyeder  $RO_8$

Abbildung 1.4: Bei zu geringer Größe des Kations  $R$  ist es günstiger, das Kation  $R$  achtfach ( $RO_8$ ) zu koordinieren, im Gegensatz zum Perowskit mit zwölfacher Koordination ( $RO_{12}$ ) - eine dem Perowskit nicht verwandte Struktur bildet sich aus. Die symmetrisierte Phase, also der Aristotyp dieser Strukturklasse, wird hexagonal und gehorcht der Symmetrie  $P6_3/mmc$  [1]. Der Kristall besteht aus aufeinander folgenden Schichten von zweidimensional in Dreiecken verketteten  $MnO_5$ -Bitetraedern und Schichten von ebenfalls in Dreiecken angeordneten  $R$ -Kationen (a). (b) zeigt die achtfache Koordination des Kations  $R$  ( $R$ : grün,  $Mn$ : rot,  $O$ : blau,  $a$  nach vorne,  $b$  nach rechts,  $c$  nach oben).

in der äquatorialen Position der  $\text{MnO}_5$ -Bitetraeder  $O_{eq}$ . Die Mn-Position in  $P6_3/mmc$  wird zu einer  $(6c)$ -Position, die apikale Sauerstoffposition,  $O_{ap}$ ,  $(4b)$ , spaltet in zwei symmetrisch unterschiedliche  $(6c)$ -Positionen auf.

Dadurch sind die Mn-Koordinationspolyeder, die  $\text{MnO}_5$ -Bitetraeder, bezüglich der symmetrisierten Phase  $P6_3/mmc$  verkippt und minimal verschoben, außerdem ist die  $R$ -Ebene, welche die Ebenen der Bitetraeder voneinander trennt, wellig verzerrt, s. Tab.1.3 und Tab.1.6, sowie Abb.1.4 und Abb.1.5.

Abb.1.6 zeigt beide Einheitszellen im Vergleich: die hexagonalen Achsen des Hettotyps  $P6_3cm$  und die des Aristotyps  $P6_3/mmc$  schließen einen Winkel von  $30^\circ$  ein. Für die Achsen -  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  bezeichne im weiteren Verlauf die Kristallachsen des Aristotyps  $P6_3/mmc$ ,  $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$  die des Hettotyps  $P6_3cm$  - gilt:

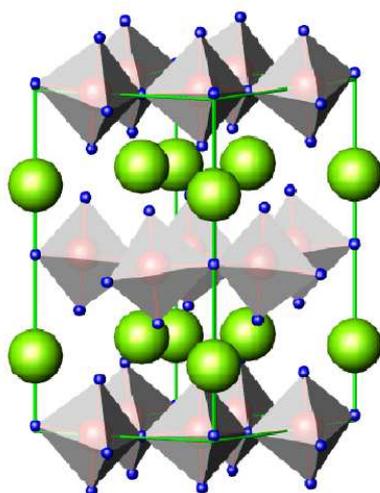
$$a, b \approx \frac{\sqrt{3}}{3} A, B \quad \text{und} \quad c \approx C. \quad (1.4)$$

Der Hettotyp  $P6_3cm$  hat gegenüber dem Aristotyp  $P6_3/mmc$  das Inversionszentrum verloren. Dies erlaubt ein Auftreten einer spontanen elektrischen Polarisation, sprich Ferroelektrizität. Aus der Anzahl der Symmetrieelemente der Raumgruppen (12 gegenüber 24) und der Verdreifachung der Einheitszelle ergäbe sich eine Aufspaltung in sechs ferroelektrische Domänen, von diesen sind aber drei jeweils durch Translationen ineinander überführbar. Der Polarisationsvektor verlief dann entlang der polaren Achse  $\vec{C}$ . Analog der Perowskite, welche häufig einen Hochtemperaturübergang von einem Hettotyp zu ihrem Aristotyp  $Pm\bar{3}m$  zeigen, ist ein Übergang zu dem Aristotyp der hexagonalen Manganite, also  $P6_3cm \Rightarrow P6_3/mmc$ , denkbar. Tatsächlich wurde eine spontane elektrische Polarisation bei hexagonalen Manganiten z.B. mittels Messung des pyroelektrischen Stromes mehrfach nachgewiesen [102], ebenso mittels Röntgendiffraktion die Zellverdreifachung, welche ebenfalls auf den Übergang vom Aristo- zum Hettotyp hinweist. Es besteht jedoch eine auffällige Diskrepanz zwischen den jeweiligen Übergangstemperaturen. Die Übergangstemperaturen  $T_{npt}$ , basierend auf Extrapolation der Ergebnisse der Diffraktionsexperimente und  $T_{FE}$ , basierend auf direkten Messungen [1] differieren zum Teil um mehr als 300 K, Tab.1.5. Beispielsweise  $\text{YMnO}_3$  zeigt einen spontane elektrische Polarisation schon bei  $T = 920$  K [74], während Röntgendiffraktionsmessungen an Pulverproben eine Zellverdreifachung erst bei  $T = 1220$  K nachweisen [102]. Damit bleibt der Versuch, z.B. Katsufuji [63], das Auftreten einer ferroelektrischen Verzerrung in hexagonalen Manganiten allein durch einen Phasenübergang  $P6_3cm \Rightarrow P6_3/mmc$  zu erklären, unbefriedigend.

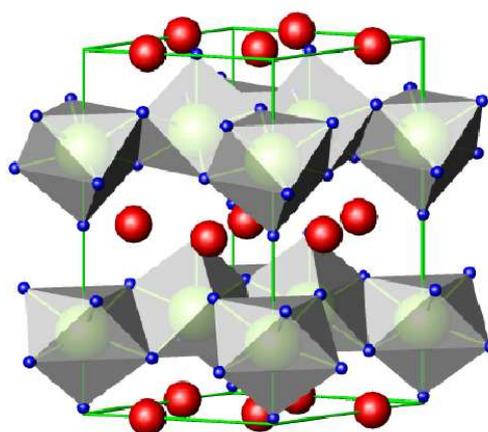
Diese Diskrepanz lässt sich jedoch durch eine gruppentheoretische Analyse leicht aufklären.

Substanz	$T_{FE}$ [K]	$T_{npt}$ [K]
ErMnO <sub>3</sub>	833	≈ 1310
HoMnO <sub>3</sub>	873	-
LuMnO <sub>3</sub>	> 750	≈ 1290
ScMnO <sub>3</sub>	-	≈ 1220
TmMnO <sub>3</sub>	> 573	-
YbMnO <sub>3</sub>	993	≈ 1270
YMnO <sub>3</sub>	920	≈ 1220

Tabelle 1.5: Die Übergangstemperaturen des para-ferroelektrischen [102] und des nuklearen Phasenübergangs, wie von Abrahams vorgeschlagen [1], weichen voneinander um zum Teil mehr als 300 K ab. Diese Tabelle wurde in etwas abgewandelter Form aus [71] entnommen.



(a) Einheitszelle  $RMnO_3$  und Koordinationspolyeder  $MnO_5$



(b) Einheitszelle  $RMnO_3$  und Koordinationspolyeder  $RO_7$

Abbildung 1.5: Bei Raumtemperatur verzerrt die Struktur, die  $MnO_5$ -Koordinationspolyeder verkippeln, die Koordinationszahl von  $R$  sinkt auf sieben. ( $R$ : grün,  $Mn$ : rot,  $O$ : blau).

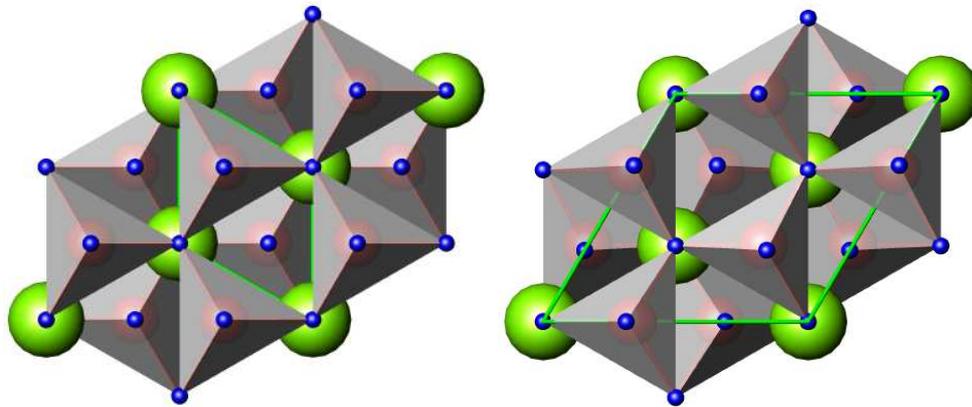
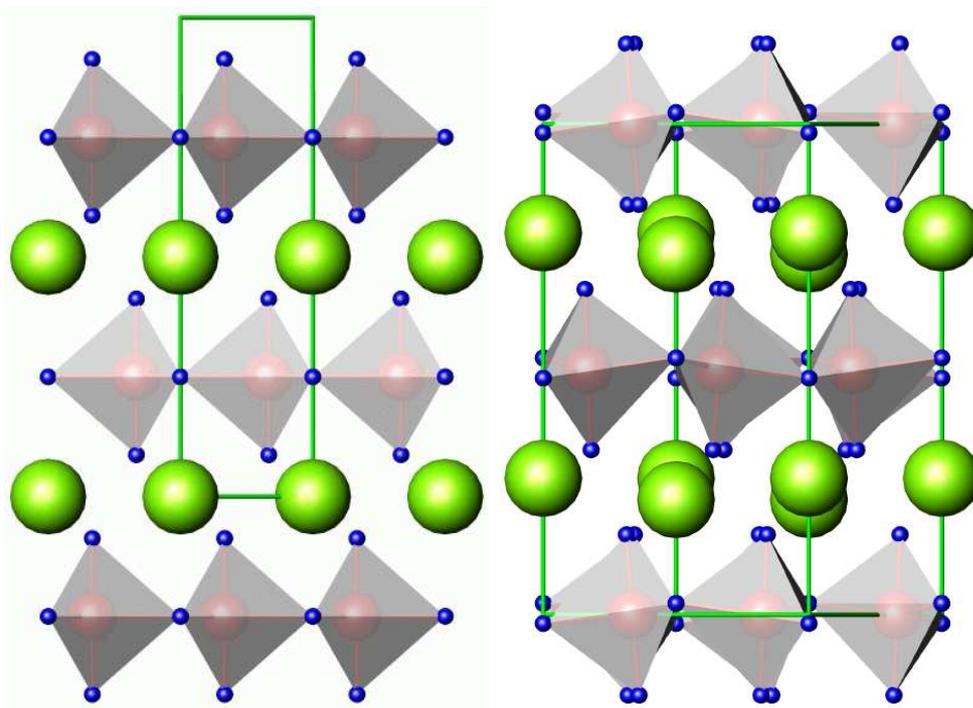
(a)  $P6_3/mmc$ ,  $ab$ -Ebene(b)  $P6_3cm$ ,  $AB$ -Ebene(c)  $P6_3/mmc$ , Ebene  $\perp \vec{a}$ (d)  $P6_3cm$ ,  $BC$ -Ebene

Abbildung 1.6: (1) Hexagonaler Aristotyp  $P6_3/mmc$  (a,c,e) und hexagonaler Hettotyp  $P6_3cm$  (b,d,e) im Vergleich: in der  $ab$ -Ebene (a,b) ist nur mit Mühe ein Unterschied zu erkennen. Im Hettotyp sind die Positionen von  $Mn$  und  $O_{ap}$  nicht mehr durch die Raumgruppe in der  $x$ -Koordinate festgelegt,  $O_{eq}$  nicht in der  $z$ -Koordinate (Tab.1.3 und Tab.1.6), der  $MnO_5$ -Koordinationspolyeder verkippt um wenige Grad.

weiter Seite 17

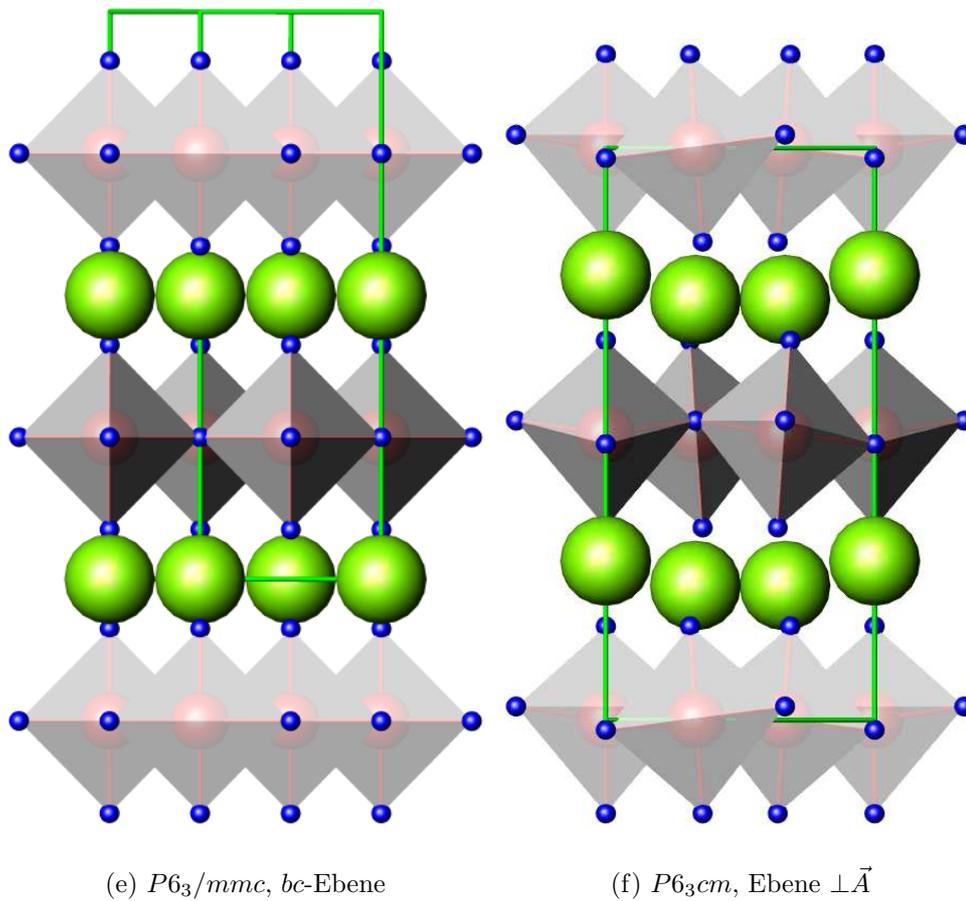


Abbildung 1.6: (2) Fortsetzung von Seite 16      *Tatsächlich verschiebt sich die Mn-Position auch ein wenig von ihrer ursprünglichen Lage, jedoch nur um etwa  $1/10 \text{ \AA}$ . In (d,f) ist die Verkippung der  $MnO_5$ -Bitetraeder deutlich zu erkennen. Man erkennt ebenfalls eine wellige Verzerrung der R-Ebenen im Hettotyp. Die hexagonalen Achsen des Aristotyps  $P6_3/mmc$  und die des Hettotyps  $P6_3cm$  schließen dabei einen Winkel von  $30^\circ$  ein.*

$R(1)$	$2(a)$	$3.m$	$(0, 0, 0.27)$	$(0, 0, 1/4)$	$R$
$R(2)$	$4(b)$	$3..$	$(1/3, 2/3, 0.23)$	$(1/3, 2/3, 1/4)$	$R$
Mn	$6(c)$	$..m$	$(0.335, 0, 0.00)$	$(1/3, 0, 0)$	Mn
O(1)	$6(f)$	$..m$	$(0.31, 0, 0.167)$	$(1/3, 0, 0.167)$	$O_{ap}$
O(2)	$6(f)$	$..m$	$(0.35, 0, -0.167)$	$(1/3, 0, -0.167)$	$O_{ap}$
O(3)	$2(a)$	$3.m$	$(0, 0, -0.02)$	$(0, 0, 0)$	$O_{eq}$
O(4)	$4(b)$	$3..$	$(1/3, 2/3, 0.015)$	$(1/3, 2/3, 0)$	$O_{eq}$

Tabelle 1.6: *Hexagonaler Hettotyp  $RMnO_3$ :  $P6_3cm$  (No.185, vollständiges Hermann-Mauguin Symbol  $P_3cm$ ), Patterson Symmetrie  $P6/mmm$ , Atom, Wyckoffposition, lokale Symmetrie und Atomkoordinaten. Die fünfte und sechste Spalte zeigt die Koordinaten der symmetrisierten Phase im Koordinatensystem des Hettotyps bzw. das entsprechende Atom aus Tab.1.3. Koordinaten in Dezimalschreibweise sind nicht durch die Symmetrie festgelegt, sie wurde als grober Mittelwert über die Substanzklasse aus verschiedenen Publikationen [1, 109, 110, 111, 112] entnommen.*

### 1.3 Darstellungstheorie

Mittels der Darstellungstheorie gelingt es, einen in unserem Fall nuklearen Phasenübergang durch Temperaturabhängigkeiten von Ordnungsparametern und Symmetrien von Verzerrungsfeldern zu beschreiben. Der grundlegende Gedanke basiert auf Landau [68, 69], zitiert nach [103]: man betrachtet eine Übergang beliebiger Art, welcher mit dem Ordnungsparameter  $\vec{\eta}$  beschrieben sei.  $|\cdot|$  bildet ein Maß. Entsprechend ist  $|\vec{\eta}|$  nahe der Übergangstemperatur klein und die freie Energie kann nach den Koeffizienten  $\eta_i$  entwickelt werden. Oberhalb des Übergangs gilt  $\eta_i = 0$ , unterhalb findet man für  $\eta_i \neq 0$  Minima der freien Energie. Ein Übergang mit

$$\vec{\eta} \propto (T - T_C)^\epsilon \quad (1.5)$$

wird als Übergang zweiter Ordnung bezeichnet, da er selbst kontinuierlich, jedoch  $d\vec{\eta}/dT$  diskontinuierlich verläuft.  $\epsilon$  und  $T_C$  bezeichnen kritischen Exponenten und Übergangstemperatur. Eine Erweiterung auf diskontinuierliche Übergänge kann gruppentheoretisch ebenfalls erfasst werden [44, 45], zitiert nach [103], diese werden als Übergänge erster Ordnung bezeichnet.

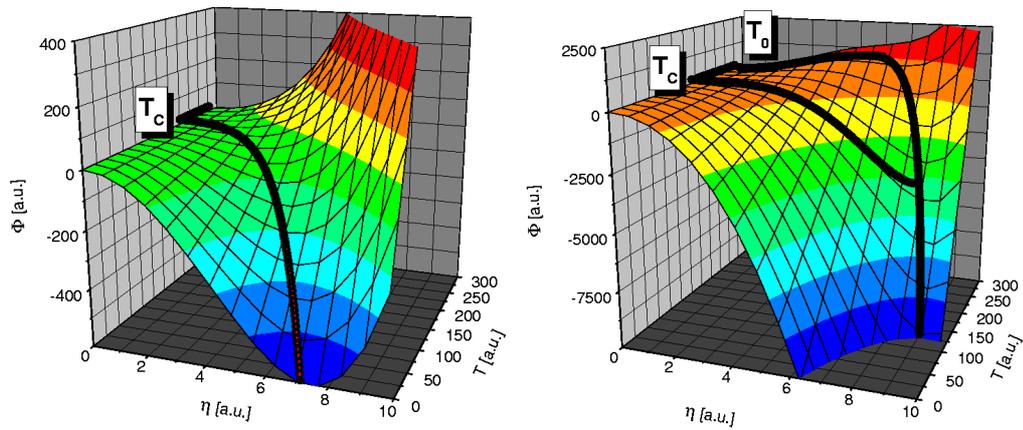
Bei einem strukturellen Phasenübergang resultiert die Absenkung der Temperatur im Regelfall in einem Übergang in eine Untergruppe der Raumgruppe des Kristalls, diese Untergruppe wird nach Stokes und Hatch [103] Isotropie-Untergruppe (“*isotropy subgroup*”) genannt. Die Betrachtung der Isotropie-Untergruppe zu einer Raumgruppe, hat neben der mathematischen

Ästhetik mehrere Vorteile gegenüber dem naiven Ansatz, Hochtemperaturphase und Tieftemperaturphase direkt zu vergleichen:

- Durch Gruppen-Untergruppenbeziehungen werden in natürlicher Weise die mikroskopischen Vorgänge eines Phasenübergangs veranschaulicht.
- Durch die Symmetriebetrachtung lässt sich die Analyse eines Phasenübergangs auf die Lösung eines Eigenwertproblems abbilden, Verzerrungen entsprechen dann Eigenvektoren, Übergangstemperaturen Eigenwerten. Verzerrungen verschiedener Symmetrien sind daher, bis auf Entartung, verschiedenen Energien bzw. Temperaturen zuzuordnen.
- Insbesondere werden Verzerrungen einer Atomposition verschiedener Symmetrien unterschiedlichen physikalischen Ursprüngen und
- Verzerrungen symmetrisch verschiedener Atompositionen, jedoch identischer Symmetrie, identischen physikalischen Ursprüngen zugeordnet.
- Temperaturabhängige Ordnungsparameter beschreiben das Maß der Verzerrung. Durch Vergleich von beispielsweise Temperaturabhängigkeiten sind dann häufig Verknüpfungen mikroskopischer Größen, wie eine Auslenkung aus einer zuvor hochsymmetrischen Positionen, mit makroskopischen Größen, wie dem pyroelektrischem Strom, möglich.

Abb.1.7 veranschaulicht den Verlauf der freien Energie bei Phasenübergängen zweiter und erster Ordnung. Bei Phasenübergängen zweiter Ordnung besitzt die freie Energie ein eindeutig definiertes Minimum. Unterhalb einer Temperatur  $T_C$  wird  $\eta > 0$  angenommen, der Übergang findet kontinuierlich statt, der Zustand des Systems ist eindeutig von der Temperatur abhängig und insbesondere unabhängig von der Geschichte des Systems. Es treten daher keine Hysteresen auf.

Bei einem Phasenübergang erster Ordnung existieren in einem Temperaturbereich  $T_0 > T > T_C$  zwei lokale Minima der freien Energie  $\Phi(T, \eta)$ . Vernachlässigt man Temperaturanregungen, verbleibt das System im Zustand  $\eta = 0$ , bis die Temperatur unter  $T < T_C$  fällt. Dort findet ein diskontinuierlicher Übergang zu einem Zustand  $\eta \neq 0$  statt. Erwärmt man das System erneut auf  $T = T_C$ , so verbleibt das System im Zustand  $\eta \neq 0$ , erst wenn es auf  $T = T_0 > T_C$  erwärmt wird, findet ein diskontinuierlicher Übergang zu dem Ausgangszustand  $\eta = 0$  statt. Im Temperaturbereich  $T_0 > T > T_C$  führen Temperaturanregungen zu Koexistenzen der Zustände  $\eta = 0$  und  $\eta \neq 0$  [55].



(a) Phasenübergang zweiter Ordnung

(b) Phasenübergang erster Ordnung

Abbildung 1.7: Bei Phasenübergängen zweiter Ordnung (a) besitzt die freie Energie eines Systems zu jeder Temperatur ein eindeutig bestimmtes Minimum, d.h. der Zustand des Systems wird eindeutig durch die Temperatur bestimmt. Bei Phasenübergängen erster Ordnung (b) existieren in einem Temperaturbereich  $T_0 > T > T_C$  zwei lokale Minima der freien Energie  $\Phi(T, \eta)$ . Während oberhalb von  $T_0$  und unterhalb von  $T_C$  der Zustand des Systems eindeutig von der Temperatur abhängt, ist für  $T_0 > T > T_C$  der Zustand des Systems ebenfalls von der Geschichte des Systems abhängig. Berücksichtigt man Temperaturanregungen, entstehen Koexistenzen von  $\eta = 0$  und  $\eta > 0$  im Bereich  $T_0 > T > T_C$ , [55].

### 1.3.1 Irreduzible Darstellungen

Eine saubere mathematische Formulierung einer Temperatur- und ortsabhängigen Verzerrung  $\vec{D}(\vec{r}, T)$  wird an dieser Stelle nötig. Die Formulierung muss auf Phasenübergänge mit Zellvergrößerungen erweiterbar sein, sowie der kristallographischen Struktur der einzelnen Phasen Rechnung tragen.

#### Verzerrung einer einzelnen Atomposition

Betrachtet man vorerst ein einzelnes Atom in einer Einheitszelle und berücksichtigt nur die Translationssymmetrie, dann erreicht man mit dem Verzerrungsfeld  $\vec{D}_0(\vec{r}_0) \in \mathbb{C}^3$  und dem Propagationsvektor  $\vec{k} \in \mathbb{Q}^{*3}$  eine Beschreibung eines Phasenübergangs. Dabei bezeichnet  $\vec{r}_0 \in [0, 1]^3$  die Atomposition des einzelnen Atoms in der Einheitszelle der Hochtemperaturphase. Die allgemeine - reelle - Verzerrung des Atoms  $j$  am Ort  $\vec{r}$  berechnet sich dann durch

$$\begin{aligned} \vec{D}(\vec{r}, T) &= \eta(T) \operatorname{Re} \left( \vec{D}_0(\vec{r}_0) \exp \left( 2\pi i \vec{k} \vec{\Delta r} \right) \right), \\ \vec{\Delta r} &= \vec{r} - \vec{r}_0, \end{aligned} \quad (1.6)$$

mit reellwertigem, das Maß der Verzerrung beschreibenden Ordnungsparameter  $\eta(T)$ . Der Phasenfaktor  $\exp \left( 2\pi i \vec{k} \vec{\Delta r} \right)$  beschreibt dabei das Fortschreiten der Verzerrung durch die Tieftemperaturzelle. Es ist unproblematisch, mittels  $\vec{k} \in \mathbb{R}^{*3}$  inkommensurable Phasenübergänge, also Phasenübergänge, welche die Translationssymmetrie in wenigstens einer Kristallachse vollständig zerstören, zu formulieren.

Auch wenn die der Einheitszelle eigene Raumgruppensymmetrie an diesem Punkt noch gar nicht eingeht, lässt sich an dieser Stelle schon eine Erklärung für die Diskrepanz der mit verschiedenen Methoden gemessenen Übergangstemperaturen ableiten. Aus Satz 10 des mathematischen Anhangs C.2 folgt allgemein, dass ein struktureller Phasenübergang mit Zellvervielfachung, welcher durch (1.6) beschrieben wird, kein Auftreten einer spontanen elektrischen Polarisierung erlaubt. Ein derartiger Übergang von einer polaren zu einer unpolaren Raumgruppe wird als unechter ferroelektrischer Übergang bezeichnet. Der Phasenübergang führte in eine Raumgruppe, welche Ferroelektrizität erlaubt, es ist jedoch ein zweiter struktureller Phasenübergang notwendig, um eine spontane elektrische Polarisierung zu realisieren.

Die Diskrepanz der Übergangstemperaturen, Tab.1.5, kann mit der Annahme zweier unterschiedlicher mit unterschiedlichen Methoden gemessenen Phasenübergängen erklärt werden: Mittels der Diffraktion wurde der Übergang unter Zellverdreifachung gemessen, mittels des pyroelektrischen Stro-

mes wurde ein para-ferroelektrischer Übergang gemessen. Die Diskrepanz der Übergangstemperaturen war also zu erwarten gewesen.

### Der Propagationsvektor

Der Propagationsvektor des Phasenübergangs vom Aristotyp  $P6_3/mmc$  zum Hettotyp  $P6_3cm$  hexagonaler Manganite beträgt

$$\vec{k} = \begin{pmatrix} \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (1.7)$$

Dies wird entweder durch Abb.1.8 klar - in Richtung von  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  hat sich nach dem Phasenübergang die Translationssymmetrie auf eine dreifache Propagationslänge reduziert; die Translationssymmetrie bezüglich der Achse  $\vec{c}$  blieb jedoch erhalten - oder man leitet  $\vec{k}$  von (1.4) formal ab. Die grauen Kreise der kleineren Einheitszelle stellen die  $R$ -Position in  $P6_3/mmc$  (links) dar, die weißen die Mn-Position. Bei dem Phasenübergang  $P6_3/mmc \Rightarrow P6_3cm$  spaltet die  $R$ -Position in  $R(1)$ , schwarze und  $R(2)$ , helle Kreise auf, Mn wird entlang der Spiegelebenen innerhalb der  $ab$ -Ebene gemäß der Pfeile verschoben. Die Verzerrungen der anderen Atompositionen ist anhand der Abbildung ebenfalls leicht zu verfolgen, sie folgen offensichtlich derselben Symmetrie. Die Modulation durch  $\vec{k} = (1/3, 1/3, 0)$  führt zwar zu einer Verdreifachung der Propagationslänge entlang der ursprünglichen Achsen  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ , es lässt sich jedoch eine neue hexagonale Einheitszelle mit

$$\vec{A} = 2\vec{a} + \vec{b} \quad (1.8)$$

$$\vec{B} = -\vec{a} + \vec{b} \quad (1.9)$$

$$\vec{C} = \vec{c} \quad (1.10)$$

finden.

### Verzerrung mehrerer Atompositionen

Wenn die nach der Verzerrung resultierende Symmetrie bekannt ist, dürfen Verzerrungsfelder offensichtlich nicht beliebig sein. Beispielsweise ist im Falle des Phasenübergangs hexagonaler Manganite von  $P6_3/mmc$  zu  $P6_3cm$  eine Verzerrung von  $R$  innerhalb der  $ab$ -Ebene verboten, da sonst die  $6_3$ -Achse in der  $R(2a)$  bzw. die 3-Achse in  $R(4b)$  verletzt würde. Man benötigt daher eine Formulierung, welche Verzerrungsfelder und Raumgruppensymmetrie miteinander verknüpft.

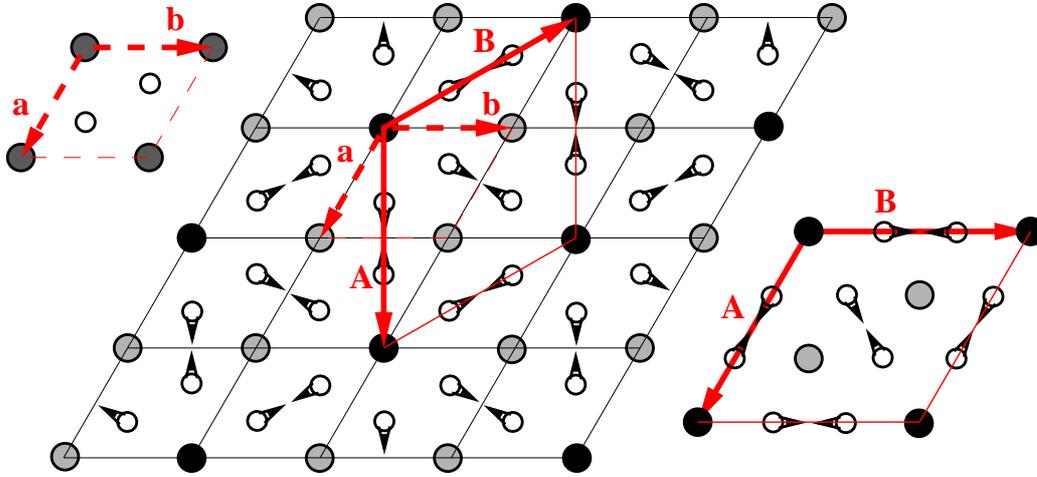


Abbildung 1.8: Der nukleare Phasenübergang  $P6_3/mmc$  (links)  $\Rightarrow P6_3cm$  (rechts) besitzt einen Propagationsvektor  $\vec{k} = (1/3, 1/3, 0)$ : Die Translations-symmetrie entlang der Achsen  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  reduziert sich zu einer dreifachen Propagationslänge (Mitte), die Translationssymmetrie entlang  $\vec{c}$  bleibt erhalten. Dennoch kann man eine kleinere hexagonale Einheitszelle  $\langle \vec{A}, \vec{B}, \vec{C} \rangle$  mit  $\vec{A} = 2\vec{a} + \vec{b}$ ,  $\vec{B} = -\vec{a} + \vec{b}$  finden.

Betrachtet man einen allgemeinen Phasenübergang von der Raumgruppe  $G_0$  zu der Raumgruppe  $G$  [103], so besteht  $G$  aus allen Elementen der Raumgruppe  $G_0$ , welche die Verzerrung  $\vec{D}$  invariant lassen:

$$G := \left\{ g \in G_0 : g(\vec{D}) = \vec{D} \right\}. \quad (1.11)$$

Offensichtlich gilt

$$G \leq G_0, \quad (1.12)$$

Stokes und Hatch [103] bezeichnen eine solche Gruppe  $G$  als eine Isotropie-Untergruppe von  $G_0$  ("isotropy subgroup of  $G_0$ "). Fasst man eine Verzerrung eines Ensembles der Atome  $1, \dots, w$  als Vektor  $\vec{D} \in \mathbb{R}^{3w}$  auf, lässt sich dieser offensichtlich als Summe von Basisvektoren darstellen.

$$\vec{D} = \sum_{j=1}^w \eta_j \vec{\Phi}_j \quad (1.13)$$

Berücksichtigt man die Definition von  $G$ , (1.11), und die Gruppen-Untergruppenbeziehungen, (1.12), lässt sich ein Basiswechsel  $\nu$  in eine orthonormierte

Basis durchführen,

$$\begin{aligned} \nu : \vec{\Phi}_j &\Rightarrow \vec{\Phi}_j^\nu, : \\ \forall i, j = 1, \dots, w : \Phi_i^\nu \Phi_j^\nu &= \delta_{ij}, \end{aligned} \quad (1.14)$$

so dass die neue Basis der Gruppe  $G_0$  sogenannten “Symmetrie-angepasst” ist, indem die Basisvektoren unter möglichst vielen Elementen der Gruppe  $G_0$  invariant bleiben. Dies hat einen besonderen Vorteil, sobald  $G_0$  mehr Symmetrieoperationen als die Identität besitzt. Durch die Orthonormalität der Basis wird die Darstellung

$$\vec{D} = \sum_{j=1}^w \eta_j^\nu \vec{\Phi}_j^\nu \quad (1.15)$$

minimal und die Verzerrungen sind entkoppelt; man spricht von einer irreduziblen Darstellung der Gruppe  $G$ , die Koeffizienten  $\eta_i^\nu$  bilden einen Vektor  $\vec{\eta}^\nu$ , welcher als Ordnungsparameter bezeichnet wird.

Da die Zahl der Raumgruppen  $G_0$  und ihrer Untergruppen  $G$  endlich ist, lässt sich eine vollständige Liste der möglichen Verzerrungen anlegen, mit der alle möglichen Verzerrungen beschreibbar sind. Diese Liste, sowie einen tieferen Einblick in die physikalischen Anwendungen der Darstellungstheorie findet man in Stokes und Hatch [103].

### Richtung der Ordnungsparameter, Moden

Ein Satz von Vektoren  $\vec{\Phi}_j^\nu$ , welcher symmetrisch äquivalente Positionen verzerrt, wird Mode genannt. Eine Mode legt nicht notwendigerweise eine Verzerrung eindeutig fest, erst mit der Richtung des Ordnungsparameters ist die Verzerrung eindeutig definiert. Beispielsweise führt die Mode  $K_3$ , jeweils unter Zellverdreifung

- mit einem zweidimensionalen Ordnungsparameter  $\vec{\eta} = (\eta_1, 0), \eta_i \in \mathbb{R}$  von der Hochtemperaturphase  $P6_3/mmc$  zu der Tieftemperaturphase  $P6_3cm$ ,
- mit einem zweidimensionalen Ordnungsparameter  $\vec{\eta} = (0, \eta_2), \eta_i \in \mathbb{R}$  von der Hochtemperaturphase  $P6_3/mmc$  zu der Tieftemperaturphase  $P\bar{3}c1$  und
- mit einem zweidimensionalen Ordnungsparameter  $\vec{\eta} = (\eta_1, \eta_2), \eta_i \in \mathbb{R}$  von der Hochtemperaturphase  $P6_3/mmc$  zu der Tieftemperaturphase  $P3c1$ ,

dabei sind die Koeffizienten des Ordnungsparameters  $\eta_i$  beliebige reelle Zahlen. In Abb.1.9 wird die Verzerrung der 4(*f*)-Position,  $(1/3, 2/3, z)$ ,  $1/2 < z < 1$ ,  $z \neq 3/4$ , für die möglichen  $K_3$ -Moden schematisch dargestellt. Die Verzerrung der beiden anderen 4(*f*)-Positionen  $0 < z < 1$ ,  $z \neq 1/4$  verläuft dabei gegenphasig. Die Symmetriebeziehung zwischen den Verzerrungen der einzelnen Atompositionen sind in allen drei Fällen identisch, bis auf die Richtung der Verzerrungen. In Abb.1.9(a) verläuft die Verzerrung innerhalb der Spiegelebenen  $m$  entlang der hexagonalen Achsen, in Abb.1.9(b) orthogonal zu den Spiegelebenen  $m$ . Die Projektion der Verzerrung  $P6_3/mmc \Rightarrow P6_3cm$ , Abb.1.9(a) auf  $P6_3/mmc \Rightarrow P\bar{3}c1$ , Abb.1.9(b) ist offensichtlich 0 - die Verzerrungen sind zueinander orthogonal. In Abb.1.9(c) führt der zweidimensionale Ordnungsparameter  $\vec{\eta} = (\eta_1, \eta_2)$  zu einer geringeren Symmetrie mit nur noch 6 Symmetrieelementen, die Verzerrung ist eine vektorielle Addition beider orthogonalen Basisvektoren und verläuft jetzt in eine beliebige Richtung in der  $AB$ -Ebene.

In Tab.1.7 sind die  $\Gamma$ -Moden von  $P6_3/mmc$ , d.h. die irreduziblen Darstellungen zu Phasenübergängen, welche zu keiner Zellvergrößerung führen ( $\vec{k} = \vec{0}$ ) aufgelistet. Der Nutzen der Aufstellung wird klar: die Darstellungen wirken als Filter der Symmetrieelemente. Stellt man für jede Raumgruppe und jeden möglichen Propagationsvektor eine solche Tabelle auf, lassen sich leicht alle möglichen Phasenübergänge ablesen. Die Tabelle wurde auf Basis von Stokes und Hatch [103] und den International Tables of Crystallography, Vol. A [43] erstellt.

### Analyse des Phasenübergangs $P6_3/mmc \Rightarrow P6_3cm$

Mit dem erarbeiteten gruppentheoretischen Werkzeug ist die Analyse des Phasenübergangs  $P6_3/mmc \Rightarrow P6_3cm$  unproblematisch. Man bestimmt die Menge aller Raumgruppen

$$G = \left\{ g | g : P6_3cm_{\vec{k}} \leq g \leq P6_3/mmc; \vec{k} = \left( \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0 \right) \right\} \quad (1.16)$$

$$= \left\{ P6_3/mmc_{\vec{0}}, P6_3mc_{\vec{0}}, P6_3/mcm_{\vec{k}}, P6_3cm_{\vec{k}}, \vec{k} = \left( \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0 \right) \right\} \quad (1.17)$$

welche sowohl Untergruppen der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  als auch Obergruppen der Raumgruppe  $P6_3cm_{\vec{k}}$  sind. Dabei ist  $P6_3cm_{\vec{k}}$  die Raumgruppe  $P6_3cm$ , welche durch  $\vec{k} = (1/3, 1/3, 0)$  aus  $P6_3/mmc$  entstanden ist.

Keine Mode kann nach Satz 10 des Anhangs C.2 in der Lage sein, eine ferroelektrische Zelle der Raumgruppe  $P6_3cm$  zu erklären, es werden wenigstens zwei Phasenübergänge nötig.

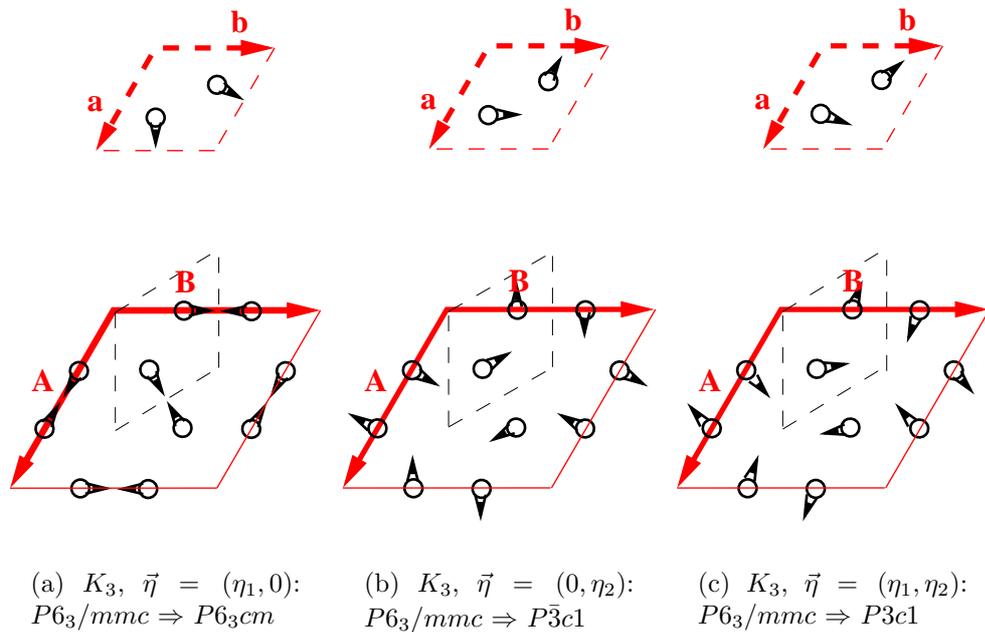


Abbildung 1.9: Ein Phasenübergang ist nicht allein durch die Mode bestimmt, die Richtung des Ordnungsparameters ist von entscheidender Bedeutung. Beispielsweise kann die  $K_3$ -Mode von  $P6_3/mmc$  zu drei verschiedenen Raumgruppen führen, je nachdem, ob der Ordnungsparameter  $\vec{\eta}$  (a)  $(\eta_1, 0)$ , (b)  $(0, \eta_2)$  oder (c)  $(\eta_1, \eta_2)$  beträgt. Abgebildet sind die Hochtemperaturzelle und die Tieftemperaturzellen, jeweils mit Verzerrung. In den jeweiligen Tieftemperaturzellen ist die Lage der ursprünglichen Hochtemperaturzelle angedeutet.

Raumgruppe	Mode	$\bar{\eta}$	1	3 <sup>+</sup>	3 <sup>-</sup>	2	6 <sup>-</sup>	6 <sup>+</sup>	2	2	2	2	2	2	2	1	3 <sup>+</sup>	3 <sup>-</sup>	m	6 <sup>-</sup>	6 <sup>+</sup>	m	m	m	c	c	c
$P6_3/mmc$	$\Gamma_1^+$	$(\eta_1)$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$P6_322$	$\Gamma_1^-$	$(\eta_1)$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$P6_3/m$	$\Gamma_2^+$	$(\eta_1)$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$P6_3mc$	$\Gamma_2^-$	$(\eta_1)$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-	1	1	1	1	1	1
$P\bar{3}m1$	$\Gamma_3^+$	$(\eta_1)$	1	1	1	-	-	-	1	1	1	-	-	-	1	1	1	-	-	-	-	1	1	1	-	-	-
$P\bar{6}2c$	$\Gamma_3^-$	$(\eta_1)$	1	1	1	-	-	-	1	1	1	-	-	-	1	1	1	-	-	-	1	1	1	-	1	1	1
$P\bar{3}1c$	$\Gamma_4^+$	$(\eta_1)$	1	1	1	-	-	-	-	-	-	1	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-	1	1	1
$P\bar{6}m2$	$\Gamma_4^-$	$(\eta_1)$	1	1	1	-	-	-	-	-	-	1	1	1	1	1	1	1	-	-	-	1	1	1	-	-	-
$Cmcm$	$\Gamma_5^+$	$(\eta_1, 0)$	1	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	1	-	-	-
$Cmcm$	$\Gamma_5^+$	$(\eta_1, 0)$	1	-	-	1	-	-	-	1	-	-	1	-	1	-	-	1	-	-	-	-	1	-	-	1	-
$Cmcm$	$\Gamma_5^+$	$(\eta_1, 0)$	1	-	-	1	-	-	-	-	1	-	-	1	1	-	-	1	-	-	-	-	1	-	-	1	-
$P2_1/m$	$\Gamma_5^+$	$(\eta_1, \eta_2)$	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$C222_1$	$\Gamma_5^-$	$(\eta_1, 0)$	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$C222_1$	$\Gamma_5^-$	$(\eta_1, 0)$	1	-	-	1	-	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$C222_1$	$\Gamma_5^-$	$(\eta_1, 0)$	1	-	-	1	-	-	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$Cmc2_1$	$\Gamma_5^-$	$(0, \eta_2)$	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	1	-	-
$Cmc2_1$	$\Gamma_5^-$	$(0, \eta_2)$	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	1	-	-
$Cmc2_1$	$\Gamma_5^-$	$(0, \eta_2)$	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	1	-
$Amm2$	$\Gamma_6^-$	$(\eta_1, 0)$	1	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	1	-	-	-	-	-
$Amm2$	$\Gamma_6^-$	$(\eta_1, 0)$	1	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	1	-	-	-	-
$Amm2$	$\Gamma_6^-$	$(\eta_1, 0)$	1	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	1	-	-	-	-
$Ama2$	$\Gamma_6^-$	$(0, \eta_2)$	1	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	1	-	-	-
$Ama2$	$\Gamma_6^-$	$(0, \eta_2)$	1	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	1	-	-
$Ama2$	$\Gamma_6^-$	$(0, \eta_2)$	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	1	-
$C2/m$	$\Gamma_6^+$	$(0, \eta_2)$	1	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-
$C2/m$	$\Gamma_6^+$	$(0, \eta_2)$	1	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-
$C2/m$	$\Gamma_6^+$	$(0, \eta_2)$	1	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-
$C2/c$	$\Gamma_6^+$	$(\eta_1, 0)$	1	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-
$C2/c$	$\Gamma_6^+$	$(\eta_1, 0)$	1	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-
$C2/c$	$\Gamma_6^+$	$(\eta_1, 0)$	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-
$P2_1$	$\Gamma_5^-$	$(\eta_1, \eta_2)$	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$Pm$	$\Gamma_6^-$	$(\eta_1, \eta_2)$	1	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$Pm$	$\Gamma_6^-$	$(\eta_1, \eta_2)$	1	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$Pm$	$\Gamma_6^-$	$(\eta_1, \eta_2)$	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$P\bar{1}$	$\Gamma_6^+$	$(\eta_1, \eta_2)$	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 1.7:  $\Gamma$ -Moden von  $P6_3/mmc$  nach Stokes und Hatch [103] und Int. Tab. of Cryst., Vol. A [43].

### Analyse der Moden

Mittels des Programms ISOTROPY [104], welches auf [103] basiert, erhält man die gesuchten Moden und Verzerrungsfelder. Gemäß (1.6) bezeichnet im Folgenden  $\vec{D}(X)$  das der Mode zugehörige komplexe Verzerrungsfeld.

- $\Gamma_1^+$ :  $P6_3/mmc \Rightarrow P6_3/mmc$ ,  $\vec{k} = \vec{0}$ ,  $\vec{\eta} = (\lambda_1)$  - die vollsymmetrische oder auch Atmungs-Mode.<sup>2</sup> Das Verzerrungsfeld wirkt, der Spiegelsymmetrie *m..* gehorchend, gegenphasig auf die apikale Sauerstoffposition, Abb.1.8, weiße Kreise:

$$\vec{D}(X)(\Gamma_1^+) = \lambda_1(X)\vec{c} \quad \text{für } X = O_{ap} \quad (1.18)$$

$$\vec{D}(X)(\Gamma_1^+) = \vec{0} \quad \text{für } X = R, \text{Mn}, O_{eq}, \quad (1.19)$$

Dies entspricht keiner Symmetrierniedrigung, die Zelle schwingt innerhalb der erlaubten Symmetrien: die  $\text{MnO}_5$ -Bitetraeder atmen. Es sind weiterhin wenigstens zwei Phasenübergänge nötig.

- $\Gamma_2^-$ :  $P6_3/mmc \Rightarrow P6_3mc$ ,  $\vec{k} = \vec{0}$ ,  $\vec{\eta} = (\lambda_2)$  - eine echte ferroelektrische Mode. Der Phasenübergang zerstört das Inversionszentrum. Da zudem die Zelle nicht vergrößert wird, ist ein Auftreten einer spontanen elektrischen Polarisation nach Satz 10 des Anhangs C.2 erlaubt. Verzerrt werden darf jede Atomposition entlang der polaren Achse  $\vec{c}$ ,

$$\vec{D}(X)(\Gamma_2^-) = \lambda_2(X)\vec{c} \quad \text{für } X = R, \text{Mn}, O_{ap}, O_{eq}. \quad (1.20)$$

Die Verzerrungen einer Atomposition sind, die Spiegelsymmetrie *m..* zerstörend, gleichphasig. Zusätzlich erwartet man eine Proportionalität des Temperaturverhaltens der Ordnungsparameter  $\lambda_2(X)$  untereinander.<sup>3</sup> Entsprechend der Raumgruppensymmetrie  $P6_3mc$  sind die Phasen der Verzerrungen der apikalen Sauerstoffposition unterschiedlich zu der  $\Gamma_1^+$ -Mode.

- $K_1$ :  $P6_3/mmc \Rightarrow P6_3/mcm$ ,  $\vec{k} = (1/3, 1/3, 0)$ ,  $\vec{\eta} = (\lambda_3, 0)$  - eine nicht ferroische Mode. Der Phasenübergang zerstört die 3-Achse an der Mn-Position und an der apikalen Sauerstoff Position durch eine Verzerrung

<sup>2</sup>Die Angabe des jeweiligen Propagationsvektors des Phaseübergangs kann i.A. nicht weggelassen werden. Beispielsweise existieren mehrere symmetrisch unterschiedliche Phasenübergänge  $P6_3/mmc \Rightarrow P6_3/mmc$ : z.B.  $\Gamma_1^+$  ( $\vec{k} = \vec{0}$ ) und  $M_1^+$  ( $\vec{k} = (1/2, 1/2, 0)$ ).

<sup>3</sup>Da in einer polaren Raumgruppe kein Symmetrieelement den Nullpunkt in  $\vec{c}$ -Richtung festlegt, wird eine beliebige Position, üblicherweise Mn, gewählt, um diesen zu definieren. Dies zerstört jedoch die Proportionalitätsbeziehungen zwischen den Verzerrungen in der  $\vec{c}$ -Richtung.

entlang der Spiegelebenen  $\perp ab$  - der  $\text{MnO}_5$ -Bitetraeder wird verschoben.

$$\vec{D}(X)(K_1) = \lambda_3(X) \left( 2\vec{a} + \vec{b} + i\sqrt{3}\vec{b} \right) \quad \text{für } X = \text{Mn}, O_{ap} \quad (1.21)$$

$$\vec{D}(X)(K_1) = \vec{0} \quad \text{für } X = R, O_{eq} \quad (1.22)$$

Die Verzerrung verläuft oberhalb und unterhalb der Spiegelebene  $.m..$  gleichphasig, in Abb.1.8 als Pfeile in der  $ab$ -Ebene angedeutet. Wieder ist eine Proportionalität der Ordnungsparameter  $\lambda_3(X)(T)$  zu erwarten.

- $K_3: P6_3/mmc \Rightarrow P6_3cm$ ,  $\vec{k} = (1/3, 1/3, 0)$ ,  $\vec{\eta} = (\lambda_4, 0)$  - eine unechtferroelektrische Mode. Sie führt zwar direkt in die ferroelektrische Raumgruppe  $P6_3cm$ , jedoch nach Satz 10 des Anhangs C.2 ist ein spontanes Auftreten elektrischer Polarisation nicht erlaubt.  $K_3: P6_3/mmc \Rightarrow P6_3cm$ ,  $\vec{k} = (1/3, 1/3, 0)$  verzerrt alle Atompositionen bis auf Mn durch eine Verkipfung der Bitetraeder und eine Welle in der  $R$ -Schicht:

$$\vec{D}(X)(K_3) = \lambda_4(X) \left( 2\vec{a} + \vec{b} + \sqrt{3}i\vec{b} \right) \quad \text{für } X = O_{ap} \quad (1.23)$$

$$\vec{D}(X)(K_3) = \lambda_2(X)\vec{c} \quad \text{für } X = R, O_{eq} \quad (1.24)$$

$$\vec{D}(X)(K_3) = \vec{0} \quad \text{für } X = \text{Mn} \quad (1.25)$$

Die Verzerrung verläuft oberhalb und unterhalb der Spiegelebene  $.m..$  aus  $P6_3/mmc$  in  $ab$  gegenphasig, Abb.1.8: Die  $O_{ap}$  Position oberhalb der Spiegelebene  $.m..$  wird entlang der Pfeile, unterhalb der Spiegelebene entgegen der Pfeile verschoben. Verzerrungen entlang  $\vec{c}$  erfolgen gleichphasig: Die  $R$  und  $O_{eq}$  Positionen spalten durch eine gleichphasige Verschiebung in  $R_1, O_3$  (schwarz) und  $R_2, O_4$  (hellgrau) auf. Dabei zerstört die Mode die Spiegelebene. Obwohl  $R$  und  $O_{eq}$  in Richtung der  $\vec{c}$ -Achse und  $O_{ap}$  innerhalb der verbleibenden Spiegelebenen, also  $\perp\vec{c}$  verschoben werden, gehorchen diese Verzerrungen derselben Symmetrie.

In Analogie zu magnetischen Strukturen muss man die entstandene Struktur als trigonal antiferroelektrisch bezeichnen - die Verzerrungen der einzelnen Untergitter  $R_1, R_2, O_1, O_2, O_3$  und  $O_4$  addieren sich, nach Satz 10 des Anhangs C.2, zu Null.

Die jeweils erforderlichen zweiten Phasenübergänge sind dann:

- $K_1: P6_3mc \Rightarrow P6_3cm$ ,  $\vec{k} = (1/3, 1/3, 0)$ ,  $\vec{\eta} = (\lambda_3, 0)$  - eine nicht ferroische Mode.

- $\Gamma_2^-: P6_3/mcm, \Rightarrow P6_3cm, \vec{k} = \vec{0}, \vec{\eta} = (\lambda_2)$  - eine echte ferroelektrische Mode.
- $\Gamma_1: P6_3cm, \Rightarrow P6_3cm, \vec{k} = \vec{0}, \vec{\eta} = (\lambda_2)$  - die vollsymmetrisch Mode. Da die Raumgruppe  $P6_3cm$  kein Inversionszentrum mehr besitzt, erlaubt die vollsymmetrische Mode hier eine Auftreten eine spontanen elektrischen Polarisaton.

Eine Berechnung der Verzerrungsfelder erübrigt sich, die jeweiligen Verzerrungsfelder dieser drei möglichen Phasenübergänge lassen sich aus (1.18-1.25) und dem Aufspalten der Atompositionen von  $P6_3/mmc$  zu  $P6_3cm$  trivial ableiten. Abb.1.10 fasst dieses Zwischenergebnis zusammen.

Da symmetrisch äquivalente Verzerrungen der Atompositionen  $X$ ,  $X = O_{eq}, O_{ap}, R, Mn$ , durch denselben Ordnungsparameter erklärt werden, erwartet man entsprechende Proportionalitäten im Temperaturverhalten der Verzerrungen  $\lambda_i(T)$  gemäß Abb.1.10.

$$\forall X : \exists \eta(K_1)(T) \exists \eta(\Gamma_2^-)(T) : \quad (1.26)$$

$$\lambda_3(X)(T) \propto \eta(K_1)(T)$$

$$\lambda_2(X)(T) \propto \lambda_4(X)(T) \propto \eta(\Gamma_2^-)(T) \quad (1.27)$$

weist auf das erste Szenario,  $K_1: P6_3/mmc \Rightarrow P6_3/mcm$ , gefolgt von  $\Gamma_2^-: P6_3/mcm \Rightarrow P6_3cm$  hin,

$$\forall X : \exists \eta(\Gamma_2^-)(T) \exists \eta(K_1)(T) : \quad (1.28)$$

$$\lambda_2(X)(T) \propto \eta(\Gamma_2^-)(T)$$

$$\lambda_3(X)(T) \propto \lambda_4(X)(T) \propto \eta(K_1)(T) \quad (1.29)$$

weist auf das zweite Szenario,  $\Gamma_2^-: P6_3/mmc \Rightarrow P6_3mc$ , gefolgt von  $K_1: P6_3mc \Rightarrow P6_3cm$  hin, und schließlich

$$\forall X : \exists \eta(K_3)(T) \exists \eta(\Gamma_1)(T) : \quad (1.30)$$

$$\lambda_4(X)(T) \propto \eta(K_3)(T)$$

$$\lambda_2(X)(T) \propto \lambda_3(X)(T) \propto \eta(\Gamma_1)(T) \quad (1.31)$$

weist auf das dritte Szenario,  $K_3: P6_3/mmc \Rightarrow P6_3cm$ , gefolgt von  $\Gamma_1: P6_3cm \Rightarrow P6_3cm$  hin.

Mit diesen gruppentheoretischen Grundlagen lässt sich aus einem geeigneten Satz von Diffraktogrammen ein Phasendiagramm leicht erarbeiten.

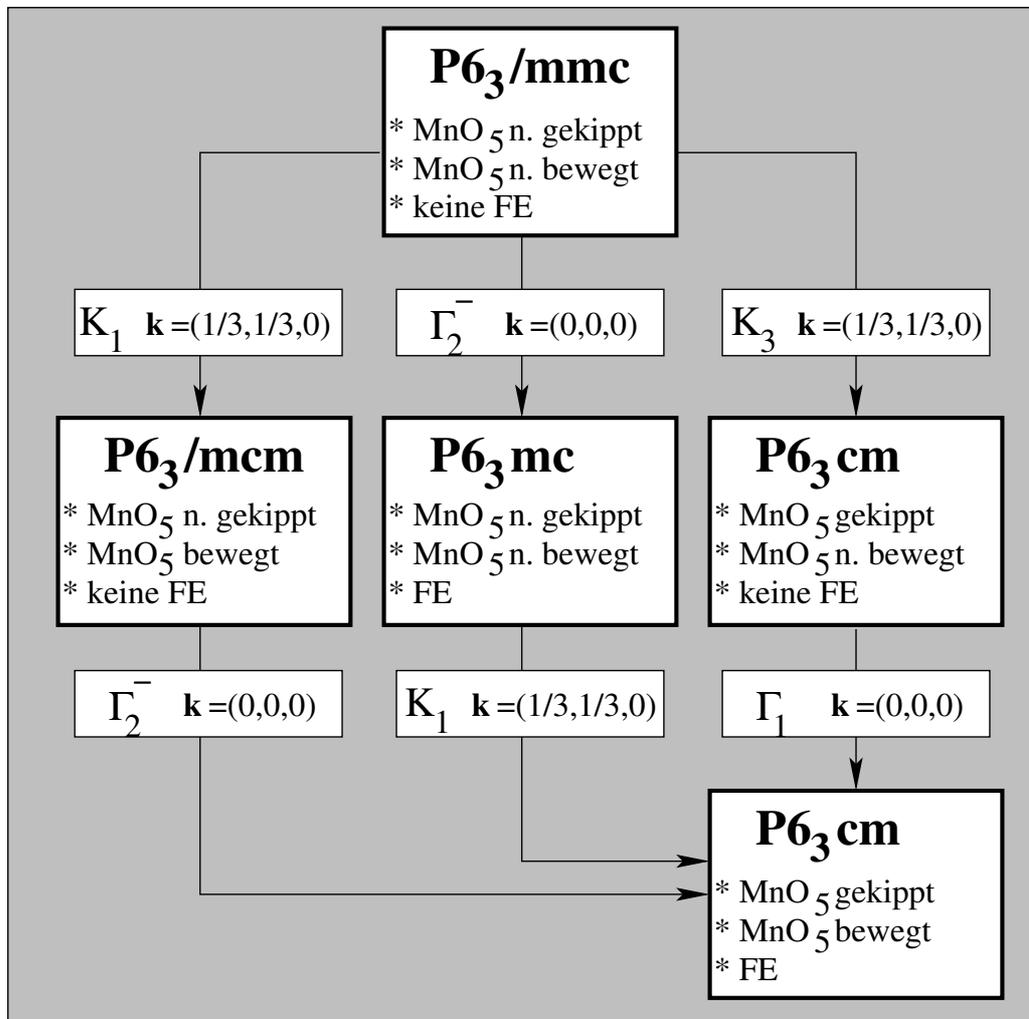


Abbildung 1.10: Es gibt drei denkbare Szenarien, um eine paraelektrische Zelle der Symmetrie  $P6_3/mmc$ , Abb.1.4, zu einer ferroelektrischen Zelle der Symmetrie  $P6_3cm$ , Abb.1.5, zu verzerren. Anschaulich trennt die Darstellungstheorie hier drei symmetrisch verschiedene Verzerrungen: Verschiebung der  $O_{ap}-Mn-O_{ap}$ -Achse der  $MnO_5$ -Bitetraeder senkrecht zu  $\vec{c}$ , Verkippung des Bitetraeders, begleitet von einer welligen Verzerrung der  $R$ -Ebene und zuletzt eine ferroelektrische Verzerrung. Die dabei einfach zu messenden Größen sind die Zellverdrehung und der pyroelektrische Strom.

### 1.3.2 Herleitung des Phasendiagramms

Es gilt offensichtlich für die gesamte Materialklasse der hexagonalen Manganite  $T_{npt} > T_{FE}$  (Tab.1.5). Der erste Fall,  $P6_3/mmc \Rightarrow P6_3mc \Rightarrow P6_3cm$  lässt sich daher sofort ausschließen. Zudem ist die Verzerrung der Mangan-Position und die gleichphasige Verzerrung der apikalen Sauerstoffposition innerhalb der  $ab$ -Ebene selbst bei kältesten Temperaturen minimal ( $\approx 0.02\text{\AA}$ ) [109, 110, 111, 112, 118] und nicht ausreichend, um eine deutliche detektierbare Zellverdrehung im Diffraktogramm zu erzeugen, dies schließt das zweite Szenario aus.

Es bleibt schließlich die Frage, ob der Aristotyp  $P6_3/mmc$  realisiert wird. Der ferroelektrische Phasenübergang bei  $T = T_{FE}$ ,  $\Gamma_1: P6_3cm \Rightarrow P6_3cm$  ist unstrittig, höher symmetrische Raumgruppen wie etwa  $P6_3/mcm$  oder  $P6_3/mmc$  kommen nicht in Frage, da sie die deutlich auftretende Zellverdrehung nicht erklären könnten. Da eine höhere Symmetrie als die des Aristotypen  $P6_3/mmc$  in hexagonalen Manganiten nicht existieren kann, erwartet man bei der Temperatur  $T = T_{npt}$  einen Phasenübergang von einer Untergruppe von  $g \leq P6_3/mmc$  zu  $P6_3cm$ . Dieser kann aber nur mit  $g = P6_3/mmc$  erklärt werden, da, s. Abb.1.10,  $\Gamma_2^-: P6_3/mcm \Rightarrow P6_3cm$  direkt in eine ferroelektrisch verzerrte Zelle führt. Es würde dann keine Erklärung für das Ausbleiben einer spontanen elektrischen Polarisation bei  $T = T_{npt}$  bleiben. Der Aristotyp  $P6_3/mmc$  wird also oberhalb  $T_{npt}$  tatsächlich realisiert.

Daher ist aus Tab.1.5 ein allgemeines Phasendiagramm der elektrischen Ordnung hexagonaler Manganite ableitbar, Abb.1.11.

- Oberhalb einer Temperatur  $T_{npt}$  sind hexagonale Manganite in der paraelektrischen Raumgruppe  $P6_3/mmc$  thermisch stabilisiert.
- Zur Temperatur  $T_{npt}$  friert die  $K_3$  Mode  $P6_3/mmc \Rightarrow P6_3cm$  aus, die Bitetraeder verkippen, die  $R$  Positionen spalten auf und die  $R$ -Ebene wird wellig. Es handelt sich daher um einen para-/antiferroelektrischen Phasenübergang, die Struktur ist im Temperaturbereich ein trigonaler Antiferroelektret.
- Zur Temperatur  $T_{FE}$  erlaubt die  $\Gamma_1$  Mode  $P6_3cm \Rightarrow P6_3cm$  ein Auftreten spontaner elektrischer Polarisation. In Analogie zur magnetischen Ordnung muss die entstehende Struktur als gekanteter trigonaler Antiferroelektret bezeichnet werden.

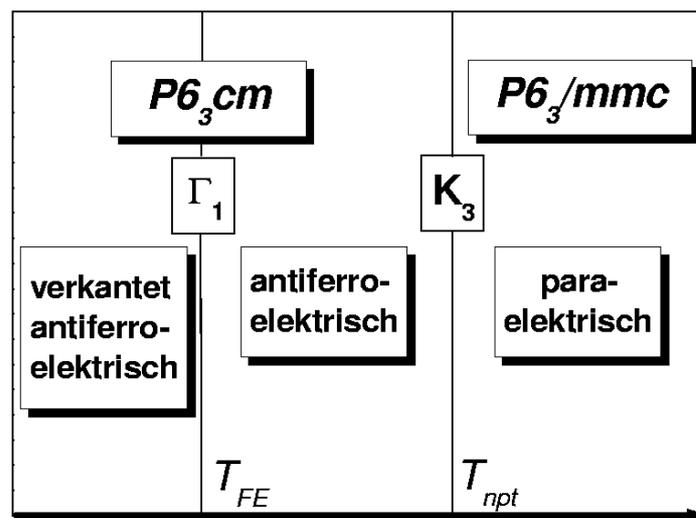


Abbildung 1.11: Als Ergebnis der gruppentheoretischen Analyse der Raumgruppen erhält man das elektrische Phasendiagramm hexagonaler Manganite: bei  $T = T_{npt}$  verzerrt der Kristall unter der  $K_3$  Mode und Zellverdreifachung von  $P6_3/mmc$  zu  $P6_3cm$ , er wird trigonal antiferroelektrisch. Bei  $T = T_{FE}$  erlaubt die  $\Gamma_1$  Mode ein Auftreten spontaner elektrischer Polarisation. In Analogie zur magnetischen Ordnung muss die entstehende Struktur als gekanteter trigonaler Antiferroelektret bezeichnet werden.

## 1.4 Diffraktionsexperimente

D. G. Tomuta führte Röntgen- und Neutronendiffraktionsexperimente an hexagonalen  $R\text{MnO}_3$ -Pulverproben,  $R = \text{Lu}, \text{Tm}, \text{Yb}$  durch [71], Messungen 1-5, Tab.A.5, Messungen 1-7, Tab.A.6 und Messungen 1-12, Tab.A.7. Der gewählte Temperaturbereich  $300 \text{ K} < T < 1500 \text{ K}$  umfasst dabei die kritischen Temperaturen aus Tab.1.5.

### 1.4.1 Röntgendiffraktion bei hohen Temperaturen

Röntgendiffraktion an Pulverproben bietet eine schnelle und vergleichsweise preiswerte Methode zur Festlegung der Raumgruppen. Nachteilig ist hier jedoch der schlechte Kontrast des Sauerstoffs - eine qualitative Auswertung der Diffraktionsdaten mit dem Ziel, die Moden  $K_3 : P6_3/mmc \Rightarrow P6_3cm$  und  $\Gamma_1 : P6_3cm \Rightarrow P6_3cm$  und deren Übergangstemperaturen aufzulösen, wird praktisch unmöglich. Ich beschränke mich daher auf eine bloße Abschätzung der aus Diffraktionsdaten leicht zu erkennenden Übergangstemperatur  $T_{npt}$ .

Abb.1.12 zeigt Röntgendiffraktionsdaten von  $\text{YbMnO}_3$ . Die Diffraktogramme sind selbst bei der maximalen Temperatur von 1273 K problemlos mit der vergrößerten Einheitszelle  $P6_3cm$  indizierbar, Reflexe wie zum Beispiel (026) bleiben jedoch in  $P6_3/mmc$  unerklärt, Abb.1.12(a). Man beobachtet eine deutliche Abnahme der integrierten Intensität von (026) mit steigender Temperatur, Abb.1.12(b). (026) wurde dabei auf (032) normiert, da dieser von der Zellverdrehung nahezu unbeeinflusst bleibt; dadurch werden Effekte von Temperaturfaktoren bis auf eine geringe Winkelabhängigkeit ausgeglichen.

Eine Übergangstemperatur lässt sich hier nur schwer abschätzen, da der Temperaturverlauf eines Landauübergangs

$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \left( \frac{T}{T_{npt}} \right)^{\frac{1}{2}} & T < T_C \\ &= 0 & \text{sonst} \end{aligned} \quad (1.32)$$

nicht allgemein genug ist, und beispielsweise die empirische, jedoch allgemeinere Formel [42]

$$\begin{aligned} \eta &= \left( 1 - \left( \frac{T}{T_{npt}} \right)^\alpha \right)^\beta & T < T_C \\ &= 0 & \text{sonst} \end{aligned} \quad (1.33)$$

mit freien Parametern  $\alpha, \beta$  nicht sinnvoll an 5 Datenpunkte anpassen lässt, zumal im wahrscheinlichsten Fall eines Phasenübergangs erster Ordnung der

Ordnungsparameters unstetig ist. Ein Phasenübergang  $K_3 : P6_3/mmc \Rightarrow P6_3cm$  bei  $T_{npt} = 1220$  K wie in Tab.1.5 lässt sich jedoch sicher ausschließen.

### 1.4.2 Neutronendiffraktion bei hohen Temperaturen

Neutronendiffraktion ist aufgrund der recht unterschiedlichen Streulängen von Mangan, Sauerstoff und der verschiedenen  $R$ -Atome [116] die ideale Methode, um die Moden  $K_3 : P6_3/mmc \Rightarrow P6_3cm$  und  $\Gamma_1 : P6_3cm \Rightarrow P6_3cm$  und deren Übergangstemperaturen aufzulösen. Nichtsdestotrotz ist eine genaue statistische Analyse nötig, da die ferroelektrische Verzerrung der  $\Gamma_1$  Mode sehr klein gegenüber der Verkipfung der Koordinationspolyeder ist.

#### Auswertungsstrategie

Die gruppentheoretischen Erkenntnisse aus Abschnitt 1.3 legen einen Test von einer Verzerrung von  $P6_3/mmc$  unter der  $K_3 : P6_3/mmc \Rightarrow P6_3cm$  Mode allein gegen  $P6_3cm$  ohne Einschränkungen nahe, um abzuschätzen, bei welcher Übergangstemperatur die Struktur ferroelektrisch verzerrt. Ich habe zusätzlich in einem dritten Satz von Rietveldverfeinerungen Zwangsbedingungen eingeführt, welche eine Verzerrung von Mn und  $O_{ap}$  innerhalb der  $AB$ -Ebene sowie eine gleichphasige ferroelektrische Verzerrung der Achse der Bitetraeder  $O_{ap}$ -Mn- $O_{ap} \parallel \vec{c}$  zulassen, nicht jedoch ferroelektrische Verzerrungen der  $R$  bzw. der  $O_{eq}$  Positionen. Betrachtet man die Atomabstände Tab.1.4, liegt das nahe - bewegt sich Mn parallel  $\vec{c}$ , so werden aufgrund des geringen Atom-Atomabstandes Mn- $O_{ap}$  diese gemeinsam verschoben.<sup>4</sup> Die Verzerrungen aufgrund der  $\Gamma_1$  Mode der anderen Atompositionen wird als gering angenommen und vernachlässigt.

Nach einer kurzen Rechnung erhält man aus Tab.1.3, bzw. der fünften Spalte von Tab.1.6 und den Ergebnissen des voran gegangenen Abschnitts das Verfeinerungsschema der Atompositionen im Koordinatensystem  $P6_3cm$  - anstatt Atompositionen zu verfeinern, passt man Ordnungsparameter an.

$$z(O(1)) = 0.167 + \lambda_1(O_{ap}) \quad (1.34)$$

$$z(O(2)) = -0.167 - \lambda_1(O_{ap}) \quad (1.35)$$

---

<sup>4</sup>Um mit der gängigen Literatur über hexagonale Manganite konsistent zu bleiben, wird eine ferroelektrische Verzerrung der  $O_{ap}$ -Mn- $O_{ap}$ -Achse um  $\vec{\eta}$  als Verzerrung von  $R$  und  $O_{eq}$  um  $-\vec{\eta}$  dargestellt.

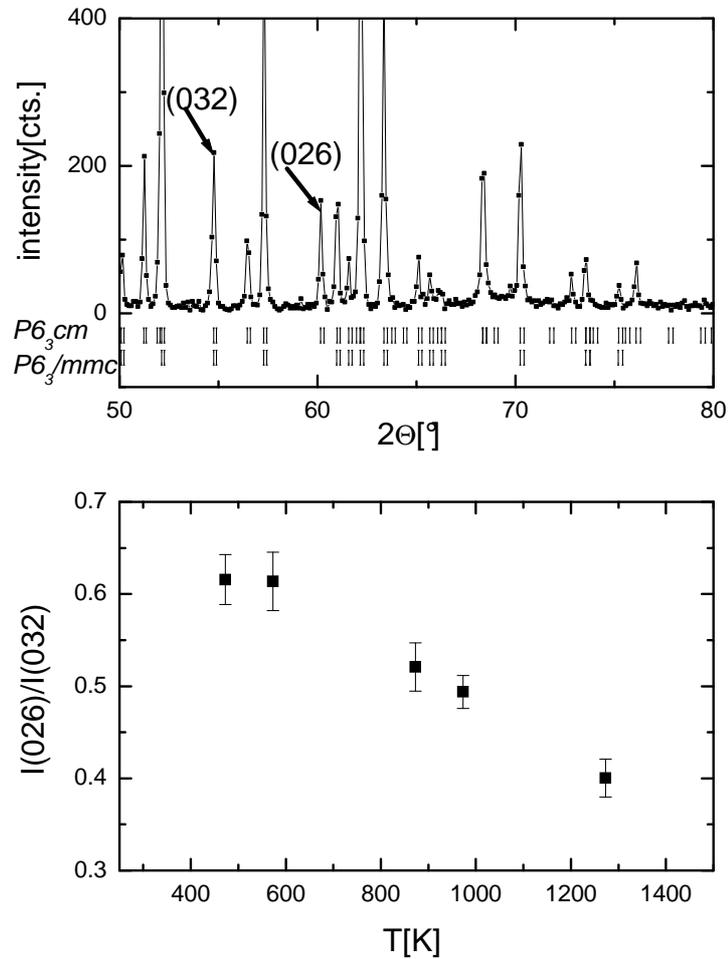


Abbildung 1.12: Selbst bei  $T = 1273$  K ist  $\text{YbMnO}_3$  nicht mit  $P6_3/mmc$  indizierbar (oben) - die Zellverdreifung ist im gesamten zugänglichen Messbereich noch klar nachweisbar. Mit steigender Temperatur ist aber ein deutlicher Abfall der integrierten Intensitäten der in  $P6_3/mmc$  nicht erklärten Reflexe zu beobachten (unten). Abgebildet ist die integrierte Intensität des Reflexes (026), normiert auf den durch eine Zellverdreifung unbeeinflussten Reflex (032). Messungen 8-12, Tab.A.7.

beschreiben die Verzerrungen des Kristallgitters durch die gleichphasige Atmungsmode  $\Gamma_1^+$ :  $P6_3/mmc \Rightarrow P6_3/mmc$ ,

$$z(R(1)) = \frac{1}{4} + \lambda_4(R) \quad (1.36)$$

$$z(R(2)) = \frac{1}{4} - \frac{1}{2}\lambda_4(R) \quad (1.37)$$

$$x(O(1)) = \frac{1}{3} + \lambda_4(O_{ap}) \quad (1.38)$$

$$x(O(2)) = \frac{1}{3} - \lambda_4(O_{ap}) \quad (1.39)$$

$$z(O(3)) = \lambda_4(O_{eq}) \quad (1.40)$$

$$z(O(4)) = -\frac{1}{2}\lambda_4(O_{eq}) \quad (1.41)$$

beschreiben die Verzerrungen des Kristallgitters aufgrund der unecht-ferroelektrischen  $K_3$ :  $P6_3/mmc \Rightarrow P6_3cm$  Mode,

$$x(\text{Mn}) = \frac{1}{3} + \lambda_1(\text{Mn}, x) \quad (1.42)$$

$$z(\text{Mn}) = \lambda_1(\text{Mn}, z) \quad (1.43)$$

$$z(O(1)) = 0.167 + \lambda_1(\text{Mn}, z) \quad (1.44)$$

$$z(O(2)) = -0.167 + \lambda_1(\text{Mn}, z) \quad (1.45)$$

beschreibt die Verzerrungen aufgrund der eingeschränkten  $\Gamma_1$ :  $P6_3cm \Rightarrow P6_3cm$  Mode, dabei sind noch (1.44) und (1.45) aufgrund der voran gegangenen  $K_3$ :  $P6_3/mmc \Rightarrow P6_3cm$  Mode zu

$$z(O(1)) = 0.167 + \lambda_1(\text{Mn}, z) + \lambda_4(O_{ap}) \quad (1.46)$$

$$z(O(2)) = -0.167 + \lambda_1(\text{Mn}, z) - \lambda_4(O_{ap}) \quad (1.47)$$

zu modifizieren. Es werden im folgenden 3 Fälle miteinander verglichen:

1. Verfeinerungen gemäß (1.34-1.41) entsprechen dem antiferroelektrischen Zustand,
2. Verfeinerungen gemäß (1.36-1.43), (1.46) und (1.47) entsprechen dem verkanteten antiferroelektrischen Zustand mit der Einschränkung, dass nur die  $O_{ap}$ -Mn- $O_{ap}$ -Achse verzerrt.
3. der naive Ansatz ohne diese Einschränkung wird mit den Startwerten der Tab.1.6 verfeinert.

Dabei erwartet man Proportionalitäten im Temperaturverhalten der Ordnungsparameter  $\lambda_1(X)(T), \dots, \lambda_4(X)(T)$  für  $X = R, O_{ap}$  gemäß (1.27), (1.29) oder (1.31) auf Basis der Gruppentheorie, nach den Übergangstemperaturen aus Tab.1.5 sollte sich (1.31) bestätigen. Eine unabhängige Verfeinerung dieser Parameter bildet daher eine gute Möglichkeit, diese Überlegungen zu überprüfen.

Bei einer “*soft mode transition*”, also einem Einfrieren einer Schwingung, ist zudem ein starker Einfluss auf die anisotropen Temperaturfaktoren zu erwarten.

### Verfeinerungen der Ordnungsparameter

Zur Analyse der Daten wurde das Rietveld-Programm SIMREF2.6 verwendet [75, 95]. Bei der Auswertung wurden winkelabhängige Absorbtionskoeffizienten [49, 96], Anhang B.3, berücksichtigt, zudem wird das Gewichtungsschema der Daten gemäß der Standardabweichung in  $2\Theta$  [94] modifiziert. Die Qualität der Anpassung bewertet SIMREF2.6 mit dem statistischen Maß,  $N_\sigma$  [54]. Eine Kurzbeschreibung von SIMREF2.6, sowie der Datenbehandlung durch SIMREF2.6 findet man im Anhang B.2.2.

Speziell die Eigenschaften von  $N_\sigma$  sind in dieser Arbeit von Bedeutung:  $N_\sigma$  misst die Qualität der Anpassung eines Modells an ein Pulverdiffraktogramm in Einheiten der zu erwartenden Standardabweichung des Diffraktogramms. Damit ist es unproblematisch, Strukturvorschläge, welche eine unterschiedliche Anzahl von Parametern erlauben, gegeneinander zu testen.

Abb.1.13 zeigt die statistischen Maße  $N_\sigma$  der besten Verfeinerungen der  $R\text{MnO}_3$ -Pulverdiffraktionsdaten,  $R = \text{Lu, Tm, Yb}$  für die Ansätze 1)-3). Zumindest im schraffierten Bereich ist kaum ein Unterschied zwischen Ansatz 1) und 3) zu erkennen, ein Ausfrieren der  $\Gamma_1: P6_3cm \Rightarrow P6_3cm$  Mode ist daher anzunehmen. Die resultierenden Übergangstemperaturen stimmen zumindest für  $\text{LuMnO}_3$  und  $\text{YbMnO}_3$  mit  $T_{FE}$  von Tab.1.5 überein. Der Ansatz, die ferroelektrische Verzerrung in erster Näherung auf die  $O_{ap}\text{-Mn-}O_{ap}$ -Achse zu beschränken, wird zudem bestätigt: für  $T < T_{FE}$  sind die statistischen Maße dieses Ansatzes knapp besser als die des naiven Ansatzes.

Abb.1.14 zeigt die Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen der  $\text{TmMnO}_3$  Probe nach Ansatz 2). Die aus Abb.1.13 erhaltene Übergangstemperatur  $T_{FE}$  definiert wieder den schraffierten Bereich. Tatsächlich verschwindet die ferroelektrische Verzerrung  $\lambda_1(\text{Mn}, z)$  bei  $T > T_{FE}$  in den Fehlerbalken, eine etwaige Proportionalität im Temperaturverhalten zu  $\lambda_1(\text{Mn}, z)$  ist jedoch aus den vorhandenen Daten weder auszuschließen noch belegbar. Weitere Belege für einen strukturellen Phasenübergang bei  $T_{FE}$  ergeben sich dennoch durch einen Sprung der polaren Achse  $\vec{C}$ , sowie sprunghaften Änderungen der ani-

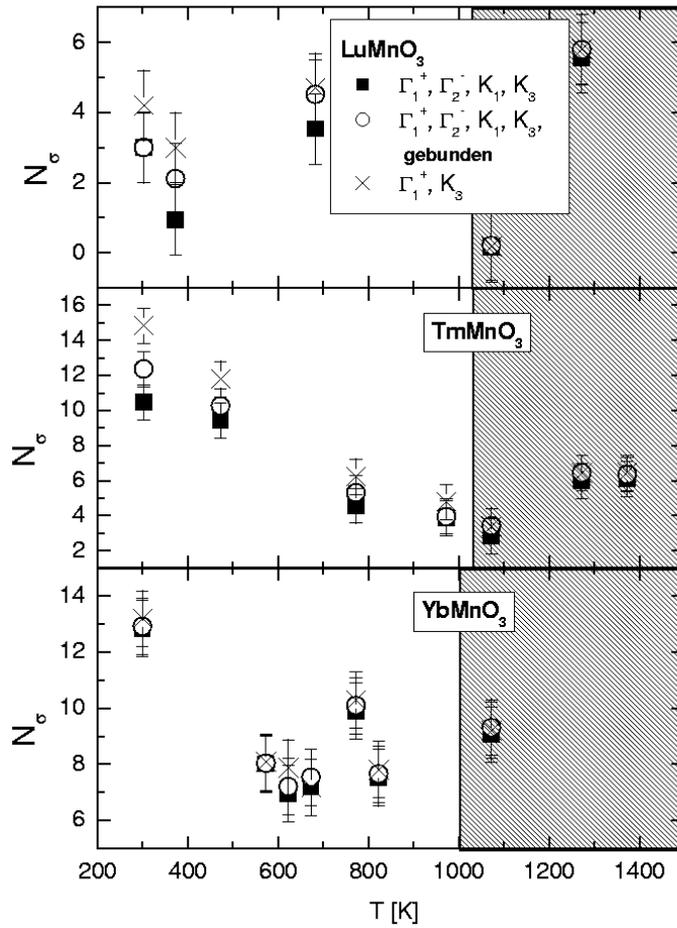


Abbildung 1.13: Verfeinert man nur die  $K_3$ :  $P6_3/mmc \Rightarrow P6_3cm$  Mode, ergeben sich oberhalb von  $T_{FE}$  (schraffierter Bereich) vergleichbare statistische Maße  $N_\sigma$  zu dem naiven Ansatz, bzw. zu dem Ansatz, zusätzlich nur eine ferroelektrische Verzerrung der  $O_{ap}$ -Mn- $O_{ap}$ -Achse zuzulassen. Die gewonnenen ferroelektrischen Übergangstemperaturen von  $\text{LuMnO}_3$  und  $\text{YbMnO}_3$  sind mit denen Literaturwerten, Tab.1.5 vergleichbar. Messungen 1-5, Tab.A.5, Messungen 1-7, Tab.A.6, Messungen 1-7, Tab.A.7.

$\lambda_4(R) _{T=0}$ [C]	$\lambda_4(\varphi_{ap}) _{T=0}$ [°]	$\lambda_4(\varphi_{eq}) _{T=0}$ [°]	$\alpha$
0.02123(26)	4.3(11)	8.8(22)	1.35(37)
$\beta$	$T_{npt}$ [K]	$\chi^2$	
0.168(32)	1433(27)	0.41	

Tabelle 1.8: Ordnungsparameter der  $K_3$ :  $P6_3/mmc \Rightarrow P6_3cm$  Mode. Die Verzerrung der Sauerstoffpositionen sind in Verkippungswinkeln der Achse bzw. der Basalebene des  $MnO_5$  Bitetraeders angegeben ( $\varphi_{ap}$  bzw.  $\varphi_{eq}$ ).

sotropen Temperaturfaktoren von Mn und  $O_{ap}$ . Dass Ansatz 2) dem naiven Ansatz in erster Näherung vorzuziehen ist, erkennt man ebenfalls aus den anisotropen Temperaturfaktoren: Tm und  $O_{eq}$  behalten ihre Temperaturbewegung bis auf eine minimale Änderung bei  $T = T_{FE}$  nahezu unverändert bei.

Die Verzerrungen  $\lambda_4(X)$  für  $X = R, O_{ap}$  und  $O_{eq}$  sind jedoch eindeutig zueinander proportional und somit gleichen Ursprungs. Abgebildet ist der auf  $\eta \Rightarrow 1$  für  $T \Rightarrow 0$  normierte Ordnungsparameter der  $K_3$ :  $P6_3/mmc \Rightarrow P6_3cm$  Mode, gewonnen aus der Verzerrung der Tm-Position, sowie aus den Verzerrungen der apikalen und äquatorialen Sauerstoff-Position. Als Hilflinie ist das Ergebnis einer gemeinsamen Verfeinerung dieser Verzerrungen an die empirische Übergangsfunktion  $\Lambda(T)$  [42],

$$\Lambda(T) = \frac{1}{\lambda_4(X)|_{T=0}} \left( 1 - \left( \frac{T}{T_{npt}} \right)^\alpha \right)^\beta, \quad (1.48)$$

zusätzlich eingezeichnet, die Parameter, insbesondere  $T_{npt}$ , sind in Tab.1.8 aufgeführt.

Abb.1.15 zeigt die Verzerrungen des  $MnO_5$ -Koordinationspolyeders durch die  $K_3$ :  $P6_3/mmc \Rightarrow P6_3cm$  Mode auf Basis der Tm $MnO_3$ -Daten. Dabei sind die verfeinerten Ordnungsparameter umgerechnet zu Verkippungswinkeln der Achse,  $\varphi_{ap}$ , und der Basalebene der Bitetraeder,  $\varphi_{eq}$ , durch

$$\tan(\varphi_{ap}) = \frac{\lambda_4(O_{ap}) A}{z(O(1)) C} \quad (1.49)$$

$$\tan(\varphi_{eq}) = \frac{\frac{3}{2}\lambda_4(O_{eq}) C}{\frac{1}{2}A} = \tan(\varphi_{eq}) = \frac{3\lambda_4(O_{eq}) C}{A} \quad (1.50)$$

Ein Vergleich der Bewegung der  $R$ -Positionen Abb.1.16, durch die  $K_3$ :  $P6_3/mmc \Rightarrow P6_3cm$  Mode bei  $R = Lu, Tm, Yb$  zeigt die Verwandtschaft der Substanzen. Das mittels der Darstellungstheorie hergeleitete allgemeine Phasendiagramm der elektrischen Ordnung hexagonaler Manganite ist zumindest für  $LuMnO_3$ ,  $TmMnO_3$  und  $YbMnO_3$  bestätigt.

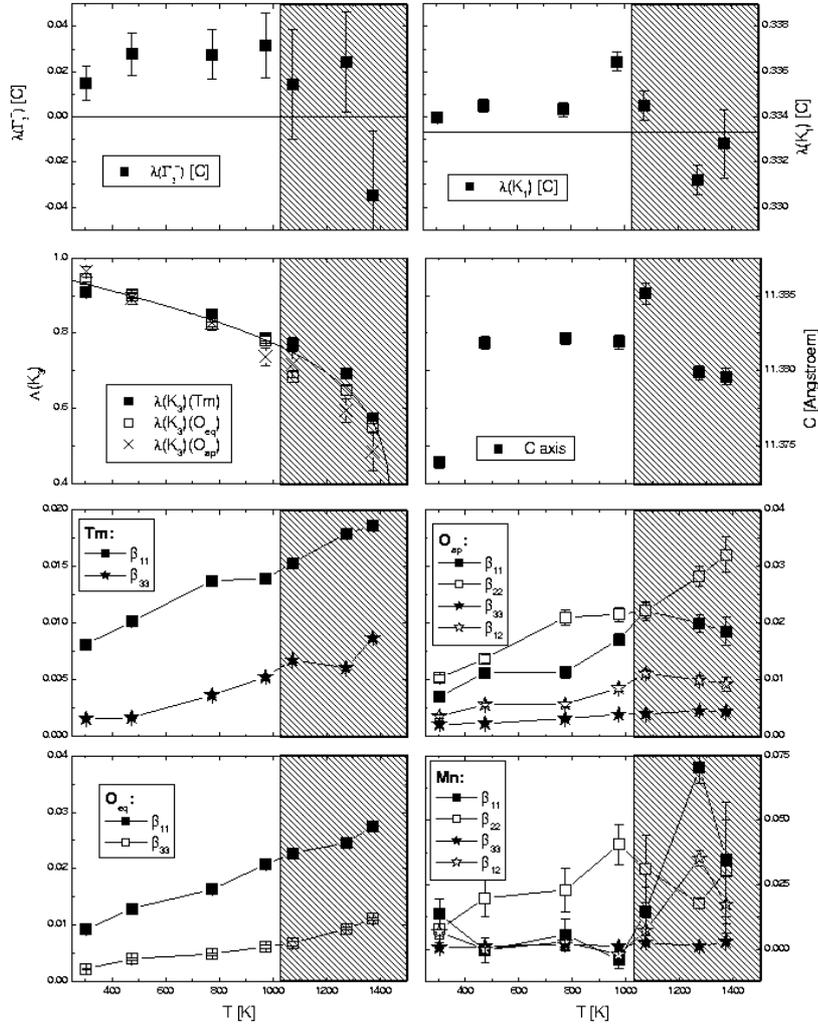


Abbildung 1.14: Die Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen der  $TmMnO_3$ -Diffractionsdaten bestätigen die gruppentheoretischen Überlegungen. Zwar lässt sich der Zusammenhang zwischen der Verzerrung von Mn parallel  $\vec{a}$  mit der ferroelektrischen Verzerrung nicht direkt nachweisen, aber die anisotropen Temperaturfaktoren von Mn und  $O_{ap}$ , sowie ein Sprung in der  $\vec{C}$ -Achse, sprechen für eine Bewegung dieser Positionen entlang  $\vec{C}$  bei  $T = T_{FE}$ . Die unabhängig voneinander verfeinerten, der  $K_3$  Mode gehorchenden Verzerrungen lassen sich durch eine gemeinsame Funktion beschreiben; sie sind offensichtlich gemeinsamen Ursprungs. Der antiferroelektrische Temperaturbereich ist schraffiert. Messungen 1-7, Tab.A.6.

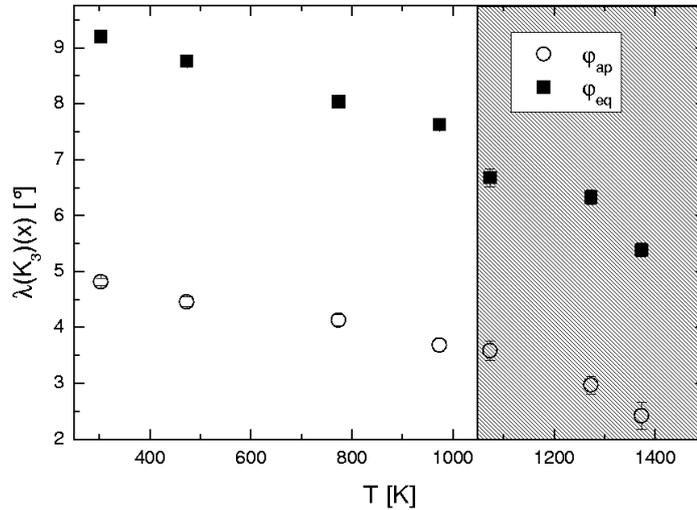


Abbildung 1.15: Die Verkippungswinkel der Achse und der Basalebene der Bitetraeder zu der symmetrischen Struktur  $P6_3/mmc$  zeigen dasselbe Temperaturverhalten, sind daher gleichen symmetrischen Ursprungs. Messungen 1-7, Tab.A.6.

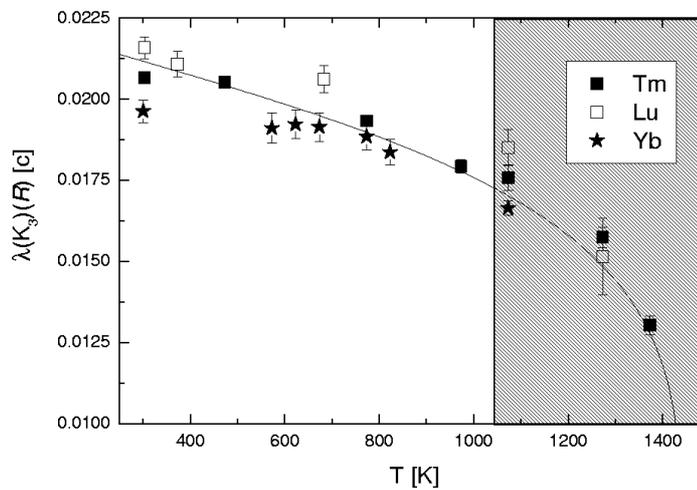


Abbildung 1.16: Ein Vergleich von beispielsweise der temperaturabhängigen Verzerrung der R-Positionen,  $R = Lu, Tm$  zeigt die Verwandtschaft der Strukturen: auch für  $LuMnO_3$  und  $YbMnO_3$  sind Übergangstemperaturen  $T_{FE} \approx 1400$  K zu erwarten. Messungen 1-5, Tab.A.5, Messungen 1-7, Tab.A.6 und Messungen 1-7, Tab.A.7.

In knapperer Form sind diese Ergebnisse zur Publikation in Phys.Rev.B angenommen [71].

### 1.4.3 Neutronendiffraktion bei tiefen Temperaturen

Die magnetischen Strukturuntersuchungen erforderten eine exakte Kenntnis der nuklearen Struktur. Hierzu wurden im Temperaturbereich von  $12\text{ K} < T < 80\text{ K}$  Röntgen- und Neutronendiffraktionsdaten an  $\text{HoMnO}_3$  Pulverproben erhoben, für Temperaturen  $T < 12\text{ K}$  liegen nur Neutronendaten, für Temperaturen von  $T > 80\text{ K}$  nur Röntgendaten vor. Die Diffraktionsdaten wurden mit dem Rietveldprogramm SIMREF 2.6 verfeinert. Da Zeiteffekte im magnetischen Ordnungsprozess auftraten, und die Aufnahmezeiten nicht vergleichbar sind, wurden Röntgen- und Neutronendiffraktionsaufnahmen getrennt ausgewertet. Details über die Verfeinerungen, die verwendeten Geräte und das verwendete Programm SIMREF 2.6 findet man in den Anhängen A, B.

Praktisch alle Neutronendiffraktions-Experimente fanden unterhalb  $T_N$  statt, es war also zusätzlich magnetische Ordnung zu berücksichtigen. Da die Parameter der konkurrierenden magnetischen Ordnungen, s. Kapitel 3, nur wenig mit denen der nuklearen Struktur korrelierten und Annahmen verschiedener magnetischer Raumgruppen nahezu identische nukleare Strukturen ergaben, ist eine getrennte Behandlung sinnvoll. Ausgehend davon, dass, falls überhaupt, nur noch wenige und schwache Änderungen der Struktur bei tiefen Temperaturen stattfinden, wurde für beide Proben dieselbe Strategie verwendet: Anfänglich wurden die Verfeinerungen einzeln betrachtet, um z.B. monokline Verzerrungen oder Verzerrungen der Mn-Position auszumachen, anschließend über große Temperaturbereiche gemittelt.

#### Temperaturabhängige Verfeinerungsergebnisse der $\text{HoMnO}_3$ -Pulverproben

Die Verfeinerungen der Röntgenpulverdiffraktionsdaten, Messungen 1-268, Tab.A.4, im Bereich  $RT > T > 12\text{ K}$  zeigen keine signifikanten Änderungen der Atompositionen, die Ergebnisse lassen sich also gut in tabellarischer Form darstellen, Tab.1.9. Die Unterschiede zu den Atompositionen anderer hexagonaler Manganite aus den Publikationen von van Aken [109, 110, 111, 112] sind minimal. Verfeinerungen der Neutronenpulverdiffraktionsdaten im selben Temperaturbereich, Messungen 269-311, 324, 325, Tab.A.4, stimmen innerhalb der wesentlich größeren Standardabweichungen eines Neutronendiffraktogramms mit den aus den Röntgendaten gewonnenen Atompositionen überein. Bei tieferen Temperaturen findet man in den Neutronenpulverdaten

Atom	Symm.	1-268, Tab.A.4	326, Tab.A.4
Ho(1)	2(a)	(0, 0, 0.2747(7))	(0, 0, 0.271(2))
Ho(2)	4(b)	(1/3, 2/3, 0.2319(9))	(1/3, 2/3, 0.230(2))
Mn	6(c)	(0.336(1), 0, 0.00)	(0.328(2), 0, 0.00)
O(1)	6(f)	(0.313(3), 0, 0.161(2))	(0.308(1), 0, 0.162(2))
O(2)	6(f)	(0.359(3), 0, -0.161(2))	(0.363(1), 0, -0.163(2))
O(3)	2(a)	(0, 0, -0.0197(4))	(0, 0, -0.026(3))
O(4)	4(b)	(1/3, 2/3, 0.0145(3))	(1/3, 2/3, 0.016(2))

Tabelle 1.9: *Atompositionen von  $\text{HoMnO}_3$ , bei  $T > 15 \text{ K}$  (Messungen 1-213) und  $T = 1.5 \text{ K}$  (Messung 326, Tab.A.4). Bei tiefen Temperaturen tritt anscheinend eine Verzerrung der Mn-Position auf, wahrscheinlich begleitet von einer Verzerrung der Mn koordinierenden Sauerstoffpositionen.*

Hinweise auf eine schwache Verschiebung der Atompositionen. Exemplarisch ist das Ergebnis der Messung 326, Tab.A.4 in Tab.1.9 in der letzten Spalte aufgeführt. Da die Atompositionen sich oberhalb 12K nicht signifikant änderten, sind die Atompositionen oberhalb von 15 K über alle Messungen gemittelt, der angegebene Fehler ist jeweils die empirische Standardabweichung der Einzelergebnisse der Verfeinerungen; die echten Fehler sind sicher erheblich kleiner. Die angegebenen Fehler der Messung 326, Tab.A.4, sind hingegen echte Fehler, beruhend auf dem Rietveldalgorithmus. Signifikant sind die Änderungen der Mn- und der O(3)-Position.

Dies ist ein Hinweis auf einen weiteren strukturellen Phasenübergang  $\Gamma_1: P6_3cm \Rightarrow P6_3cm$  bei tiefen Temperaturen unter Verschiebung der Mn-Position, wahrscheinlich begleitet von schwachen Verzerrungen der nächsten Nachbarn der Mn-Position, O(1), O(2), evtl. auch O(3) und O(4), letztere haben jedoch einen deutlich größeren Abstand zu Mn. Tab.1.10 zeigt die Bindungswinkel an den Liganden der magnetischen Austauschpfade, Tab.1.11 die Atom-Atomabstände.

Temp.	Pfad	#	$\sphericalangle(\text{Atom1,2,3})$	$\sphericalangle(\text{Atom2,3,4})$
$T > 15 \text{ K}$ $T = 1.5 \text{ K}$	Mn-O(3)-Mn	2	$118.8(5)^\circ$ $118.7(5)^\circ$	- -
$T > 15 \text{ K}$ $T = 1.5 \text{ K}$	Mn-O(4)-Mn	2	$119.3(3)^\circ$ $119.3(3)^\circ$	- -
$T > 15 \text{ K}$ $T = 1.5 \text{ K}$	Mn-O(1)-O(2)-Mn	1	$130(2)^\circ$ $131(2)^\circ$	$140(2)^\circ$ $141(2)^\circ$
$T > 15 \text{ K}$ $T = 1.5 \text{ K}$	Mn-O(1)-O(2)-Mn	2	$136(2)^\circ$ $135(2)^\circ$	$132(2)^\circ$ $130(1)^\circ$
$T > 15 \text{ K}$ $T = 1.5 \text{ K}$	Ho(1)-O(3)-Ho(1)	2	$180^\circ$ $180^\circ$	- -
$T > 15 \text{ K}$ $T = 1.5 \text{ K}$	Ho(1)-O(1)-Ho(2)	6	$102.6(7)^\circ$ $104.2(6)^\circ$	- -
$T > 15 \text{ K}$ $T = 1.5 \text{ K}$	Ho(1)-O(2)-Ho(2)	6	$100.7(6)^\circ$ $100.0(5)^\circ$	- -

Tabelle 1.10: Austauschpfade und Bindungswinkel der magnetischen Atome in  $\text{HoMnO}_3$  bei  $T > 15 \text{ K}$  (Messungen 1-213) und  $T = 1.5 \text{ K}$  (Messung 326, Tab.A.4), berechnet aus den Atompositionen aus Tab.1.9.

Temp.	Atom-Atom	#	Abst. [Å]	Atom-Atom	#	Abst. [Å]
$T > 15$ K $T = 1.5$ K	Ho(1)-O(1)	3	2.31(2) 2.25(2)	Ho(2)-O(1)	3	2.25(2) 2.26(2)
$T > 15$ K $T = 1.5$ K	Ho(1)-O(2)	3	2.32(2) 2.35(2)	Ho(2)-O(2)	3	2.32(2) 2.31(2)
$T > 15$ K $T = 1.5$ K	Ho(1)-O(3)	1	2.35(1) 2.39(4)	Ho(2)-O(4)	1	2.48(2) 2.46(3)
$T > 15$ K $T = 1.5$ K	Ho(1)-O(3)	1	3.05(2) 3.39(5)	Ho(2)-O(4)	1	3.22(3) 3.26(4)
$T > 15$ K $T = 1.5$ K	Mn-O(1)	1	1.84(3) 1.85(3)	Mn-O(2)	1	1.84(3) 1.87(3)
$T > 15$ K $T = 1.5$ K	Mn-O(3)	1	2.07(2) 2.02(2)	Mn-O(4)	2	2.04(1) 2.06(1)
$T > 15$ K $T = 1.5$ K	O(1)-Ho(1)	1	2.31(3) 2.26(3)	O(2)-Ho(1)	1	2.32(3) 2.26(3)
$T > 15$ K $T = 1.5$ K	O(1)-Ho(2)	2	2.26(2) 2.26(2)	O(2)-Ho(2)	2	2.32(2) 2.26(2)
$T > 15$ K $T = 1.5$ K	O(1)-O(2)	1	2.86(5) 2.84(4)	O(2)-O(1)	1	2.86(5) 2.84(4)
$T > 15$ K $T = 1.5$ K	O(1)-O(2)	1	2.90(4) 2.88(4)	O(2)-O(1)	1	2.90(4) 2.88(4)
$T > 15$ K $T = 1.5$ K	O(1)-O(3)	1	2.82(4) 2.80(3)	O(2)-O(3)	1	2.82(4) 2.80(3)
$T > 15$ K $T = 1.5$ K	O(1)-O(4)	1	2.69(3) 2.71(2)	O(2)-O(4)	1	2.69(3) 2.71(2)
$T > 15$ K $T = 1.5$ K	O(1)-Mn	1	1.84(3) 1.85(3)	O(2)-Mn	1	1.84(3) 1.85(3)
$T > 15$ K $T = 1.5$ K	O(3)-Ho(1)	1	2.35(1) 2.39(4)	O(4)-Ho(2)	1	2.48(2) 2.46(3)
$T > 15$ K $T = 1.5$ K	O(3)-Ho(1)	1	3.05(2) 3.39(5)	O(4)-Ho(2)	1	3.22(3) 3.26(4)
$T > 15$ K $T = 1.5$ K	O(3)-Mn	3	2.07(2) 2.02(2)	O(4)-Mn	3	2.04(1) 2.06(1)
$T > 15$ K $T = 1.5$ K	O(3)-O(1)	3	2.35(1) 2.39(4)	O(4)-O(1)	3	2.69(3) 2.71(2)
$T > 15$ K $T = 1.5$ K	O(3)-O(2)	3	2.82(4) 2.80(3)	O(4)-O(2)	3	2.69(3) 2.71(2)

Tabelle 1.11: Koordination der Atome in  $\text{HoMnO}_3$  bei  $T > 15$  K (Messungen 1-213) und  $T = 1.5$  K (Messung 326, Tab.A.4), berechnet aus den Atompositionen aus Tab.1.9.

# Kapitel 2

## Trigonale Antiferromagnete

MAGNET, n.

*Something acted upon by magnetism.*

MAGNETISM, n.

*Something acting upon a magnet.*

*The two definitions immediately foregoing are condensed from the works of one thousand eminent scientists, who have illuminated the subject with a great white light, to the inexpressible advancement of human knowledge.*

AMBROSE BIERCE, 1911, THE DEVIL'S DICTIONARY

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Theorie trigonaler Antiferromagnete. Nach einem Streifzug durch die Historie und die Theorie des Magnetismus allgemein, gehe ich auf die für hexagonalen Manganite wichtigen magnetischen Austauschwechselwirkungen näher ein und beschreibe, im Wesentlichen basierend auf der Publikation von Collins und Petrenko [14], die magnetischen Phasendiagramme trigonaler Antiferromagnete. Eine Anwendung dieser theoretischen Ergebnisse auf den Fall der hexagonalen Manganite ergibt, zusammen mit einer kurzen gruppentheoretischen Überlegung, eine qualitative Vorhersage der magnetischen Phasendiagramme der hexagonalen Manganite im Nullfeld.

### 2.1 Historie

Permanentmagnete, wie z.B. Magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sind zweifellos vor den Zeiten historischer Geschichtsschreibung beobachtet worden. Entsprechend des Weltbildes sind die ersten Erklärungsmodelle rein theologisch-mystischer Natur, da nach damaliger Vorstellung jede Bewegung auf einen Willen oder ein göttliches Wirken rückschließen ließ. Thales von Milet schrieb dem Magnetit

eine Seele zu [32], das antike Ägypten sah in Magnetit Knochen von Haroeri, Sohn der Osiris und Enkel der Erdgöttin Rhea [107].

Das Phänomen blieb ohne ein mikroskopisches Bild der Materie auch in moderneren Zeiten unverständlich und Aberglauben gedieh. Magnetit bekam magische Wirkung zugesprochen - so würde er, auf dem Kissen eines untreuen Eheweibes plaziert, ihre Schuld ans Tageslicht bringen, wurde als Verhütungsmittel benutzt, aber auch ebenso zur Steigerung der Fruchtbarkeit [107]. Die Assoziation der sich einander zuwenden Steine mit einem Kuss und damit der Liebe und Sexualität lag nahe, bezeichnenderweise ist die wörtliche Übersetzung des chinesischen Worts für Magnetit, "Tzhu Shih", liebende Steine, des französischen für Magnet, "aimant", die Liebenden.

Verabreichungen von Magnetit bzw. magnetische Untersuchungen wurden auch als probate Heilmittel für vielerlei Krankheiten gehandelt, Aristoteles diskutierte die therapeutische Wirkung des Magnetismus, Mesmer entwickelte seine Theorie des "animalischen Magnetismus",<sup>1</sup> und auch heute werden in der Akupunktur zum Teil Nadeln mit feinen magnetische Spitzen verwendet [12, 41].

Der Sinnzusammenhang "Magnetismus"  $\Leftrightarrow$  "Magie" schien über Jahrhunderte, bis nahezu in die Neuzeit hinein, offensichtlich.<sup>2</sup> In diesem Zusammenhang ist der bis in das 17. Jahrhundert belegte, weit verbreitete Aberglaube zu sehen, dass Knoblauch und Zwiebeln die Magnetisierungen von Magnetnadeln aufheben könnten - Knoblauch und Zwiebel galten als Abwehrmittel gegen Zauber und Geister. So wurde Seefahrern häufig der Genuss von Knoblauch und Zwiebeln verboten, damit ihr schlechter Atem nicht den Kompass zerstöre [107].

Es gibt Vermutungen, dass die ersten Kompassse in China bereits während der Shang Dynastie (1766-1123 v.C.) verwendet wurden: Ausgrabungen zeigen, dass die Grundmauern der Städte dieser ersten chinesischen Dynastie

---

<sup>1</sup>Man muss in diesem Zusammenhang auf eine Bedeutungsänderung des Begriffs "Magnetismus" achten. Während sich Aristoteles auf magnetische Anziehung bezieht, ist das bei dem Mesmerismus nur bedingt der Fall. Gerade im Zusammenhang der aus heutiger Sicht etwas absonderlich erscheinenden Theorien, Erklärungsmodelle bzw. Anwendungen Mesmers und seinen Zeitgenossen ist der Begriff Magnetismus globaler gefasst, als Synonym zu "unerklärte Anziehung".

<sup>2</sup>Obwohl durch die gemeinsame Vorsilbe naheliegend, existiert keine Beziehung zwischen den Wortstämmen, die Ähnlichkeit ist zufällig. Der Begriff "Magnetismus" hat seine Wurzeln im griechischen *magnes lithos*, der Bedeutung nach "Stein aus Magnesia", einer griechischen Provinz in Thessalien. Verwandte Wörter sind z.B. Magnesium, Magnesisa und Mangan. Der Begriff "Magie" hingegen hat seine Wurzeln in alt-persisch *magus*, einem Mitglied einer Priesterkaste. In beiden Fällen ist eine Beziehung, z.B. über das indoeuropäische *mag* "machen, tun" nicht nachgewiesen. Genauerer findet man in etymologischen Lexika oder im Internet unter <http://www.etymonline.com/>.

eher nach dem magnetischen, nicht dem geographischen Nordpol ausgerichtet waren. Historisch sicherer belegt sind chinesische Jade Sammler (83 n.C.), welche ein “Südzeiger” mit sich führten, einen Löffel-förmigen Magneten, der derart austariert war, dass er auf einer flachen Fläche, auf seiner Schaufel ruhend, frei rotieren konnte; der Stiel wies dann nach Süden [15].

## 2.2 Theorie

Während also mit einiger Wahrscheinlichkeit der Kompass schon vor fast 4 Jahrtausenden entwickelt wurde, dauerte es bis zum 16. Jahrhundert, bis Gilbert (1540-1603) das für das Funktionieren eines Kompasses notwendige Erdfeld systematisch analysierte. Im 18. und 19. Jahrhundert wurde schließlich durch Anego, Gay-Lussac, Coulomb, Oersted, Biot, Savart, Faraday, Lorentz, Poisson, Henry, Ampère, Tesla, Maxwell, Hertz und anderen die Grundlagen des modernen Elektromagnetismus gelegt.

1827 entdeckte Becquerel den Diamagnetismus und vermutete, basierend auf Experimenten mit für die damalige Zeit enorm starken Magneten, dass alle Substanzen magnetisch seien, also in irgendeiner Art auf Magnetfelder reagierten. Dies bestätigte 1845 Faraday. Noch ohne tieferes mikroskopisches Verständnis trennte er zwischen Dia-, Para- und Ferromagnetismus. Nicht Curie, sondern etwa 60 Jahre zuvor Pouillet entdeckte die “magnetische Grenze”, wie er es nannte, den Phasenübergang vom para- zu ferromagnetischen Regime [18, 90]. Curie erklärte jedoch 1895 den paramagnetischen Zustand durch Temperaturbewegung und formulierte das Curie-Gesetz der paramagnetischen Suszeptibilität:

$$\chi = \frac{C}{T}. \quad (2.1)$$

1905 formulierte Langevin seine Theorie zur Erklärung des Diamagnetismus. 1907 folgte Weiß und seine Molekularfeld-Theorie: in Ferromagnetika sollen Molekularfelder  $H_{mol}$  der Größe

$$m_B H_{mol} = k_B T_C. \quad (2.2)$$

auf lokale magnetische Momente  $m_B$  wirken und dadurch eine parallele Anordnung erreichen. Er konnte damit eine Erweiterung von (2.1), das Curie-Weiß Gesetz der Ferromagnete,

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (2.3)$$

ableiten und erklärte damit die von Pouillet gemessenen Übergangstemperaturen  $T_C$ . Obwohl der Weißsche Ansatz recht erfolgreich war, folgen

bei hohen Curie-Temperaturen  $T_C$  unglaublich hohe Molekularfelder von  $H_{mol} > 10^9 A/m$ . Eine Existenz derartig hoher Felder wurde 1927 von Dorfmann widerlegt.

### 2.2.1 Magnetischer Austausch

Da die Weißschen Molekularfelder unglaublich hoch waren, entwickelte Heisenberg 1926 eine tiefgehende Theorie des Ferromagnetismus. Mit dem Heisenbergschen Austauschoperator [46, 47]

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{i,j} J \vec{S}_i \vec{S}_j, \quad (2.4)$$

$\vec{S}_i, \vec{S}_j$  sind Spinoperatoren,  $J$  das sogenannte Austauschintegral, konnte er eine ferromagnetische Ordnung durch ein positives Austauschintegral erklären. Obwohl (2.4) nur für im Nichtleiter lokalisierte magnetische Momente gilt, erwies sich der Heisenbergsche Ansatz weit darüber hinaus als erfolgreich.

1936 publizierte Néel seine Theorie des Antiferromagnetismus [87], er bezog sich auf (2.4) mit negativem Austauschintegral und prognostizierte einen ebenso wohlgeordneten Zustand wie den ferromagnetischen, nur eben antiparallel. 1948 folgte die Voraussage von ferrimagnetischen Zuständen [88], streng geordnete antiparallele Gitter, verschiedener Stärke. Nach der Entwicklung der Neutronendiffraktion als Mittel der magnetischen Strukturbestimmung durch Wollan und Shull, gelang es Shull, Strauser und Wollan bzw. Shull, Wollan und Koehler, antiferromagnetische bzw. ferrimagnetische Strukturen experimentell zu bestätigen.

1970 erhielt Néel, 1994 Shull den Nobelpreis für ihre jeweilige Pionierarbeit [89, 101]. Wollan war bereits 1984 verstorben und der Nobelpreis wird ausschließlich dann posthum vergeben, wenn der Preisträger zwischen Entscheidung und Vergabe stirbt.

#### Direkter Austausch

Es stellte sich die Frage nach der Erklärung des Vorzeichens des Austauschintegrals in (2.4). Nach der ursprünglichen Idee von Heisenberg erklärt (2.4) nur einen ferromagnetischen Austausch [47]. Dies gilt jedoch nur für Atomabstände, die nicht zu klein sind; andernfalls ist aufgrund des Abschirmeffekts die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den Atomen hoch. Aufgrund des Pauliprinzips ist die bevorzugte Anordnung dann antiparallel, z.B. [115].

Dieser Ansatz erwies sich dennoch als unbefriedigend. Häufig sind in magnetischen Strukturen die magnetischen Atome durch Liganden getrennt, der

Überlapp ihrer Orbitale ist dann gering oder vernachlässigbar, so dass sehr niedrige Übergangstemperaturen resultieren würden, im Gegensatz zur Erfahrung. Der Ansatz erlaubt nur für sehr geringe Atom-Atom Abstände antiferromagnetische Ordnung; zudem gilt er in dieser Form nur für lokalisierte Ladungsträger, also Nichtleiter [121].

### RKKY-Wechselwirkung

Ruderman, Kittel, Kasuya und Yosida entwickelten ein Modell welches bewegliche Ladungsträger berücksichtigt. Die nach ihnen benannte RKKY-Wechselwirkung [62, 97, 120] beschreibt den magnetischen Austausch in Metallen, bei denen die Orbitale der magnetischen Elektronen wenig oder nicht überlappen. Das Leitungsband erfährt eine Spinpolarisation und vermittelt den Austausch indirekt.

### Doppelaustausch

In der  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  Serie, also Loch-dotierten Perowskiten, konnten Jonker und van Santen [57, 58, 59, 60, 113] bei mittleren Dotierungsraten einen Anstieg der Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen im Vergleich zu den Endgliedern  $x = 0$  und  $x = 1$  feststellen, welche von einem Übergang von antiferromagnetischer Ordnung zu ferromagnetischer Ordnung begleitet wurde. Tatsächlich war, bis auf einen später entdeckten ferromagnetischen, nichtleitenden Zustand (z.B. [85, 86]), eine deutliche Korrelation zwischen Leitfähigkeit und Magnetisierbarkeit festzustellen. Zener fand eine einfache Erklärung durch den sogenannten Doppelaustausch [122], Abb.2.1. Im Loch-dotierten Perowskit betrachtet Zener zwei benachbarte Atome  $\text{Mn}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{4+}$  sowie den Liganden  $\text{O}^{2-}$ . Nach der Hundschen Regel sind die Spins in Mn parallel anzuordnen. Ein Ladungstransport wird im Wesentlichen durch die Energieentartung der Anordnungen  $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$  und  $\text{Mn}^{4+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{3+}$  erklärt: Der Ladungstransport findet durch einen gleichzeitigen Transport eines Elektrons von  $\text{Mn}^{3+}$  zu  $\text{O}^{2-}$  und von  $\text{O}^{2-}$  zu  $\text{Mn}^{4+}$  unter Erhaltung der Spinrichtung statt. Die ferromagnetische Ausrichtung erlaubt im Wesentlichen eine Delokalisierung der Löcher, welche die Energie des Gesamtsystems erniedrigt.

Schon aus der Anschauung wird klar, dass die gewonnene Energie  $\mathcal{E}_{DE}$  sowohl von dem eingeschlossenen Winkel  $\Theta$  zwischen  $\vec{S}_i$  und  $\vec{S}_j$ , als auch von dem Winkel bei dem Liganden und den Atom-Atomabständen abhängig ist. Eine genauere Analyse [6] ergibt aufgrund der  $4\pi$ -Symmetrie der Spinoren eine Proportionalität zu  $\cos(\Theta/2)$ .

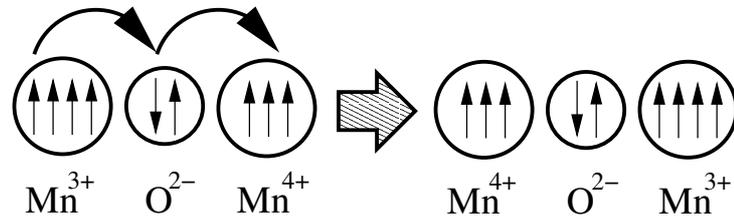


Abbildung 2.1: Der ferromagnetische Doppelaustausch  $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$  beinhaltet einen gleichzeitigen Transport eines Elektrons von  $\text{Mn}^{3+}$  zu  $\text{O}^{2-}$  und von  $\text{O}^{2-}$  zu  $\text{Mn}^{4+}$  [122].

### Superaustausch

Der Superaustausch, erstmals vorgeschlagen von Kramers [67], beschreibt den magnetischen Austausch ohne echten Ladungstransport zwischen zwei magnetischen Kationen, welche durch ein Anion mit gefüllter äußerer Schale getrennt sind. Nach Anderson, zitiert nach Zeiger und Pratt, [121], besteht eine Konkurrenz zwischen im Allgemeinen antiferromagnetischen kinetischen und ferromagnetischen direkten Austausch. Der kinetische Austausch entsteht durch die kovalente Mischung der Wellenfunktionen des Anions mit denen der Kationen, s. Abb.2.2,  $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{3+}$ . Qualitativ erkennt man, dass in diesem Fall der Austausch antiferromagnetisch ist und von dem Überlapp der Orbitale und dem Bindungswinkel abhängt.

Offensichtlich muss man allgemeiner nach der elektrischen Konfiguration der magnetischen Ionen und des Liganden sowie nach Bindungswinkeln und Überlapp der Wellenfunktionen unterscheiden. Die semiempirischen Goodenough-Kanamori Regeln [39, 40, 61], zitiert nach Rado und Suhl, Band 1 [91], trennen zwischen zwei Fällen. Im ersten, dem allgemeinen Fall mit genügendem Überlapp der Orbitale wird antiferromagnetischer Austausch erwartet, dieser ist proportional  $\cos \Theta$ . Im zweiten Fall, mit geringem bis keinem Überlapp, Rado und Suhl nennen den Fall eines  $d_{z^2}$  Orbitals in einer  $180^\circ$  Position zu einem  $d_{xy}$  Orbital, ist schwacher ferromagnetischer Austausch zu erwarten.

Die Goodenough-Kanamori Regeln erwiesen sich als äusserst erfolgreich bei der Erklärung magnetischer Strukturen und sind allgemein anerkannt. Neuere Berechnungen [114] ergeben zum Teil etwas unterschiedliche Ergebnisse, jedoch für die im Rahmen dieser Arbeit interessierenden Fälle sind die Ergebnisse identisch. Die Winkelabhängigkeit beträgt in jedem Fall, wie bei Ansatz Heisenbergs,  $\cos(\Theta)$ .

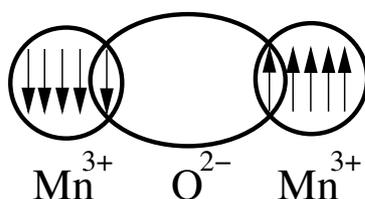


Abbildung 2.2: Der im Allgemeinen antiferromagnetische Superaustausch wird von kinetischem Austausch dominiert. Eine kovalente Mischung der Wellenfunktionen der Kationen mit denen des Liganden führt zu einer magnetischen Austauschwechselwirkung. Im abgebildeten Fall,  $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{3+}$  mit einem Bindungswinkel  $\varphi = 180^\circ$  am Liganden, ist diese antiferromagnetisch. Allgemeiner muss man nach der elektrischen Konfiguration der magnetischen Ionen und des Liganden sowie nach Bindungswinkeln und Überlapp der Wellenfunktionen unterscheiden.

### Super-Superaustausch

Der Super-Superaustausch, basiert auf denselben Vorstellungen wie der Superaustausch, jedoch wird er über zwei Liganden vermittelt, entsprechend zusätzlich ein weiterer Ligand, ein weiterer Bindungswinkel und ein weiterer Überlapp von Orbitalen zu berücksichtigen. Ebenso wie der Superaustausch ist der Super-Superaustausch im Allgemeinen antiferromagnetisch, aufgrund des weiteren Liganden aber deutlich schwächerer.

### Dzyaloshinski-Moriya Wechselwirkung

Das Kristallfeld, also die lokale elektrische Umgebung des magnetischen Ions, kann im Allgemeinen nicht vernachlässigt werden. Unter den Voraussetzungen, dass das Kristallfeld Potenzial nicht entartete Grundzustände der Spinbahnen erzeugt, und dass das Kristallfeld wesentlich stärker als die Spin-Bahn Wechselwirkung ist, führt eine Störungsrechnung zu der Dzyaloshinski-Moriya Wechselwirkung [19, 21, 20, 81, 82], zitiert nach Zeiger und Pratt [121]:

$$\mathcal{H} = \vec{D}^{i,j} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j). \quad (2.5)$$

Die Dzyaloshinski-Moriya Wechselwirkung ist im Vergleich zu Super- oder Doppelaustausch schwach, speziell in frustrierten Systemen aber nicht gänzlich zu vernachlässigen, besonders, da sie einer gänzlich anderen Symmetrie gehorcht. Der Austauschvektor  $\vec{D}^{i,j}$  ist abhängig von der lokalen Symmetrie der magnetischen Ionen  $i, j$ . In erster Näherung erwartet man einen Vektor  $\vec{D}^{i,j} \parallel \vec{c}$ , durch etwaige Verzerrungen, z.B. die Verzerrung durch die  $\Gamma_1$ :  $P6_3cm$

Austausch	Winkelabh.	Lig.	Art
Direkter	$\cos(\Theta)$	-	$r$ klein AFM sonst FM
RKKY	$\cos(\Theta)$	-	AFM / FM periodisch mit $r$
Doppel-	$\cos(\Theta/2)$	1	FM, stark, el. Leitung
Super-	$\cos(\Theta)$	1	AFM, stark / FM, schwach
Super-Super-	$\cos(\Theta)$	2	AFM, schwach / FM, sehr schwach
DM	$\sin(\Theta)$	-	anisotrop, schwach

Tabelle 2.1: Winkelabhängigkeiten magnetischer Wechselwirkungen. Die Winkel  $\Theta$  bezeichnen die Winkel zwischen den magnetischen Momenten. Doppel- Super- und Super-Superaustausch wirken über 1 bzw. 2 Liganden.

$\Rightarrow P6_3cm$  Mode in hexagonalen Manganiten, kann  $\vec{D}^{i,j}$  aber etwas von der Parallelität abweichen.

Sie führt beispielsweise zu der Verkantung der Spins, z.B. in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [92] oder zu helikalen Strukturen, z.B. in  $\text{CsCuCl}_3$  [14].

### Magnetische Anisotropie

In ferromagnetischen Einkristallen lassen sich Richtungen im Kristallgitter feststellen, in denen die spontane Magnetisierung zu liegen kommt, diese werden "leichte" Richtungen genannt. Experimentell misst man Magnetisierungskurven in Abhängigkeit vom erregenden Feld in verschiedenen Kristallrichtungen. Man spricht von lokalen magnetischen Anisotropien, diese leitet sich von der lokalen elektrischen Konfiguration des magnetischen Ions ab.

In antiferromagnetischen Kristallen gilt ähnliches und wurde bereits 1936 von Néel [87] vorhergesagt.

### Austauschpfade und Winkelabhängigkeiten

In Tab.2.1 sind die Winkelabhängigkeiten der betrachteten magnetischen Wechselwirkungen und die Art des Austausches (ferro- oder antiferromagnetisch) aufgelistet.

Häufig lässt sich nun in Oxiden mit Hilfe von Tab.2.1 der magnetische Ordnungsprozess vorhersagen. Man betrachtet hierzu im Kristallgitter die sogenannten Austauschpfade, d.h. die Verbindungswege von magnetischem Ion zu magnetischem Ion; in erster Näherung nur zu den nächsten Nachbarn über die Liganden. Anhand der Bindungswinkel im Liganden kann der Überlapp der Wellenfunktionen abgeschätzt werden, derart gewinnt man qualitative Aussagen über die voraussichtliche magnetische Ordnung.

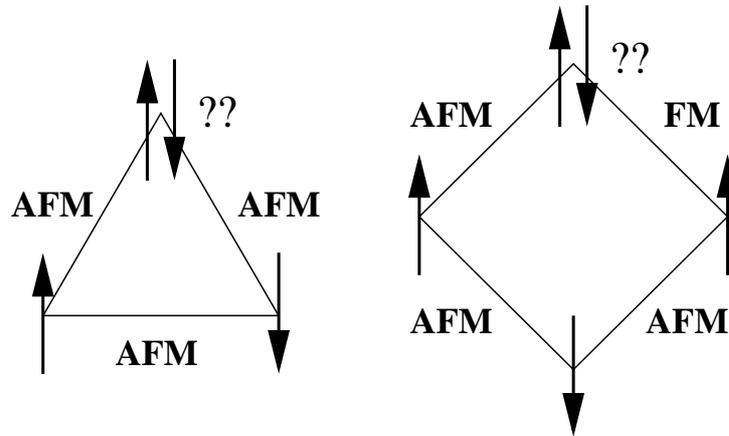


Abbildung 2.3: In einem Dreiecksgitter ist keine antiparallele Anordnung der magnetischen Momente zu allen nächsten Nachbarn möglich, wenigstens ein Austauschpfad bleibt frustriert (links). Frustration kann ebenso bei Gittern mit einer Mischung aus ferro- und antiferromagnetischen Austauschpfaden auftreten.

### 2.2.2 Frustration

In Abb.2.3 wird ein frustrierter Antiferromagnet am Beispiel eines zweidimensionalen Dreiecksgitters (links) mit rein antiferromagnetischem Austausch und am Beispiel magnetischer Verdünnungen (rechts) verdeutlicht. Als magnetische Verdünnung versteht man die Mischung von ferro- und antiferromagnetischen Austauschpfaden, beispielsweise das Gitter eines Lochdotierten Perowskiten, bei denen durch Dotierungen der Selten-Erd Positionen  $R^{3+}$  mit  $Ca^{2+}$  Doppelaustauschpfade erzeugt werden.

Im linken Bild ist es offensichtlich nicht möglich, alle magnetischen Momente antiparallel zu ihren nächsten Nachbarn anzuordnen. Sobald zwei nächste Nachbarn sich antiparallel im Raum zueinander anordnen, sind die Wechselwirkungen zu einem dritten Nachbarn frustriert. Eine ungerade Anzahl von antiferromagnetischen Austauschpfaden liegt auch im rechten Bild vor, durch Verdünnung mit einem ferromagnetischem Austauschpfad. Auch die rechte Anordnung ist frustriert<sup>3</sup>. Verdünnte magnetische Gitter führen häufig zur Bildung von Spingläsern, z.B.[98], also magnetischen Gittern, welche ähnlich der Struktur eines Glases ausgeprägte Nahordnung aber keine

<sup>3</sup>Tatsächlich kann das frustrierte Viereck durch eine Anordnung von  $Mn^{3+}$  und  $Mn^{4+}$  nicht erreicht werden. Man erhält in jedem Fall eine gerade Anzahl von ferro- und antiferromagnetischen Austauschpfaden. Frustration in orthorhombischen Perowskiten kommt dennoch vor - das Bild soll veranschaulichen, dass bei verdünnten magnetischen Gittern oft keine eindeutige Struktur existiert, welche die innere Energie minimiert.

Fernordnung ausbilden.

### 2.2.3 Trigonale Antiferromagnete

Trotz der offensichtlichen Schwierigkeit, ein Energieminimum für antiferromagnetische Dreiecksgitter zu finden, ordnen viele antiferromagnetische Strukturen auf der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  langreichweitig. Um dies zu verstehen, wird an dieser Stelle eine tiefergehend Betrachtung nötig. Auf Basis der Artikels von Collins und Petrenko [14] ist (2.6) die Spin-Hamilton Gleichung eines trigonalen Antiferromagnets.

$$\mathcal{H} = J_{xy} \sum_{i,j}^{intra} \vec{S}_i \vec{S}_j + J_z \sum_{k,l}^{inter} \vec{S}_k \vec{S}_l + \sum_{m,n}^{DM} \vec{D}^{m,n} \cdot (\vec{S}_m \times \vec{S}_n) + A_i \sum_i^{3D} (S_i^z)^2 - g\mu_B \vec{H} \sum_i^{3D} \vec{S}_i. \quad (2.6)$$

Hierbei bezeichnen  $J_{xy}$  bzw.  $J_z$  den intraplanaren bzw. interplanaren Austauschparameter zwischen den Mn-Positionen  $i, j$  bzw.  $k, l$ . Der Parameter  $\vec{D}^{m,n}$  bezeichnet den vektoriellen Austauschparameter der Dzyaloshinski-Moriya Wechselwirkung zwischen den Mn-Positionen  $m, n$ ,  $A_i$  die lokale magnetische Anisotropie der  $i$ -ten Mn Position, sowie  $\vec{H}$  ein etwaiges angelegtes Feld.

Je nach Dimensionalität des magnetischen Austausches lassen sich die Ordnungsvorgänge in trigonalen Antiferromagneten in mehrere Universalitäts-Klassen unterscheiden. Eine grobe Unterteilung wäre Ising-artige (1D), XY-artige (2D) und Heisenbergartige (3D).

Mermin und Wagner zeigten [77, 78, 79], dass langreichweitige ferro- oder antiferromagnetische Ordnung in reinen ein- oder zweidimensionalen Systemen nicht möglich ist. Langreichweitig geordnete Systeme sind, selbst wenn Ising-artig bzw. XY-artig in jedem Fall durch eine - eventuell sehr schwache - magnetische Wechselwirkung stabilisiert. Der bestimmende Faktor zur Einteilung der magnetischen Phasendiagramme ist dabei die lokale magnetische Anisotropie.

Messungen kritischer Exponenten zeigen, dass die üblichen Universalitäts-Klassen nur bedingt geeignet sind, frustrierte Systeme zu beschreiben, insbesondere werden von der Theorie abweichende kritische Exponenten gemessen. In

$$\langle s \rangle \propto \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^\beta \quad (2.7)$$

schlägt die Theorie nach verschiedenen Modellen Werte von  $\beta = 0.25, 0.30$  und  $0.35$  vor. An  $\text{CsMnBr}_3$  messen jedoch verschiedene Autoren  $0.21(2), 0.22(2), 0.24(2)$  und  $0.25(2)$ , lediglich  $\text{RbMnBr}_3$  weist einen höheren kritischen Exponenten von  $0.28(2)$  auf [14]. Eine eher phänomenologische Einteilung macht daher Sinn.

### Trigonaler Heisenberg-Antiferromagnet axialer Anisotropie

Bei einer lokalen magnetischen Anisotropie, welche magnetische Momente senkrecht der  $ab$ -Ebene bevorzugt, entsteht die Situation des klassischen frustrierten Dreiecks. Abhängig von der Stärke der lokalen magnetischen Anisotropie im Verhältnis zu  $J_{xy}$  und  $J_z$  können sich unter der nuklearen Symmetrie  $P6_3/mmc$  laut Collins und Petrenko mehrere Spinstrukturen bilden:

- Bei höheren Temperaturen und niedrigeren Feldern bilden sich kollineare Strukturen mit Spins entlang  $\pm\vec{c}$  im Verhältnis 2:1,
- Bei geringeren Temperaturen durchläuft das System einen weiteren magnetischen Phasenübergang  $T_0 < T_N$  zu einer verkanteten trigonalen antiferromagnetischen Struktur. Die Dreiecke sind nicht gleichseitig: während ein Spin  $\perp ab$  steht, sind die beiden anderen um  $\Theta = \Theta(H, A) > 60^\circ$  verkippt, s, Abb.2.4, aus Collins und Petrenko [14].
- Bei einem kritischen Feld  $H_C = H_C(T)$  kollabiert die trianguläre Struktur. Die Spins richten sich aus der  $ab$ -Ebene auf, ihre Projektionen auf die  $ab$ -Ebene schließen einen Winkel von  $120^\circ$  ein. Man spricht von einem Spin-Flop Phasenübergang.

Bekannte Substanzen dieser Klasse wiesen eine weit stärkere interplanare Kopplung  $J_z$  (mehr als einer Größenordnung) im Vergleich zur intraplanaren Kopplung  $J_{xy}$  auf [14].

### Heisenberg-artiger Antiferromagnet ebener Anisotropie

Im Falle einer leichten Ebene  $\perp\vec{c}$  wird ein Spinstruktur senkrecht der Achse  $\vec{c}$  favorisiert. Im Nullfeld entsteht eine Spinstruktur gemäß Abb.2.5. Die Spins ordnen in der  $ab$ -Ebene in einer  $120^\circ$ -Struktur, welche nach Chiralität und Winkel entartet ist.

Im angelegten Feld  $\parallel\vec{c}$  entsteht dann Konkurrenz zwischen der lokalen magnetischen Anisotropie und dem interplanaren Austausch. Bei schwacher Anisotropie<sup>4</sup>  $A < 3J_{xy}$  existieren 3 magnetische Phasen,

---

<sup>4</sup>Hier wird in erster Näherung nur zwischen magnetischen Momenten parallel und senkrecht zu der polaren Achse  $\vec{c}$  unterschieden, damit wird die Anisotropie zur skalaren Größe.

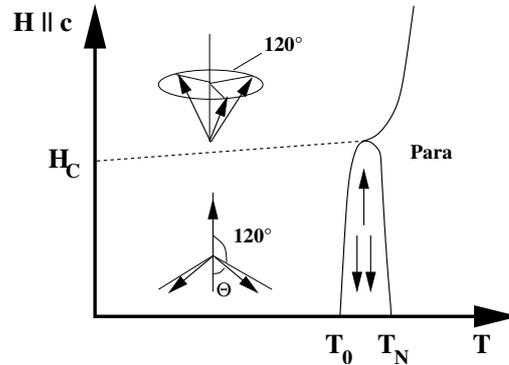


Abbildung 2.4: Magnetisches Phasendiagramm eines triangulären Antiferromagneten bei axialer magnetischer Anisotropie nach Collins und Petrenko [14]. Die leichte Richtung  $\vec{c}$  verläuft nach oben.

- Im Nullfeld wird die  $120^\circ$  Struktur des trigonalen Antiferromagneten realisiert, diese reagiert auf ein angelegtes Feld  $\perp \vec{c}$  durch eine Verkantung.
- Mit steigendem Feld findet ein Phasenübergang zu einer in Richtung des Feldes verkanteten kollineareren Struktur statt.
- Bei genügend tiefen Temperaturen und genügend hohen Feldern findet ein magnetischer Phasenübergang in eine Spin-Flop Struktur statt - die frustrierten Dreiecke liegen jetzt in einer Ebene  $\perp \vec{H}$ .

Die Temperatur des Phasenübergangs von der kollinearen Struktur zu der Spin-Flop Struktur sinkt dabei mit wachsender magnetischer Anisotropie, so dass bei Anisotropien von  $A > |J_{xy}|$  nur noch die ersten beiden Phasen existieren.

### Trigonale Ising-Antiferromagneten

In trigonalen Ising-Antiferromagneten ist die magnetische Frustration erheblich stärker als in den Heisenbergartigen Systemen, da in letzteren durch die Bildung der für sie typischen  $120^\circ$ -Strukturen die magnetische Frustration zumindest teilweise aufgehoben werden kann. In Ising Systemen ist dies nicht möglich, die Spins sind auf Richtungen parallel und antiparallel  $\vec{c}$  eingeschränkt. Dennoch kann sich langreichweitige Ordnung ausbilden, wenn die Ordnung durch die interplanare Austauschwechselwirkung stabilisiert wird. Beispiele hierfür findet man in Collins und Petrenko [14].

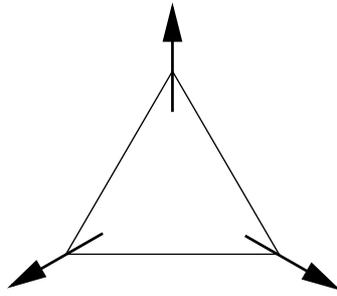
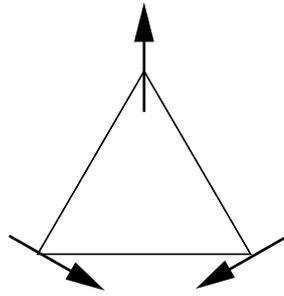
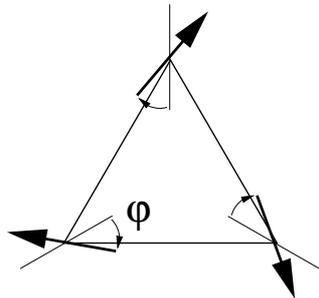
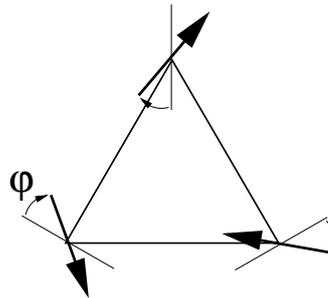
(a)  $\varphi = 0^\circ$ , Chiralität 1(b)  $\varphi = 0^\circ$ , Chiralität -1(c)  $\varphi = 40^\circ$ , Chiralität 1(d)  $\varphi = 40^\circ$ , Chiralität -1

Abbildung 2.5: Bei einem *triangulären XY-Antiferromagneten* bildet ein  $120^\circ$  Arrangement der Spins eine Lösung der *Hamiltongleichung*. Die *Spinstruktur* ist nach *Winkel*, (a) vs. (c), (b) vs. (d) und *Chiralität*, (a) vs. (b), (c) vs. (d) entartet. Diese *Entartung* wird durch eine *Abweichung* von der bloßen *uniaxialen Symmetrie* aufgehoben.

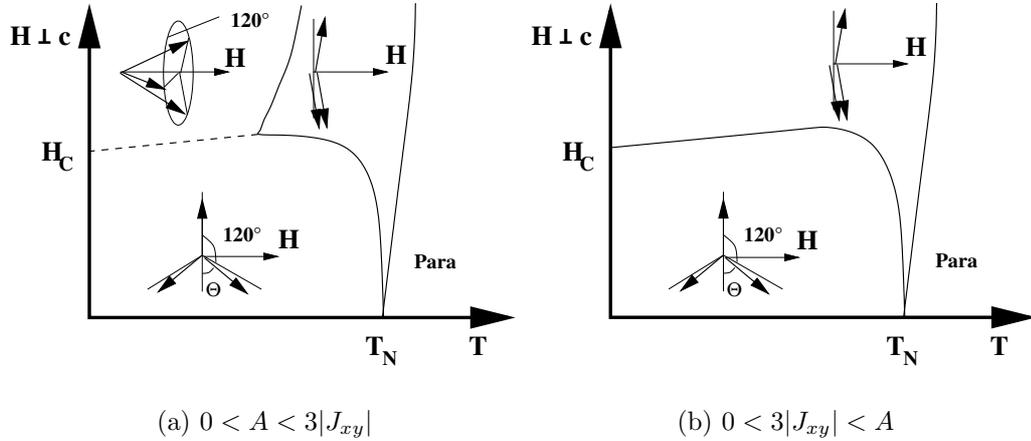


Abbildung 2.6: Zur Ermittlung der magnetischen Phasendiagramme eines trigonalen Antiferromagneten bei ebener magnetischer Anisotropie muss nach Collins und Petrenko [14] aufgrund der Konkurrenz zwischen interplanarem Austausch und lokaler magnetischer Anisotropie zwischen zwei Fällen unterschieden werden: (a)  $0 < A < 3|J_{xy}|$  und (b)  $0 < 3|J_{xy}| < A$  [14].

### Trigonale Heisenberg Antiferromagneten, $A \approx 0$

Aus Symmetriegründen kann die lokale magnetische Anisotropie nur näherungsweise Null werden. Aufgrund der zuvor genannten Argumentationen können Felder  $\parallel$  bzw.  $\perp \vec{c}$  die Magnetstruktur durch induzierte Spin-Flop Phasenübergänge leicht beeinflussen. Durch Sekundäreffekte können in den kollinearen Fällen spontane Magnetisierungen auftreten.

## 2.3 Hexagonale Manganite

In einer verzerrten Struktur, wie die der hexagonalen Manganite bei Raumtemperatur, ist die lokale Symmetrie der einzelnen Atompositionen im Vergleich zum trigonalen Antiferromagneten erniedrigt. Betrachtet man diese Symmetrierniedrigung als kleine Störung, lassen sich auf diese Weise leicht günstige Spinstrukturen ableiten: z.B. beträgt die lokale Symmetrie der Mangan-Position  $..m$ , Tab.1.6, daher wird die Entartung aufgehoben, man erwartet eine Ausrichtung der Momente innerhalb bzw. senkrecht zu der Spiegelebene.

### 2.3.1 Das magnetische Mangan-Gitter

Ich betrachte zunächst nur magnetische Ordnung der Mn-Positionen. Die  $\Gamma_1: P6_3cm \rightarrow P6_3cm$  Mode bewirkte auch eine geringe Aufspaltung der magnetischen Austauschpfade und bricht die uniaxiale Symmetrie. Das Mn-Gitter besteht zwar noch immer aus gleichseitigen Dreiecken, aber diese sind verdreht und verschieden groß. Die in der antiferroelektrischen Phase noch nahezu identischen intraplanaren und interplanaren Atom-Atom-Abstände  $d_{inter}$  und  $d_{intra}$ , Abb.2.7(a) sind bei Werten von  $x(Mn) = 0.328$  (T = 1.5 K) oder  $x(Mn) = 0.336$  (T > 15 K) deutlich aufgespalten, Abb.2.7(b),

$$\begin{aligned} \Gamma_1 : d_{intra} &\rightarrow d_{intra1}, d_{intra2} \\ d_{inter} &\rightarrow d_{inter1}, d_{inter2} . \end{aligned} \quad (2.8)$$

Die Abhängigkeit der Austauschpfade von der Mn-Position ist in Abb.2.7(c,d) dargestellt. Zur Berechnung der Austauschpfade wurden die Ergebnisse des Kapitels 1 verwendet: in erster Näherung bleibt die O-Mn-O des  $MnO_5$ -Koordinationspolyeders konstant, allein die Verschiebung der Achse bewirke die Verzerrung der  $\Gamma_1: P6_3cm \rightarrow P6_3cm$  -Mode, gemäß (1.36-1.43), (1.46) und (1.47). Ebenfalls der Mode  $\Gamma_1: P6_3cm \rightarrow P6_3cm$  gehorchend, sei die Verschiebung der Achse entlang  $\vec{C}$  linear mit der Verschiebung senkrecht  $\vec{C}$  gekoppelt. Als Achsen wurden  $|\vec{A}| = 6.12 \text{ \AA}$  und  $|\vec{C}| = 11.41 \text{ \AA}$  gesetzt.

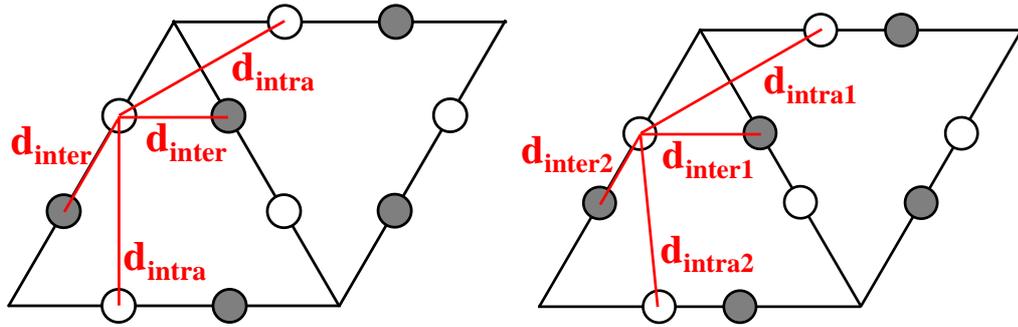
Die Spin-Hamilton-Gleichung 2.6 muss daher mit Anisotropietensor und Summen über verschiedene Austauschpfade formuliert werden.

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{i,j}^{intra} J_{xy}^{i,j} \vec{S}_i \vec{S}_j + \sum_{k,l}^{inter} J_z^{k,l} \vec{S}_k \vec{S}_l + \sum_{m,n}^{DM} \vec{D}^{m,n} \cdot (\vec{S}_m \times \vec{S}_n) \\ & + \sum_i^{3D} \vec{S}_i \mathcal{A}_i \vec{S}_i - g\mu_B \vec{H} \sum_i^{3D} \vec{S}_i . \end{aligned} \quad (2.9)$$

Damit ist die Entartung nach Chiralität und Winkel gemäß Abb.2.5 aufgehoben.

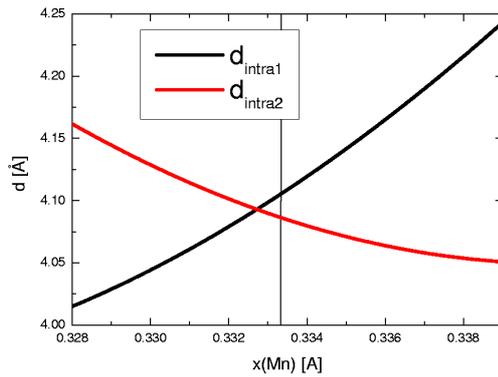
Die intraplanaren Austauschpfade, am Liganden um  $\alpha_1 \approx 120^\circ$  geknickt, sowie die elektrischen Konfiguration des  $Mn^{3+}$  Ions ( $3d_4$ ) entsprechen einem antiferromagnetischen Superaustausch, die interplanaren Austauschpfade, zweimal an den Liganden um je  $\alpha_2 \approx 130^\circ$  geknickt, entsprechen einem antiferromagnetischen Super-Superaustausch.

Da das Mermin-Wagner Theorem [77, 78, 79] langreichweitige magnetische zweidimensionale Ordnung verbietet, der intraplanare Austausch aber

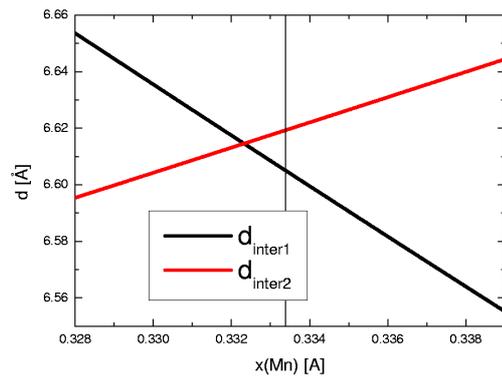


(a)  $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{3+}$  Abstände in der paraelektrischen Phase,  $x = 1/3$

(b)  $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{3+}$  Abstände in der ferroelektrischen Phase,  $x \neq 1/3$



(c) Intraplanare Austauschpfade



(d) Interplanare Austauschpfade

Abbildung 2.7: Die intraplanaren und interplanaren Austauschpfade sind stark von der ferroelektrischen Mode  $\Gamma_1: P6_3cm \rightarrow P6_3cm$  abhängig. Helle Kreise deuten Manganpositionen der Höhe  $z = 0$ , graue Kreise Manganpositionen der Höhe  $z = 1/2c$  an (a,b). (a) zeigt die paraelektrische Phase,  $T > T_{npt}$ , (b) die ferroelektrische Phase,  $T < T_{FE}$ . (c,d) zeigt die deutliche Abhängigkeit der Austauschpfade und damit des Austauschintegrals von der Mn-Position.

als erheblich stärker als der interplanare Austausch einzuschätzen ist, erwartet man bei moderaten Temperaturen kurzreichweitige zweidimensionale Ordnung im hexagonalen  $RMnO_3$ -System. Da erst der recht schwache Super-Superaustausch diese zu dreidimensionaler Ordnung stabilisieren kann, werden die Korrelationslängen der zweidimensionalen kurzreichweitigen Ordnung über einen weiten Temperaturbereich langsam zunehmen, bis dreidimensionale langreichweitige magnetische Ordnung bei vergleichsweise tiefen Temperaturen eintritt.

### Ideale hexagonaler Manganite

Nach der elektrischen Konfiguration  $3d_4$  des Mn erwartet man in erster Näherung eine leichte Ebene. Als magnetischen Raumgruppen unterhalb der Néeltemperatur kommen daher idealerweise nur solche in Frage, welche der Brechung der uniaxialen magnetischen Anisotropie aufgrund der  $K_3$ :  $P6_3/mmc \rightarrow P6_3cm$  Mode Rechnung tragen: die Spins müssen entweder senkrecht der Spiegelebene  $..m$ , Tab.1.6 an der Mn-Position stehen oder in den Schnittkanten der Spiegelebenen und der  $AB$ -Ebene zu liegen kommen. Diese Raumgruppen sind  $P6_3cm$ ,  $P6_3c'm'$ ,  $P6'_3cm'$  und  $P6'_3c'm$ .<sup>5</sup> Abb.2.8 zeigt neben diesen vier noch vier weitere magnetische Raumgruppen,  $P6_3$ ,  $P6'_3$ ,  $P3c1$  und  $P3c'1$ . Bei letzteren ist durch gleichphasige bzw. gegenphasige Drehungen der magnetischen Momente der Mn-Ionen die lokale magnetische Anisotropie verletzt, sie werden aber zum Teil dennoch in Realkristallen (s. nächster Abschnitt) lokal realisiert.

Ein Vergleich mit der Literatur [7, 8, 9, 16, 17, 23, 26, 33, 65, 66, 73, 84, 83] bestätigt die Überlegung zu den magnetischen Raumgruppen hexagonaler Manganite. Die gesamte Klasse der hexagonalen  $RMnO_3$ -Systeme bildet direkt unterhalb der Néeltemperatur magnetische Gitter aus, welche jeweils einer dieser vier magnetischen Raumgruppen gehorchen. In diesen Realkristallen zeigten sich jedoch sowohl Phasenmischungen als auch deutliche Abweichungen von den idealen Raumgruppen [26, 31, 65, 66]. Z.B. zeigten  $HoMnO_3$ -Einkristalle eine Koexistenz von Domänen der magnetischen Symmetrie  $P6'_3c'm$ ,  $P6'_3cm'$  und verschiedene Domänen  $P6'_3$  mit unterschiedlichen Winkeln zwischen magnetischem Moment und Kristallachse. Während eine Phasenmischung zwei magnetischer Phasen durch einen Phasenübergang erster Ordnung zu verstehen wäre, sind Mischungen mehrerer magneti-

---

<sup>5</sup>Bezieht man sich ausschließlich auf das Mn-Untergitter, welches eine Spiegelebene  $\perp \vec{C}$  besitzt, so müsste man korrekterweise die magnetischen Raumgruppen mit  $P6_3/m'cm$ ,  $P6_3/m'c'm'$ ,  $P6'_3/m'cm'$  und  $P6'_3/m'c'm$  bezeichnen. Obwohl korrekter, da der uniaxialen magnetischen Anisotropie Rechnung tragend, ist dies unüblich, da die nukleare Struktur keine Spiegelebene  $\perp \vec{C}$  besitzt.

scher Phasen von zum Teil deutlich abweichender Symmetrie im Idealkristall zunächst unverständlich.

### Reale hexagonaler Manganite

Bei tieferen Temperaturen kann die lokale magnetische Anisotropie wechseln, z.B. durch eine Änderung des Kristallfeldes aufgrund der Temperaturvariation der Kristallachsen. Bei sehr tiefen Temperaturen ist eine Verkantung des Gitters aufgrund einer Dzyaloshinski-Moriya Wechselwirkung Mn-Mn nicht auszuschließen. Während letztere eine Verkantung, also eine Verzerrung der magnetischen Strukturen von den zuvor abgeleiteten Raumgruppen  $P6_3cm$ ,  $P6_3cm'$ ,  $P6_3c'm'$ ,  $P6_3c'm$ , Abb.2.8(a), (c), (f), (h), entlang  $\vec{C}$  bewirkt, führen Änderungen der lokalen magnetischen Anisotropie in Idealkristallen nur zu magnetischen Phasenübergängen zwischen diesen Strukturen. In beiden Fällen erwartet man anschaulich einen Phasenübergang erster Ordnung.

Eine kurze Überlegung zeigt, dass unter bestimmten Voraussetzungen Änderungen der lokalen magnetischen Anisotropie im Realkristall Phasemischungen, genauso wie magnetische Raumgruppen niedrigerer Symmetrie, nämlich,  $P3c1$ ,  $P6_3$ ,  $P6_3'$ ,  $P3c'1$ , Abb.2.8(b), (d), (e), (g), bewirken können.

Ein Idealkristall besitzt eine unendliche Ausdehnung, perfekte Stöchiometrie, sowie keinerlei Störstellen. Übergangstemperaturen sind exakt definiert, auch wenn bei einem Phasenübergang erster Ordnung Temperaturbereiche mit Koexistenzen zweier (oder mehrerer) Ordnungszustände existieren.

Aufgrund der die magnetischen Ordnungsprozesse in hexagonalen Manganiten bestimmenden Austauschpfade, haben nicht nur Fremdatome im Mn-Gitter, sondern auch vom Idealwert abweichende Sauerstoffstöchiometrien, ebenso Dotierungen des R-Gitters mit Fremdatomen unterschiedlicher Valenz, drastischen Einfluss auf die magnetischen Ordnungsprozesse des Mn-Gitters.

In perowskitischen Manganiten wird die Dotierung durch divalentes  $\text{Ca}^{2+}$  oder  $\text{Sr}^{2+}$  benutzt, um die magnetischen Eigenschaften des Kristalls zum Teil dramatisch zu beeinflussen. Z.B. bei  $\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Ca}_x^{2+}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{O}_3^{2-}$  ist durch divalente Dotierung bei idealer Stöchiometrie eine Konkurrenz zwischen ferromagnetischem Doppelaustausch  $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$  und antiferromagnetischem Superaustausch  $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{3+}$  entstanden. Ebenso kann schon ein geringes Sauerstoffdefizit  $\delta$  auf ähnliche Weise die magnetischen Eigenschaften radikal beeinflussen. Beispielsweise wird die Substanz  $R^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$  durch ein Sauerstoffdefizit  $\delta$  zu  $R^{3+}\text{Mn}_{1-3\delta}^{3+}\text{Mn}_{3\delta}^{2+}\text{O}_{3(1-\delta)}^{2-}$ ; man erhält eine Konkurrenzsituation durch zusätzliche  $\text{Mn}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{3+}$  Doppelaustauschpfade.

Derartige Verunreinigungen und unsaubere Stöchiometrien nehmen lo-

kal starken Einfluss auf die innere Energie und damit auf die magnetische Ordnung. Dieser Effekt wird insbesondere bei Nullstellen der Ordnungsparameter, als in der Nähe von Phasenübergängen wichtig und kann lokal sowohl die Übergangstemperaturen als auch die favorisierte magnetische Ordnung beeinflussen. Ein Kristall weise nun einen Phasenübergang von z.B.  $P6_3cm \Rightarrow P6_3c'm'$  bei einer Temperatur  $T_0$  auf. Die Sauerstoffstöchiometrie gehorche einer Verteilungsfunktion  $X_O$ , welche eine Verteilungsfunktion der lokalen Übergangstemperatur  $X_T = f(X_O)$  bewirkt. Dann entsteht eine Konkurrenz zwischen der Energieminimierung durch möglichst große homogene magnetische Domänen der Symmetrie  $P6_3cm$  bzw.  $P6_3c'm'$  einerseits, sowie des Anisotropie Terms andererseits. Letzterer würde kleine Domänen unterschiedlicher Symmetrie, der Verteilung der Übergangstemperaturen  $X_T$  gehorchend, bevorzugen. Ist der Anisotropie Term in der Spin-Hamilton-Gleichung genügend klein, ist es günstiger, große Domänen einer vermittelnden Struktur zu bilden. Es entsteht ein Temperaturbereich  $\Delta T = [T_1(X_0), T_2(X_0)]$  mit einer Koexistenz von magnetischen Strukturen der Symmetrie  $P6_3cm$  bzw.  $P6_3c'm'$ , sowie Strukturen der Symmetrie  $P6_3$  mit unterschiedlichen Winkeln zwischen magnetischen Moment des Mangans und der Spiegelebene  $..m$  am Mn-Platz.

Abb.2.8 führt die vier magnetischen Raumgruppen der idealen hexagonalen Manganite auf, sowie die möglichen Übergänge zwischen ihnen vermittelt der zusätzlichen vier Raumgruppen realer hexagonaler Manganite  $P6_3$ ,  $P6_3'$ ,  $P3c1$  und  $P3c'1$ . Diese Verdrehungen der magnetischen Gitter bilden die irreduziblen Darstellungen der magnetischen Phasenübergänge trigonaler Antiferromagnete, welche mit einer Anisotropie einer leichten Ebene übereinstimmen. Diese Form der Darstellung beruht auf einer Idee von Fiebig [31] und auf eigenen Vorarbeiten [70].

### 2.3.2 Das magnetische R-Gitter

Bei  $R^{3+} = \text{In}^{3+}(4d_{10})$ ,  $\text{Lu}^{3+}(4f_{14})$ ,  $\text{Sc}^{3+}(3p_6)$  und  $\text{Y}^{3+}(4p_6)$  sind die Schalen abgeschlossen, es findet kein magnetischer Austausch statt. Bei den übrigen  $R^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  und  $\text{Yb}^{3+}$  sind die Schalen nicht abgeschlossen, magnetischer Austausch ist zu erwarten. Die interplanaren Austauschpfade,  $R$ - $O$ - $R$  Superaustausch, sind zwar nicht geknickt, der Atom-Atom Abstand ist aber außergewöhnlich hoch (2.4 Å und  $> 3.0$  Å, Tab.1.11), damit erwartet man ein kleines Austauschintegral. Der interplanare Austausch,  $R$ - $O$ - $R$  Superaustausch, ist am Liganden um  $\alpha_3 \approx 101^\circ$  geknickt, wieder erwartet man nur einen sehr schwachen Austausch.

Aufgrund des außergewöhnlich langen interplanaren Austauschpfades und des damit verbundenen geringen Überlapps der Wellenfunktionen ist trotz

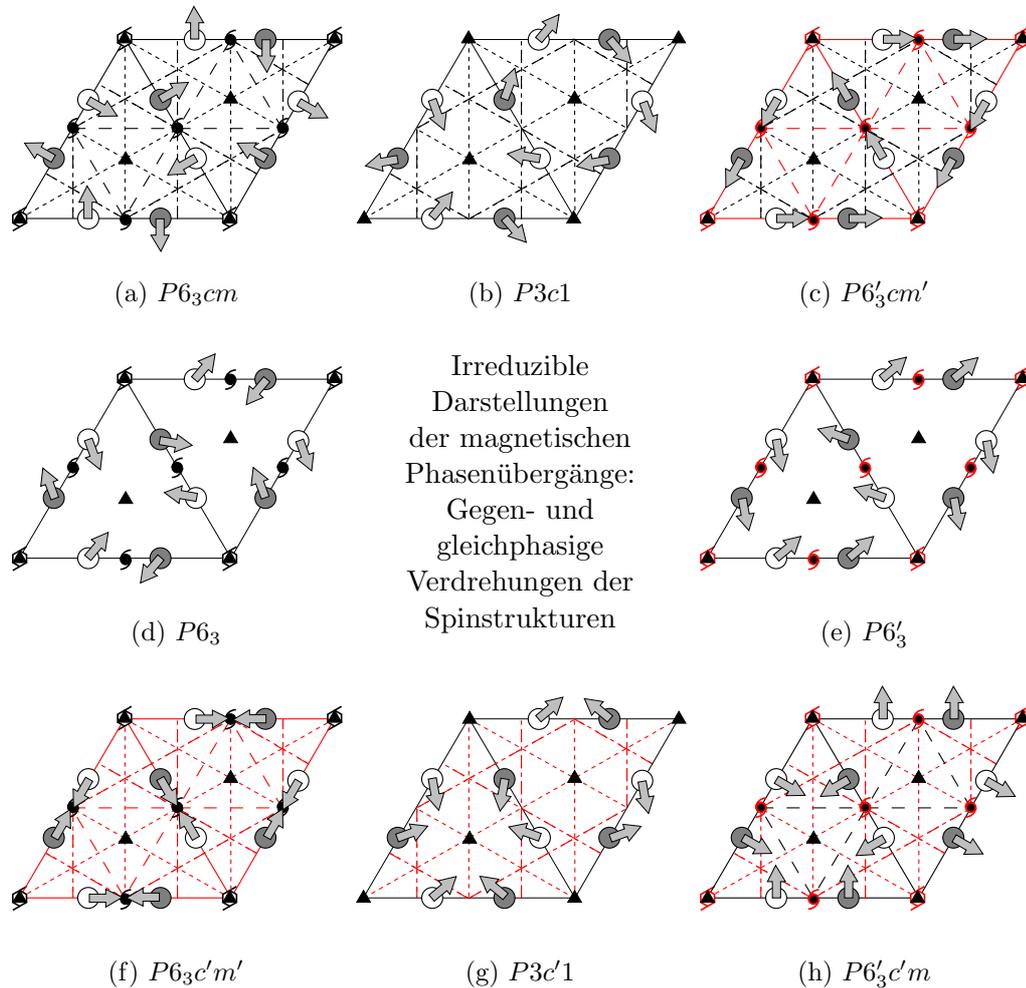


Abbildung 2.8: Abgebildet sind die Spinstrukturen realer hexagonaler Manganite,  $AB$ -Ebene,  $Mn$  in  $C = 0$  als weiße, in  $C = 1/2$  als graue Kreise dargestellt. Aus Symmetriegründen erwartet man Anisotropieterme in der Spin-Hamilton-Gleichung hexagonaler Manganite, die auf der  $Mn$ -Position Momente senkrecht der Spiegelebene fordern (a), (h), oder innerhalb der Spiegelebene, senkrecht der  $\vec{C}$ -Achse, (c), (f). Existieren z.B. durch lokal unterschiedliche Sauerstoffstöchiometrien unterschiedliche Übergangstemperaturen und ist der Anisotropieterm in der Spin-Hamilton-Gleichung klein genug, ist es günstiger anstatt Domänen aus den idealen Spinstrukturen (a), (c), (f) und (h), vermittelnde Strukturen zu bilden, (b), (d), (e) und (g). Die Verzerrungen der magnetischen Gitter, welche (a) in (c) und (f) in (h) überführen, sind dann gegenphasige Drehungen der Spinstrukturen in den Ebenen  $C=0$  und  $C=1/2$ . Gleichphasige Drehungen führen analog (a) in (f) und (c) in (h) über. In der Nähe eines Phasenübergangs (a)  $\Rightarrow$  (c) erwartet man also einen Koexistenzbereich (a), (b), (c). Basierend auf [31] und [70].

des ungünstigen Bindungswinkels  $\alpha_3$  ohne genauere Analyse nicht klar abzuschätzen, welcher Austausch, interplanarer oder intraplanarer Superaustausch  $R$ - $O$ - $R$  oder eine Dzyaloshinski-Moriya Wechselwirkung  $R$ - $Mn$  stärker ist.

Eine Ordnung des  $R$ -Gitters wird aber voraussichtlich bei niedrigen Temperaturen stattfinden. Dies kann sowohl die lokale magnetische Anisotropie an den  $Mn$ -Positionen ändern, als auch über eine Dzyaloshinski-Moriya Wechselwirkung des  $Mn$ -Gitter verkanten.

### 2.3.3 Erwartete Magnetstrukturen

Zusammenfassend erwartet man folgende magnetische Ordnungsphänomene der trigonalen antiferromagnetischen hexagonalen Manganite:

- Weit oberhalb der Néeltemperatur wird kurzreichweitige zweidimensionale Ordnung stattfinden. Die  $3d_4$ -Orbitale des  $Mn$  werden weit stärker innerhalb der  $AB$ -Ebenen via Superaustausch koppeln, als von Ebene zu Ebene via Super-Superaustausch. Das Mermin-Wagner-Theorem verbietet jedoch langreichweitige zweidimensionale Ordnung [77, 78, 79].
- In den  $AB$ -Ebenen wird sich aufgrund des antiferromagnetischen Superaustauschs und der  $3d_4$ -Konfiguration des  $Mn$  in erster Näherung eine Anisotropie einer leichten Ebene, damit eine  $120^\circ$ -Spinstruktur bilden.
- Die lokale Symmetrie  $..m$  der  $Mn$ -Position favorisiert dann magnetische Raumgruppen, die der damit verbundenen lokalen magnetischen Anisotropie Rechnung tragen, also mit Spinrichtungen innerhalb bzw. senkrecht der Ebene  $..m$ , Abb.2.8(a), (c), (f) oder (h),  $P6_3cm$ ,  $P6'_3cm'$ ,  $P6_3c'm'$  oder  $P6'_3c'm$ .
- Durch Variation von Temperatur, Druck oder angelegtem Magnetfeld kann die lokale magnetische Anisotropie der  $Mn$ -Position beeinflusst und damit können magnetische Phasenübergänge  $P6_3cm \Leftrightarrow P6_3c'm'$  oder  $P6'_3cm' \Leftrightarrow P6'_3c'm$  induziert werden.
- Ist die interplanare Kopplung genügend schwach, sind Phasenübergänge  $P6_3cm \Leftrightarrow P6'_3cm'$  bzw.  $P6_3c'm' \Leftrightarrow P6'_3c'm$  z.B. durch Variation von angelegten magnetischen Feldern oder durch beginnende  $R$ -Ordnung, denkbar.

- Aufgrund gruppentheoretischer Überlegungen und der Konkurrenz zwischen Domänengröße und Anisotropieterm, sind Koexistenzen von magnetischen Phasen möglich. Dies sind:
  1.  $P3c1$ , Abb.2.8(b)  
(vermittelnd zwischen (a)  $P6_3cm$  und (c)  $P6'_3cm'$ ),
  2.  $P6_3$ , Abb.2.8(d)  
(vermittelnd zwischen (a)  $P6_3cm$  und (f)  $P6_3c'm'$ ),
  3.  $P3c'1$ , Abb.2.8(g)  
(vermittelnd zwischen (f)  $P6_3c'm'$  und (h)  $P6'_3c'm$ )
  4.  $P6'_3$ , Abb.2.8(e)  
(vermittelnd zwischen (c)  $P6'_3cm'$  und (h)  $P6'_3c'm$ ).
- Dzyaloshinski-Moriya Wechselwirkungen Mn-Mn oder, bei  $R$ -Ordnung, Mn- $R$ , werden zu Verkantungen des Mn-Untergitters führen, evtl. auch zu magnetischen Phasenübergängen.
- Aufgrund der Schwäche der Dzyaloshinski-Moriya Wechselwirkung und aufgrund der ungünstigen  $R$ - $R$ -Austauschpfade werden diese erst bei tiefen Temperaturen merklichen Einfluss haben.

# Kapitel 3

## Magnetische Strukturuntersuchungen

Hexagonale Manganite waren eine frühe Modells substanz zum Studium der Leistungsfähigkeit der Neutronendiffraktion: Schon 1963 publizierten Bertaut *et al.* die ersten Pulvermessungen an  $\text{YMnO}_3$  und gaben zwei alternative Strukturvorschläge an:  $P6_3cm$ , Abb.2.8(a) und  $P6'_3cm'$  Abb.2.8(c) [7, 8]. Sie bevorzugten anfangs aufgrund einer schwachen ferromagnetischen Komponente die Raumgruppe  $P6_3cm$ . Diese Aussage revidierten sie kurze Zeit später, Einkristallmessungen zeigten keine ferromagnetische Komponente [9]. Die spontane Magnetisierung der Pulverprobe brachten Bertaut *et al.* mit einer  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -Verunreinigung in Verbindung.<sup>1</sup>

Erst 37 Jahre später gelangen Fröhlich *et al.* mittels optischer Messungen [33], der Analyse der zweiten Harmonischen (SHG, engl. *Second Harmonic Generation*), eine zuverlässige Unterscheidung der beiden grundverschiedenen Strukturen, allerdings an kleinsten Einkristallplättchen. Diese widersprachen jedoch einerseits aktuellsten Ergebnissen aus der Neutronendiffraktion [84, 83], andererseits beschränkten sich seine Analysen auf die Angabe der magnetischen Raumgruppen. Details der magnetischen Ordnungsprozesse blieben ebenso verborgen, wie, bei magnetischem  $R$ , Kopplungen der magnetischen Untergitter. Zudem entsteht das Signal der SHG im oberflächennahen Bereich, dieser zeigt jedoch aufgrund des Bruchs der Translationssymmetrie an der Oberfläche unterschiedliches Verhalten zum idealen Kristall.

In diesem Kapitel erfolgt eine umfassende experimentelle Analyse der ma-

---

<sup>1</sup>Tatsächlich erlaubt  $P6_3cm$  aufgrund der Spiegelebenen  $..m$  ohnehin keine spontane Magnetisierung. Abgesehen von schwachen Verkantungen, welche strenggenommen die Symmetrie erniedrigen, ist die einzige ferromagnetische Raumgruppe, welche für hexagonale Manganite in Frage kommt und der lokalen magnetischen Anisotropie der Mn-Position gehorcht,  $P6_3c'm'$ .

netischen Ordnungsprozesse im hexagonalen  $\text{HoMnO}_3$ . Die folgenden Methoden dienten der Untersuchung:

- Messungen der spezifischen Wärme an  $\text{HoMnO}_3$ -Pulver zur Festlegung der Phasenübergänge,
- Röntgen- und Neutronendiffraktion an  $\text{HoMnO}_3$ -Pulver zur Messung der Magnetostriktion als Analyse von Temperatur- und Zeithysteresen in den Ordnungsprozessen,
- Neutronendiffraktion an  $\text{HoMnO}_3$ -Pulver zur groben Bestimmung der magnetischen Raumgruppen und Ordnungsprozesse,
- Vergleichende Neutronendiffraktion an  $\text{YMnO}_3$ -Proben, speziell zur Frage des Einflusses von Sauerstofffehlstellen,
- Neutronendiffraktion an einem  $\text{HoMnO}_3$ -Einkristall zur genaueren Analyse der magnetischen Raumgruppen und Ordnungsprozesse,
- Suszeptibilitätsmessungen an  $\text{YMnO}_3$ -Pulverproben mit einem SQUID-Magnetometer und
- Vergleichende Neutronendiffraktion der diffusen magnetischen Streuung an einem  $\text{HoMnO}_3$ - und einem  $\text{YMnO}_3$ -Einkristall zur Analyse der kurzreichweitigen magnetischen Ordnung.

Die Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Untersuchungen erlaubt es, den magnetischen Ordnungsprozess an  $\text{HoMnO}_3$  vollständig zu analysieren und ein magnetisches Phasendiagramm im Nullfeld aufzustellen. Zur Wahrung der Übersicht erfolgt die detaillierte Diskussion der Ergebnisse anderer Autoren erst am Ende des Kapitels in einem separaten Abschnitt.

### 3.1 Magnetische Phasenübergänge

Ein magnetischer Phasenübergang ist eine Änderung der Spinordnung einer Substanz. Hierzu betrachtet man die Gibbsche freie Energie  $G$

$$G = U - TS. \quad (3.1)$$

Ein System wird nach dem Minimum der freien Energie streben. Während bei hohen Temperaturen der entropische Term  $TS$  der freien Energie  $G$  überwiegt, dominiert bei niedrigen Temperaturen die innere Energie  $U$ .

### 3.1.1 Messung der spezifischen Wärme

Eine Messung der spezifischen Wärmekapazität  $C_p$  an einem Phasenübergang liefert wegen

$$c_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p = T \left( \frac{dS}{dT} \right)_p, \quad \text{und} \quad \int \frac{c_p}{T} dT = S \quad (3.2)$$

außer den Übergangstemperaturen, auch Abschätzungen für die Entropie der Phasenübergänge und, anhand des Temperaturverhaltens der spezifischen Wärmekapazität, Informationen über die Ordnung des Phasenübergangs. Abb.3.1 zeigt eine Aufnahme der Spezifischen Wärme eines  $\text{HoMnO}_3$ -Einkristalls beim Abkühlen im Nullfeld. Man erkennt deutlich zwei Phasenübergänge. Aufgrund der günstigeren Winkel der Austauschpfade erwartet man eine höhere Ordnungstemperatur des Mn-Untergitters im Vergleich zum Ho-Untergitter. Bei  $T_N \approx 70$  K lässt sich die Néeltemperatur, also das Einsetzen der langreichweitigen Mn-Ordnung vermuten; wesentlich tiefer, bei  $T_{Ho} \approx 6$  K, ordnet Ho, offensichtlich in einem Phasenübergang erster Ordnung, eine deutliche Vorordnung zeigt sich noch oberhalb 15 K. Eine genauere Analyse der Daten weist auf eine starke Vorordnung oberhalb der Néeltemperatur hin. Zudem erkennt man einen diffusen Phasenübergang bei mittleren Temperaturen  $30 \text{ K} < T < 50 \text{ K}$ , der schon von Koehler *et al.* [65, 66] gefunden worden war. Diese Aufnahme der spezifischen Wärme widerspricht jedoch jüngeren Messungen [84], hier wurde Anomalie bei  $\approx 43$  K gefunden, allerdings ordnet  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  etwa bei dieser Temperatur ferrimagnetisch.

Die Entropie des Phasenübergangs bei  $T = 5$  K,  $\int C_p/T dT$  ist enorm, tatsächlich [105] ist sie nicht allein aufgrund von Ho-Ordnung zu erklären.

### 3.1.2 Messung der internen Magnetostriktion

Magnetische Phasenübergänge wirken sich auf die Struktur aus. Mit der neuen Bildplatte am hochauflösenden Guinierdiffraktometer [2] und einer automatisierten Strukturverfeinerung [3] war es möglich, in einem engen Temperaturraster der Magnetostriktion aufgrund der internen Felder zu folgen. Abb.3.2 zeigt die Ergebnisse der Messung der Magnetostriktion (a-c) mittels Röntgenpulverdiffraktion und (d) mittels Neutronendiffraktion an Pulverproben. Aufgrund von deutlich unterschiedlicher Messzeit - damit werden Zeiteffekte unvergleichbar - wurden die Daten nicht simultan verfeinert. Unterschiede in den Gitterkonstanten sind zudem kein Widerspruch: bei den Neutronendiffraktionsdaten wurde kein Si-Standard verwendet. Da die Messungen eine Zeitabhängigkeit ergaben, und Neutronendiffraktogramme inner-

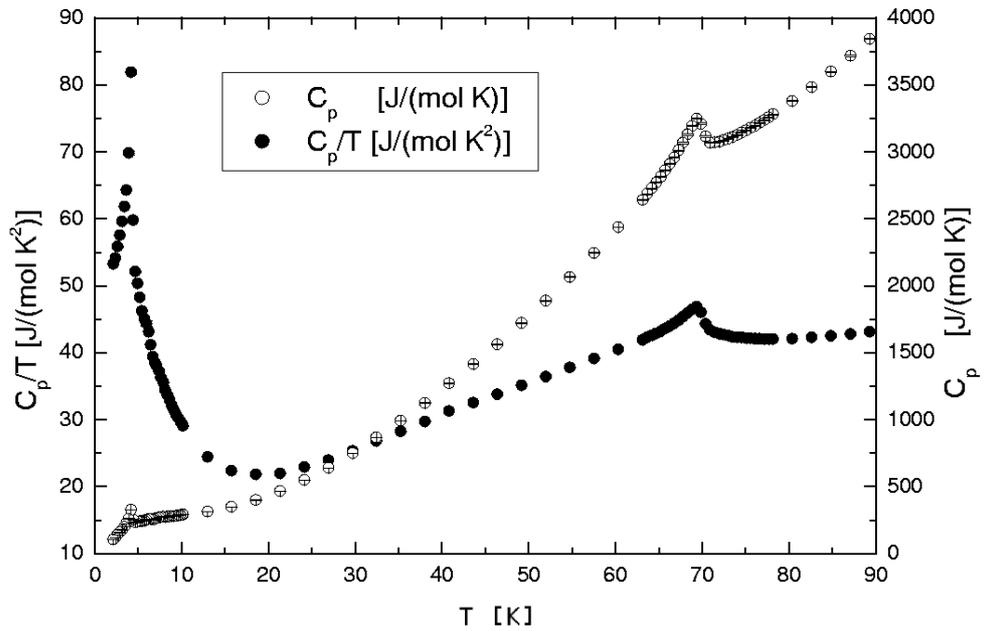


Abbildung 3.1: Eine Messung der spezifischen Wärme (Messung 22, Tab.A.11) an einem  $\text{HoMnO}_3$ -Einkristall ergibt drei Phasenübergänge: bei  $T_N \approx 69$  K, und bei  $T_{Ho} \approx 6$  K klar definierte Phasenübergänge, welche mit Mn- bzw. Ho-Ordnung identifiziert werden können, und bei mittleren Temperaturen einen diffusen Phasenübergang. Dieser entspricht einer Umordnung des magnetischen Mn-Gitters, Koehler et al. [65, 66].

halb von etwa 2h aufgenommen wurden, Röntgendiffraktogramme jedoch innerhalb von etwa 10 min, macht eine Skalierung der Neutronendiffraktogramme auf die Gitterkonstanten, welche sich aus den Röntgendiffraktogrammen ergaben, wenig Sinn. Die Gitterkonstanten aus den Neutronendiffraktionsdaten sind daher als relative Werte zu verstehen.

Die Messungen lieferten die folgenden Resultate:

- Unterhalb der Néeltemperatur beim Abkühlen, (Abb.3.2(a), volle Symbole) zeigt sich eine Magnetostriktion der  $\vec{A}$ -Achse, sowie negative Magnetostriktion der  $\vec{C}$ -Achse auf Grund der Mn-Ordnung. Bis auf einen Ausreißer bei 200 K, und einer Anomalie zwischen 35 K und 45 K verhält sich die Magnetostriktion wie erwartet.
- Die Magnetostriktion zeigt beim Aufheizen eine Temperaturhysterese von über 10 K, (Abb.3.2(a), blinde Symbole). Dies würde auf einen Phasenübergang erster Ordnung der langreichweitigen Ordnung an der Néeltemperatur hinweisen. Ortsaufgelöste Messungen der Bildung antiferromagnetischer Domänen via Analyse der zweiten Harmonischen schließen dies jedoch aus [24].
- Die mittels Neutronendiffraktionsdaten beobachtete Magnetostriktion verhält sich vergleichbar, Abb.3.2(d).
- Die Anomalie der Magnetostriktion zwischen 35 K und 45 K tritt offensichtlich nur beim Abkühlen auf, bei Aufheizen bleiben die Gitterkonstanten und das Zellvolumen weitgehend konstant, Abb.3.2(a), (b). Die Unregelmäßigkeit des Verlaufs der Gitterkonstanten würde evtl. eher auf Schwierigkeiten in der Rietveldanpassung hinweisen, als auf ein kontinuierliches physikalisches Modell. Die Maße der Verfeinerungen, Messungen 39-49, Tab.A.4, zeigen jedoch keine Verschlechterung, zudem stimmt der Temperaturbereich der Anomalie mit dem des diffusen Phasenübergangs, Abb.3.1 überein. Um beide Messungen zu erklären, wäre eine Mischphase aus zwei oder mehr magnetischen Strukturen denkbar, welche jeweils unterschiedliche Auswirkung auf die Magnetostriktion und damit unterschiedliche Gitterkonstanten hätten. Eine schwache Anomalie in der Magnetostriktion der Gitterkonstanten lässt sich mittels Neutronendiffraktionsdaten nachvollziehen, Abb.3.2(d), diese wurden jedoch bei wechselnden Temperaturverläufen und an verschiedenen Tagen gewonnen.
- Abb.3.2(c) zeigt die Magnetostriktion nach einer schnellen Abkühlung von Raumtemperatur auf  $T = 12$  K ( $< 1$  h) in Abhängigkeit von

der Messzeit. Start der Messungen war bei Erreichen von  $T = 12$  K. Ein lineares Abfallen der Magnetostriktion im Zellvolumen und in der  $\vec{A}$ -Gitterkonstante mit der Zeit, sowie ein schwaches Anwachsen der  $\vec{A}$ -Gitterkonstante ist zu verzeichnen. Auch nach über 12 h konstanter Temperatur von  $T = 12$  K ist noch kein Abweichen von der Linearität im Abfall des Zellvolumens zu bemerken, auch wenn die  $\vec{A}$ -Gitterkonstante sich weitgehend auf einem Wert eingependelt zu haben scheint. Auffällig ist auch ein starkes Anwachsen des Zellvolumens im Vergleich zu höheren Temperaturen. Eine Erklärung dieses Effektes durch sehr schlechten Temperaturkontakt der Probe ist nicht nur aufgrund der langen Wartezeit auszuschließen; der Sprung im Zellvolumen ist bei Neutronendiffraktionsdaten trotz erheblich größerer Fehlerbalken, ebenfalls deutlich festzustellen, Abb.3.2(d).

Offensichtlich findet ein Phasenübergang erster Ordnung, voraussichtlich aufgrund von Ho-Ordnung, bei tiefen Temperaturen um  $T \approx 6$  K statt.

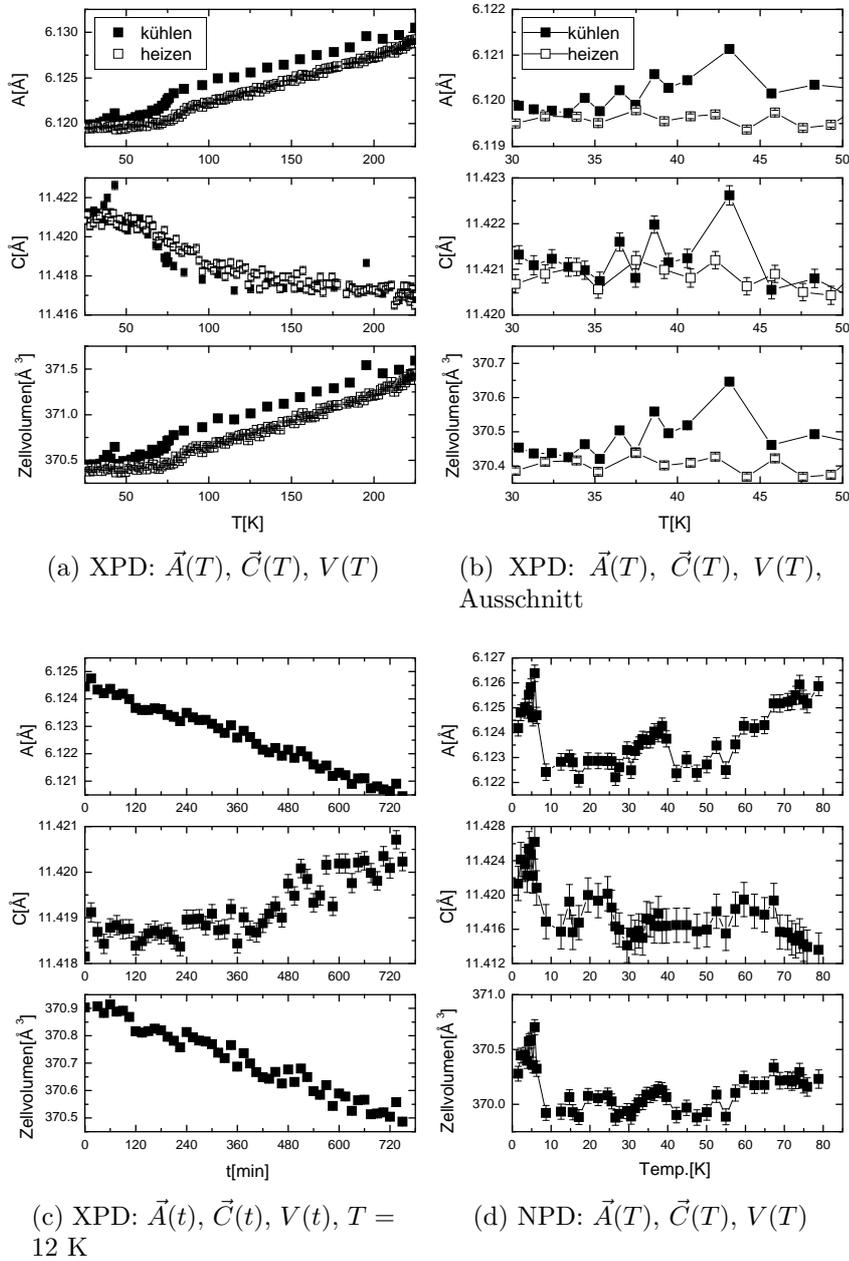


Abbildung 3.2: Messungen der Magnetostraktion aufgrund des internen Feldes in  $\text{HoMnO}_3$  zeigen a) eine Hysterese im Temperaturverlauf, (a), (b), (d) Anomalien im Bereich des diffusen Phasenübergangs  $30 \text{ K} < T < 50 \text{ K}$ , sowie (c), (d) eine starke negative Magnetostraktion bei tiefen Temperaturen, welche (c) zeitabhängig ist und damit auf einen Phasenübergang erster Ordnung bei tiefen Temperaturen hinweist. Röntgenpulverdiffraktion (XPD), Messungen 1-268 und Neutronenpulverdiffraktion (NPD), Messungen 269-328, Tab.A.4.

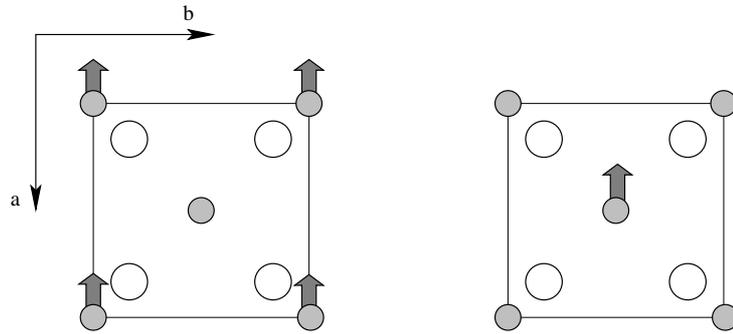


Abbildung 3.3: Da der magnetische Strukturfaktor keine Information über das nicht magnetische Gitter trägt und magnetischer und nuklearer Strukturfaktor addiert werden, ergeben linke und rechte Struktur identische Diffraktionsbilder, sie sind homometrisch.

## 3.2 Neutronendiffraktion

Neutronendiffraktion ist die Standardmethode für magnetische Strukturuntersuchungen. Aufgrund des Spins des Neutrons ergibt sich neben dem nuklearer Strukturfaktor, basierend auf der Wechselwirkung des Neutrons mit dem Kern, ein magnetischer Strukturfaktor, basierend auf der Wechselwirkung des Neutrons mit der magnetischen Hülle.

### 3.2.1 Das magnetische Strukturproblem

Die Auswertung eines Neutronendiffraktogramms ist ein nichttriviales mathematisches Problem. Abgesehen von statistischen Prozessen ist die Entstehung eines Diffraktogramms eindeutig als Addition der Fouriertransformationen von nuklearer und magnetischer Einheitszelle determiniert. Der umgekehrte Prozess muss jedoch nicht eindeutig sein, es existieren sogenannte homometrische Strukturen, d.h. Strukturen mit identischem Diffraktionsbild. Da durch die Fouriertransformation keine Information über den Ort erhalten bleibt, lässt sich auf einfache Weise ein Beispiel homometrischer Strukturen konstruieren, Abb.3.3. Die nukleare Struktur in diesem Beispiel ist kubisch, auf der Atompositionen  $(0, 0, 0)$  und  $(1/2, 1/2, 1/2)$  liegt ein magnetisches Atom. Die Struktur ist jedoch nicht kubisch innenzentriert, da das Atom auf  $(1/2, 1/2, 1/2)$  eine andere Koordination als das auf  $(0, 0, 0)$  besitzt. Links ordnet  $(0, 0, 0)$  ferromagnetisch,  $(1/2, 1/2, 1/2)$  bleibt ungeordnet, recht umgekehrt. Da magnetischer und nuklearer Strukturfaktor nur addiert werden und sich nicht beeinflussen, sind nun linke und rechte Struktur prinzipiell mit Diffraktionsmethoden ununterscheidbar.

Tatsächlich wären die zu erwartenden Magnetstrukturen der hexagonalen Manganite,  $P6_3cm$  und  $P6'_3cm'$ , sowie  $P6'_3c'm$  und  $P6_3c'm'$  jeweils paarweise homometrisch, läge Mn exakt auf der Position  $(1/3, 0, 0)$ . Seit den ersten Messungen an  $YMnO_3$  [7, 8, 9] und an  $HoMnO_3$  [65, 66] ist klar, dass es sich um verzerrte trigonale Antiferromagnete handelt, die im Wesentlichen die Anisotropie einer leichten Ebene zeigen. Nach den Überlegungen aus Kapitel 2 ergibt dies vier mögliche Raumgruppen im Idealkristall,  $P6_3cm$ ,  $P6_3c'm'$ ,  $P6'_3c'm$  und  $P6'_3cm'$ . In der Nähe magnetischer Phasenübergänge können zusätzlich die Raumgruppen  $P6_3$ ,  $P6'_3$ ,  $P3c1$  und  $P3c'1$  auftreten, sowie Mischungen dieser Phasen. Eben ein solcher Übergang liegt bei  $HoMnO_3$  im Bereich des diffusen Phasenübergangs  $33\text{ K} < T < 42\text{ K}$  vor [65, 66]. Dass sich Bertaut *et al.* und Koehler *et al.* einer auf Neutronendiffraktion basierenden Aussage über die magnetischen Strukturen in dem Temperaturbereich des diffusen Phasenübergangs bei  $HoMnO_3$  enthalten haben, wird ebenso verständlich. Z.B. ein diffuser Phasenübergang zwischen z.B.  $P6'_3c'm$  und  $P6'_3cm'$  kann dann und nur dann, wenn Mn auf exakt  $(1/3, 0, 0)$  liegt, als folgende magnetische Strukturen interpretiert werden:

- als vermittelnde Struktur  $P6'_3$  oder  $P6_3$  mit jeweils eindeutigem temperaturabhängigen Winkel  $\varphi'$  bzw.  $\varphi$  zwischen magnetischem Moment am Mn-Platz hexagonaler Achse (Satz 2, Korollare 3, 8 des Anhangs C.1),
- als Koexistenz der magnetischen Phasen  $P6'_3c'm$  und  $P6'_3cm'$ ,  $P6'_3c'm$  und  $P6_3c'm'$ ,  $P6_3cm$  und  $P6'_3c'm$ , bzw.  $P6_3cm$  und  $P6_3c'm'$  mit je eindeutigem temperaturabhängigen Volumenanteilen (Satz 5, Korollare 6, 8 und 9 des Anhangs C.1),
- da  $P3c1$  bei beliebigem Winkel zwischen Moment und hexagonaler Achse homometrisch zu  $P6_3cm$  ist, sowie  $P3c'1$ , ebenfalls bei beliebigem Winkel homometrisch zu  $P6_3c'm'$  (Strukturen gemäß Abb.2.8(b), (g), Beweis analog Satz 2 des Anhangs C.1), als Mischung der vermittelnden Strukturen  $P3c1$  oder  $P3c'1$ ,
- beliebige Mischungen der drei vorgenannten Fälle (Satz 2, Korollare 3-9, sowie analoge Beweise für Volumenanteile mit  $P3c1$  oder  $P3c'1$ ).

Die Nähe der Mn-Position zu  $(1/3, 0, 0)$  macht die Lösung des magnetischen Strukturproblems äußerst aufwändig. Abb.3.4 verdeutlicht das Problem anhand der besten Verfeinerungen des  $HoMnO_3$ -Pulverdiffraktogramms auf der Basis der Symmetrie  $P6_3c'm'$ , Abb.2.8(f), und auf Basis der Symmetrie  $P6'_3$ , Abb.2.8(h), Messung 283, Tab.A.4. Das Maß  $N_\sigma$  bewertet mit

$N_\sigma = 0.74$  für  $P6_3c'm'$  und  $N_\sigma = 0.60$  für  $P6'_3c'm$  beide grundsätzlich verschiedenen Modelle nicht signifikant unterschiedlich. Tatsächlich sind zwischen (a), beste Verfeinerung unter  $P6_3c'm'$  und (b), beste Verfeinerung unter  $P6'_3c'm$  praktisch kein Unterschied zu erkennen. Aufgrund der nuklearen Struktur, basierend auf Röntgendiffraktionsaufnahmen von van Aken [109, 110, 111, 112] ist bei hexagonalen Manganiten dennoch keine Homometrie zu erwarten, Mn liegt bei allen hexagonalen Manganiten etwa bei  $(0.336, 0, 0)$ . Nach den Ergebnissen von Kapitel 1 ist ausschließlich eine Ausnahme bekannt: unterhalb von 6 K liegt in  $\text{HoMnO}_3$  eine Mn-Position von  $(0.328(2), 0, 0)$  vor. Damit ist nach Korollar 9 des Anhangs C.1 das magnetische Strukturproblem nicht unlösbar. Es ist nur, aufgrund der Nähe von Mn zu  $(1/3, 0, 0)$  sehr aufwändig, Signifikanz zu erreichen.

### 3.2.2 Entwicklung eines geeigneten Maßes

Um eine signifikante Aussage bei geringsten Effekten zu erreichen, benutzt man gewöhnlich das Gesetz der großen Zahlen, hier etwa: bei steigender Stichprobenzahl nähert sich der Mittelwert der Messungen dem Erwartungswert an. Die Aussage Bertauts, dass sich nicht entscheiden ließe, ob die Modelle  $P6_3cm$  und  $P6'_3cm'$  zuträfen, ist also so zu deuten, dass bei der zur Verfügung stehenden Messzeit und dem zur Verfügung stehenden Neutronenfluss des Reaktors keines der Modelle die Daten signifikant besser beschreibt.

Liegen genügend Messungen zu verschiedenen Temperaturen vor, lassen sich evtl. dennoch zwei nahezu homometrische Modelle Modell 1 und Modell 2 unterscheiden; hierzu benötigt man ein Maß, welches alle Daten verschiedener Temperaturen zugleich bewertet. Ein solches lässt sich aus  $N_\sigma$  [54] ableiten. Man bildet den Quotienten

$$q(T) := \frac{N_\sigma(\text{Modell 1})(T)}{N_\sigma(\text{Modell 2})(T)} \quad (3.3)$$

der Maße  $N_\sigma$  der besten Verfeinerungen der konkurrierenden Modelle. Das Maß lässt sich einfach graphisch auswerten, Werte von  $q(T) < 1$  favorisieren Modell 1, Werte von  $q(T) > 1$  favorisieren Modell 2. Eine Abschätzung der Signifikanz lässt sich ohne weiteren Aufwand über die Streuung von  $q(T)$  erreichen. Man verliert jedoch die Normierung des Maßes auf die Standardabweichung  $\sigma$  des Diffraktogramms.

### 3.2.3 Neutronendiffraktion an $\text{HoMnO}_3$ -Pulver

Abb.3.5 zeigt einen Wasserfallplot der gemessenen  $\text{HoMnO}_3$ -Daten,  $\lambda = 2.396\text{\AA}$ , (a) den gesamten  $2\Theta$ -Bereich, (b) die stärksten magnetischen Reflexe

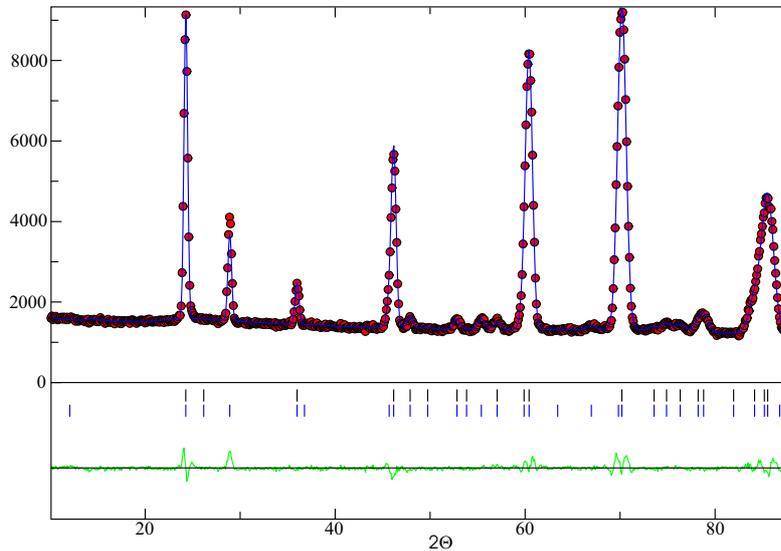
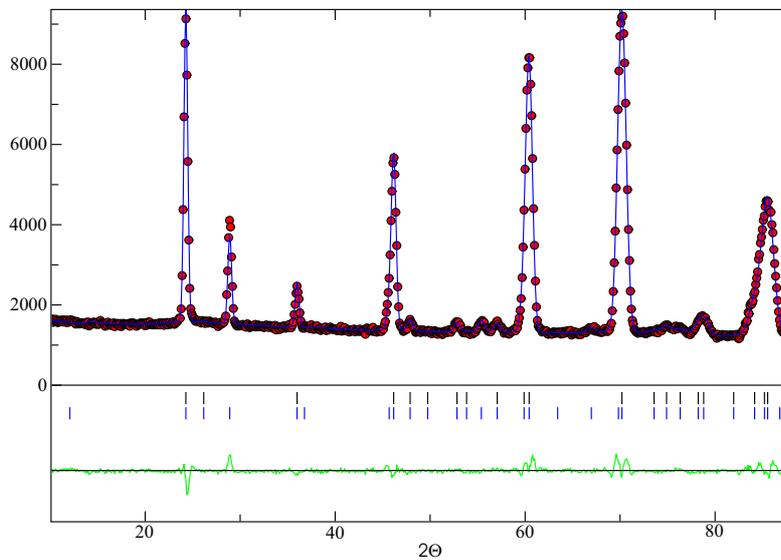
(a)  $P6_3c'm'$ ,  $N_\sigma = 0.74$ (b)  $P6'_3c'm$ ,  $N_\sigma = 0.60$ 

Abbildung 3.4: Keine der beiden magnetischen Strukturen  $P6_3c'm'$  und  $P6'_3c'm$  ist, betrachtet man die Einzelmessung, signifikant besser geeignet, die gemessenen Daten zu beschreiben. Abgebildet sind beste Rietveldverfeinerungen unter den genannten Symmetrien, magnetische und nukleare Reflexpositionen sind als blaue und schwarze senkrechte Striche eingezeichnet, echte Daten rot, berechnete Daten, blau, Differenz grün. Messung 283, Tab.A.4.

(100) und (101). Die Diffraktionsdaten zeigen keine Zellvervielfachung. Mit der Theorie übereinstimmend lassen sich die Daten mit magnetischen Modellen verzerrter trigonaler Antiferromagnete gemäß Abb.2.8 gut beschreiben.

Zur magnetischen Strukturverfeinerungen wurden die Atompositionen aus Tab.1.9 verwendet und nicht weiter verfeinert. Um gute Übereinstimmung zwischen Modell und Daten zu erreichen, genügte es nicht, ein Polynom als Untergrund anzunehmen: Ein diffuser Untergrund, welcher auf zweidimensionalen Ordnung hinwies, musste von Hand eingefügt werden. Erwartungsgemäß nimmt der diffuse Untergrund mit wachsender langreichweitiger Ordnung stark ab. In Abb.3.5(a,c) ist der Untergrund aufgrund der zweidimensionalen kurzreichweitigen Ordnung bei  $T = 78.8$  K rot eingezeichnet.

Nach den Diffraktionsdaten zeigt  $\text{HoMnO}_3$  drei magnetische Phasenübergänge, bei  $T = T_N \approx 76$  K, bei mittleren Temperaturen  $32 \text{ K} < T < 42$  K, sowie einen weiteren bei  $T \approx 6$  K, mit jeweils deutlicher Änderung des Diffraktionsbildes, Abb.3.5, übereinstimmend mit Messungen der spezifischen Wärme, Abb.3.1 und den wenigen Daten aus der Literatur [65, 66, 84]. Bei tiefsten Temperaturen  $T \approx 2$  K ist die  $6_3$  bzw.  $6'_3$ -Achse gebrochen; der Reflex (001), sonst verboten, erscheint, Abb.3.5(d).

### Bestimmung der interplanaren Kopplung

Das magnetische Strukturproblem besteht im einfachsten Fall, dem eines einphasigen, also kohärenten Modell, aus der Bestimmung des Vorzeichens der interplanaren Kopplung: es muss zwischen  $P6_3cm$  und  $P6'_3cm'$  bzw.  $P6_3c'm'$  und  $P6'_3c'm$  oder  $P6'_3$  und  $P6_3$  getestet werden. Nach Abb.2.8 können zwar mehrphasige Modelle auftreten, diese sind aber auf jeweils drei Raumgruppen (jedoch beliebig viele Phasen beliebiger Volumenanteile) beschränkt.

Ein Test der Neutronendiffraktionsdaten mittels des Quotienten

$$q(T) := \frac{N_\sigma(P6_{3..})(T)}{N_\sigma(P6'_{3..})(T)},$$

$$N_\sigma(P6_{3..}) = \text{Min} \{N_\sigma(P6_3cm), N_\sigma(P6_3), N_\sigma(P6_3c'm')\},$$

$$N_\sigma(P6'_{3..}) = \text{Min} \{N_\sigma(P6'_3c'm), N_\sigma(P6'_3), N_\sigma(P6'_3cm')\}, \quad (3.4)$$

Abb.3.6(a) zeigt klar,  $q(T) > 1$ , magnetische Kopplung mittels einer  $6'_3$ -Achse für  $T > 6$  K, bzw.,  $q(T) < 1$ , magnetische Kopplung mittels einer  $6_3$ -Achse für  $T < 6$  K. Ein Test mittels

$$q(T) = \frac{N_\sigma(P6'_3c'm / P6'_3cm')}{N_\sigma(P6'_3)} \quad (3.5)$$

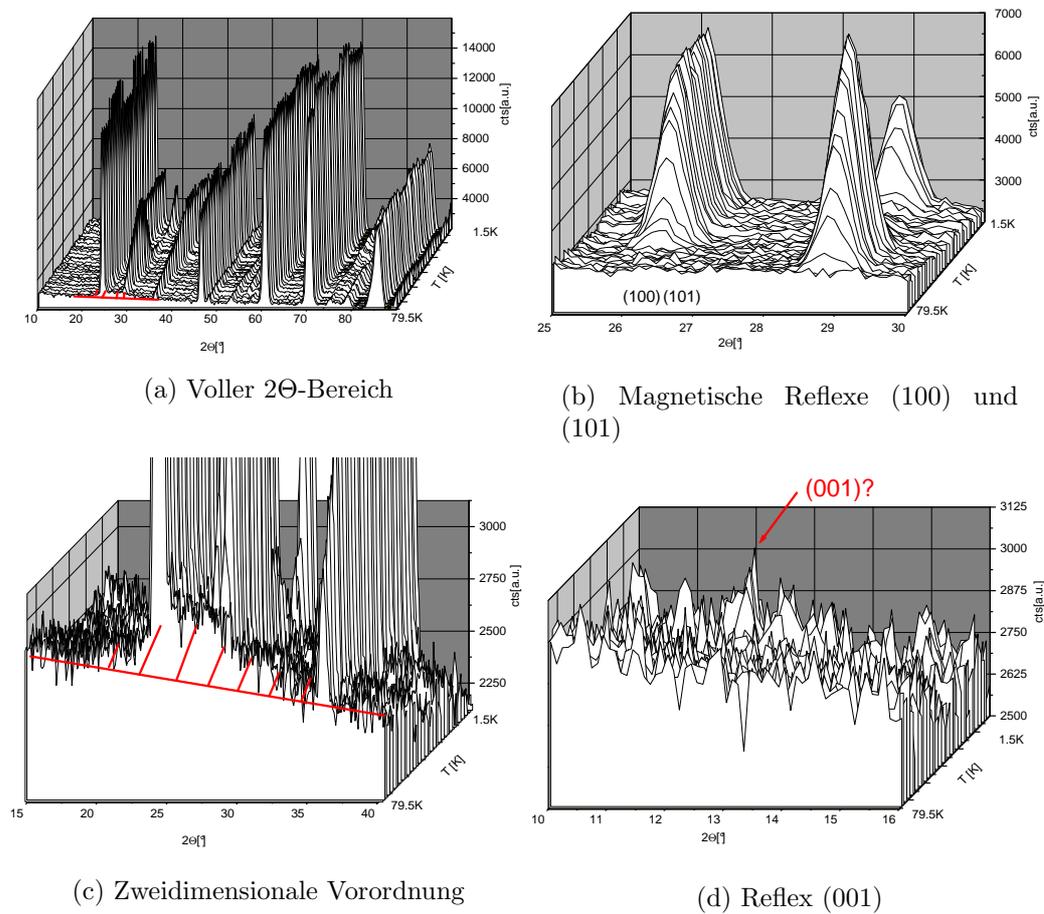


Abbildung 3.5: Neutronendiffraktionsdaten von  $\text{HoMnO}_3$ -Pulver zeigen drei magnetische Phasenübergänge, bei  $T_N \approx 76 \text{ K}$ , zwischen  $32 \text{ K} < T < 42 \text{ K}$  und bei  $T \approx 6 \text{ K}$ , diese sind leicht an den magnetischen Reflexen (100) und (101) zu erkennen (a). Zusätzlich erkennt man bei hohen Temperaturen eine zweidimensionale Vorordnung, (b,c), rot schraffierte Fläche, bei tiefen Temperaturen scheint die  $6_3$  bzw.  $6'_3$ -Achse gebrochen, (001) erscheint (d). Messungen 269-323, Tab.A.4.

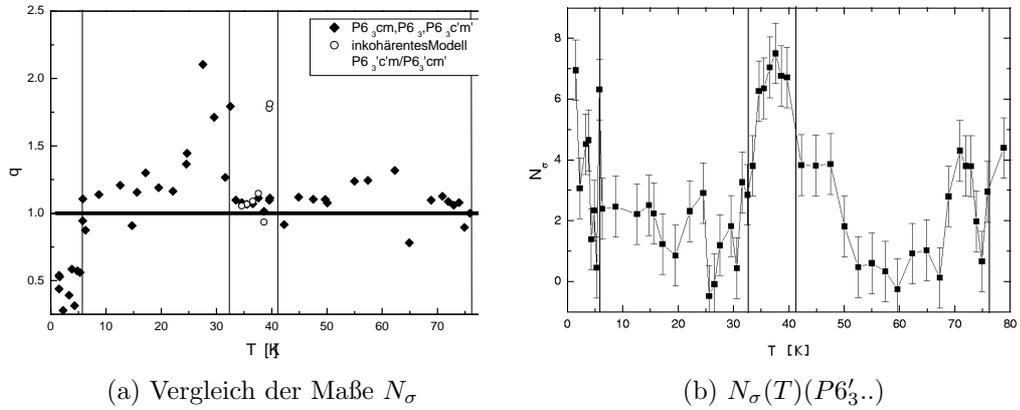


Abbildung 3.6: Ein graphischer Vergleich der statistischen Maße  $N_\sigma$  ermöglicht eine erhebliche Erhöhung der Teststärke (a). Man erkennt tendenziell schlechtere Maße für Modelle mit  $6_3$ -Achse bei Temperaturen  $6\text{ K} < T < 76\text{ K} = T_N$ , tendenziell bessere Maße für Modelle mit  $6'_3$ -Achse für Temperaturen  $T < 6\text{ K}$ . Bis auf zwei Ausreißer, lässt sich ein kohärentes Modell der Symmetrie  $P6'_3$  von einer Phasemischung  $P6'_3cm'/P6'_3c'm$  dennoch nicht signifikant unterscheiden. Als Hilfslinie ist  $q = 1$  eingezeichnet. Der Temperaturverlauf des Maßes  $N_\sigma(P6'_3)$  im Bereich des diffusen Phasenübergangs weist jedoch auf eine mögliche Koexistenz verschiedener magnetischer Phasen hin; die Maße sind deutlich schlechter als im sonstigen Temperaturbereich (b). Maße der Verfeinerungen der Messungen 269-323, Tab.A.4.

im Temperaturbereich des diffusen Phasenübergangs ergab keinen signifikanten Unterschied zwischen dem kohärenten, dem zwischen  $P6'_3c'm$  und  $P6'_3cm'$  vermittelnden Modell  $P6'_3$  und der Mischung der magnetischen Phasen  $P6'_3c'm$  und  $P6'_3cm'$ . Verfeinerungen mit drei oder mehr Phasen ergaben singuläre Korrelationsmatritzen und wurden, obwohl nach der Argumentation aus Abschnitt 2.3 am wahrscheinlichsten, nicht berücksichtigt. Dennoch lässt sich ebenfalls aufgrund der Diffraktionsdaten auf eine Koexistenz verschiedener magnetischer Phasen schließen. Abb.3.6(b) zeigt die Maße  $N_\sigma(T)$  der besten Verfeinerungen von Modellen mit  $6'_3$ -Achse. Ein deutliches Anwachsen der Maße im Bereich des diffusen Phasenübergangs ist zu verzeichnen, offensichtlich ist keines der Modelle in der Lage, die Daten im Bereich des Phasenübergangs ähnlich gut zu beschreiben, wie oberhalb und unterhalb des Phasenübergangs.

### Magnetisierungen der Untergitter

Abb.3.7(a) zeigt die Temperaturvariation der integrierten Intensitäten der beiden stärksten magnetischen Reflexe (100) und (101).<sup>2</sup> Während (100) schnell Sättigung erreicht und erst bei  $T = 6$  K wieder einen Sprung in der Intensität verzeichnet, sinkt (101) im Bereich  $30K > T > 8$  K langsam auf Null um dann rasant anzusteigen. Dies weist beginnende  $R$ -Ordnung nach: nimmt man ausschließlich Mn-Ordnung an, so lassen sich bei Mn-Momenten in der  $AB$ -Ebene die magnetischen Strukturformfaktoren der Reflexe (100) und (101) in Abhängigkeit von  $\varphi := \angle(\mu_{\text{Mn}}, \vec{A})$ , berechnen.

$$I_{(100)} = \epsilon N_{(100)} A_{(100)} L_{(100)} f_{(100)}^2 4(1 - \cos(2\pi x))^2 \cos^2(\varphi) \mu_{\text{Mn}}^2 \quad (3.6)$$

$$I_{(101)} = \epsilon N_{(101)} A_{(101)} L_{(101)} f_{(101)}^2 4 \sin^2(2\pi x) 3 \frac{1+k-\cos^2(\varphi)}{1+k} \mu_{\text{Mn}}^2 \quad (3.7)$$

wobei

$$k = \frac{3A^2}{4C^2} \quad \text{wobei } A, C \text{ die Gitterkonstanten sind,}$$

$$N_{(100)} = 6 \quad \text{und} \quad N_{(101)} = 12 \quad \text{die Multiplizitäten der Reflexe}$$

$$A_{(100)} \quad \text{und} \quad A_{(101)} \quad \text{die Absorptionsfaktoren} \quad (3.8)$$

$$L_{(100)} \quad \text{und} \quad L_{(101)} \quad \text{die Lorenzfaktoren}$$

$$f_{(100)} \quad \text{und} \quad f_{(101)} \quad \text{die magnetischen Formfaktoren}$$

sind. Mit den Abkürzungen

$$k_{(100)} = 4 N_{(100)} A_{(100)} L_{(100)} f_{(100)}^2 (1 - \cos(2\pi x))^2$$

$$k_{(101)} = 12 N_{(101)} A_{(101)} L_{(101)} f_{(101)}^2 \sin^2(2\pi x)$$

$$\gamma = \frac{I_{(100)}}{I_{(101)}} \quad (3.9)$$

$$A = \frac{k_{(100)}}{k_{(101)}}$$

erhält man

$$I_{(100)} = \epsilon \mu_{\text{Mn}}^2 k_{(100)} \cos^2 \varphi \quad (3.10)$$

$$I_{(101)} = \epsilon \mu_{\text{Mn}}^2 k_{(101)} \frac{1+k-\cos^2 \varphi}{1+k} \quad (3.11)$$

---

<sup>2</sup>Tatsächlich ist nur (101) ein rein magnetischer Reflex, (100) trägt auch nuklearen Anteil. Dessen Intensität ist jedoch praktisch Null und im Neutronenpulverdiffraktogramm nicht zu sehen.

und

$$\gamma = A \frac{(1+k) \cos^2 \varphi}{1+k - \cos^2 \varphi} \quad (3.12)$$

$$= A \frac{\cos^2 \varphi}{1 - \frac{\cos^2 \varphi}{1+k}} \quad (3.13)$$

$$\gamma - \frac{\gamma}{1+k} \cos^2 \varphi = A \cos^2 \varphi \quad (3.14)$$

$$\cos^2 \varphi = \frac{\gamma}{A + \frac{\gamma}{1+k}} \quad (3.15)$$

und schließlich

$$\varphi = \arccos \left( \sqrt{\frac{\gamma}{A + \frac{\gamma}{1+k}}} \right) \quad (3.16)$$

Nun kann man den thermodynamischen Mittelwert des Spins am Manganplatz berechnen.

$$I_{(100)} = \epsilon \mu_{\text{Mn}}^2 k_{(100)} \cos^2 \varphi \quad (3.17)$$

$$= \epsilon \mu_{\text{Mn}}^2 k_{(100)} \frac{\gamma}{A + \frac{\gamma}{1+k}} \quad (3.18)$$

$$= \epsilon \mu_{\text{Mn}}^2 \frac{1}{\frac{I_{(101)}}{I_{(100)} k_{(101)}} + \frac{1}{k_{(100)} \frac{1}{1+k}}} \quad (3.19)$$

Man erhält

$$\sqrt{\epsilon} \mu_{\text{Mn}} = \sqrt{\epsilon} \mu_{\text{Mn}} (I_{(100)}, I_{(101)}) = \sqrt{\frac{I_{(101)}}{k_{(101)}} + \frac{1}{1+k} \frac{I_{(100)}}{k_{(100)}}} \quad (3.20)$$

als Funktion des Manganspins. Zur Überprüfung ergibt

$$I_{(101)} = \epsilon \mu_{\text{Mn}}^2 k_{(101)} \frac{1+k - \cos^2 \varphi}{1+k} \quad (3.21)$$

$$= \epsilon \mu_{\text{Mn}}^2 k_{(101)} \frac{1+k - \frac{\gamma}{\frac{k_{(100)}}{k_{(101)} + \frac{\gamma}{1+k}}}}{1+k} \quad (3.22)$$

$$= \epsilon \mu_{\text{Mn}}^2 k_{(101)} \left( 1 - \frac{\frac{\gamma}{1+k}}{\frac{k_{(100)}}{k_{(101)} + \frac{\gamma}{1+k}}} \right) \quad (3.23)$$

$$= \epsilon \mu_{\text{Mn}}^2 \frac{1}{\frac{1}{k_{(101)}} + \frac{I_{(100)}}{I_{(101)} k_{(100)} \frac{1}{1+k}}} \quad (3.24)$$

natürlich die gleiche Funktion (3.20).

Das tatsächlich gemessene Intensitätsverhältnis, Abb.3.7(b), übersteigt unterhalb von  $T < 34$  K den berechneten Maximalwert bei weitem. Minimales und maximales  $\gamma$ , bei  $P6'_3c'm$  bzw.  $P6'_3cm'$  erreicht, Abb.3.7(c) und Abb.3.7(d) ist als rote bzw. blaue Hilfslinie zusätzlich in (b) eingezeichnet. Spätesten unterhalb von  $T = 34$  K liegen also geordnete Ho-Momente vor. Dabei ordnet Ho oberhalb des Phasenübergangs, in  $P6'_3cm'$ , mit

$$\begin{aligned} \text{Ho(2a):} \\ \vec{\mu}(0, 0, 0.28) := (0, 0, |\mu|) \quad \vec{\mu}(0, 0, 0.78) := (0, 0, -|\mu|) \end{aligned} \quad (3.25)$$

$$\begin{aligned} \text{Ho(4b):} \\ \vec{\mu}(1/3, 2/3, 0.23) := (0, 0, -|\mu|) \quad \vec{\mu}(1/3, 2/3, 0.73) := (0, 0, |\mu|) \\ \vec{\mu}(2/3, 1/3, 0.23) := (0, 0, -|\mu|) \quad \vec{\mu}(2/3, 1/3, 0.73) := (0, 0, |\mu|) \end{aligned} \quad (3.26)$$

unterhalb des Phasenübergangs, in  $P6_3cm$ , mit

$$\begin{aligned} \text{Ho(2a):} \\ \vec{\mu}(0, 0, 0.28) := (0, 0, 0) \quad \vec{\mu}(0, 0, 0.78) := (0, 0, 0) \end{aligned} \quad (3.27)$$

$$\begin{aligned} \text{Ho(4b):} \\ \vec{\mu}(1/3, 2/3, 0.23) := (0, 0, -|\mu|) \quad \vec{\mu}(1/3, 2/3, 0.73) := (0, 0, |\mu|) \\ \vec{\mu}(2/3, 1/3, 0.23) := (0, 0, |\mu|) \quad \vec{\mu}(2/3, 1/3, 0.73) := (0, 0, -|\mu|), \end{aligned} \quad (3.28)$$

durch die drei sich kreuzenden Spiegelebenen  $..m$  in Ho(2a) ist magnetische Ordnung der 2(a)-Position verboten.

Eine analoge Rechnung mit temperaturabhängigen Volumenanteilen  $V$  und  $1 - V$  der Strukturen  $P6'_3c'm$  und  $P6'_3cm'$  ergibt durch

$$\sin \varphi = \sqrt{1 - V} \quad \text{und} \quad \cos \varphi = \sqrt{V} \quad (3.29)$$

wegen Satz 5 dasselbe Ergebnis.

Mit Kenntnis der vorliegenden interplanaren Kopplung, oberhalb von  $T = 6$  K durch eine  $6'_3$ -Achse, unterhalb durch eine  $6_3$ -Achse, und mit Kenntnis von der beginnenden Ho-Ordnung unterhalb von  $T = 34$  K, ist die Struktur unter Annahme einer Anisotropie einer leichten Ebene und Annahme nur einer vorliegenden magnetischen Phase im Bereich des diffusen Phasenübergangs problemlos zu verfeinern. Unterschiedliche magnetische Ordnung der 2(a)- und der 4(b)-Position zu trennen ist auf Basis der verwendeten Daten nicht zuverlässig möglich, oberhalb des Tieftemperaturphasenübergangs werden die magnetischen Momente der beiden Ho-Positionen dem Betrage nach gleich gesetzt.

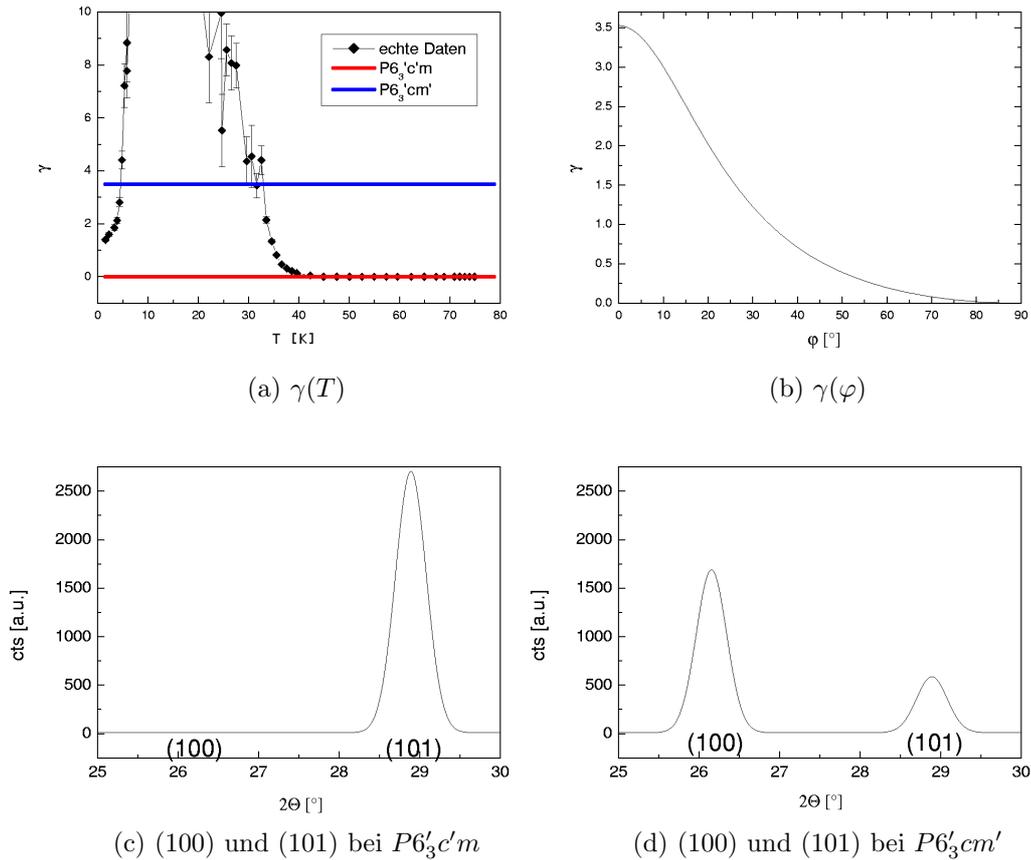


Abbildung 3.7: Aus der Temperaturvariation des Verhältnisses  $\gamma$  der integrierten Intensitäten der magnetischen Reflexe (100) und (101) (a) lässt sich der Einsatz der Ho-Ordnung abschätzen. Abhängig vom Winkel  $\varphi = \angle(\mu_{\text{Mn}}, \vec{A})$  sind, falls ausschließlich Mn ordnet, nur bestimmte Verhältnisse  $\gamma$  möglich (b). Minimale und maximale Intensitätsverhältnisse sind durch die Diffraktogramme der Strukturen  $P6_3c'm$  (c) und  $P6_3cm'$  (d) gegeben und rot bzw. blau in (a) eingezeichnet. Offensichtlich beginnt Ho wenigstens unterhalb von  $T = 34$  K zu ordnen. Messungen 269-323, Tab.A.4.

$\mu_{\text{Mn}}$ (3.30)	$T_N$ (3.30)	$\alpha$ (3.30)	$\beta$ (3.30)	$\chi^2$ (3.30)
3.19(5)	75.7(2)	3.2(4)	0.33(2)	0.41
$\mu_{\text{Mn}}$ (3.30)	$T_N$ (3.31)	$\beta$ (3.31)	-	$\chi^2$ (3.31)
3.78(4)	75.3(1)	0.245(8)	-	1.18

Tabelle 3.1: *Parameter der empirischen Formel [42] (3.30) bzw. einer Landauartigen Formel (3.31).*

Abb.3.8 fasst diese Ergebnisse der Diffraktion am  $\text{HoMnO}_3$  Pulver zusammen. Eine Anpassung mit der empirischen Formel [42]

$$\langle \mu \rangle = \mu_{\text{Mn}} \left( 1 - \left( \frac{T}{T_N} \right)^\alpha \right)^\beta \quad (3.30)$$

ergibt vorzügliche Übereinstimmung, die Werte  $\alpha, \beta$  sind jedoch schwer zu interpretieren. Eine Anpassung mit der Landau-artigen Funktion

$$\langle \mu \rangle = \mu_{\text{Mn}} \left( 1 - \frac{T}{T_N} \right)^\beta \quad (3.31)$$

ergibt ebenfalls gute Übereinstimmung und einen kritischen Parameter  $\beta$ , welcher mit dem kritischen Parameter anderer trigonalen Antiferromagneten, [14], vergleichbar ist, Tab.3.1.

### 3.2.4 Neutronendiffraktion an $\text{YMnO}_3$

Abb.3.9 zeigt die Temperaturvariation der magnetischen Reflexe (100) und (101) einer  $\text{YMnO}_{3-\delta}$ -Pulverprobe und eines  $\text{YMnO}_3$ -Einkristalls im Vergleich. Das Verhältnis  $\gamma$  ihrer Intensitäten beim Einkristall (a,c) entspricht unter Annahme einer interplanaren Kopplung mittels einer  $6'_3$ -Achse der nach optischen Messungen [33] zu erwartenden Raumgruppe  $P6'_3cm'$ , im Gegensatz zur Pulverprobe (b,d).<sup>3</sup>

Ein der Lösung des magnetischen Strukturproblems bei  $\text{HoMnO}_3$  entsprechender Vergleich der statistischen Maße  $N_\sigma$  der in Frage kommenden Modelle  $P6'_3$ ,  $P6_3$  sowie eine Mischung der magnetischen Phasen  $P6'_3cm'$

<sup>3</sup>Bei identischen Übergangstemperaturen sind die Verhältnisse der Intensitäten zwar praktisch reziprok zu einander, bis auf einen naturgemäß sehr viel stärkeren Untergrund bei der Pulvermessung, aber es gingen winkelabhängige Größen, wie Temperaturfaktoren und Absorption zuvor ein. Die Identität  $q(\text{Pulver}) = I(100)/I(101)(\text{Pulver}) = 1/q(\text{EK}) = I(101)/I(100)(\text{EK})$  entspricht damit keiner Identität der magnetischen Struktur faktoren und ist daher zufällig.

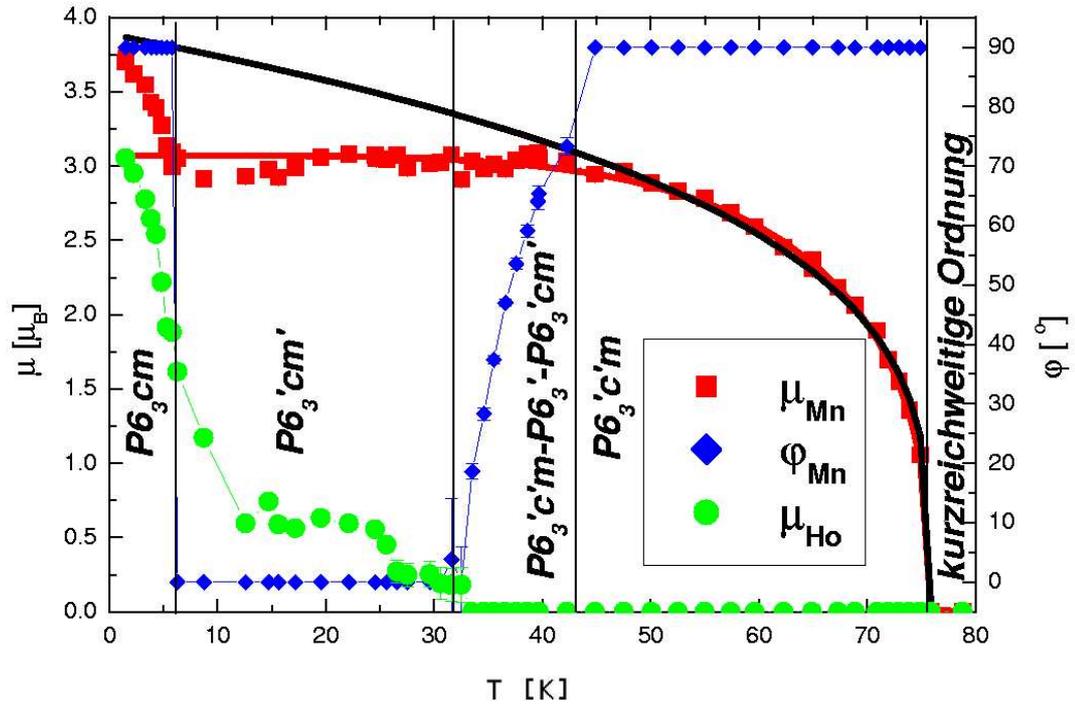


Abbildung 3.8: Mit den Ergebnissen aus der Betrachtung des Maßes  $q(T)$ , Abb.3.6, sowie der Betrachtung des Intensitätsverhältnisses  $\gamma(T)$ , Abb.3.7 ist eine präzise und eindeutige Verfeinerung der magnetischen Struktur unter Annahme einer Anisotropie einer leichten Ebene und Annahme nur einer vorliegenden magnetischen Phase im Bereich des diffusen Phasenübergangs unproblematisch. Als zusätzliche Linien sind Anpassungen einer empirischen (rot) und einer Landau-artigen Formel (schwarz) an die Mn-Ordnung eingezeichnet, Tab.3.1. Die Verfeinerungen basieren auf den Messungen 269-323, Tab.A.4.

$\mu_{\text{Mn}}$ (3.30)	$T_N$ (3.30)	$\alpha$ (3.30)	$\beta$ (3.30)	$\chi^2$ (3.30)
3.64(7)	66.00(9)	2.2(7)	0.34(8)	1.41
$\mu_{\text{Mn}}$ (3.30)	$T_N$ (3.31)	$\beta$ (3.31)	-	$\chi^2$ (3.31)
3.78(6)	66.00(6)	0.25(2)	-	1.07

Tabelle 3.2: *Parameter der empirischen Formel [42] (3.30) bzw. einer Landauartigen Formel (3.31).*

und  $P6_3c'm$  gegeneinander favorisiert die magnetische Raumgruppe  $P6_3'$ , Abb.3.10. Dabei wurden die Atompositionen aus [112] zuerst durch eigene Messungen bestätigt und anschließend als gegeben vorausgesetzt.

Eine so radikal unterschiedliche Magnetstruktur bei einer Pulverprobe gegenüber einem Einkristall lässt einen Einfluss der Korngrößen vermuten. Tatsächlich fand Mogck [80] bei perowskitischen Manganiten eine Abhängigkeit der longitudinalen wie transversalen Magnetisierung von der Korngröße von mehreren Größenordnungen. Dennoch besteht im Neutronendiffraktogramm kein merklicher Unterschied zwischen Pulverproben mit Korngröße  $> 63\mu m$  bzw.  $< 63\mu m$ , Abb.3.11. Rietveld-Verfeinerungen ergaben kein unterschiedliches Ergebnis, ebensowenig bei nach Korngrößen getrennten  $\text{HoMnO}_3$ -Pulverproben, hier nicht gezeigt. Dennoch sind dadurch Einflüsse der Korngrößen nicht endgültig ausgeschlossen: die Proben bestanden aus Clustern, diese jedoch wieder aus Kristalliten mit wenigen  $\mu m$  Durchmesser, Abb.A.1. Eine Siebung, Abb.A.2, trennt aber nur nach stabilen Clustern dieser Kristallite. Insbesondere in Anbetracht der Tatsache, dass die antiferromagnetischen Domänen hexagonaler Manganite an die ferroelektrischen Domänen koppeln [30, 38], erscheint ein Einfluss der Korngrößen nachwievor möglich.

Rietveld-Verfeinerungen der  $\text{YMnO}_{3-\delta}$  mit zusätzlichem Parameter  $1-\delta_{ap}$  und  $1-\delta_{eq}$  als Besetzungszahlen der apikalen Sauerstoffpositionen O(1), O(2) und den äquatorialen Sauerstoffpositionen O(3), O(4) ergaben mit  $\delta_{eq} = 0.05(5)$ ,  $\delta_{ap} = 0.10(5)$  minimal bessere Maße, jedoch schwankten die Sauerstoffdefizite deutlich. Da weder Messungen der longitudinalen Magnetisierung, Abb.3.15, weder Messungen der spezifischen Wärme [105], noch Röntgendiffraktion, (hier nicht abgebildet) eine merkliche Fremdphase nachweisen konnten, ist ein Sauerstoffdefizit noch die beste Erklärung für die grundsätzlich andere Magnetstruktur der Pulverprobe, es ist dann eine  $\text{YMnO}_{3-\delta}$ -Pulverprobe,  $\delta = 0.04(5)$ . Abb.3.12 fasst die Ergebnisse der Verfeinerung zusammen. Die Magnetisierung lässt sich mit der empirischen (3.30) [42] oder der Landau-artigen Funktion (3.31) gut anpassen, Tab.3.2.

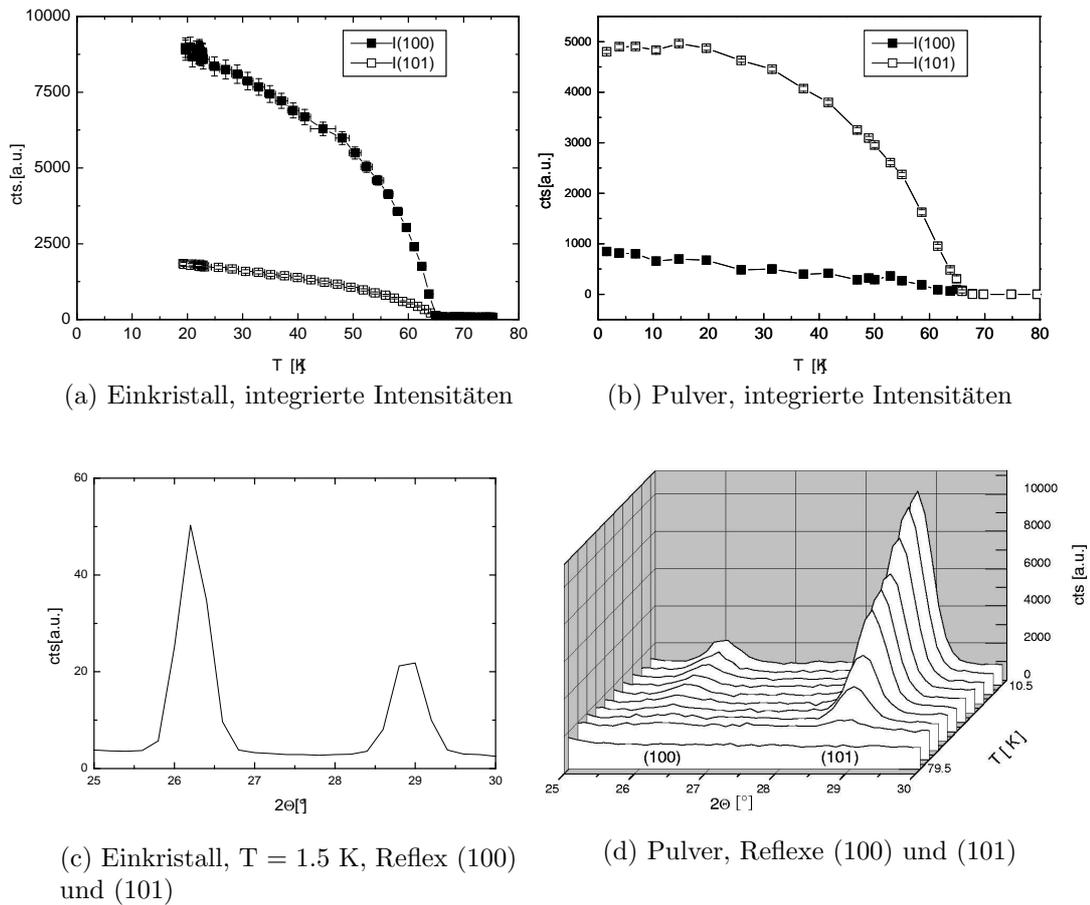


Abbildung 3.9: Vergleichende Messungen an  $YMnO_3$  zeigen bei dem Einkristall keinen Widerspruch zur Raumgruppe  $P6_3cm'$  der gängigen Literatur (a,c). Die Pulverprobe (b,d) muss jedoch mit der niedersymmetrischen Raumgruppe  $P6_3'$  verfeinert werden, es liegt derselbe Fall wie im Bereich des diffusen Phasenübergangs von  $HoMnO_3$  vor. Messungen 1-28, Tab.A.8 (Pulver), 10, 12, Tab.A.8 (Einkristall). Zur besseren Veranschaulichung wurde (c) wurde aus den Rohdaten in Pulverdaten transformiert.

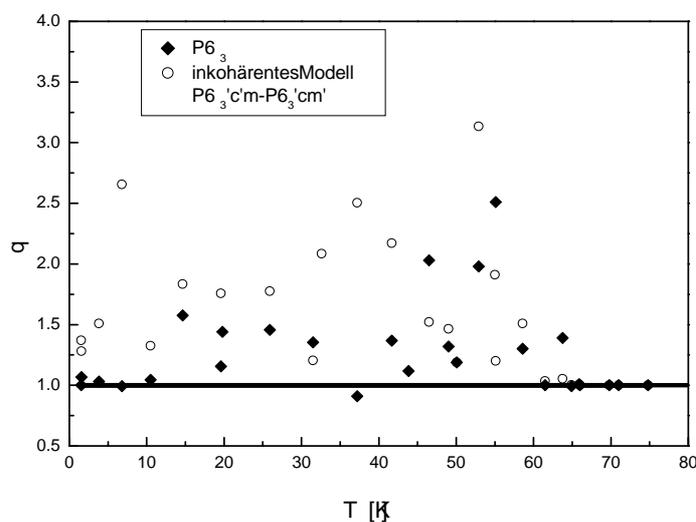
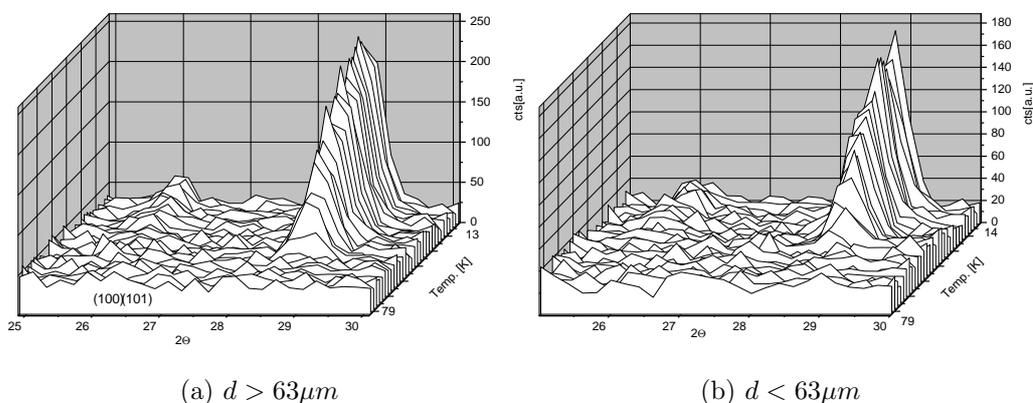


Abbildung 3.10: Ein Vergleich der statistischen Maße  $N_\sigma$  favorisiert die magnetische Raumgruppe  $P6'_3$ .



(a)  $d > 63\mu\text{m}$

(b)  $d < 63\mu\text{m}$

Abbildung 3.11: Die naheliegende Erklärung des Unterschieds zwischen Einkristall- und Pulveraufnahmen an  $\text{YMnO}_3$  liegt in unterschiedlichen Korngrößen. Dem widerspricht jedoch das identische Temperaturverhalten der magnetischen Struktur in nach Korngrößen getrennten Proben (a) und (b), Messungen 34, 35, Tab.A.8. Messungen an  $\text{HoMnO}_3$ , 327, 328, Tab.A.4 ergaben ein identisches Ergebnis (hier nicht gezeigt). Aufgrund Untersuchungen mittels Lichtmikroskopie und Lasergranulometrie an den verwendeten Proben, s. Anhang A.3, ist dennoch ein Korngrößeneffekt nicht auszuschließen.

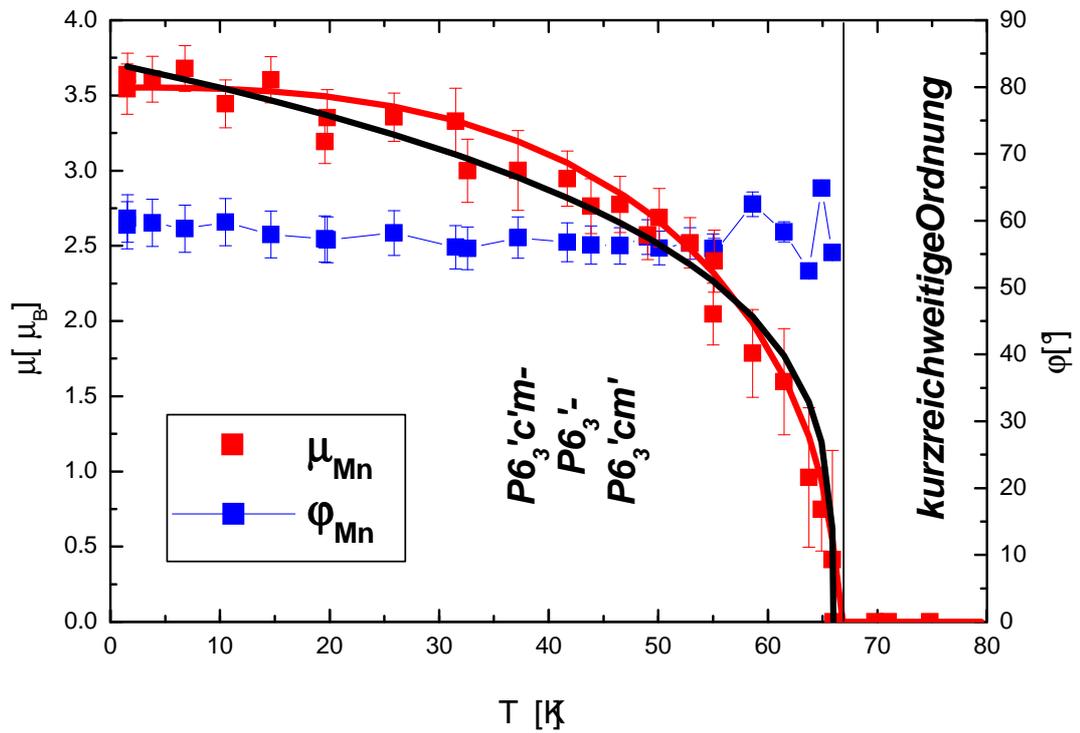


Abbildung 3.12: Unter Annahme einer einzigen magnetischen Raumgruppe stellt sich bei  $YMnO_{3-\delta}$  ein Spinwinkel von  $60^\circ$  ein. Als zusätzliche Linien sind Anpassungen einer empirischen (rot) und einer Landau-artigen Formel (schwarz) an die Mn-Ordnung eingezeichnet, Tab.3.2.

### 3.2.5 Neutronendiffraktion an $\text{HoMnO}_3$ -Einkristallen

Bei einem Phasenübergang, welcher offensichtlich durch Ho-Ordnung induziert wurde, scheint es unglaublich, dass geordnete magnetische Ho-Momente der  $2(a)$ -Position wieder ihre Ordnung verlieren. Eine detailliertere Analyse des Phasenübergangs  $P6_3c'm' \Rightarrow P6_3cm$  bei  $T = 6$  K bringt Einsicht. Ein Vergleich der magnetischen Strukturaktoren der Raumgruppen  $P6_3cm$  und  $P6_3c'm'$  ergibt bei geordneten Ho-Momenten gemäß (3.25-3.28) und gegebenen Atompositionen einige wenige Reflexe, welche sich zur Analyse dieses Phasenübergangs eignen. Beispielsweise besitzt der rein magnetische Reflex (301) in der Raumgruppe  $P6_3c'm'$  noch schwache Intensität, ist aber in  $P6_3cm$  ausgelöscht.

Abb.3.13 zeigt eine Weissenberg-Aufnahme eines  $\text{HoMnO}_3$ -Einkristalls bei  $T = 1.5$  K, dargestellt im reziproken Raum. Die Reflexe (301) und  $(30\bar{1})$  zeigen klar Intensität, das Ergebnis aus den Pulveraufnahmen muss offensichtlich geeignet modifiziert werden. Zudem sind weitere in  $P6_3cm$  verbotene Reflexe klar zu sehen, z.B. (001),  $(00\bar{1})$ , (003),  $(00\bar{3})$ , ..., die magnetische  $6_3$ -Achse ist offensichtlich gebrochen.

Abb.3.14 zeigt die temperaturabhängige Intensität der Reflexe (001) und (301): Exakt bei der erwarteten Temperatur des Phasenübergangs aus der spezifischen Wärme, Abb.3.1, bzw. aus dem Vergleich der statistischen Maße, Abb.3.6 bricht die Intensität von (301) auf einen Wert nahe Null zusammen, um dann weiter anzusteigen und die Intensitäten oberhalb des Phasenübergangs noch zu übersteigen. (001) steigt mit wachsender Ho-Ordnung an, der Intensität des Reflexes ist die Ho-Ordnung aus der Pulverdiffraktion hinterlegt; ebenso wie die Ho-Ordnung zeigt die Reflex-Intensität drei Wendepunkte. Dies bestätigt den Hinweis eines langsam anwachsenden Reflexes (001) aus den Pulvermessungen, Abb.3.5(a).

### 3.2.6 Kurzreichweitige magnetische Ordnung

Aus der Theorie, Kapitel 2, war abzuleiten, dass aufgrund der unterschiedlichen Austauschpfade und der elektrischen Konfiguration des Mn, zweidimensionale kurzreichweitige Ordnung in allen hexagonalen Manganiten zu vermuten ist. Zusätzliche Hinweise darauf findet man in der Entropie oberhalb der Néeltemperatur, Abb.3.1, durch die Temperaturhysterese in der Magnetostraktion, Abb.3.2, sowie direkt durch den typischen Untergrund eines zweidimensionalen Strukturaktors in Abb.3.5(a).

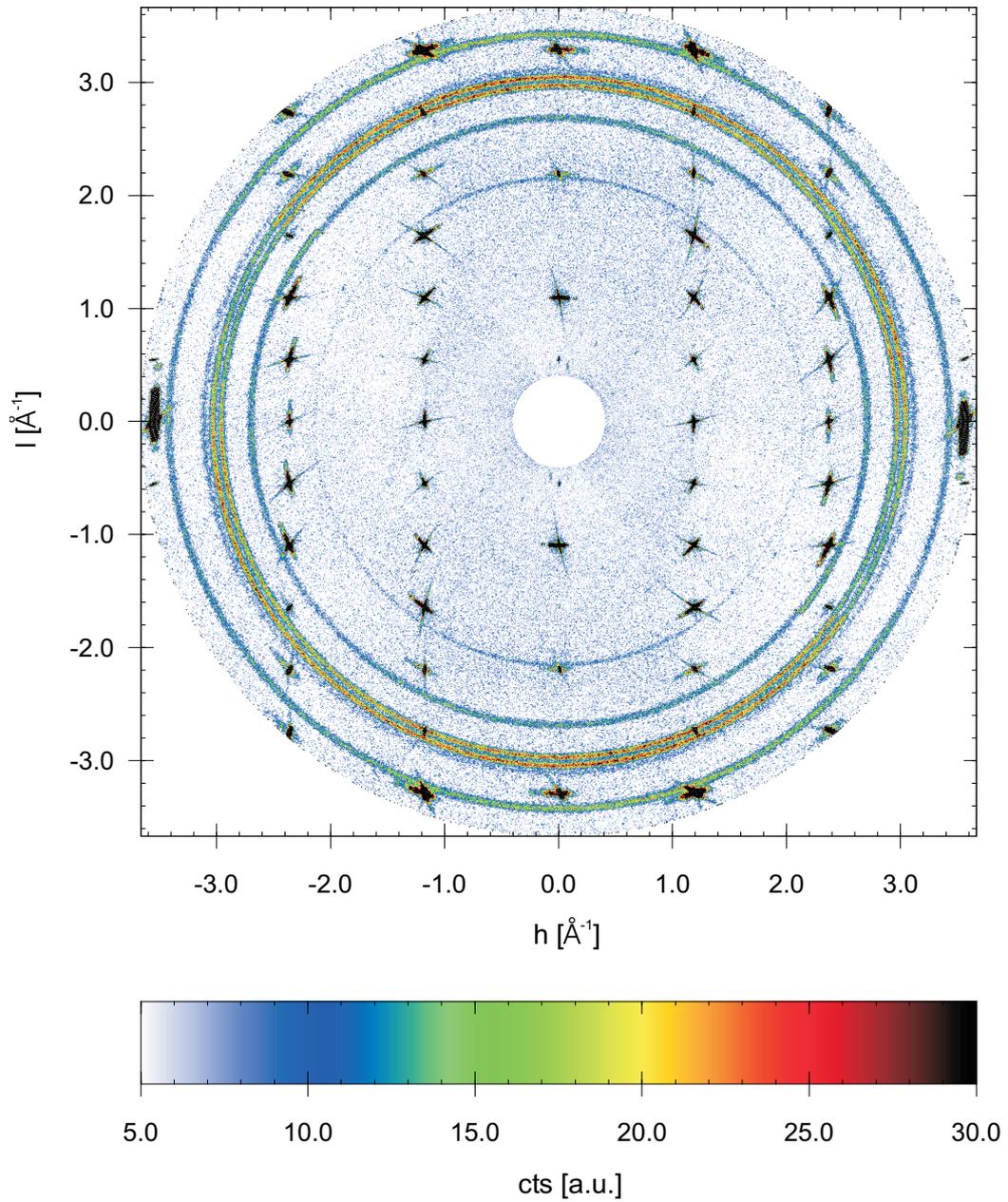
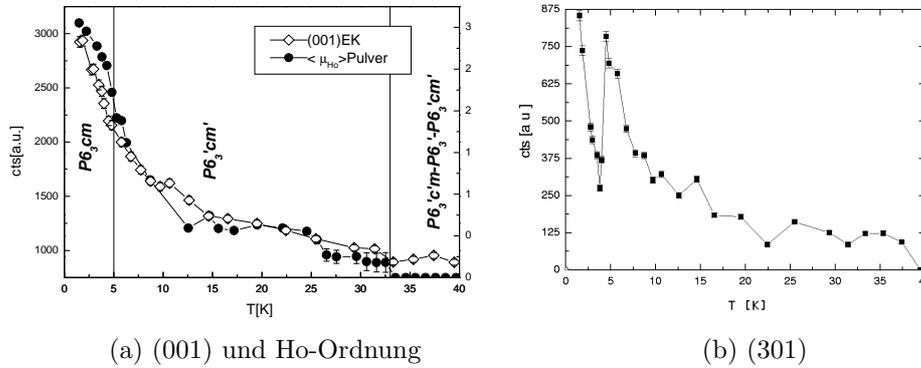


Abbildung 3.13: Eine Weissenberg-Aufnahme der  $(h0l)$ -Ebene eines  $\text{HoMnO}_3$ -Einkristalls bei  $T = 1.5$  K widerlegt die Raumgruppe  $P6_3cm$ , das Ergebnis der Pulvermessungen muss modifiziert werden. In  $P6_3cm$  verbotene Reflexe, wie  $(001)$ ,  $(00\bar{1})$ ,  $(003)$ ,  $(00\bar{3})$ ,  $(301)$ ,  $(30\bar{1})$ , zeigen klar von Null verschiedene Intensität. Messung 3, Tab.A.10.



(a) (001) und Ho-Ordnung

(b) (301)

Abbildung 3.14: Aufnahmen der Einzelintensitäten der Reflexe (001) (a) und (301) (b) zeigen, dass mit wachsender Ho-Ordnung die  $6'_3$ - bzw.  $6_3$ -Achse zunehmend verzerrt wird, das Mn-Gitter beginnt, antiferromagnetisch zu verhalten. Bei  $T = 6 \text{ K}$  induziert die Ho-Ordnung einen Phasenübergang, (301) bricht zusammen und zeigt dann unterhalb  $T = 6 \text{ K}$  einen Reorientierungsprozess. Messung 4, Tab.A.10. Dem Reflex (100) ist in unterschiedlicher Skalierung, blinde Symbole, das geordnete Ho-Moment aus den Pulverdiffraktionsexperimenten, Messungen 269-323, Tab.A.4 hinterlegt.

### Magnetische Suszeptibilität von $\text{YMnO}_{3-\delta}$ -Pulver

Der Temperaturbereich der kurzreichweitigen magnetischen Ordnung lässt sich äußerst präzise durch temperaturabhängige Messungen der Magnetisierung bestimmen, Abweichung von der Linearität der reziproken Suszeptibilität zeigen dabei magnetische Korrelationen an. Abb.3.15 zeigt die reziproke magnetische Suszeptibilität der eventuell Sauerstoff-defizitären  $\text{YMnO}_{3-\delta}$ -Pulverprobe. Erst oberhalb der Raumtemperatur geht sie in eine Gerade über. Vergleichbare Messungen an  $\text{HoMnO}_3$  sind möglich, aber aufgrund des hohen magnetischen Momentes des  $\text{Ho}^{3+}$  und dem damit verbundenen hohen paramagnetischen Untergrund wenig sinnvoll, es ist anzunehmen, dass das isostrukturelle  $\text{YMnO}_3$  sich deutlich oberhalb der Ho-Ordnung identisch verhält.

### Weissenberg-Aufnahmen an Einkristallen und Abschätzung des magnetischen Austauschs

Erwartungsgemäß zeigen Weissenberg-Aufnahmen von  $\text{HoMnO}_3$ , dargestellt im reziproken Raum, deutliche diffuse Streifen parallel  $h = 0$  oberhalb der Néeltemperatur, Abb.3.16. Aufnahmen an  $\text{ErMnO}_3$  zeigen identische Streifen [72]. Aufgrund des hohen paramagnetischen Untergrunds von  $\text{Ho}^{3+}$  bzw.  $\text{Er}^{3+}$

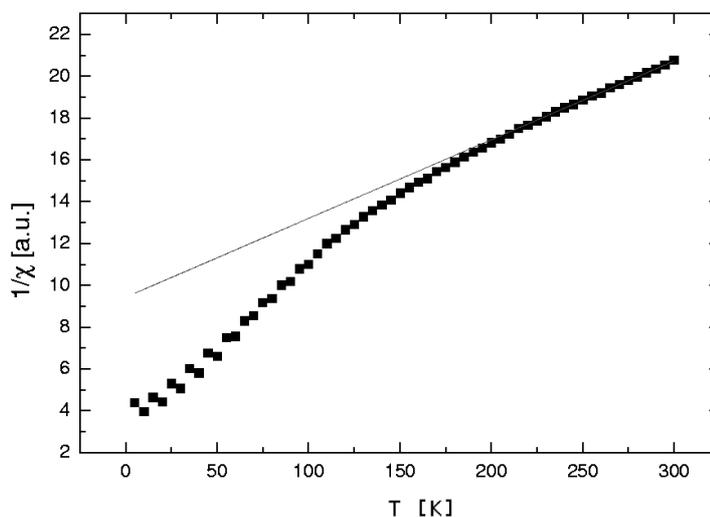


Abbildung 3.15: Die reziproke Suszeptibilität von dem  $\text{HoMnO}_3$  isostrukturellen  $\text{YMnO}_{3-\delta}$  zeigt erst oberhalb der Raumtemperatur eine Annäherung an die Linearität. Starke magnetische Korrelationen sind offensichtlich weit oberhalb der Néeltemperatur noch zu verzeichnen. Messung 26, Tab.A.11.

ist eine Messung mit genügender Statistik sehr aufwändig, es ist sinnvoll zu hexagonalen Manganiten mit diamagnetischem  $R^{3+}$  überzugehen.

Abb.3.17 zeigt Schnitte durch Streifen diffuser Intensität bei  $\text{YMnO}_3$  an der Position im Weissenbergbild ( $h01/2$ ), also fern wohlgeordneter Reflexe. Noch bei  $T = 150$  K ist diffuse Intensität, wenn auch mit enormer Linienbreite  $> 10^\circ$  zu erkennen. Es handelte sich bei dieser Abbildung schon um geglättete Daten, eine Anpassung ist daher aufgrund zu schlechter Statistik nicht sinnvoll.

Abb.3.18(a-c) zeigt jeweils links oben Weissenberg-Aufnahmen an dem  $\text{YMnO}_3$ -Einkristall, Neutronen,  $\lambda = 2.396\text{\AA}$ , rechts unten Verfeinerungen basierend auf einer erweiterten Molekularfeldtheorie. Die Verfeinerungen wurden mit dem Programm TVTueb, welches von Hoffmann und Schneider im Rahmen ihrer Dissertationen entwickelt wurde [50, 51, 99], durchgeführt. Verfeinerungen mit unterschiedlichen intraplanaren bzw. interplanaren Austauschpfaden waren nicht stabil. Die Aufspaltung der Austauschpfade durch  $\Gamma_1: P6_3cm \Rightarrow P6_3cm$  wird vernachlässigt und nur je ein intra- bzw. interplanarer Austauschpfad  $J_{xy}$  und  $J_z$  betrachtet. Tab.3.3 zeigt die Ergebnisse der Verfeinerungen. Wie zu erwarten dominiert antiferromagnetischer intraplanarer Superaustausch, der antiferromagnetische Super-Superaustausch wird auf etwa drei Größenordnungen geringere Werte angepasst. Unterhalb des Einsatzes der dreidimensionalen langreichweitigen magnetischen Ordnung bei

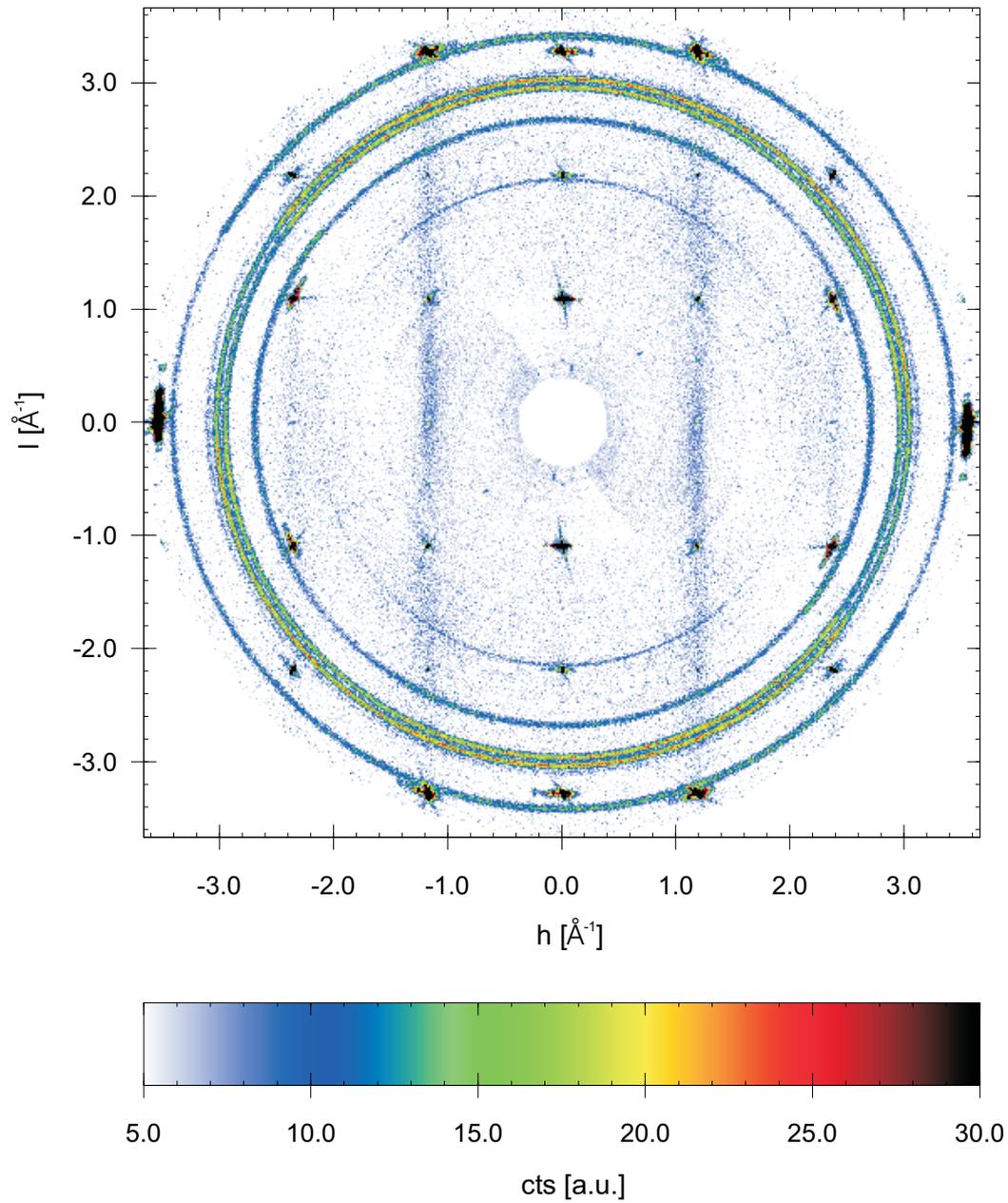


Abbildung 3.16: Neutronendiffraktion am  $\text{HoMnO}_3$ -Einkristall,  $\lambda = 2.396 \text{\AA}$ : Streifen  $\parallel h = 0$  im Diffraktionsbild zeigen magnetische kurzreichweitige Ordnung in  $\text{HoMnO}_3$  auf. Messung 2, Tab.A.10.

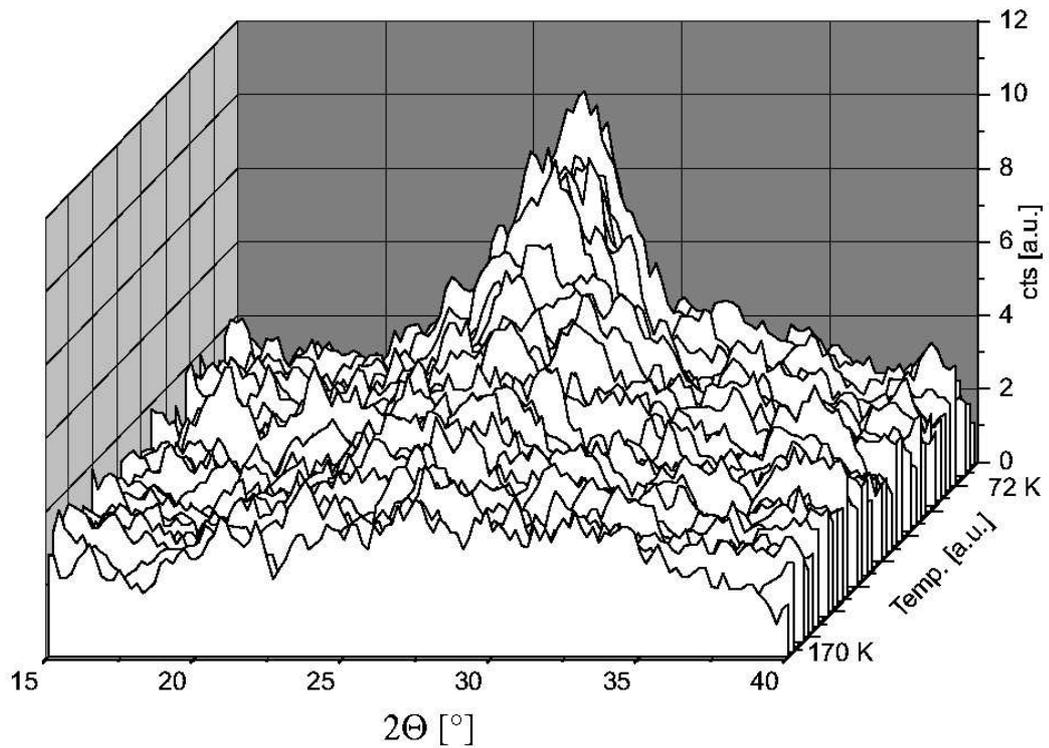


Abbildung 3.17: Neutronendiffraktion am  $YMnO_3$ -Einkristall,  $\lambda = 2.396 \text{ \AA}$ : Die magnetische kurzreichweitige Ordnung nachweisenden Streifen  $\parallel h = 0$  im Diffraktionsbild lassen sich bei  $YMnO_3$  noch bis  $T > 150 \text{ K}$  nachweisen. Eine Anpassung ist aufgrund geringer Statistik nicht sinnvoll, die Abbildung zeigt geglättete Daten. Messung 11, Tab.A.10.

Temp.	Skal.	Unterg.	$J_{xy}$ [K]	$J_z$ [K]	$\chi^2$
71 K	1840(20)	1.782(5)	-1.1901(4)	-0.003(2)	1.57
74 K	1870(20)	0.686(6)	-1.2467(6)	-0.004(2)	1.58
150 K	2300(300)	0.96(6)	-1.351(1)	0	1.63

Tabelle 3.3: Verfeinerungen des Molekularfeldmodells auf die  $YMnO_3$ -Einkristalldaten weisen den interplanaren Austausch  $J_z$  als um etwa drei Größenordnungen schwächer als den intraplanaren Austausch  $J_{xy}$  aus. Trotz geringer Statistik bleiben die Austauschintegrale in etwa konstant. Aufgrund geringer Statistik wurde für  $T = 150$  K  $J_z = 0$  gesetzt.

$T_N$  verschwindet die zweidimensionale Ordnung natürlich nicht. Da das Mn-Moment nicht vollständig ordnet, verbleibt eine restliche kurzreichweitige 2D-Ordnung, Abb.3.5(a) oder Abb.A.4.

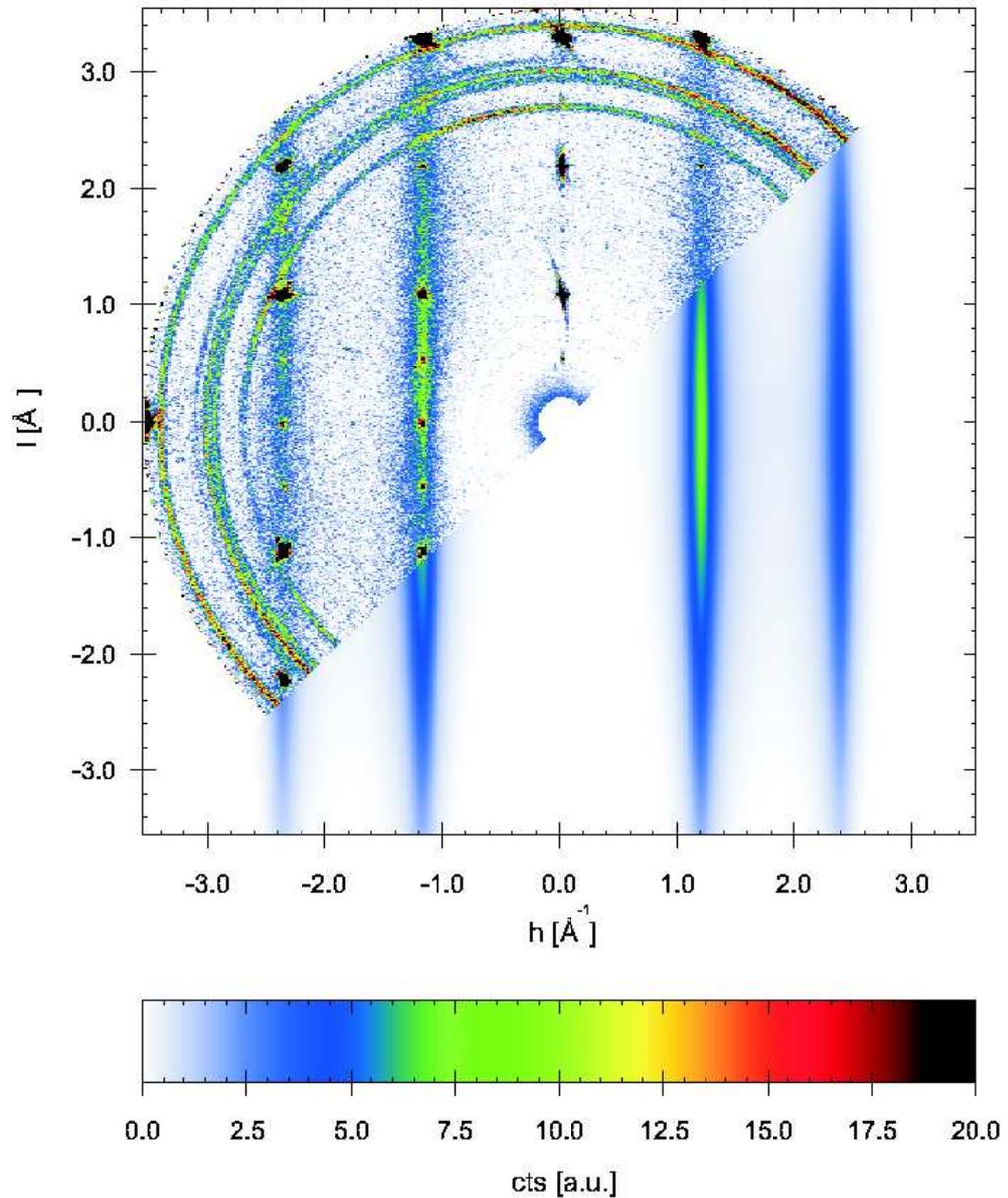
(a)  $T = 71 \text{ K}$ ,  $\chi^2 = 1.57$ 

Abbildung 3.18: (1) Weissenbergaufnahmen an einem  $YMnO_3$ -Einkristall, hier im reziproken Raum dargestellt, zeigen deutlich diffuse Intensitäten  $\parallel h = 0$  oberhalb von  $T = T_N$ . Offensichtlich liegt eine ausgeprägte zweidimensionale kurzreichweitige Ordnung vor: (a-c) oben links. weiter auf Seite 101

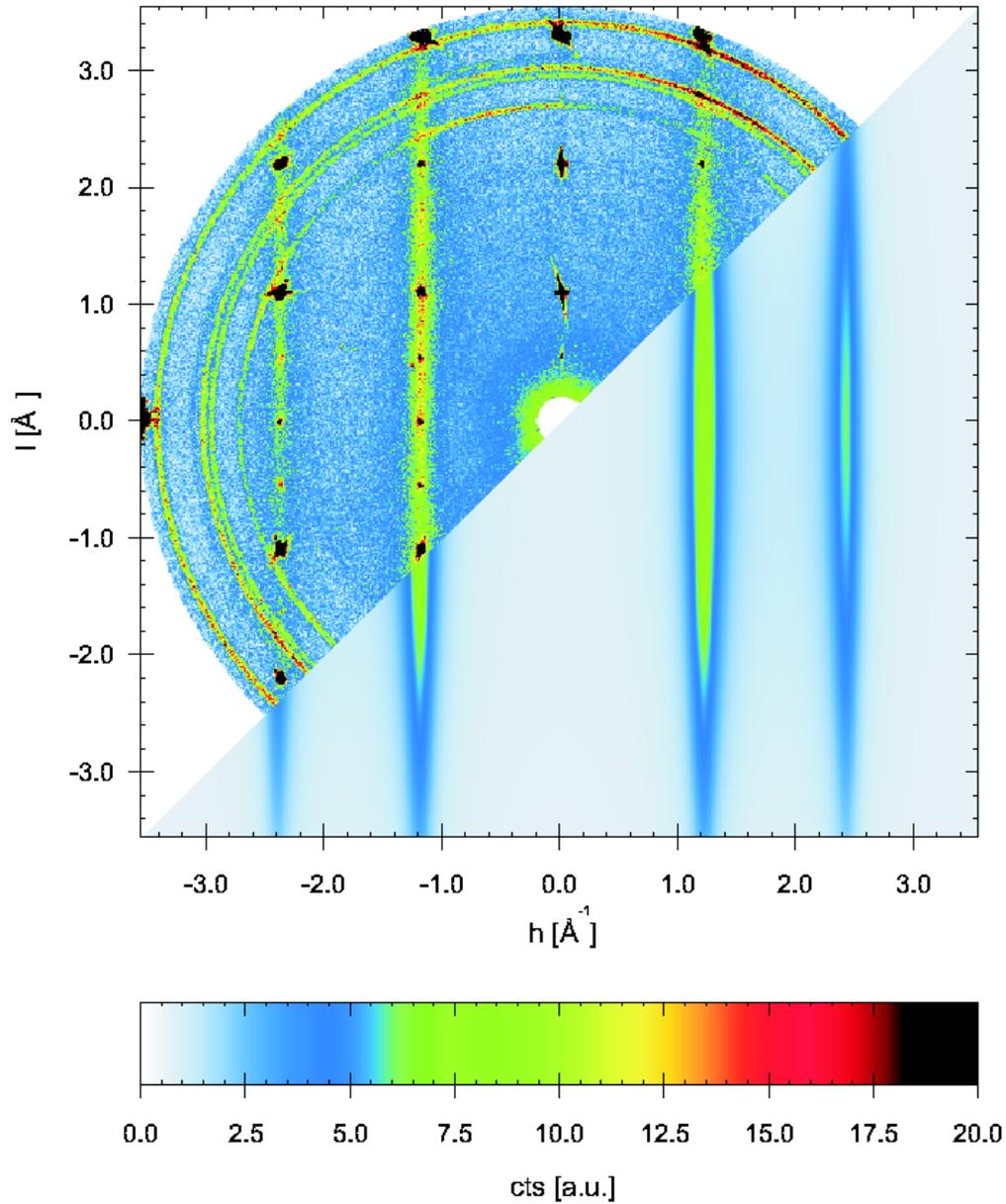


Abbildung 3.18: (2) Fortsetzung von Seite 100 *Ein Modell mit nur vier Parametern, inter- und intraplanarer Austausch, Untergrund und Skalierung, ließ sich bei allen vier Datensätzen mit guter Übereinstimmung anpassen, (a-c), unten rechts. Antiferromagnetischer* weiter auf Seite 102

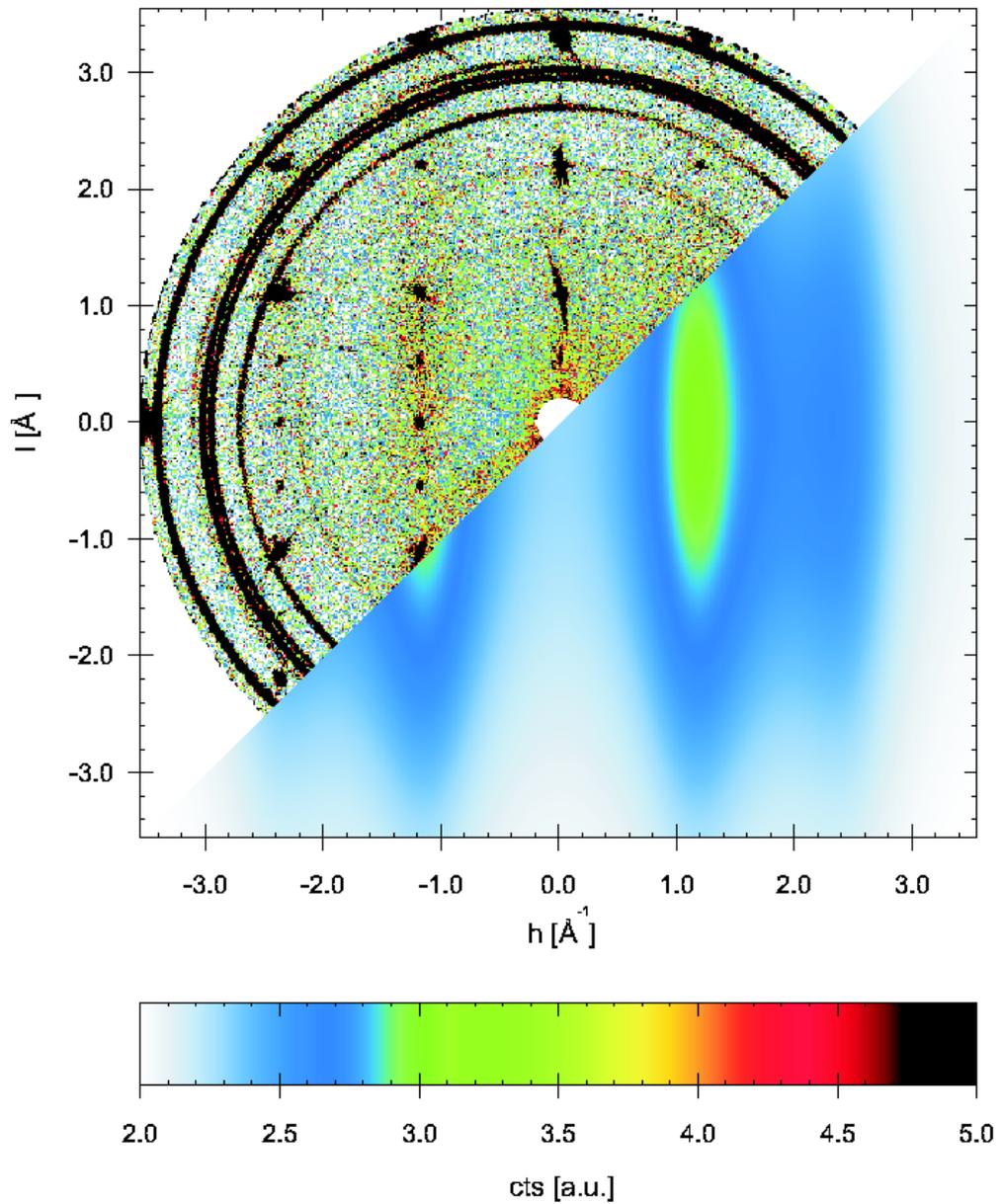
(c)  $T = 150 \text{ K}$ ,  $\chi^2 = 1.63$ 

Abbildung 3.18: (3) Fortsetzung von Seite 101 *intraplanarer Austausch* erzeugt die 2D kurzreichweitige Ordnung, Tab.3.3. Die Anpassungen wurden mit dem Programm TVTueb [50, 51, 99] durchgeführt. Messungen 6-8, Tab.A.10.

### 3.3 Diskussion

Basierend auf den Ergebnissen aus Kapitel 2 und den in diesem Kapitel dargestellten Messungen lassen sich die magnetischen Ordnungsprozesse in hexagonalen Manganiten wie folgt erklären:

1. Weit oberhalb der Raumtemperatur sind hexagonale Manganite noch zweidimensional kurzreichweitig geordnet, Abb.3.16-3.18, s.a. Entropie oberhalb der Néeltemperatur, Abb.3.1 und breite Intensitäten im Untergrund der Pulverdaten, Abb.3.5. Dies wird durch die Betrachtung der magnetischen Austauschpfade und die mit ihnen verbundenen Austauschintegrale  $J_{xy}$  und  $J_z$  verständlich, Abschnitt 2.2.1 und Tab.3.3. Der intraplanare Superaustausch  $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{3+}$  ist mehrere Größenordnungen stärker als der interplanare Super-Superaustausch  $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{3+}$ . Dennoch ist die zweidimensionale Ordnung nicht langreichweitig, da durch das Mermin-Wagner-Theorem verboten [77, 78, 79].
2. Um die Néeltemperatur zeigt  $\text{HoMnO}_3$  eine aussergewöhnliche Hysterese in der Magnetostraktion, Abb.3.2, ein deutlicher Hinweis auf einen Phasenübergang erster Ordnung. Gewöhnlich findet jedoch an der Néeltemperatur ein Phasenübergang zweiter Ordnung statt, man erwartet nur ein Minimum der inneren Energie.<sup>4</sup> Zudem zeigten weder Neutronendiffraktion noch Messungen der zweiten harmonischen [24] eine Temperaturhysterese in der magnetischen Ordnung.

Das Ergebnis lässt sich dennoch verstehen. Fiebig *et al.* fanden Vergrößerungen der antiferromagnetischen Domänen durch Tempern um die Néeltemperatur [28]: die Größe der Domänen wuchs auf ein Vielfaches an, wenn die Probe auf Temperaturen wenig oberhalb der Néeltemperatur aufgewärmt und anschließend wieder auf Temperaturen unterhalb der Néeltemperatur abgekühlt wurde. Offensichtlich koppelt die zweidimensionale magnetische Ordnung stark an das Gitter, namentlich an eine Verkürzung der hexagonalen Achse. Eine Erwärmung auf Temperaturen oberhalb der Néeltemperatur löst dabei die interplanare Kopplung.

Geht man von einem schwachen Anisotropieterm aus, welcher die Spinrichtung bezüglich der Spiegelebene  $..m$ , parallel oder senkrecht  $..m$ ,

---

<sup>4</sup>Dies gilt nicht zwingend für eine beginnende Ordnung eines Untergitters, sofern eine magnetische Ordnung eines anderen Untergitters schon vorlag. Gerade durch die Konkurrenz verschiedener Ordnungsphänomene wird die innere Energie i.A. verschiedene lokale Minima besitzen, man erwartet dann einen Phasenübergang erster Ordnung.

festlegt, so wird der starke Effekt des Temperns verständlich. Ähnlich dem Tempern eines Einkristalls verbessert das Tempern hier die Homogenität der Struktur, indem dem System die Energie zur Verfügung gestellt wird, Gitterfehler zu überwinden. Durch die schwache interplanare, die starke intraplanare Kopplung und den geringen Anisotropieterm liegen oberhalb der Néeltemperatur nur schwach korrelierte, praktisch getrennte Ebenen vor, welche Cluster mit jeweils  $120^\circ$  Strukturen und praktisch Energie-entarteten Einstellwinkel  $\varphi = \angle(\mu_{\text{Mn}}, \vec{A})$  bilden.

Die Temperaturhysterese der Magnetostriktion entspricht also einer vergrößerten intraplanaren Korrelationslänge in der zweidimensionalen kurzreichweitigen Ordnung und einer damit verbundenen Hysterese der Magnetostriktion der  $\vec{A}$ -Achse. Eine Hysterese in der langreichweitigen Ordnung tritt im Wesentlichen nicht auf, oder wenn, zumindest in einem sehr viel kleineren Temperaturintervall, da die polare Achse durch die Magnetostriktion der Einheitszelle verlängert wird. Dennoch liegt tatsächlich, aufgrund von Kopplung eines magnetischen und eines strukturellen Ordnungsparameters, ein Phasenübergang erster Ordnung vor - die Hysterese der Magnetostriktion ist als magnetoelektrischer Effekt zu sehen.

3. Das Mn-Untergitter in  $\text{HoMnO}_3$  bildet unterhalb der Néeltemperatur eine Struktur der Symmetrie  $P6'_3c'm$  aus, Ho bleibt ungeordnet. Dies entspricht einer der aus der Theorie, Abschnitt 2.3, hergeleiteten magnetischen Raumgruppen eines idealen hexagonalen Manganits mit negativer interplanarer Kopplung  $6'_3$  und bestätigt die Bestimmung der magnetischen Raumgruppen mittels optischer Messungen durch Fröhlich *et al.* [33] und Fiebig [23]. Offensichtlich sind direkt unterhalb Néeltemperatur hexagonale Manganite durch eine Kopplung durch eine  $6'_3$ -Achse und die Klassifizierung als verzerrter trigonaler Antiferromagnet mit leichter Ebene charakterisiert. Ihre Ordnung unterscheidet sich durch die Ausrichtung der magnetischen Momente des Mn senkrecht der Spiegelebene  $.m$ , bzw. innerhalb der Spiegelebene  $.m'$ , [33], die einzigen bekannten Ausnahmen sind die Messungen von Munoz *et al.* an  $\text{HoMnO}_3$  [84] und  $\text{YMnO}_3$  [83], welche jedoch den zuvor genannten optischen Messungen widersprechen sowie die hier gemessene evtl. Sauerstoff-defizitäre  $\text{YMnO}_{3-\delta}$ -Pulverprobe.
4. Bei Übergang zu tieferen Temperaturen kann die lokale magnetische Anisotropie wechseln, es können Phasenübergänge  $P6'_3c'm \Rightarrow P6'_3cm'$ , Abb.2.8, stattfinden, Abb.3.8, s.a.  $\text{ScMnO}_3$  und  $\text{LuMnO}_3$ , [27].

Der Übergang in  $\text{HoMnO}_3$  verläuft in einem diffusen Phasenübergang in einem breiten Temperaturbereich. Dieser Temperaturbereich ist stark von der Probe abhängig. Z.B. variieren die Übergangstemperaturen zwischen Probe 1, Tab.A.3, Abb.3.8, Probe 4, Tab.A.3, Abb.3.1, zuvor gemessenen, hier nicht gezeigten Pulverproben und den von Fiebig *et al.* vorgestellten einkristallinen Plättchen [27] um mehr als 5 K.

In dem Temperaturbereich des diffusen Phasenübergangs liegen nach Vergleich der statistischen Maße der besten Verfeinerungen der Pulverdiffraktogramme, Abb.3.6, Raumgruppen mit  $C_3$ -Achse vor, wahrscheinlich, da die Maße schlechter als bei den umgebenden Temperaturen sind, eine Phasenmischung  $P6'_3c'm$ ,  $P6'_3$ ,  $P6'_3cm'$ . Ein weiteres Indiz hierfür ist das in diesem Temperaturbereich fallende Anwachsen des Volumens der Einheitszelle. Die Magnetostraktion aufgrund des internen Feldes durch die Mn-Ordnung wird durch die Koexistenz verschiedener magnetischer Phasen geschwächt, Abb.3.2. Die Koexistenz der genannten magnetischen Phasen wird durch optische Messungen [26] bestätigt.

Die Symmetrie  $P6'_3$  widerspricht an sich der lokalen Symmetrie  $..m$  der Mn-Position. Dennoch erlaubt in Realkristallen die Nähe zu einem Phasenübergang  $P6'_3c'm \Rightarrow P6'_3cm'$  nicht nur die Existenz magnetischer Strukturen  $P6'_3$  als vermittelnde Struktur zur Minimierung der Energie der Domänenwände; geht man davon aus, dass die Gitterfehler über die Probe inhomogen verteilt sind, wird eine solche Koexistenz gefordert, Abschnitt 2.3 und Abb.2.8.

Tatsächlich zeigen nach optischen Messungen [27] sowohl  $\text{ScMnO}_3$  als auch  $\text{LuMnO}_3$  bei tiefen Temperaturen Koexistenzen magnetischer Phasen verschiedener Symmetrien, ebenfalls  $P6'_3c'm$ ,  $P6'_3$  und  $P6'_3cm'$ . Auch diese variieren laut Fiebig [25] stark von Probe zu Probe, sowohl nach Größe und Verteilung der Domänen über den Kristall, als auch nach Temperaturbereichen. Sowohl  $\text{Sc}^{3+}$  als auch  $\text{Lu}^{3+}$  und  $\text{Y}^{3+}$  besitzen abgeschlossene Schalen, Tab.A.1, deshalb können diese Koexistenzen nicht aufgrund magnetischer Ordnungsprozesse des Selten-Erd-Gitters ausgelöst werden, eher durch die sich temperaturabhängig ändernde Sauerstoff-Koordination der Mn-Positionen. Lokale Unterschiede, welche Domänen unterschiedlicher Symmetrien bewirken, werden durch eine Variation der Dichte der Gitterfehler im Kristall in erklärt.

Da ein Sauerstoffdefizit nicht nur auf die atomare Koordination des Mn, sondern auch auf die Austauschpfade enormen Einfluss hat, die

Sauerstoffstöchiometrie aber nur schwer zu kontrollieren ist, ist dies die wahrscheinlichste Erklärung der ansonsten unverständlichen Pulverdiffraktionsdaten an  $\text{YMnO}_{3-\delta}$ , Abb.3.9 und Abb.3.12. Ein Einfluss der Korngröße auf die magnetische Ordnung kann nicht sicher ausgeschlossen werden, Abb.3.11, Abb.A.1, Abb.A.2.

5. Der Phasenübergang  $P6'_3c'm \Rightarrow P6_3cm'$ , Abb.3.7, wird offensichtlich durch beginnende Ho-Ordnung via interplanaren Ho-O-Ho Superaustausch entlang der Ho-Ketten bewirkt, stabilisiert durch Dzyaloshinski-Moriya Wechselwirkung zwischen dem Mn- und dem Ho-Untergitter. Eine Stabilisierung durch intraplanaren Ho-O-Ho Superaustausch kann ausgeschlossen werden, da die nächsten intraplanaren Nachbarn die Ho(4b)-Positionen sind, deren Momente in  $P6'_3cm'$  jedoch parallel angeordnet sind.

In  $P6'_3c'm$  ist aufgrund der drei sich kreuzenden Spiegelebenen  $..m$  in der  $2(a)$ -Position Ho-Ordnung verboten, daher ändert beginnende Ho-Ordnung zwingend die Raumgruppe bzw. die lokale magnetische Anisotropie an den Mn-Positionen. Die beginnende Ho-Ordnung wirkt über eine Dzyaloshinski-Moriya Wechselwirkung auf das Mn-Gitter, welches beginnt, antiferromagnetisch zu verkanten, Abb.3.14.

6. Bei tiefen Temperaturen  $T = 6$  K vollzieht  $\text{HoMnO}_3$  einen Phasenübergang erster Ordnung, Abb.3.1, namentlich,  $P6'_3cm' \Rightarrow P6_3cm$ , Abb.3.6, in erster Näherung ohne Berücksichtigung einer Verkantung. Dieser Übergang wird von einer starken negativen Magnetostriktion begleitet, ausgelöst durch die Reorientierung des Mn-Gitters und dem Zusammenbruch der Ho-Ordnung in der  $2(a)$ -Position, Abb.3.2. Dieser Phasenübergang kann bei genügender Zeit auch bei höheren Temperaturen,  $T = 12$  K, spontan stattfinden, Abb.3.2, es ist offensichtlich ein Phasenübergang erster Ordnung. Anschaulich ist dies klar,  $P6_3cm$  und  $P6'_3cm'$  stellen lokale Minima der inneren Energie dar.

7. Der Tieftemperatur-Phasenübergang in  $\text{HoMnO}_3$  wird durch antiferromagnetischen intraplanaren Ho-Ho Superaustausch bewirkt, dieser fordert antiparallele Orientierung der interplanaren nächsten Nachbarn Ho(4b), also in erster Näherung die magnetische Raumgruppe  $P6_3cm$ .

Da Ho das höchste magnetische Moment der Elemente besitzt, welche auf den Selten-Erd Positionen  $2(a)$  und  $4(b)$  in hexagonalen Manganiten eingebaut werden können, ist es einsichtig, dass  $\text{HoMnO}_3$  noch die höchste Übergangstemperatur für einen Phasenübergang aufgrund der Selten-Erd-Ordnung besitzt. Ausschließlich  $\text{ErMnO}_3 - \text{Er}^{3+}$  besitzt das

zweithöchste magnetische Moment der in Frage kommenden Elemente - zeigt ebenfalls einen derartigen Phasenübergang, ebenfalls unter Umwandlung der  $6'_3$ -Achse in eine  $6_3$ -Achse:  $P6'_3c'm' \Rightarrow P6_3c'm'$ , folgerichtig aber bei tieferen Temperaturen  $T = 2$  K [31, 106].

Auch die Tieftemperatur-Phasenübergänge von  $\text{HoMnO}_3$  und  $\text{ErMnO}_3$  entsprechen der Theorie, Abschnitt 2.3, Abb.2.8.

8. Es fällt auf, dass die Mn-Positionen, soweit bekannt, eines jeden hexagonalen Manganits grob  $(0.335(1), 0, 0)$  betragen, dass aber bei  $\text{HoMnO}_3$  unterhalb des Phasenübergangs  $P6'_3c'm' \Rightarrow P6_3cm$  sich die Mn-Position auf  $(0.328(2), 0, 0)$  verschiebt. Damit werden die intraplanaren Mn-O-Mn Superaustauschpfade, sowie die interplanaren Mn-O-O-Mn Super-Superaustauschpfade beeinflusst, Tab.1.10, Tab.1.11, Abb.2.7. Um den naheliegenden Zusammenhang zwischen Mn-Position und  $6_3$ - bzw.  $6'_3$ -Achse in hexagonalen Manganiten sicher zu bestätigen, sind höchstauflösende Diffraktionsexperimente bei tiefen Temperaturen an Synchrotronquellen notwendig.

Ein starker Hinweis auf die Verschiebung der Mn-Position und damit auf einen weiteren strukturellen Phasenübergang  $\Gamma$ :  $P6_3cm \Rightarrow P6_3cm$  bietet die enorme Entropie dieses Phasenübergangs, Abb.3.1 und [105], obwohl Ho noch weit von der Sättigung entfernt ist, Abb.3.8.

9. Der Phasenübergang  $P6'_3cm' \Rightarrow P6_3cm$  bei  $T = 6$  K würde Ho-Ordnung auf  $2(a)$  verbieten, dies ließe sich mit der Auslöschung des Reflexes (301) belegen. Tatsächlich bricht (301) bei  $T = 6$  K, Abb.3.14, zusammen, was diesen Phasenübergang, zusätzlich zu dem Argument der statistischen Maße, Abb.3.6, eindrucksvoll belegt. Bei tiefen Temperaturen, Abb.3.13, 3.14, lässt sich ein erneutes Anwachsen als Reorientierung der Ho-Ordnung in der  $2(a)$ -Position interpretieren.
10. Nach dem durch Ho-Ordnung induzierten Tieftemperatur-Phasenübergang nimmt die Magnetisierung des Mn-Untergitters noch einmal zu, Abb.3.8, es ist aber noch keine endgültige Sättigung zu erkennen, ebenso wenig bei den Ho-Positionen.
11. Die kritischen Exponenten  $\beta$  der Mn-Ordnung in  $\text{YMnO}_{3-\delta}$  und in  $\text{HoMnO}_3$  sind praktisch identisch, sie sind in guter Übereinstimmung mit Werten anderer trigonaler Antiferromagnete [14].

Abb.3.19 fasst die magnetischen Ordnungsprozesse in  $\text{HoMnO}_3$  zusammen, in Tab.3.4 lassen sich dabei die Orientierungen der magnetischen Momente zueinander gut verfolgen.

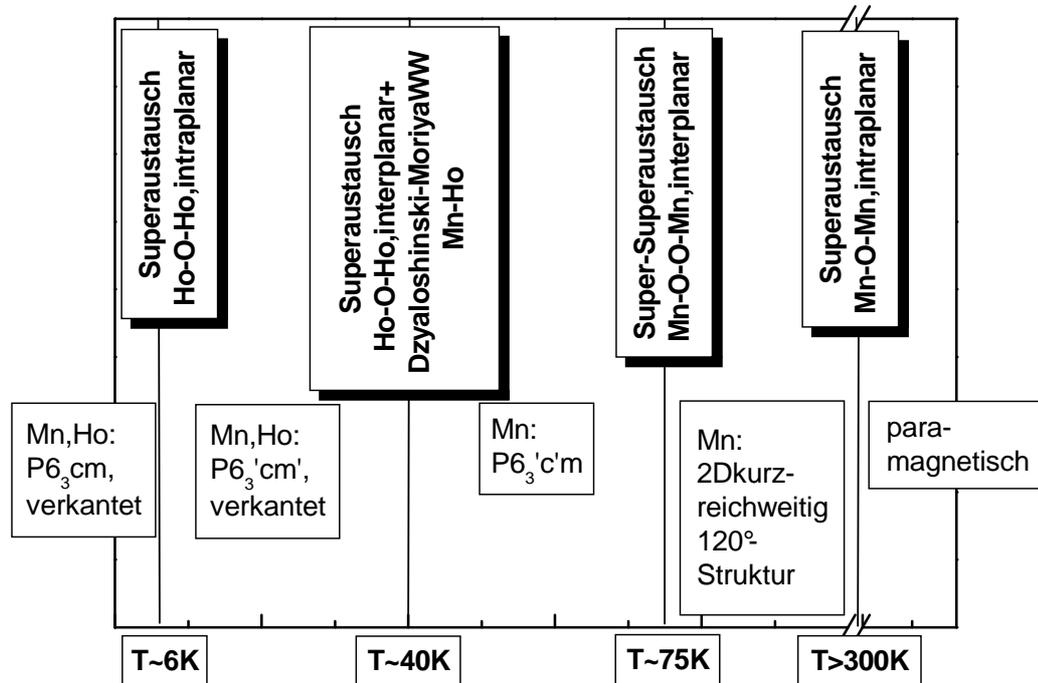


Abbildung 3.19: Magnetisches Phasendiagramm von  $\text{HoMnO}_3$  im Nullfeld zusammen mit den magnetischen Austauschwechselwirkungen. Der Beginn der zweidimensionalen kurzreichweitigen Ordnung lässt sich nicht festlegen, Korrelationen lassen sich aber bis oberhalb der Raumtemperatur nachweisen. Der Übergang vom zweidimensionalen zum dreidimensionalen Regime koppelt an eine Magnetostriktion und wird damit zu einem Phasenübergang erster Ordnung. Der Übergang von  $P6_3'c'$   $\Rightarrow$   $P6_3'cm'$  ist ein diffuser Phasenübergang und verläuft in einem breiten Temperaturbereich über eine Mischung dreier magnetischer Phasen  $P6_3'c'$ ,  $P6_3'$  und  $P6_3'cm'$  mit temperaturabhängigen Volumenanteilen, er wird durch beginnende Ho-Ordnung ausgelöst. Aller Wahrscheinlichkeit nach entsteht der breite, diffuse Bereich des Phasenübergangs durch lokale Gitterfehler, in einem idealen Kristall erwartet man einen Phasenübergang erster Ordnung, da Ho-Ordnung und Mn-Ordnung verschiedene Symmetrien besitzen. Das Ho- und das Mn-Untergitter koppeln einer Dzyaloshinski-Moriya Wechselwirkung, dies bewirkt eine antiferromagnetische Verkantung des Mn-Untergitters. Das Anwachsen des geordneten Moments an den Ho-Positionen löst schließlich einen Phasenübergang erster Ordnung bei tiefen Temperaturen zu  $P6_3cm$  aus, nachwievor mit einer Verkantung des Mn-Gitters.

Pfad	2D	$P6'_3c'm$	$P6'_3cm'$	$P6_3cm$	$P6_3c'm'$
Mn-Mn <sub>intra1</sub>	<b>120°</b>	<b>120°</b>	<b>120°</b>	<b>120°</b>	<i>120°</i>
Mn-Mn <sub>intra2</sub>	<b>120°</b>	<b>120°</b>	<b>120°</b>	<b>120°</b>	<i>120°</i>
Mn-Mn <sub>inter1</sub>		<b>60°</b>	<b>60°</b>	<b>120°</b>	<i>120°</i>
Mn-Mn <sub>inter2</sub>		<b>120°</b>	<b>120°</b>	<b>60°</b>	<i>60°</i>
Mn-Ho		<i>90°</i>	<b>90°</b>	<b>90°</b>	<i>90°</i>
Ho(2a)-Ho(2a) <sub>inter</sub>		<i>k. Ordn.</i>	<b>180°</b>	<i>k. Ordn.</i>	<i>0°</i>
Ho(4b)-Ho(4b) <sub>inter</sub>		<i>0°</i>	<b>180°</b>	<b>180°</b>	<i>0°</i>
Ho(2a)-Ho(4b) <sub>intra</sub>		<i>n.best.</i>	<b>180°</b>	<i>k. Ordn.</i>	<i>n.best.</i>
Ho(4b)-Ho(4b) <sub>intra</sub>		<i>0°</i>	<b>0°</b>	<b>180°</b>	<i>0°</i>

Tabelle 3.4: Orientierung der magnetischen Momente in  $\text{HoMnO}_3$  im Verlauf des magnetischen Ordnungsprozesses. Hier wird die Verkantung der Strukturen  $P6'_3cm'$  &  $P6_3cm$  vernachlässigt. Die Nomenklatur der Mn-Mn Austauschpfade entspricht der Nomenklatur nach Abb.2.7. Eingetragen ist der Winkel zwischen den geordneten Momenten. Fett gedruckte Symbole zeigen an, dass ein geordnetes Moment in  $\text{HoMnO}_3$  vorlag, dünn und kursiv gedruckte Symbole zeigen die Orientierung aufgrund der Raumgruppe an. Z.B. in  $\text{HoMnO}_3$  bei  $T = 50$  K ( $P6'_3c'm$ ) lag keine Ho-Ordnung vor,  $\text{Ho}(4b)\text{-Ho}(4b)_{inter}$  wäre aufgrund der Raumgruppensymmetrie zueinander parallel geordnet, also ist ein dünn gedrucktes  $0^\circ$  gedruckt. Schließlich ist noch die Raumgruppe  $P6_3c'm'$ , welche bei  $\text{HoMnO}_3$  im Nullfeld nicht realisiert wird, aufgeführt. “k. Ordn.” bedeutet, dass aufgrund der magnetischen Raumgruppe Ordnung an dieser Position verboten ist, “n.best.”, dass aufgrund der magnetischen Raumgruppe ein Winkel nicht bestimmt werden kann.

Bei moderaten Temperaturen minimiert die kurzreichweitige zweidimensionale Ordnung die Energie des intraplanaren Austauschs, der interplanare Austausch stabilisiert bei kälteren Temperaturen eine langreichweitige dreidimensionale Ordnung in  $P6'_3c'm$ . Da die magnetische Symmetrie von  $P6'_3c'm$  ungünstig für Ho ist, erzwingt beginnende Ho-Ordnung, genauer, der interplanare Ho-Ho-Austausch, einen Phasenübergang nach  $P6'_3cm'$ . Bei tieferen Temperaturen erzwingt  $\text{Ho}(4b)\text{-Ho}(4b)$  einen weiteren Phasenübergang nach  $P6_3cm$ . Durch ein starkes parallel  $\vec{C}$  angelegtes magnetisches Feld wird ein Phasenübergang nach  $P6_3c'm'$  erzwungen werden, dies wird durch Messungen von Fiebig [23] bestätigt.



# Kapitel 4

## Zusammenfassung

Hexagonale Manganate bilden ein multiferroisches System, es liegen elektrische und magnetische Ordnungsprozesse vor. Durch gruppentheoretische Überlegungen auf Basis bekannter Messungen war der elektrische Ordnungsprozess zu lösen, hexagonale Manganate ordnen bei hohen Temperaturen in der Raumgruppe des Aristotypen  $P6_3/mmc$ , und vollziehen bei  $T \sim 1200K$  den Phasenübergang  $P6_3/mmc \Rightarrow P6_3cm$  unter Verdreifachung der Einheitszelle. Bei  $T \sim 900K$  ordnen sie innerhalb der Raumgruppe ohne Symmetrierniedrigung ferroelektrisch:  $P6_3cm \Rightarrow P6_3cm$ . Der Kristall ordnet demnach zuerst in einer paraelektrischen, dann in einer trigonalen antiferroelektrischen und zuletzt in einer verkanteten trigonalen antiferroelektrischen Struktur.

Schon oberhalb von Raumtemperatur liegen zweidimensionale kurzreichweitige magnetische Korrelationen aufgrund des starken Mn-O-Mn Superaustauschs vor. Die Korrelationslänge wächst beim Abkühlen an, bis, stabilisiert durch vergleichsweise schwachen Mn-O-O-Mn Super-Superaustausch, langreichweitige dreidimensionale magnetische Ordnung als verzerrter trigonaler Antiferromagnet vorliegt. Eine Indiz für eine Kopplung zwischen magnetischen und elektrischen Ordnungsparametern findet man in einer Temperaturhysterese der Magnetostraktion aufgrund der Mn-Ordnung.

Ho-Ordnung innerhalb der Ho-Ketten aufgrund von interplanarem Ho-O-Ho Superaustausch, stabilisiert durch Dzyaloshinski-Moriya Wechselwirkungen zwischen dem Mn- und dem Ho-Untergitter, ändert die lokale magnetische Anisotropie an den Mn-Plätzen, ein magnetischer Phasenübergang wird erzwungen. Die Dzyaloshinski-Moriya Wechselwirkung zeigt sich in einer Verkantung des Mn-Untergitters.

Intraplanarer Ho-O-Ho Superaustausch schließlich erzwingt einen magnetischen Phasenübergang, welcher eine interplanare Kopplung durch eine  $6_3$ -Achse erzwingt. Dies bewirkt einen weiteren strukturellen Phasenübergang  $P6_3cm \Rightarrow P6_3cm$ . Dabei verschiebt sich die Mn-Position von  $(0.335(1), 0, 0)$

auf  $(0.328(2), 0, 0)$ , um für die  $6_3$ -Achse günstigere Austauschpfade zu schaffen, eine weitere Korrelation zwischen elektrischer und magnetischer Ordnung.

Die Resultate diese Arbeit werden durch theoretische Überlegungen untermauert, und durch andere Autoren mit unterschiedlichen experimentellen Techniken bestätigt.

# Anhang A

## Geräte, Proben, Messungen

### A.1 Effektiver Ionenradius nach Shannon [100]

Aufgeführt sind Ionen, welche für diese Arbeit von Bedeutung sind. Manche Ionenradien der Koordinationszahl VII wurden aus den Literaturwerte der Koordinationszahlen VI und VIII gemittelt. Auf Basis dieser Tabelle wurden die Atom-Atom Abstände der Verfeinerungsergebnisse bewertet.

Tabelle A.1: Effektiver Ionenradius  $r$  nach Shannon [100]

Ion	El.Konf.	K	$r$ [Å]	Bemerkung
Mn <sup>2+</sup>	3d <sub>5</sub>	V	0.75	-
Mn <sup>3+</sup>	3d <sub>4</sub>	V	0.58	-
Mn <sup>4+</sup>	3d <sub>3</sub>	V	0.46	gemittelt
O <sup>2-</sup>	2p <sub>6</sub>	III	1.36	O(eq.)
		IV	1.38	O(ap.)
Er <sup>3+</sup>	4f <sub>11</sub>	VII	0.945	-
		VIII	1.004	-
Ho <sup>3+</sup>	4f <sub>10</sub>	VII	0.958	gemittelt
		VIII	1.015	-
In <sup>3+</sup>	4d <sub>10</sub>	VII	0.86	gemittelt
		VIII	0.92	-
Lu <sup>3+</sup>	4f <sub>14</sub>	VII	0.889	gemittelt
		VIII	0.977	-
Sc <sup>3+</sup>	3p <sub>6</sub>	VII	0.808	gemittelt
		VIII	0.870	-
Tm <sup>3+</sup>	4f <sub>12</sub>	VII	0.937	gemittelt
		VIII	0.994	-
Y <sup>3+</sup>	4p <sub>6</sub>	VII	0.96	-
		VIII	1.019	-
Yb <sup>3+</sup>	4f <sub>13</sub>	VII	0.925	-
		VIII	0.985	-
Ca <sup>2+</sup>	4d <sub>10</sub>	VII	1.06	-
		VIII	1.012	-

## A.2 Geräte

Ich war in der glücklichen Lage, Geräte vierer Institute verwenden zu können. Mit den Diffraktometern des Bereichs Röntgen- und Neutronenstreuung des Institutes für Angewandte Physik und dem im Verbund mit BENSCH, HMI, Berlin betriebenden Gerät E2 wurden die Strukturlösungen erarbeitet. Die Hochtemperaturmessungen wurden am Bragg-Brentano Diffraktometer des Kamerlingh-Onnes Instituts, Leiden und am E9, BENSCH, HMI, Berlin von D. G. Tomuta durchgeführt.

Die magnetischen Strukturlösungen mussten durch mehrere begleitende Messungen am SQUID-Magnetometer des Instituts für Anorganische Chemie und am *Physical Property Measuring System* des Kamerlingh-Onnes Instituts, Leiden bestätigt werden.

Schließlich wurden Spezialfragen zum Habitus der Proben am Mineralogischen Institut der Universität Tübingen geklärt.

Tabelle A.2: Verwendete Geräte

Gerät	Standort	Beschreibung
BB	Kammerlingh Onnes Laboratory, Leiden	Röntgenstrahlung, Bragg-Brentano Pulver-Diffraktometer <a href="http://www.physics.leidenuniv.nl/sections/cm/msm/">http://www.physics.leidenuniv.nl/sections/cm/msm/</a>
E2	Bensch, HMI, Berlin	Neutronenstrahlung, Flatcone- und Pulver-Diffraktometer <a href="http://www.hmi.de/bensch/">http://www.hmi.de/bensch/</a>
E9	Bensch, HMI, Berlin	Neutronenstrahlung, hochauflösendes Pulver-Diffraktometer <a href="http://www.hmi.de/bensch/">http://www.hmi.de/bensch/</a>
IP	Institut für Angewandte Physik, Tübingen, Bereich Röntgen- und Neutronenstreuung	Röntgenstrahlung, Bildplatte am hochauflösenden Guinier-Diffraktometer <a href="http://www.uni-tuebingen.de/uni/pki/guinier/guinier.html">http://www.uni-tuebingen.de/uni/pki/guinier/guinier.html</a>
LM	Mineralogisches Institut, Tübingen	Lichtmikroskopie <a href="http://www.uni-tuebingen.de/uni/emi/ausstattung/seiten/index.html">http://www.uni-tuebingen.de/uni/emi/ausstattung/seiten/index.html</a>
LG	Mineralogisches Institut, Tübingen	Laser Granulometrie <a href="http://www.uni-tuebingen.de/uni/emi/ausstattung/seiten/index.html">http://www.uni-tuebingen.de/uni/emi/ausstattung/seiten/index.html</a>
SQUID	Institut für Anorganische Chemie, Tübingen	SQUID-Magnetometer <a href="http://www.uni-tuebingen.de/strahle/de/squid.htm">http://www.uni-tuebingen.de/strahle/de/squid.htm</a>
PPMS	Kammerlingh Onnes Laboratory, Leiden	Messgerät der Spezifischen Wärme <a href="http://www.physics.leidenuniv.nl/asections/cm/msm/">http://www.physics.leidenuniv.nl/asections/cm/msm/</a>

## A.3 Proben

Die Proben wurden nach Standardmethoden der Festkörperchemie synthetisiert, z.B. [98].

Bei der Frage der beiden unterschiedlichen magnetischen Raumgruppen der  $\text{YMnO}_{3-\delta}$ -Pulverprobe und der des Einkristalls bzw. der stark Proben-abhängige Bereich des diffusen Phasenübergangs bei  $\text{HoMnO}_3$ -Proben war eine der Erklärungsmöglichkeiten der verschiedene Habitus der Proben. Die Proben wurden im Herstellungsprozess zwei Mal aufgemahlen, durchmischt und auf  $1000^\circ\text{C}$  erhitzt, ein drittes Mal aufgemahlen, gepresst und 24h unter Sauerstoffzufuhr calciniert.

Abb.A.1 zeigt typische lichtmikroskopische Aufnahmen (Tab.A.2 LM) an der  $\text{YMnO}_{3-\delta}$ -Pulverprobe nach der Präparation. Das Pulver ist aus verschieden großen Clustern kleinerer Kristallite eines Durchmesser  $< 5\mu\text{m}$  zusammengesetzt, die Cluster sind nicht selten größer als  $100\mu\text{m}$ . Die  $\text{HoMnO}_3$ -Pulverprobe erscheint nach der Präparation identisch.

Um auf ein Korngrößen-abhängiges Verhalten zu testen, war es nötig, gesiebte Proben zu messen. Hierzu wurde das Pulver, Abb.A.1, Proben 1,9 aus Tab.A.3, aufgeschlämmt, die Suspension ließ man anschließend durch ein Sieb tropfen. Mittels der Methode der Laser-Granulometrie wurde die Korngröße der ungesiebten und der gesiebten Probe analysiert, Abb.A.2(a-c), (d) zeigt zum Vergleich die ungesiebte  $\text{HoMnO}_3$ -Probe. Die Korngrößenverteilung der  $\text{HoMnO}_3$ -Pulverproben entsprechen denen der  $\text{YMnO}_{3-\delta}$ -Pulverproben. Wahrscheinlich präparationsbedingt überwiegen in der  $\text{HoMnO}_3$  Pulverprobe kleinste Cluster.

Tabelle A.3: Verwendete Proben

Probe	Substanz	Habitus	Herstellung	Bemerkung
1	$\text{HoMnO}_3$	Pulver	K. Hagdorn, Tübingen	-
2	$\text{HoMnO}_3$	Pulver	K. Hagdorn, Tübingen	gesiebt, $d < 63\mu\text{m}$
3	$\text{HoMnO}_3$	Pulver	K. Hagdorn, Tübingen	gesiebt, $d > 63\mu\text{m}$
4	$\text{HoMnO}_3$	Einkristall	K. Kohn, Tokyo	-
5	$\text{LuMnO}_3$	Pulver	D. G. Tomuta, Leiden	kleine Fremdphase
6	Si	Pulver	NIST	Eichsubstanz
7	$\text{TmMnO}_3$	Pulver	D. G. Tomuta, Leiden	kleine Fremdphase
8	$\text{YbMnO}_3$	Pulver	D. G. Tomuta, Leiden	kleine Fremdphase Probenhalter
9	$\text{YMnO}_{3-\delta}$	Pulver	K. Hagdorn, Tübingen	evtl. unstöchiometrisch
10	$\text{YMnO}_{3-\delta}$	Pulver	K. Hagdorn, Tübingen	evtl. unstöchiometrisch gesiebt, $d < 63\mu\text{m}$
11	$\text{YMnO}_{3-\delta}$	Pulver	K. Hagdorn, Tübingen	evtl. unstöchiometrisch gesiebt, $d > 63\mu\text{m}$
12	$\text{YMnO}_3$	Einkristall	K. Kohn, Tokyo	-
13	$\text{Y}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$	Pulver	K. Hagdorn, Tübingen	-

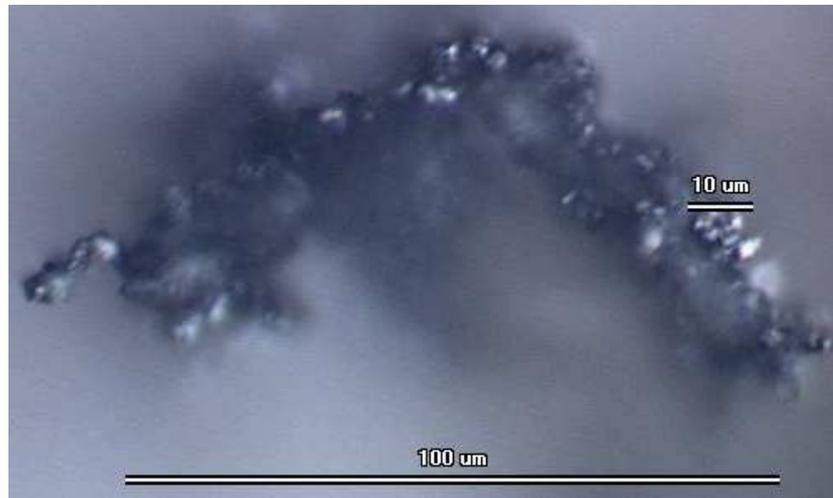
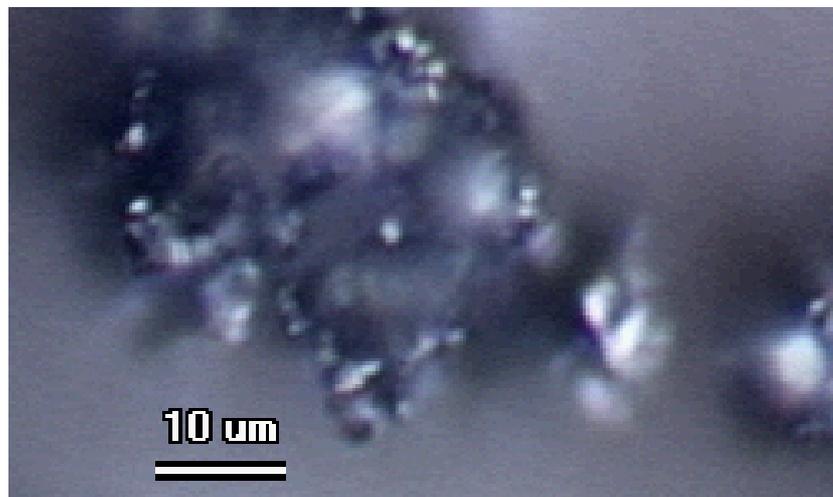
(a)  $\text{YMnO}_{3-\delta}$ , Typischer Cluster(b)  $\text{HoMnO}_3$ , Typischer Cluster

Abbildung A.1: Lichtmikroskopische Aufnahme der  $\text{YMnO}_{3-\delta}$ - und der  $\text{HoMnO}_3$ -Pulverproben zeigen aus wenigen  $\mu\text{m}$  durchmessenden Kristalliten zusammengesetzte Cluster. Messungen 1, 2, Tab.A.11.

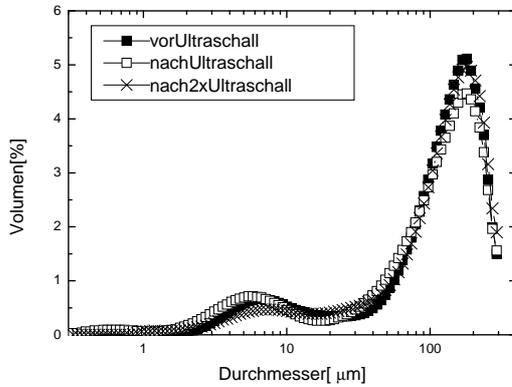
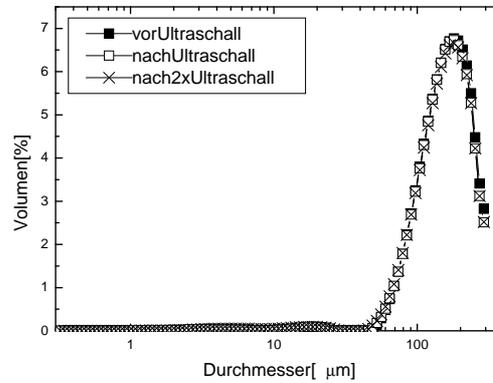
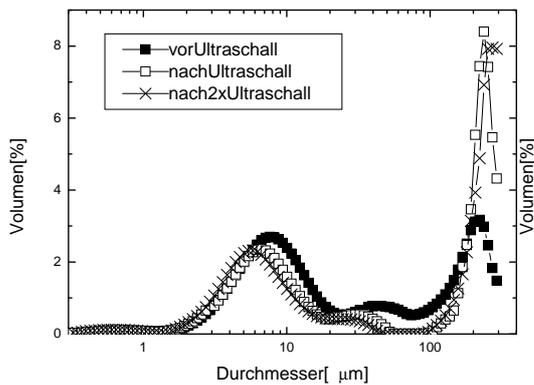
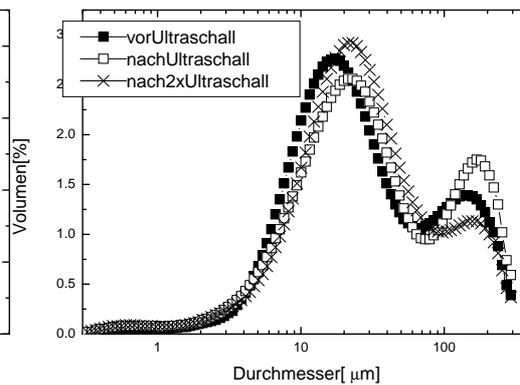
(a)  $\text{YMnO}_{3-\delta}$ , wie präpariert(b)  $\text{YMnO}_{3-\delta}$ , gesiebt, größere Körner(c)  $\text{YMnO}_{3-\delta}$ , gesiebt, kleiner Körner(d)  $\text{HoMnO}_{3-\delta}$ , wie präpariert

Abbildung A.2: Zur Trennung nach Korngrößen ließ man eine Suspension von  $\text{YMnO}_{3-\delta}$  durch ein Sieb ( $d = 63\mu\text{m}$ ) tropfen, anschließend wurde die Probe getrocknet. Eine Messung der Korngrößen der Proben mittels der Methode der Lasergranulometrie erbrachte Verteilungen der Korngrößen der ungesiebten Probe, welche im wesentlichen durch Ultraschallbehandlung auch nicht mehr beeinflussbar war (a). Die abgetrennte Charge größerer Korngrößen scheint aus stabilen Clustern zu bestehen, es sind nur minimale Mengen kleiner Kristallite durch Ultraschall absprengebar (b). Die Charge kleiner Korngrößen, welche durch das Sieb getropft war, klebte zum Teil erneut zusammen (c), man erkennt jedoch auch durch den Vergleich der einzelnen Messungen, dass die Volumenprozentage bei hohen Korndurchmessern stark fehlerbehaftet ist. Messungen 3-20, Tab.A.11.

## A.4 Messungen

In diesem Abschnitt werden Details über die Messungen und ggfs. über die Rietveld-Verfeinerungen der Messungen aufgeführt, insbesondere die statistischen Maße der besten Fits, sowie der Experimentator bzw. die Experimentatorin an der Messung.

### A.4.1 Pulverdiffraktogramme

Die Messzeit der Röntgendiffraktogramme betrug 10 min, die der Neutronendiffraktogramme 1h pro Datenpunkt. Dies bedeutet insbesondere, dass deutliche Verschlechterungen der statistischen Maße der besten Fits bei Neutronenpulverdiffraktogrammen im Bereich Phasenübergänge erster Ordnung zu erwarten sind. Dies wurde von Hohlwein [52] bei tiefen Temperaturen  $5K < T < 25K$  an  $\text{HoMnO}_3$  beobachtet und durch eigene Messungen bestätigt. Am E2 tritt ein solcher Effekt besonders stark auf; dies liegt an der Art der Aufnahme. Es wird zuerst ein volles Diffraktogramm  $I_1(2\Theta)$  aufgenommen (1h), danach die Detektorbank um die halbe Schrittweite in  $2\Theta$  verschoben und eine zweite Aufnahme  $I_2(2\Theta)$  genommen, man spricht kurz von Step 1 und Step 2. Ein mit der Zeit anwachsender magnetischer Peak zeigt dann eine typische Zickzacklinie. Diese ist bei  $\text{HoMnO}_3$  am Peak (101) bei mittleren Temperaturen  $5K < T < 42K$  gut zu erkennen. In Bereichen oberhalb des diffusen Phasenübergangs,  $T > 42K$ , bzw. unterhalb der Ho-Ordnung,  $T < 5K$ , geht die Zickzacklinie des Peaks in die durch die endliche Höhe des Einzeldetektors etwas asymmetrisch verzerrte Normalverteilung eines gewöhnlichen Peaks über, Abb.A.3.

Bei Neutronendiffraktionsdaten entspricht der zweite in der Tabelle aufgeführte Bragg- $R$ -Wert, sofern vorhanden, dem  $R$ -Wert der magnetischen Struktur, bei Röntgendiffraktogrammen dem  $R$ -Wert eines beigefügten Si-Standards. Die Messzeit der Diffraktogramme der Proben 5, 7 und 8 ist unbekannt.

Im Falle der Pulverdiffraktion an  $\text{HoMnO}_3$ , Probe 1 und  $\text{YMnO}_{3-\delta}$ , Probe 9, wird in einer weiteren Spalte die magnetische Symmetrie (“mag. Sym.”) des Strukturvorschlags genannt. Der Eintrag “inkohärent” bei mag. Sym. bedeutet eine Verfeinerung einer inkohärenten Mischung der Symmetrien  $P6'_3cm'$  und  $P6'_3c'm$  mit variablem Volumenanteil.

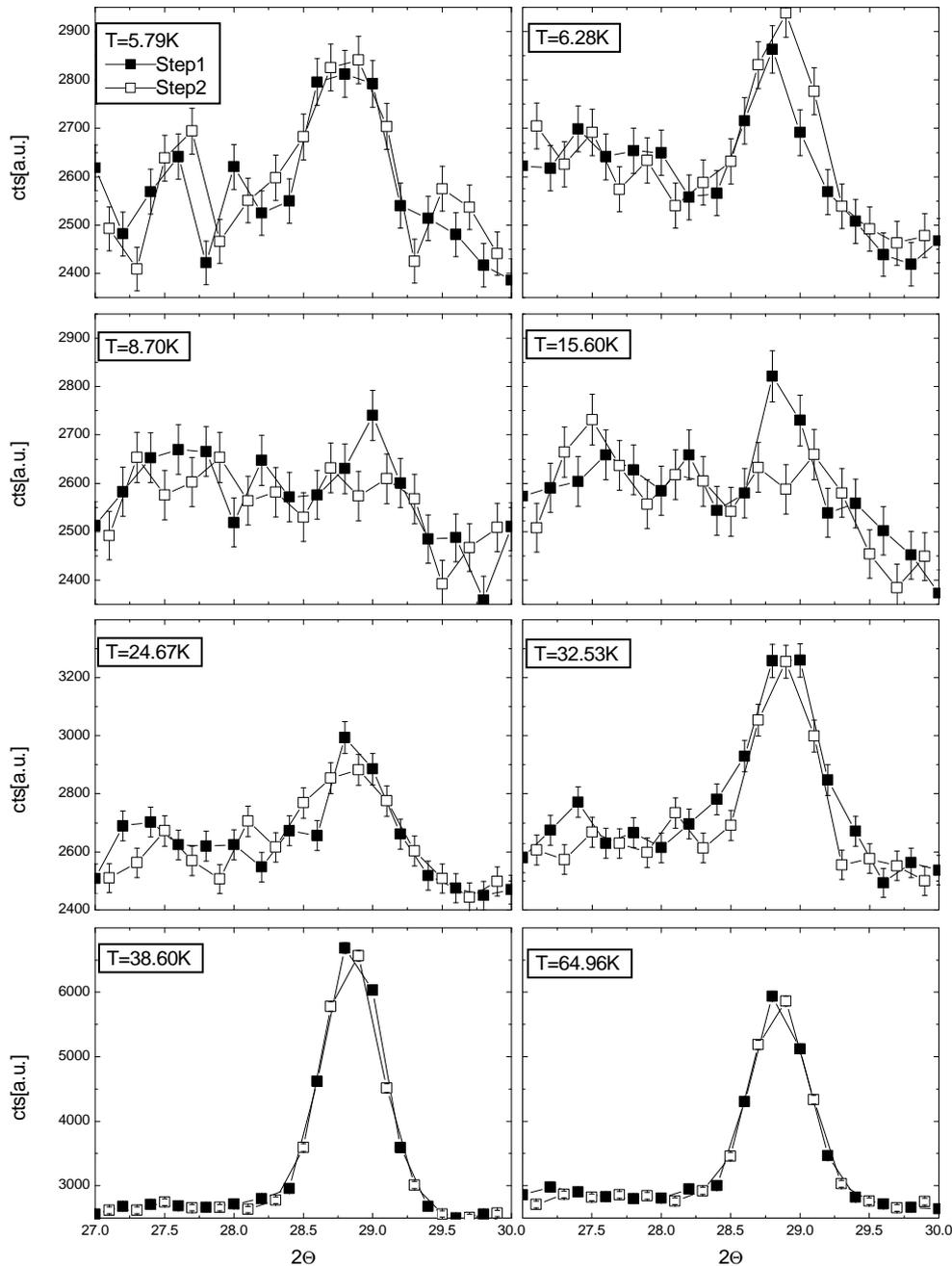


Abbildung A.3: Die Zeitabhängigkeit der  $\text{HoMnO}_3$ -Neutronenpulverdiffraktionsdaten zeigt sich deutlich am Peak (101). Bei Temperaturen, bei denen Ho noch vollständig ungeordnet vorliegt, sind erster Step und zweiter Step der Neutronenaufnahmen noch praktisch identisch. Sowohl im Bereich des diffusen Phasenübergangs als auch im Bereich der Ho-Ordnung sind beide Steps deutlich unterschiedlich, erst nahe  $T = 5\text{K}$  werden die Aufnahmen wieder identisch. Eine gemeinsame Betrachtung der Steps führt daher zu verschlechterten statistischen Maßen. Messungen 278, 291, 297, 304, 312, 313 und 315, Tab.A.4.

Tabelle A.4: HoMnO<sub>3</sub>-Pulver Diffraktogramme, Strukturverfeinerungen

Nr.	T [K]	Probe	Strahlung	Gerät	$N_\sigma$	$R_{B1}$	$R_{B2}$	gemessen von	mag. Sym.
1	285.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.52	5.66	16.57	Lonkai	-
2	275.1	1, 6	X, 1.540598Å	IP	1.82	5.12	16.64	Lonkai	-
3	265.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.15	5.43	15.53	Lonkai	-
4	255.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	2.55	5.34	16.71	Lonkai	-
5	245.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.93	4.89	4.85	Lonkai	-
6	235.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.28	4.94	4.26	Lonkai	-
7	225.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.54	4.66	6.56	Lonkai	-
8	215.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.34	5.03	7.94	Lonkai	-
9	205.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.08	5.02	6.84	Lonkai	-
10	195.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.04	5.24	18.56	Lonkai	-
11	185.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.40	4.81	17.38	Lonkai	-
12	175.8	1, 6	X, 1.540598Å	IP	2.12	5.08	17.68	Lonkai	-
13	165.4	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.39	4.97	18.06	Lonkai	-
14	155.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.10	5.27	15.66	Lonkai	-
15	145.4	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.77	5.25	16.33	Lonkai	-
16	135.4	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.18	5.17	15.39	Lonkai	-
17	125.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.31	5.37	18.64	Lonkai	-
18	115.4	1, 6	X, 1.540598Å	IP	1.53	5.37	15.80	Lonkai	-
19	105.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	2.69	5.65	18.37	Lonkai	-
20	96.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.23	5.02	13.82	Lonkai	-
21	85.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.32	5.36	13.16	Lonkai	-
22	78.8	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.17	5.04	13.77	Lonkai	-
23	75.9	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.61	5.45	13.10	Lonkai	-
24	74.9	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.24	5.37	11.81	Lonkai	-
25	73.9	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.88	5.15	14.12	Lonkai	-
26	72.9	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.89	5.52	11.11	Lonkai	-
27	71.7	1, 6	X, 1.540598Å	IP	2.21	5.01	16.13	Lonkai	-
28	69.6	1, 6	X, 1.540598Å	IP	1.11	5.27	13.52	Lonkai	-
29	67.9	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.55	5.17	11.10	Lonkai	-
30	65.8	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.19	5.24	11.63	Lonkai	-
31	63.1	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.46	5.06	12.22	Lonkai	-
32	60.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.71	5.11	11.17	Lonkai	-
33	58.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.22	5.34	13.88	Lonkai	-
34	55.8	1, 6	X, 1.540598Å	IP	2.10	5.33	14.35	Lonkai	-
35	53.1	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.92	5.06	11.13	Lonkai	-
36	50.8	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.86	5.07	11.09	Lonkai	-
37	48.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.76	5.07	11.22	Lonkai	-
38	45.7	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.49	5.09	13.21	Lonkai	-
39	43.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.70	5.12	11.69	Lonkai	-
40	40.6	1, 6	X, 1.540598Å	IP	2.55	5.55	10.86	Lonkai	-
41	39.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.41	4.86	10.57	Lonkai	-
42	38.6	1, 6	X, 1.540598Å	IP	1.32	5.15	12.65	Lonkai	-
43	37.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.60	4.97	12.61	Lonkai	-
44	36.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.56	4.73	9.52	Lonkai	-
45	35.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.11	4.98	12.09	Lonkai	-
46	34.4	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.98	5.19	14.17	Lonkai	-
47	33.4	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.20	5.18	12.06	Lonkai	-
48	32.4	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.35	5.23	8.20	Lonkai	-
49	31.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.61	5.15	9.74	Lonkai	-
50	30.4	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.95	5.19	10.95	Lonkai	-
51	28.1	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.93	4.99	13.18	Lonkai	-

Nr.	T [K]	Probe	Strahlung	Gerät	$N_\sigma$	$R_{B1}$	$R_{B2}$	gemessen von	mag. Sym.
52	26.9	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.44	5.32	12.06	Lonkai	-
53	25.8	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.47	5.10	14.15	Lonkai	-
54	24.9	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.08	4.88	13.58	Lonkai	-
55	22.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.86	5.03	13.75	Lonkai	-
57	22.1	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.52	5.15	13.14	Lonkai	-
58	22.7	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.39	5.09	15.24	Lonkai	-
59	24.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.44	5.24	13.98	Lonkai	-
60	26.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.70	4.80	13.52	Lonkai	-
61	28.1	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.69	5.26	12.35	Lonkai	-
62	30.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.95	4.93	13.08	Lonkai	-
63	32.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.30	5.10	14.25	Lonkai	-
64	33.9	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.53	5.51	12.74	Lonkai	-
65	35.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.09	5.01	15.17	Lonkai	-
66	37.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.81	5.16	12.31	Lonkai	-
67	39.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.76	5.36	16.17	Lonkai	-
68	40.8	1, 6	X, 1.540598Å	IP	1.79	5.27	14.78	Lonkai	-
69	42.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.36	4.76	11.64	Lonkai	-
70	44.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.65	5.44	14.30	Lonkai	-
71	45.9	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.97	5.11	12.44	Lonkai	-
72	47.6	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.55	4.90	13.85	Lonkai	-
73	49.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.31	4.82	12.50	Lonkai	-
74	51.1	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.02	4.71	12.72	Lonkai	-
75	53.1	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.81	5.07	12.17	Lonkai	-
76	54.8	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.86	5.40	13.30	Lonkai	-
77	56.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	2.01	5.36	14.70	Lonkai	-
78	58.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.52	5.08	12.56	Lonkai	-
79	60.1	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.51	4.76	12.44	Lonkai	-
80	62.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.84	4.55	11.15	Lonkai	-
81	63.7	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.14	5.13	12.38	Lonkai	-
82	66.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.49	5.15	13.03	Lonkai	-
83	68.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.12	5.36	14.42	Lonkai	-
84	69.7	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.70	4.70	10.40	Lonkai	-
85	71.4	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.30	4.64	15.10	Lonkai	-
86	73.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.78	5.24	13.02	Lonkai	-
87	74.9	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.97	4.80	12.69	Lonkai	-
88	76.7	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.65	5.06	13.28	Lonkai	-
89	78.4	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.52	5.06	12.93	Lonkai	-
90	80.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.27	4.92	13.13	Lonkai	-
91	81.9	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.21	5.45	10.93	Lonkai	-
92	83.6	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.06	4.85	14.25	Lonkai	-
93	85.4	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.80	5.21	12.71	Lonkai	-
94	87.1	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.24	5.15	16.21	Lonkai	-
95	89.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.99	4.93	13.42	Lonkai	-
96	90.6	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.51	5.45	12.43	Lonkai	-
97	92.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.24	5.26	12.98	Lonkai	-
98	94.1	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.53	5.10	12.32	Lonkai	-
99	96.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.12	4.86	11.78	Lonkai	-
100	97.7	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.05	5.29	10.28	Lonkai	-
101	99.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.43	5.33	14.04	Lonkai	-
102	101.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.44	5.17	13.80	Lonkai	-
103	102.8	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.14	5.00	14.80	Lonkai	-
104	104.7	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.54	5.34	12.15	Lonkai	-
105	106.7	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.14	5.39	16.22	Lonkai	-
106	108.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.94	5.40	14.78	Lonkai	-
107	109.9	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.57	5.70	14.62	Lonkai	-

Nr.	T [K]	Probe	Strahlung	Gerät	$N_\sigma$	$R_{B1}$	$R_{B2}$	gemessen von	mag. Sym.
108	111.7	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.67	5.29	13.29	Lonkai	-
109	113.4	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.64	5.62	16.06	Lonkai	-
110	115.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.45	5.02	13.69	Lonkai	-
111	116.9	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.29	5.42	13.78	Lonkai	-
112	118.6	1, 6	X, 1.540598Å	IP	1.31	5.88	15.29	Lonkai	-
113	120.4	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.32	5.09	12.35	Lonkai	-
114	122.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.06	5.07	12.00	Lonkai	-
115	123.9	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.64	5.63	13.64	Lonkai	-
116	125.6	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.55	5.25	13.33	Lonkai	-
117	127.4	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.51	5.10	13.12	Lonkai	-
118	129.1	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.32	5.22	13.77	Lonkai	-
119	130.8	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.02	5.33	12.24	Lonkai	-
120	132.4	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.01	5.11	10.87	Lonkai	-
121	134.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.56	5.09	14.58	Lonkai	-
122	136.1	1, 6	X, 1.540598Å	IP	1.44	5.50	10.68	Lonkai	-
123	137.8	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.30	5.08	13.66	Lonkai	-
124	139.6	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.38	5.46	13.19	Lonkai	-
125	141.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.57	5.27	11.75	Lonkai	-
126	143.1	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.03	5.70	11.08	Lonkai	-
127	144.8	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.20	5.26	12.60	Lonkai	-
128	164.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.85	4.86	13.97	Lonkai	-
129	148.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.79	5.07	8.54	Lonkai	-
130	150.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.28	5.63	10.78	Lonkai	-
131	151.8	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.51	5.00	11.03	Lonkai	-
132	153.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.54	5.25	11.20	Lonkai	-
133	155.4	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.31	5.55	9.75	Lonkai	-
134	157.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.35	5.21	11.68	Lonkai	-
135	158.9	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.64	5.23	11.95	Lonkai	-
136	160.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.39	5.02	12.76	Lonkai	-
137	162.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.34	5.82	11.46	Lonkai	-
138	164.1	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.53	5.17	11.16	Lonkai	-
139	165.7	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.99	5.28	10.26	Lonkai	-
140	167.6	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.50	5.50	11.57	Lonkai	-
141	169.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.68	5.08	10.77	Lonkai	-
142	171.1	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.31	4.91	13.50	Lonkai	-
143	172.8	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.56	5.50	10.92	Lonkai	-
144	174.6	1, 6	X, 1.540598Å	IP	1.69	5.21	12.82	Lonkai	-
145	176.8	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.79	5.13	10.85	Lonkai	-
148	181.4	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.45	5.18	11.39	Lonkai	-
149	183.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.01	5.09	12.32	Lonkai	-
150	185.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.30	5.30	11.64	Lonkai	-
151	186.8	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.67	4.88	14.44	Lonkai	-
152	188.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.96	4.92	12.28	Lonkai	-
153	190.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.59	5.09	10.04	Lonkai	-
154	192.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.43	5.05	12.54	Lonkai	-
155	193.7	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.86	5.28	15.22	Lonkai	-
156	195.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.96	4.84	11.68	Lonkai	-
157	197.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.06	5.54	13.17	Lonkai	-
158	199.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.72	4.66	12.69	Lonkai	-
159	200.7	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.37	4.89	11.75	Lonkai	-
160	202.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-4.27	4.85	11.34	Lonkai	-
161	204.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.07	5.04	15.94	Lonkai	-
162	205.4	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.71	5.68	6.51	Lonkai	-
163	207.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.31	4.95	5.63	Lonkai	-
164	208.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.31	4.60	6.35	Lonkai	-

Nr.	T [K]	Probe	Strahlung	Gerät	$N_\sigma$	$R_{B1}$	$R_{B2}$	gemessen von	mag. Sym.
165	209.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.23	4.87	6.14	Lonkai	-
166	210.6	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.12	4.79	8.50	Lonkai	-
167	212.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.17	5.34	8.62	Lonkai	-
168	213.7	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.34	4.90	4.40	Lonkai	-
169	214.9	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.83	5.39	3.40	Lonkai	-
170	216.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-4.17	4.82	4.66	Lonkai	-
171	217.1	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.05	4.90	4.09	Lonkai	-
172	218.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-6.30	4.55	5.03	Lonkai	-
173	218.8	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.03	4.96	7.41	Lonkai	-
174	219.9	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.87	4.83	2.85	Lonkai	-
175	220.4	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-4.11	4.93	4.12	Lonkai	-
176	220.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.63	4.79	6.11	Lonkai	-
177	220.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-4.00	5.20	5.25	Lonkai	-
178	221.1	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-4.42	4.67	3.43	Lonkai	-
179	221.8	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.11	5.24	5.38	Lonkai	-
180	222.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.07	5.27	4.89	Lonkai	-
181	223.1	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.17	4.70	6.00	Lonkai	-
182	223.8	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-6.19	5.00	4.57	Lonkai	-
183	224.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.09	5.15	4.89	Lonkai	-
184	225.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.79	4.95	2.39	Lonkai	-
185	225.7	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-4.37	4.84	6.77	Lonkai	-
186	226.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.21	5.28	3.94	Lonkai	-
187	226.4	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-4.86	4.93	6.45	Lonkai	-
188	226.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-5.05	5.16	4.05	Lonkai	-
189	226.9	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.37	4.98	5.16	Lonkai	-
190	227.6	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.65	5.03	4.46	Lonkai	-
191	227.9	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.12	5.13	3.28	Lonkai	-
192	228.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.47	5.08	3.64	Lonkai	-
193	218.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.30	5.21	4.68	Lonkai	-
194	194.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.37	4.72	17.19	Lonkai	-
195	179.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.15	4.77	14.61	Lonkai	-
196	166.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.26	4.90	16.39	Lonkai	-
197	156.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.40	5.13	13.63	Lonkai	-
198	147.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.23	5.01	15.42	Lonkai	-
199	137.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.05	5.09	16.94	Lonkai	-
200	125.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.25	4.67	14.99	Lonkai	-
201	114.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.91	5.40	14.27	Lonkai	-
202	104.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.85	5.05	11.95	Lonkai	-
203	93.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.30	5.22	14.88	Lonkai	-
204	83.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.10	5.34	13.86	Lonkai	-
205	73.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.24	5.17	16.34	Lonkai	-
206	61.8	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.70	5.16	10.96	Lonkai	-
207	51.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.80	5.01	14.08	Lonkai	-
208	41.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.63	5.28	13.66	Lonkai	-
209	28.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.49	5.27	12.46	Lonkai	-
210	19.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.61	4.76	11.98	Lonkai	-
211	18.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.01	5.44	14.83	Lonkai	-
212	18.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.69	5.17	13.67	Lonkai	-
213	16.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-5.75	5.24	15.46	Lonkai	-
214	15.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-4.49	5.05	10.96	Lonkai	-
215	15.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.62	5.19	12.36	Lonkai	-
216	13.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.45	5.39	13.49	Lonkai	-
217	13.8	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.76	4.66	12.88	Lonkai	-
218	13.4	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.62	5.38	14.47	Lonkai	-
219	14.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.64	5.26	10.25	Lonkai	-

Nr.	T [K]	Probe	Strahlung	Gerät	$N_\sigma$	$R_{B1}$	$R_{B2}$	gemessen von	mag. Sym.
220	15.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-4.26	5.32	13.20	Lonkai	-
221	14.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.02	5.38	11.61	Lonkai	-
222	13.7	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.15	5.31	13.68	Lonkai	-
223	15.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.55	5.32	10.94	Lonkai	-
224	14.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.62	5.45	12.81	Lonkai	-
225	14.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-5.87	5.34	8.67	Lonkai	-
226	13.4	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-4.94	5.07	8.37	Lonkai	-
227	12.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	0.03	5.33	11.91	Lonkai	-
228	12.9	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.05	5.47	11.77	Lonkai	-
229	12.8	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.07	5.31	11.28	Lonkai	-
230	12.4	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.70	5.08	14.31	Lonkai	-
231	12.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.41	4.98	10.13	Lonkai	-
232	12.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.07	5.48	12.84	Lonkai	-
233	12.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.30	5.61	9.94	Lonkai	-
234	12.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.11	5.23	11.70	Lonkai	-
235	12.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.62	5.56	10.88	Lonkai	-
236	12.4	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.34	5.23	12.63	Lonkai	-
237	12.4	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.87	4.96	12.26	Lonkai	-
238	12.4	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.87	5.16	11.52	Lonkai	-
239	12.4	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-4.10	4.91	12.15	Lonkai	-
240	19.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.68	5.06	11.01	Lonkai	-
241	19.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.19	5.17	13.72	Lonkai	-
242	17.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.21	5.35	11.76	Lonkai	-
243	18.0	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.45	5.23	13.99	Lonkai	-
244	12.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.58	5.26	14.03	Lonkai	-
245	12.5	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.68	4.92	11.56	Lonkai	-
246	12.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.98	5.25	11.28	Lonkai	-
247	12.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.93	5.27	12.97	Lonkai	-
248	12.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.18	5.16	13.93	Lonkai	-
249	12.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.13	5.65	11.34	Lonkai	-
250	12.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.44	4.69	15.28	Lonkai	-
251	12.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.14	5.42	12.73	Lonkai	-
252	12.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.21	4.86	16.52	Lonkai	-
253	12.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.81	5.18	16.32	Lonkai	-
254	12.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.78	5.06	11.77	Lonkai	-
255	12.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.97	5.18	15.31	Lonkai	-
256	12.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.37	5.05	13.83	Lonkai	-
257	12.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.49	5.23	15.33	Lonkai	-
258	12.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.81	4.97	12.55	Lonkai	-
259	12.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.68	4.94	11.02	Lonkai	-
260	12.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.74	5.48	11.97	Lonkai	-
261	12.2	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.40	5.01	10.72	Lonkai	-
262	12.3	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.18	5.28	16.43	Lonkai	-
263	12.1	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.55	5.09	12.22	Lonkai	-
264	12.1	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-3.58	5.09	12.44	Lonkai	-
265	12.1	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-2.04	5.19	13.35	Lonkai	-
267	12.1	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-1.69	5.31	12.31	Lonkai	-
268	12.1	1, 6	X, 1.540598Å	IP	-0.08	4.97	12.16	Lonkai	-
269	78.82	1	n, 2.396Å	E2	4.39619	3.54	0	Lonkai	-
270	75.87	1	n, 2.396Å	E2	2.95488	3.44	0	Lonkai	-
271	74.9	1	n, 2.396Å	E2	0.66071 0.59151	2.6 2.61	32.56 30.05	Lonkai Lonkai	$P6'_3c'm$ $P6_3c'm'$
272	73.91	1	n, 2.396Å	E2	1.97654 2.13378	3.03 2.55	28.38 25.55	Lonkai Lonkai	$P6'_3c'm$ $P6_3c'm'$
273	72.95	1	n, 2.396Å	E2	3.79605	3.83	28.47	Lonkai	$P6'_3c'm$

Nr.	T [K]	Probe	Strahlung	Gerät	$N_\sigma$	$R_{B1}$	$R_{B2}$	gemessen von	mag. Sym.
					4.02072	3.51	26.48	Lonkai	$P6_3c'm'$
274	71.91	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	3.80355 4.13527	3.23 3.32	28.47 27.94	Lonkai Lonkai	$P6_3c'm$ $P6_3c'm'$
275	70.9	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	4.30306 4.84432	2.27 2.45	29.93 25.87	Lonkai Lonkai	$P6_3c'm$ $P6_3c'm'$
276	68.85	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	2.80105 3.07238	2.48 3.39	20.36 19.4	Lonkai Lonkai	$P6_3c'm$ $P6_3c'm'$
277	67.3	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	0.12448 0.74226	2.87 3.23	15.68 12.98	Lonkai Lonkai	$P6_3c'm$ $P6_3c'm'$
278	64.96	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	4.87457 21.49878	2.97 5.27	18.09 20.36	Lonkai Lonkai	$P6_3c'm$ $P6_3c'm'$
279	64.9	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	1.03068 0.80444	2.61 2.81	16.51 14.07	Lonkai Lonkai	$P6_3c'm$ $P6_3c'm'$
280	62.3	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	0.91981 1.21218	2.57 2.77	16.11 12.33	Lonkai Lonkai	$P6_3c'm$ $P6_3c'm'$
281	59.6	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	-0.25137 0.03781	2.5 2.85	11.73 9.06	Lonkai Lonkai	$P6_3c'm$ $P6_3c'm'$
282	57.4	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	0.32998 0.4105	3.01 3.45	13.59 12.64	Lonkai Lonkai	$P6_3c'm$ $P6_3c'm'$
283	54.97	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	0.6018 0.74485	3.17 2.91	13.41 13.53	Lonkai Lonkai	$P6_3c'm$ $P6_3c'm'$
284	52.53	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	0.47397 1.73456	3.11 2.79	12.6 15.39	Lonkai Lonkai	$P6_3c'm$ $P6_3c'm'$
285	50.06	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	1.8118 1.95038	2.85 2.85	12.95 11.16	Lonkai Lonkai	$P6_3c'm$ $P6_3c'm'$
286	47.51	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	3.86589 4.26826	2.92 2.45	17.52 16.88	Lonkai Lonkai	$P6_3c'm$ $P6_3c'm'$
287	44.87	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	3.81525 4.26893	3.29 2.83	15.42 16.22	Lonkai Lonkai	$P6_3c'm$ $P6_3c'm'$
288	42.24	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	3.83233 3.50707 4.60891	3.55 2.99 3.57	15.94 13.44 15.14	Lonkai Lonkai Lonkai	$P6_3'$ $P6_3$ inkohärent
289	39.66	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	6.71641 7.47297 12.16887	4.02 3.82 4.65	18.84 15.41 19.87	Lonkai Lonkai Lonkai	$P6_3'$ $P6_3$ inkohärent
290	39.57	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	5.36999 5.88617 9.55089	3.22 3.32 3.75	16.04 14.95 16.11	Lonkai Lonkai Lonkai	$P6_3'$ $P6_3$ inkohärent
291	38.6	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	6.76623 6.85954 6.31662	4 4.07 4.17	15.91 14.72 15.59	Lonkai Lonkai Lonkai	$P6_3'$ $P6_3$ inkohärent
292	37.59	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	7.50916 8.35204 8.61359	4.24 4.08 4.13	15.63 17.55 14.86	Lonkai Lonkai Lonkai	$P6_3'$ $P6_3$ inkohärent
293	36.57	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	7.05057 7.5422 7.66886	3.8 3.81 3.88	16.93 16.77 16.85	Lonkai Lonkai Lonkai	$P6_3'$ $P6_3$ inkohärent
294	35.53	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	6.35361 6.77682 6.77597	3.85 4.11 3.63	13.85 13.98 16.68	Lonkai Lonkai Lonkai	$P6_3'$ $P6_3$ inkohärent
295	34.58	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	6.26696 6.76676 6.60725	3.99 4.35 4.16	11.93 13.02 22.23	Lonkai Lonkai Lonkai	$P6_3'$ $P6_3$ inkohärent
296	33.52	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	3.80428 4.17569	3.12 3.33	7.63 7.76	Lonkai Lonkai	$P6_3'$ $P6_3$

Nr.	T [K]	Probe	Strahlung	Gerät	$N_\sigma$	$R_{B1}$	$R_{B2}$	gemessen von	mag. Sym.
					3.84788	3.16	18.11	Lonkai	inkohärent
297	32.53	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	2.85351 5.11722	3.15 2.25	7.3 11.14	Lonkai Lonkai	$P6'_3cm'$ $P6_3cm$
298	31.6	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	3.2667 4.13411	3.25 2.32	10.85 10.05	Lonkai Lonkai	$P6'_3cm'$ $P6_3cm$
299	30.6	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	0.43889 4.66869	2.58 2.24	8.02 11.66	Lonkai Lonkai	$P6'_3cm'$ $P6_3cm$
300	29.58	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	1.82615 3.12652	2.88 2.38	6.74 7.54	Lonkai Lonkai	$P6'_3cm'$ $P6_3cm$
301	27.55	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	1.1916 2.50724	2.79 2.48	7.57 9.65	Lonkai Lonkai	$P6'_3cm'$ $P6_3cm$
302	26.55	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	-0.09167 0.42739	2.86 2.79	8.47 9	Lonkai Lonkai	$P6'_3cm'$ $P6_3cm$
303	25.59	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	-0.48018 1.06666	3.47 3.64	7.15 8.96	Lonkai Lonkai	$P6'_3cm'$ $P6_3cm$
304	24.67	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	2.64778 3.8268	3.03 3.54	7.66 9.04	Lonkai Lonkai	$P6'_3cm'$ $P6_3cm$
305	24.55	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	2.90849 3.97085	4.16 4.08	12.12 11.62	Lonkai Lonkai	$P6'_3cm'$ $P6_3cm$
306	22.1	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	2.31316 2.69121	3.26 3.48	9.32 8.05	Lonkai Lonkai	$P6'_3cm'$ $P6_3cm$
307	19.53	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	0.85608 1.01861	2.89 3.27	7.65 6.68	Lonkai Lonkai	$P6'_3cm'$ $P6_3cm$
308	17.18	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	1.23039 1.59891	2.8 3.25	6.7 5.87	Lonkai Lonkai	$P6'_3cm'$ $P6_3cm$
309	15.6	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	2.23705 2.58665	2.73 2.91	6.93 7.05	Lonkai Lonkai	$P6'_3cm'$ $P6_3cm$
310	14.7	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	2.51205 2.28061	3.11 3.08	7.77 6.92	Lonkai Lonkai	$P6'_3cm'$ $P6_3cm$
311	12.56	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	2.21652 2.67711	2.67 2.98	6.88 6.94	Lonkai Lonkai	$P6'_3cm'$ $P6_3cm$
312	8.70	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	2.4627 2.80369	2.38 2.44	5.84 5.68	Lonkai Lonkai	$P6'_3cm'$ $P6_3cm$
313	6.28	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	2.39611 7.59159	2.18 2.74	7.61 9.18	Lonkai Lonkai	$P6'_3cm'$ $P6_3cm$
314	5.8	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	3.67802 3.06294	2.77 2.96	9.65 8.96	Lonkai Lonkai	$P6'_3cm'$ $P6_3cm$
315	5.79	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	6.69217 6.95364	1.4 3.2	8.11 8.5	Lonkai Lonkai	$P6'_3cm'$ $P6_3cm$
316	5.3	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	0.82359 4.51666	3 2.96	7.25 8.78	Lonkai Lonkai	$P6'_3cm'$ $P6_3cm$
317	4.82	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	4.09289 4.65042	3.14 2.85	7.67 8.04	Lonkai Lonkai	$P6'_3cm'$ $P6_3cm$
318	4.31	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	4.44364 1.39591	3.21 3.06	9.36 7.02	Lonkai Lonkai	$P6'_3cm'$ $P6_3cm$
319	3.82	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	7.9548 2.33914	2.86 3.59	10.74 6.76	Lonkai Lonkai	$P6'_3cm'$ $P6_3cm$
320	3.31	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	11.54101 0.46161	3.31 3.31	11.24 6.43	Lonkai Lonkai	$P6'_3cm'$ $P6_3cm$
321	2.23	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	11.0028 4.06794	3.19 2.86	12.22 9.05	Lonkai Lonkai	$P6'_3cm'$ $P6_3cm$
322	1.6	1		E2	14.3736 2.0942	3.03 2.22	8.48 6.95	Lonkai Lonkai	$P6'_3cm'$ $P6_3cm$
323	1.5	1	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	12.90218 6.31605	3.06 1.89	11.86 6.24	Lonkai Lonkai	$P6'_3cm'$ $P6_3cm$

Nr.	T [K]	Probe	Strahlung	Gerät	$N_\sigma$	$R_{B1}$	$R_{B2}$	gemessen von	mag. Sym.
324	84.0	1	$n, 1.21\text{\AA}$	E2	2.90	4.47	-	Lonkai	-
325	49.7	1	$n, 1.21\text{\AA}$	E2	16.34	5.7	9.54	Lonkai	$P6_3c'm$
326	1.5	1	$n, 1.21\text{\AA}$	E2	16.99	4.77	9.64	Lonkai	$P6_3cm$
327	80-1.5	2	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	-	-	-	Lonkai	-
328	80-1.5	3	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	-	-	-	Lonkai	-

Tabelle A.5: LuMnO<sub>3</sub>-Pulver Diffraktionsdaten, Strukturverfeinerungen

Nr.	T [K]	Probe	Strahlung	Gerät	$N_\sigma$	$R_{B1}$	$R_{B2}$	gemessen von
1	303	5	$n, 1.798\text{\AA}$	E9	2.99	8.38	-	Tomuta
2	373	5	$n, 1.798\text{\AA}$	E9	1.01	7.66	-	Tomuta
3	680	5	$n, 1.798\text{\AA}$	E9	3.78	7.66	-	Tomuta
4	1073	5	$n, 1.798\text{\AA}$	E9	0.34	10.78	-	Tomuta
5	1273	5	$n, 1.798\text{\AA}$	E9	5.70	20.18	-	Tomuta

Tabelle A.6: TmMnO<sub>3</sub>-Pulver Diffraktionsdaten, Strukturverfeinerungen

Nr.	T [K]	Probe	Strahlung	Gerät	$N_\sigma$	$R_{B1}$	$R_{B2}$	gemessen von
1	303	7	$n, 1.798\text{\AA}$	E9	11.18	4.14	-	Tomuta
2	473	7	$n, 1.798\text{\AA}$	E9	10.48	4.94	-	Tomuta
3	773	7	$n, 1.798\text{\AA}$	E9	5.40	4.81	-	Tomuta
4	973	7	$n, 1.798\text{\AA}$	E9	4.39	5.49	-	Tomuta
5	1073	7	$n, 1.798\text{\AA}$	E9	2.99	6.80	-	Tomuta
6	1273	7	$n, 1.798\text{\AA}$	E9	6.14	5.82	-	Tomuta
7	1373	7	$n, 1.798\text{\AA}$	E9	6.23	8.20	-	Tomuta

Tabelle A.7: YbMnO<sub>3</sub>-Pulver Diffraktionsdaten, Strukturverfeinerungen

Nr.	T [K]	Probe	Strahlung	Gerät	$N_\sigma$	$R_{B1}$	$R_{B2}$	gemessen von
1	300	8	$n, 1.798\text{\AA}$	E9	12.86	8.07	-	Tomuta
2	573	8	$n, 1.798\text{\AA}$	E9	8.01	5.91	-	Tomuta
3	623	8	$n, 1.798\text{\AA}$	E9	7.33	5.26	-	Tomuta
4	673	8	$n, 1.798\text{\AA}$	E9	7.19	7.85	-	Tomuta
5	773	8	$n, 1.798\text{\AA}$	E9	9.99	8.79	-	Tomuta
6	823	8	$n, 1.798\text{\AA}$	E9	7.62	8.66	-	Tomuta
7	1073	8	$n, 1.798\text{\AA}$	E9	10.25	8.92	-	Tomuta
8	473	8	$X, 1.540598\text{\AA}$	BB	-	-	-	Tomuta
9	573	8	$X, 1.540598\text{\AA}$	BB	-	-	-	Tomuta
10	873	8	$X, 1.540598\text{\AA}$	BB	-	-	-	Tomuta
11	973	8	$X, 1.540598\text{\AA}$	BB	-	-	-	Tomuta
12	1273	8	$X, 1.540598\text{\AA}$	BB	-	-	-	Tomuta

Tabelle A.8:  $\text{YMnO}_{3-\delta}$ -Pulver Diffraktogramme, Strukturverfeinerungen

Nr.	T [K]	Probe	Strahlung	Gerät	$N_\sigma$	$R_{B1}$	$R_{B2}$	gemessen von	mag. Sym.
1	71.0	9	$n$ , 2.396Å	E2	9.41833	2.5	0	Lonkai	-
2	69.8	9	$n$ , 2.396Å	E2	10.95026	3.6	0	Lonkai	-
3	66	9	$n$ , 2.396Å	E2	10.45794	1.9	0	Lonkai	-
4	64.91	9	$n$ , 2.396Å	E2	15.95767 16.00257 15.84822	4.04 3.9 4.06	39.29 41.93 37.5	Lonkai Lonkai Lonkai	$P6'_3$ $P6_3$ inkoärent
5	65.9	9	$n$ , 2.396Å	E2	13.59461 13.6967 13.71504	2.7 2.4 2.67	43.15 45.18 53.44	Lonkai Lonkai Lonkai	$P6'_3$ $P6_3$ inkoärent
6	63.75	9	$n$ , 2.396Å	E2	11.19071 11.79228 15.56361	1.66 2.12 1.99	24.6 34.14 33.76	Lonkai Lonkai Lonkai	$P6'_3$ $P6_3$ inkoärent
7	61.5	9	$n$ , 2.396Å	E2	15.71131 16.26054 15.71127	2.65 2.78 2.65	22.98 21.67 22.98	Lonkai Lonkai Lonkai	$P6'_3$ $P6_3$ inkoärent
8	58.6	9	$n$ , 2.396Å	E2	20.3595 30.7175 26.50204	2.46 3.14 2.63	20.85 28.56 17.2	Lonkai Lonkai Lonkai	$P6'_3$ $P6_3$ inkoärent
9	55.0	9	$n$ , 2.396Å	E2	15.64538 18.765 39.26976	3.13 3.11 2.57	14.38 15.96 16.42	Lonkai Lonkai Lonkai	$P6'_3$ $P6_3$ inkoärent
10	55.0	9	$n$ , 2.396Å	E2	9.86091 18.84024 48.89989	2.1 2.6 8.69	11.22 14.73 26.56	Lonkai Lonkai Lonkai	$P6'_3$ $P6_3$ inkoärent
11	52.91	9	$n$ , 2.396Å	E2	24.76321 77.61317 49.03537	2.56 1.54 4.5	12.9 8.9 14.94	Lonkai Lonkai Lonkai	$P6'_3$ $P6_3$ inkoärent
12	50.08	9	$n$ , 2.396Å	E2	28.33119 33.66709 33.64407	2.58 2.37 2.04	13.85 9.37 12.37	Lonkai Lonkai Lonkai	$P6'_3$ $P6_3$ inkoärent
13	49.02	9	$n$ , 2.396Å	E2	28.14874 41.22699 37.11475	4.57 4.2 4.44	19.42 15.24 17.64	Lonkai Lonkai Lonkai	$P6'_3$ $P6_3$ inkoärent
14	46.5	9	$n$ , 2.396Å	E2	22.55173 34.29667 45.78459	3.35 3.4 4.31	16.03 11.52 16.72	Lonkai Lonkai Lonkai	$P6'_3$ $P6_3$ inkoärent
15	43.85	9	$n$ , 2.396Å	E2	16.85065 73.6645 18.81875	2.42 1.94 1.79	6.51 9.64 7.18	Lonkai Lonkai Lonkai	$P6'_3$ $P6_3$ inkoärent
16	41.96	9	$n$ , 2.396Å	E2	26.76585 58.12356 27.39261	4.32 5.42 4.46	15.4 18.91 17.28	Lonkai Lonkai Lonkai	$P6'_3$ $P6_3$ inkoärent
17	37.2	9	$n$ , 2.396Å	E2	29.22824 73.18682 26.59252	3.97 2.42 3.93	16.7 12.47 14.91	Lonkai Lonkai Lonkai	$P6'_3$ $P6_3$ inkoärent
18	32.6	9	$n$ , 2.396Å	E2	18.93095 39.4467 78.90118	2.68 2.05 11.9	6.25 9.41 15.9	Lonkai Lonkai Lonkai	$P6'_3$ $P6_3$ inkoärent
19	31.5	9	$n$ , 2.396Å	E2	26.12575 31.46454 35.37122	1.72 2.46 2.19	8.41 6.04 8.02	Lonkai Lonkai Lonkai	$P6'_3$ $P6_3$ inkoärent

Nr.	T [K]	Probe	Strahlung	Gerät	$N_\sigma$	$R_{B1}$	$R_{B2}$	gemessen von	mag. Sym.
20	25.9	9	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	30.68996	2.14	12.45	Lonkai	$P6'_3$
					54.5148	4.15	11.91	Lonkai	$P6_3$
					44.73817	3.79	12.47	Lonkai	inkoärent
21	19.8	9	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	20.13242	1.46	6.03	Lonkai	$P6'_3$
					142.1857	4.86	6.87	Lonkai	$P6_3$
					28.98458	2.72	7.15	Lonkai	inkoärent
22	19.58	9	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	24.7606	1.96	8.6	Lonkai	$P6'_3$
					43.5404	1.78	5.88	Lonkai	$P6_3$
					28.63804	1.63	6.77	Lonkai	inkoärent
23	14.66	9	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	30.05001	2.73	8.06	Lonkai	$P6'_3$
					55.12358	2.13	8.62	Lonkai	$P6_3$
					47.35247	2.78	11.93	Lonkai	inkoärent
24	10.5	9	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	35.73607	4.74	16.73	Lonkai	$P6'_3$
					47.36876	1.77	4.72	Lonkai	$P6_3$
					37.34734	2.63	5.4	Lonkai	inkoärent
25	6.79	9	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	29.1908	2.67	7.63	Lonkai	$P6'_3$
					77.54992	2.1	6.9	Lonkai	$P6_3$
					28.98752	2.19	6.21	Lonkai	inkoärent
26	3.83	9	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	31.51213	2.38	9.48	Lonkai	$P6'_3$
					47.55079	2.29	8.37	Lonkai	$P6_3$
					32.51244	2.02	7.29	Lonkai	inkoärent
27	1.57	9	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	36.92466	2.18	7.59	Lonkai	$P6'_3$
					47.33203	2.43	7.81	Lonkai	$P6_3$
					39.3789	2.01	6.46	Lonkai	inkoärent
28	1.52	9	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	22.71587	1.97	4.07	Lonkai	$P6'_3$
					31.93795	2.73	6.47	Lonkai	$P6_3$
					23.30793	1.85	6.2	Lonkai	inkoärent
29	79.7	9	$n, 1.21\text{\AA}$	E2	39.36	7.89	-	Lonkai	-
30	67.9	9	$n, 1.21\text{\AA}$	E2	36.49	5.70	-	Lonkai	-
31	55.9	9	$n, 1.21\text{\AA}$	E2	25.62	4.20	14.35	Lonkai	$P6'_3$
32	44.0	9	$n, 1.21\text{\AA}$	E2	31.89	4.06	12.62	Lonkai	$P6'_3$
33	1.5	9	$n, 1.21\text{\AA}$	E2	35.45	4.78	9.81	Lonkai	$P6'_3$
34	70-1.5	10	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	-	-	-	Lonkai	-
35	70-1.5	11	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	-	-	-	Lonkai	-

Tabelle A.9:  $\text{Y}_{0.98}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Pulver Diffraktogramme, Strukturverfeinerungen

Nr.	T [K]	Probe	Strahlung	Gerät	$N_\sigma$	$R_{B1}$	$R_{B2}$	gemessen von	mag. Sym.
1	300	13	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	-	-	-	Lonkai	-
2	148	13	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	-	-	-	Lonkai	-
3	99.6	13	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	-	-	-	Lonkai	-
4	80.1	13	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	-	-	-	Lonkai	-
5	60.1	13	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	-	-	-	Lonkai	-
6	40.2	13	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	-	-	-	Lonkai	-
7	20.1	13	$n, 2.396\text{\AA}$	E2	-	-	-	Lonkai	-

### A.4.2 Einkristall Diffraktogramme

In dieser Arbeit kommen drei verschiedene Arten von Diffraktionsexperimenten an einkristallinen Proben vor: Weissenbergaufnahmen, Schnitte durch Weissenbergaufnahmen und Aufnahmen einzelner Peaks.

Abb.A.4 zeigt eine Weissenbergaufnahme, hier bei der Temperatur  $T = 49\text{ K}$ , im Realraum (a) und transformiert in den reziproken Raum (b). Nach einer Vorjustage an einer Lauekamera werden einzelne Peaks eines Einkristalls auf maximale Intensität justiert, hier maximale Intensität der Peaks (300) und (006). Dabei muss der Kristall von der Einstellung der Maximalintensität des ersten Peaks durch eine Drehung um  $\omega$  (senkrecht zum Strahl und zu  $2\Theta$ ) zu der des zweiten Peaks überführt werden. Dadurch wird eine Streuebene definiert, hier die Ebene ( $h0l$ ). Die Intensität wird über  $2\Theta$  aufgetragen, hier in einer Farbskala. Nach jeder einzelnen Aufnahme wird der Kristall um einen Winkel  $\omega_{step}$  verdreht, und eine weitere Aufnahme wird gemessen. Dadurch lässt sich die gemessene Ebene als 3D-Plot oder hier als 2D-Farbplot darstellen. Eine Transformation in den reziproken Raum erleichtert dabei die Orientierung. Weissenbergaufnahmen eignen sich ideal für die Analyse diffuser Intensitäten, z.B. Abb.3.16. Diese Aufnahmen bilden die Basis für die Fits in Abb.3.18(a-c).

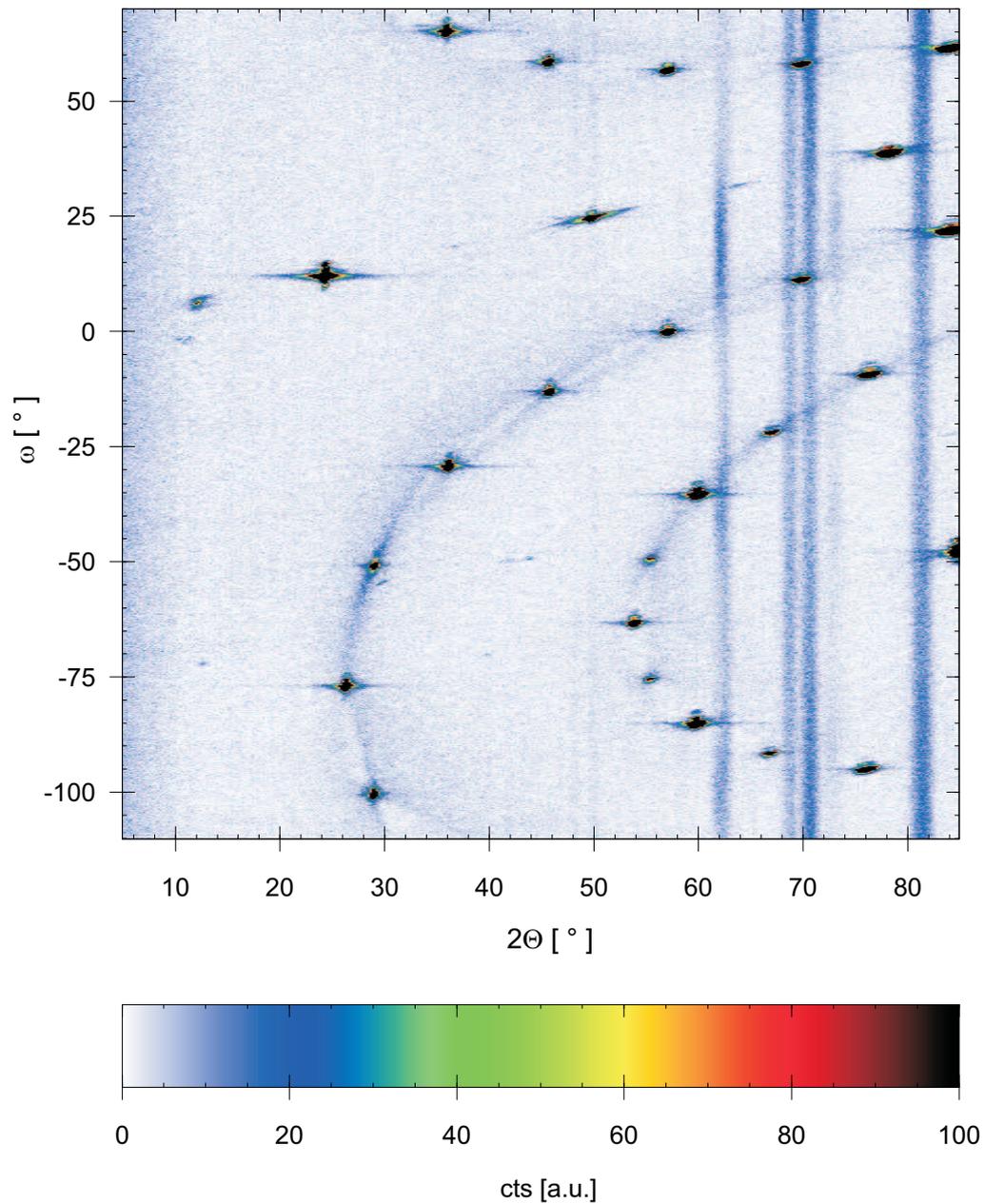
Ein Schnitt durch eine Weissenbergaufnahme bietet sich an, wenn man weniger Interesse an einer exakten Intensität hat, als an vielen einzelnen Messungen bei verschiedenen Temperaturen. Beispielsweise wurde bei Abb.3.17 der Winkel  $\omega = -63.2^\circ$  fest eingestellt, danach einzelne Aufnahmen in einem engen Temperaturreaster mit wesentlich höherer Monitorrate als die der Weissenbergaufnahmen durchgeführt. Die Temperaturentwicklung einer Intensität lässt sich dadurch recht exakt in einem 3D-Wasserfallplot visualisieren.

Aufnahmen einzelner Peaks stellen einen Mittelweg dar. Hierbei werden Bereiche in  $\omega$  um die Peaks einzeln abgefahren, die Intensität der einzelnen Peaks mit zweidimensionalen Gaußfunktionen anschließend gefittet. Derart ist beispielsweise Abb.3.14 entstanden.

Im einzelnen wurden aufgenommen:

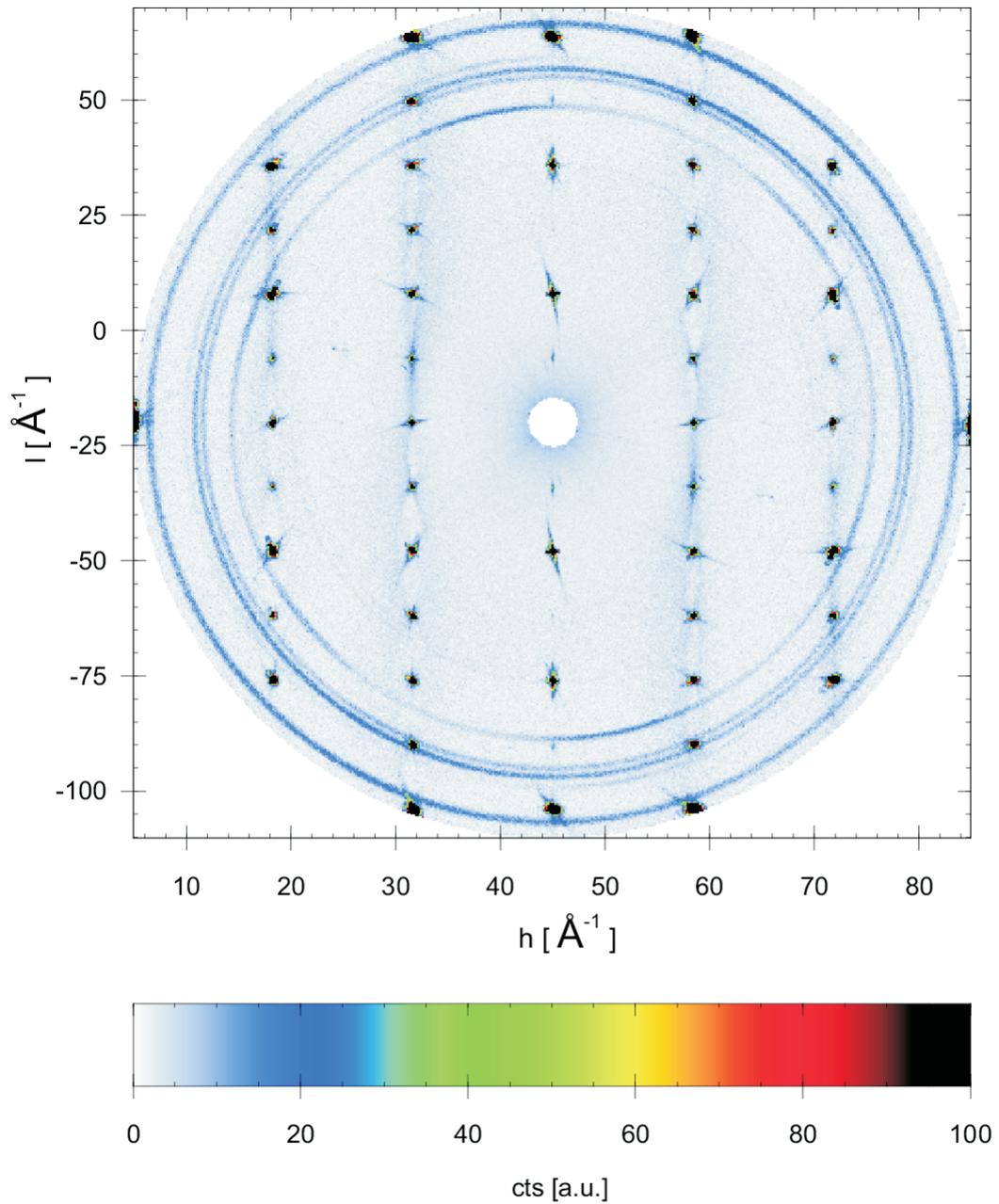
Tabelle A.10: Diffraktion am Einkristall

Nr.	T [K]	Probe	Strahlung	Art	Zweck
1	300	4	$n$ , 2.396Å	Weissenberg	Kontrolle der nuklearen Struktur
2	80	4	$n$ , 2.396Å	Weissenberg	diffuse Intensitäten aufgrund von Mn
3	1.5	4	$n$ , 2.396Å	Weissenberg	eventuelle diffuse magnetische Intensitäten aufgrund von Ho(2a), Kontrolle der magnetischen Struktur
4	1.5-70.0	4	$n$ , 2.396Å	(001), (100), (101), (300), (301), (006) einzeln	Analyse der 3D Ordnung von Mn, Ho, der Magnetostriktion und der Linienbreiten



(a) im Realraum

Abbildung A.4: (1) *Im Realraum dargestellt, lässt sich die Geometrie einer Weissenbergaufnahme leicht verstehen (a). Ein Kristall wird sukzessive um den Winkel  $\omega$  verdreht, dabei wird  $I(2\theta)$  für jeden Winkel  $\omega$  gemessen.* weiter Seite 132



(b) im reziproken Raum

Abbildung A.4: (2) Fortsetzung von Seite 16 *Eine Transformation in den reziproken Raum (b) ergibt dann die Intensitätsverteilung einer Ebene des reziproken Raumes, hier die der Ebene  $(h0l)$ . Messung 9, Tab.A.10.*

Nr.	T [K]	Probe	Strahlung	Art	Zweck
5	300	12	$n$ , 2.396Å	Weissenberg	Kontrolle der nuklearen Struktur
6	150	12	$n$ , 2.396Å	Weissenberg	diffuse magnetische Intensitäten aufgrund von Mn
7	74	12	$n$ , 2.396Å	Weissenberg	diffuse magnetische Intensitäten aufgrund von Mn
8	71	12	$n$ , 2.396Å	Weissenberg	diffuse magnetische Intensitäten aufgrund von Mn
9	49	12	$n$ , 2.396Å	Weissenberg	restliche diffuse magnetische Intensität aufgrund von Mn
10	1.5	12	$n$ , 2.396Å	Weissenberg	Kontrolle der magnetischen Struktur
11	70-150	12	$n$ , 2.396Å	Schnitt	diffuse magnetische Intensitäten aufgrund von Mn
12	12-70	12	$n$ , 2.396Å	(001), (100), (101), (300), (006) einzeln	Analyse der 3D Ordnung von Mn, der Magnetostriktion und der Linienbreiten

### A.4.3 Sonstige Messungen

Sonstige Messungen fanden statt an LM, LG, SQUID- und PPMS, Tab.A.2.

Tabelle A.11: Sontige Messungen

Nr.	T [K]	Probe	Gerät	Zweck
1	300	1	LM	Visuelle Analyse des Habitus
2	300	9	LM	Visuelle Analyse des Habitus
3	300	1	LG	Analyse der Korngröße ohne Ultraschall
4	300	1	LG	Analyse der Korngröße nach 1min Ultraschall
5	300	1	LG	Analyse der Korngröße nach 2× 1min Ultraschall
6	300	2	LG	Analyse der Korngröße ohne Ultraschall
7	300	2	LG	Analyse der Korngröße nach 1min Ultraschall
8	300	2	LG	Analyse der Korngröße nach 2× 1min Ultraschall
9	300	3	LG	Analyse der Korngröße ohne Ultraschall
10	300	3	LG	Analyse der Korngröße nach 1min Ultraschall
11	300	3	LG	Analyse der Korngröße nach 2× 1min Ultraschall
12	300	9	LG	Analyse der Korngröße ohne Ultraschall
13	300	9	LG	Analyse der Korngröße nach 1min Ultraschall
14	300	10	LG	Analyse der Korngröße nach 2× 1min Ultraschall
15	300	10	LG	Analyse der Korngröße ohne Ultraschall
16	300	10	LG	Analyse der Korngröße nach 1min Ultraschall
17	300	11	LG	Analyse der Korngröße nach 2× 1min Ultraschall
18	300	11	LG	Analyse der Korngröße ohne Ultraschall
19	300	11	LG	Analyse der Korngröße nach 1min Ultraschall
20	300	11	LG	Analyse der Korngröße nach 2× 1min Ultraschall
21	1.5-300	1	PPMS	Untersuchung der magnetischen Phasenübergänge, Überprüfung auf Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Verunreinigungen
22	1.5-300	4	PPMS	Untersuchung der magnetischen Phasenübergänge, Überprüfung auf Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Verunreinigungen
23	1.5-300	9	PPMS	Untersuchung der

Nr.	T [K]	Probe	Gerät	Zweck
				magnetischen Phasenübergänge, Überprüfung auf Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Verunreinigungen
24	1.5-300	12	PPMS	Untersuchung der magnetischen Phasenübergänge, Überprüfung auf Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Verunreinigungen
25	1.5-300	1	SQUID	Überprüfung auf ferromagnetische Komponenten
26	1.5-300	9	SQUID	Überprüfung auf ferromagnetische Komponenten, Vergleich mit Messungen der 2D Ordnung



# Anhang B

## Verfeinerungen

### B.1 Statistik eines Diffraktogramms

Ein Diffraktogramm ist im wesentlichen ein von der gemessenen Kristallstruktur, der Messdauer, der Intensität der Quelle, sowie von diversen statistischen und systematischen Fehlern abhängiger Zufallsvektor der Dimension der Anzahl der gemessenen Datenpunkte  $N$ , also eine vektorwertige Zufallsvariable. Als diese gehorcht ein Diffraktogramm dem Gesetz der großen Zahlen und nähert sich mit steigender Intensität bzw. steigender Messzeit dem Erwartungswert des Diffraktogramms beliebig nah an - bis auf Einflussnahme der systematischen Fehler. Systematische Fehler sind nur im Vergleich der Messungen verschiedener Instrumente zu erkennen und damit statistisch nur schwer zu fassen; sie gehen darum in die weitere Betrachtung nicht ein.

#### B.1.1 Fehler der Intensitäten

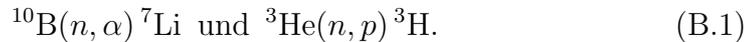
Bei realen Messungen mit endlicher Messzeit erhält man also eine Stichprobe, jeder Datenpunkt ist fehlerbehaftet. Die Fehler entstehen durch Faltungen von Binomialverteilungen (wurde das Ereignis detektiert oder nicht?) und Poissonverteilungen (aufgrund des Ereignisses selbst, sowie aufgrund der verwendeten Multiplier). Durch z.B. Totzeiten der Detektoren weicht die Verteilung eines einzelnen Datenpunkts zudem etwas von einer Poissonverteilung ab.

Bei einer Totzeit von  $< 10 \mu s$  von einem typischen Gas-Neutronendetektor, einer gemessenen Maximalintensität von  $< 35000 \text{ cts/h} \sim 10 \text{ cts/s}$  (E2, Tab.A.2, ist das jedoch ein vernachlässigbarer Effekt, die Annahme Poissonverteilter Ereignisse bei Neutronendiffraktion ist damit sicher in guter Näherung gerechtfertigt.

Die mit der Bildplatte, IP, Tab.A.2, aufgenommenen Daten wurden mit den Angaben aus [2] kalibriert, um echte Zählraten zu erhalten. Hinter dieser Kalibrierung steht die Annahme, dass die Detektion der Daten mittels einer Bildplatte zwar ein in komplizierter Weise zufallsbehafteter Prozess ist [117], dass es aber dennoch genügt, einen Faktor *ipfak* zu ermitteln, mit denen die Datenpunkte zu multiplizieren sind. *ipfak* entspricht dabei dem Kehrwert des Erwartungswerts der dem System Bildplatte inhärenten Verstärkungsfaktors. Bei den gewählten Messzeiten ist diese Annahme jedoch ebenfalls gerechtfertigt [4], man kann genauso wie am E2/HMI, Berlin von Poisson-verteilten Datenpunkten ausgehen.

Zu zeigen bliebe die Unabhängigkeit der Datenpunkte. Bei der Bildplatte werden sowohl Lichtstreuung des zur Auslesung der Daten verwendeten Lasers als auch Wanderungen der in den F-Zentren gefangenen Elektronen innerhalb der photosensitive Schicht der Bildplatte auftreten, beides ergibt Korrelationen zwischen benachbarten Messpunkten. Der Einfluss dieser Effekte blieb jedoch unterhalb der Nachweisgrenze [2, 4].

Gas-Neutronenzählern basieren auf Neutroneneinfang und Detektion der ionisierten Zerfallsprodukte der angeregten Kerne. Die üblichen Detektorsysteme verwenden entweder  $^{10}\text{BF}_3$ -Detektoren oder  $^3\text{He}$ -Detektoren. Die Prozesse sind



Die mittlere freie Weglänge von  $p$ ,  $n$  und  $\alpha$ -Strahlung ist dabei gering genug, dass man in guter Näherung von Unabhängigkeit der Datenpunkte ausgehen kann.

Zusammenfassend sind die gemessenen Diffraktogramme in guter Näherung Poisson-verteilte  $N$ -dimensionale Zufallsvektoren, bestehend aus  $N$  unabhängigen Poisson-verteilten Zufallsvariablen. Die Intensitäten  $I(2\Theta)$  sind demnach mit  $\sqrt{I(2\Theta)}$  fehlerbehaftet.

### B.1.2 Fehler in $2\Theta$

Die Position eines Datenpunkts in  $2\Theta$  ist ebenfalls eine fehlerbehaftete Größe. Damit werden weniger etwaige Abweichungen von der idealen Detektorposition erfasst, da diese im Allgemeinen zu systematischen Fehlern führen, sondern die Standardabweichung  $w$  der gemessenen Position eines Datenpunkts von der realen Position (welche damit die Standardabweichung der Peakpositionen bestimmt), z.B. aufgrund der Größe des verwendeten Detektors. Eine genauere Analyse der Rolle der Standardabweichung  $w$  in der Auswertung

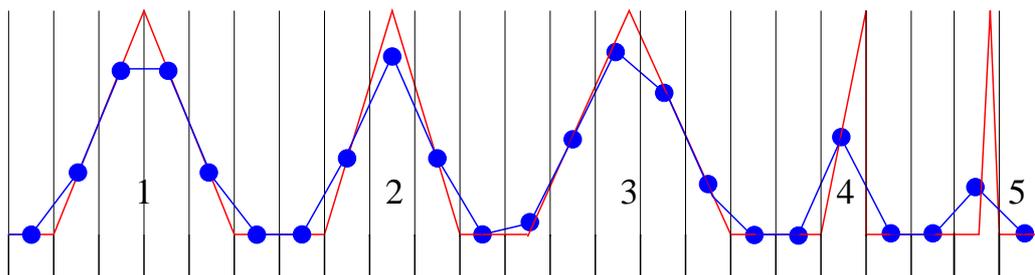


Abbildung B.1: Verschiebung der Peaklage durch die Detektorbreite des Einzeldetektors: Das Signal (rot) wird durch die Messung durch Einzeldetektoren (schwarz, fett) verzerrt. Das gemessene Signal (blau) unterscheidet sich von dem tatsächlichen Signal in der Breite (Peaks 1-5), der Symmetrie (Peaks 1,3,4) und der Lage der Peaks (Peaks 3-5).

eines Datensatzes findet man in [94].<sup>1</sup>

Abb.B.1 verdeutlicht, dass eine endliche Breite eines Detektors nicht nur zu einer Verbreiterung der Peaks führt, sondern Fehler in den gemessenen Peaklagen generieren kann. In diesem Gedankenexperiment sei ein Signal gegeben (rot), welches von einer Detektorbank, bestehend aus identischen Einzeldetektoren (schwarz, fett), detektiert wird. Die Einzeldetektoren sollen dabei jedes ankommende Signal in ihrem Bereich (schwarz, dünn) sicher erfassen. Die gemessene Signalkurve sei die lineare Interpolation (blaue Linie) der gemessenen Datenpunkte (blaue Punkte).

Die Breite der Einzeldetektoren führt zu einer Verbreiterung des Signals (Peak 1-5) sowie zu einer Verzerrung des Peaks (Peak 3-5). Peak 1 und 2 wurden nur verbreitert, Peak 3 wurde ein wenig asymmetrisch (rechte Flanke identisch mit dem Originaldatensatz, linke Seite flacher als Originaldatensatz), Peak 4 dagegen symmetrisch detektiert. Zusätzlich verschob sich zum Teil die Peaklage der detektierten Peaks (Peak 3-5). Wenn man Kenntnis über die Peakform, nicht jedoch über -lage und -breite, mit einfließen lässt, lassen sich Peak 1-3 rekonstruieren, Peak 4-5 bleiben in ihrer Position unbestimmt. Der bestimmend Faktor ist dabei die Standardabweichung der  $2\Theta$ -Position des detektierten Neutrons, hier offensichtlich die halbe Detektorbreite des Einzeldetektors.

Das Rietveld-Programm SIMREF2.6 [75, 95] trägt diesem Rechnung durch

<sup>1</sup>Korrektweise müsste eine [94] analoge Betrachtung für die Antwortfunktion des verwendeten Neutronenzählers durchgeführt werden. Es ist nicht selbverständlich, dass die Antwortfunktion des Zählers, somit die Verteilungsfunktion des detektierten Neutrons einer Normalverteilung entspricht. Im Gegenteil versucht man bei einem optimierten Zähler möglichst jedes Neutron zu detektieren, dies entspräche einer Gleichverteilung auf der Detektorfläche.

eine Veränderung des Gewichtungsschemas. Datenpunkte mit großer Steigung

$$s = \left| \frac{dI(2\Theta)}{d2\Theta} \right| \quad (\text{B.2})$$

sind offensichtlich am stärksten dem Einfluss der Detektorbreite unterworfen, Abb.B.1, darum gehen diese weniger stark in die Berechnung eines noch geeignet zu definierenden Maßes ein.

## B.2 Rietveld-Verfeinerungen

Prinzipiell existieren zwei Methoden aus einem Diffraktogramm einen Strukturvorschlag zu gewinnen, sogenannte direkte und indirekte Methoden. Bei den direkten Methoden werden die Diffraktogramme durch Fouriertransformation direkt in Dichten umgerechnet, diese werden dann interpretiert. Bei den indirekten Methoden transformiert man einen Strukturvorschlag und vergleicht das Ergebnis mit der Messung. Mittels der Methode der kleinsten Quadrate wird dann die in einem geeigneten metrischen Raum definierte Differenz zwischen gemessenem und aus dem Strukturvorschlag berechneten Diffraktogramm minimiert.

Der häufigste Lösungsansatz ist die Rietveldverfeinerung. Sie gehört zu den indirekten Methoden. Gleichzeitig mit dem Strukturvorschlag werden Peakform, Untergrund und Linienbreite variiert. Nach einem zuvor definiertem Abbruchkriterium erhält man ein Ergebnis.

### B.2.1 Abwägen verschiedener Strukturvorschläge

Der Abstand zwischen gemessenen und berechneten Datensatz wird mittels eines geeigneten Maßes gemessen. Von der Vielzahl der verwendeten statistischen Maßen hat sich der sogenannte Bragg  $R$ -Wert

$$R_B := \frac{\sum_{k=1}^K |I_k^{obs} - I_k^{calc}|}{I_k^{obs}} \cdot 100\% \quad (\text{B.3})$$

weitgehend durchgesetzt. Dabei stellt  $I_k^{obs}$  die Intensität des  $k$ -ten beobachteten  $I_k^{calc}$ , des  $k$ -ten berechneten Peaks dar,  $k$  ist die Anzahl der beobachteten Peaks.

Das Abwägen verschiedener Strukturvorschläge gegeneinander stellt eine mathematisch anspruchsvolle Aufgabe dar. Es genügt nicht, das Modell zu wählen, welches den minimalen Abstand zu dem gemessenen Diffraktogramm aufweist. Beispielsweise kann man bei  $N$  gemessenen Datenpunkten

$I(0), I(1), \dots, I(N-1)$  immer ein Polynom des Grades  $N$  finden, welche diese Datenpunkte interpoliert, da die Polynome einen Vektorraum bilden. Analoges gilt im Vektorraum der trigonometrischen Funktionen. Übermäßig viele freie Parameter verbessern damit zwar den Bragg- $R$ -Wert, sind aber physikalisch nicht sinnvoll. Es gilt daher ein bestes Modell unter Berücksichtigung der Anzahl der freien Parameter des Modells und unter Berücksichtigung der Anzahl der zur Verfügung stehenden Datenpunkte zu finden.

Im Wesentlichen hat man ein zu testendes physikalisches Modell einem Signifikanztest zu unterziehen. Ein statistisches Maß ordnet dabei der Differenz zwischen dem Erwartungswert des Diffraktogramms des Modells und den gemessenen Daten eine Zahl zu, anschließend berechnet man, wie wahrscheinlich es war, unter Annahme des Modells, dieses Maß zu überschreiten. Unterschreitet das Ergebnis ein gewisses Signifikanzniveau, typische Signifikanzniveaus sind dabei bei einfachen Modellen 5%, bei komplizierteren Modellen 0.1%, ist das Modell zu verwerfen.

Man kann also aufgrund eines Diffraktogramms ein Modell strenggenommen nicht annehmen, sondern nur ablehnen oder eben zu der Aussage kommen, dass das Modell aufgrund der zur Verfügung stehenden Daten nicht abzulehen ist.

### B.2.2 SimRef2.6

Das in dieser Arbeit verwendete Rietveld-Verfeinerungs Programm SimRef2.6 [75, 95] unterscheidet sich in mehreren Punkten von Standardprogrammen. U.a. verwendet es ein ungewöhnliches statistisches Maß,  $N_\sigma$  [54], zur Bewertung der Güte einer Verfeinerung, und es zieht die Standardabweichung der Position des gemessenen Datenpunkts in  $2\Theta$  mit in Betracht [94].

Das Maß  $N_\sigma$ , definiert durch

$$N_\sigma := \frac{M - (N - P)}{\sqrt{2(N - P)}}, \quad M := \sum_{i=1}^N \left( \frac{y_i^{obs} - y_i^{calc}}{\sigma_i^{obs}} \right)^2 \quad (\text{B.4})$$

misst, skaliert in Einheiten von  $\sigma$

$$\sigma := \sqrt{2(N - P)}, \quad (\text{B.5})$$

den Abstand zwischen Modell und Messung.  $N$  entspricht der Anzahl der Messpunkte,  $P$  der Anzahl der verfeinerten Parameter des Modells.

$\sigma$  ist die Standardabweichung des Diffraktogramms, also der Erwartungswert des Abstandes zwischen Erwartungswert des Diffraktogramms und Messung; mit  $N_\sigma > 3$  ist ein Modell mit einer Signifikanz von etwa 0.1% abzulehnen. Mit anderen Worten, die Wahrscheinlichkeit ein eigentlich zutreffendes

physikalisches Modell aufgrund des Kriteriums  $N_\sigma > 3$  abzulehnen entspricht dann 0.1%. Dies entspricht der allgemein verwendeten  $3\sigma$  Regel.

Damit ist unabhängig von der Anzahl der verfeinerten Parameter und der Anzahl der Messpunkte ein schneller und direkter Vergleich zwischen Verfeinerungen von Messungen möglich.

Im Regelfall erreicht man jedoch erheblich schlechtere statistische Maße, da unvermeidbare systematische Fehler Werte von  $N_\sigma > 0$  erwarten lassen. Beispiele für systematische Fehler wären:

- systematische Fehler der chemischen Reinheit der Probe  
Verschmutzungen, unsaubere Stöchiometrie, Fremdatome, Mischphasen verschiedener Symmetrien (z.B. orthorhombisches und hexagonales  $\text{YMnO}_3$  [10, 118]), speziell bei gemischt-valenten Manganaten Gradienten in der Dotierung der Probe [22]
- systematische Fehler des Habitus der Probe  
mangelhafte Pulvermittlung, d.h. die Wahrscheinlichkeitsdichte der Ausrichtung der Kristallite entspricht nicht einer Einheitskugel, z.B. aufgrund der Körnigkeit der Probe bzw. einer Vorzugsorientierung, Verspannungen, Korngrößeneffekte
- systematische Fehler aufgrund der verwendeten Strahlung  
Mehrfachanregung, Absorption, Streustrahlung
- ungünstige Näherungen  
isotrope Temperaturfaktoren bei stark anisotroper Temperaturbewegung der Atome, Abb.1.14, keine kurzreichweitigen Korrelationen berücksichtigt, Abb.3.5, unberücksichtigte Phasemischungen, Abb.3.6, falsches physikalisches Modell, Abb.3.3(a)

$N_\sigma \approx 5 - 10$  ist z.B. für Neutronenpulverdiffraktion mit  $\lambda = 2.396 \text{ \AA}$  erfahrungsgemäß ein exzellentes Ergebnis. Bei kürzer Wellenlänge sind nur schwer ähnlich gute Ergebnisse zu erreichen, der Untergrund aufgrund der zweidimensionalen kurzreichweitigen Ordnung ist z.B. nur schwer zu simulieren. Die Röntgendiffraktogramme der reinen hexagonalen  $\text{HoMnO}_3$ -Probe wurden mit Werten zwischen -3 und 3 bewertet. Das gemischt-valente orthorhombische  $\text{Y}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Mn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_3$  hingegen erreichte nie Werte von  $N_\sigma < 10$  [5], vermutlich liegt dies an Gradienten der Dotierung innerhalb der Probe.

### B.3 Absorptionskorrektur

Bei Neutronenstrahlung ist eine Absorptionskorrektur bei stark absorbierenden Elementen wie z.B. Ho unumgänglich. Ich verwende dabei die analytische

Element	$\sigma_a$	$\sigma_i$
Ho	64.7(1.2)	0.36(3)
Lu	74(2)	0.7(4)
Tm	100(2)	0.10(7)
Y	1.28(2)	0.15(8)
Yb	34.8(8)	4.0(2)
Mn	13.3(2)	0.40(2)
O	0.00019(2)	0.000(8)

Tabelle B.1: *Streuquerschnitte der gemessenen Substanzen, dabei ist  $\sigma_a$  der Absorptionsstreuquerschnitt und  $\sigma_i$  der der inkohärente Streuquerschnitt. Um eine die Absorption auf etwa 5% Genauigkeit abzuschätzen ist es nicht nötig,  $\sigma_i$  mit einzubeziehen.*

Näherung für zylindrische Proben nach [49, 96] sowie Streuquerschnitte nach [116].

Hierzu berechnet man bei gegebener Wellenlänge  $\lambda$  und Multiplizität  $n(\text{Element})$  einen Streuquerschnitt der Einheitszelle von

$$\sigma(\text{Zelle}) = \sum_{\text{Element}} n(\text{Element}) \left( \sigma_a(\text{Element}) \frac{\lambda}{1.798 \text{Å}} + \sigma_i(\text{Element}) \right). \quad (\text{B.6})$$

Dabei ist  $\sigma_a$  der Absorptionsstreuquerschnitt und  $\sigma_i$  der inkohärente Streuquerschnitt.

Der Absorptionskoeffizient  $\mu$  berechnet sich anschließend durch

$$\mu = \frac{\sigma(\text{Zelle})}{V(\text{Zelle})}, \quad (\text{B.7})$$

dabei ist  $V(\text{Zelle})$  das Volumen der Einheitszelle in  $\text{Å}^3$ . Die Gitterkonstanten der gemessenen Substanzen betragen

$$a = 6.15(10) \text{Å} \quad , \quad 11.36(4) \text{Å} \quad \text{und} \quad V = 372(12) \text{Å}^3 \quad (\text{B.8})$$

über den gesamten gemessenen Temperaturbereich.

Aus Tab.B.3 erkennt man, dass es für eine Abschätzung des Absorptionskoeffizienten auf 5% Genauigkeit nicht nötig ist, den inkohärenten Streuquerschnitt  $\sigma_i$  mit einzubeziehen.

Es ergibt sich

$$\begin{array}{rclcl}
 \text{Ho} : & 64.7(1.2) & \cdot 6 & = & 388.2(7.2) \\
 \text{Lu} : & 74(2) & \cdot 6 & = & 444(12) \\
 \text{Tm} : & 100(2) & \cdot 6 & = & 600(12) \\
 \text{Y} : & 1.28(2) & \cdot 6 & = & 7.68(12) \\
 \text{Yb} : & 34.8(8) & \cdot 6 & = & 208.8(4.8) \\
 \text{Mn} : & 13.3(2) & \cdot 6 & = & 79.8(1.2) \\
 \text{O} : & 0.00019(2) & \cdot 18 & = & 0.00342(36)
 \end{array} \tag{B.9}$$

und mit einem Probenradius von  $r = 0.4\text{cm}$  (E2 und E9) damit

$$\begin{array}{l}
 \text{HoMnO}_3 : \mu r = 0.50 \cdot \frac{\lambda}{1.798 \text{ \AA}} \\
 \text{LuMnO}_3 : \mu r = 0.55 \cdot \frac{\lambda}{1.798 \text{ \AA}} \\
 \text{TmMnO}_3 : \mu r = 0.73 \cdot \frac{\lambda}{1.798 \text{ \AA}} \\
 \text{YMnO}_3 : \mu r = 0.094 \cdot \frac{\lambda}{1.798 \text{ \AA}} \\
 \text{YbMnO}_3 : \mu r = 0.31 \cdot \frac{\lambda}{1.798 \text{ \AA}}
 \end{array} \tag{B.10}$$

mit einem Fehler von weniger als 5%.

# Anhang C

## Mathematischer Anhang

### C.1 Homometrie

Ich betrachte in diesem Abschnitt idealisierte Strukturen und Vorgänge. Ein Neutronendiffraktogramm beispielsweise ist hier als Fouriertransformation einer Einheitszelle zu betrachten, und anschließend stochastischen Prozessen ausgesetzt wurde. Systematische Fehler werden für diese Kapitel ausgeschlossen.

#### DEFINITION 1 (HOMOMETRIE)

Zwei magnetische Strukturen werden homometrisch genannt, wenn die Erwartungswerte ihrer Neutronen-Diffraktogramme identisch sind.

#### SATZ 2 (HOMOMETRIE VON $P6_3$ UND $P6'_3$ )

Bei gegebener Einheitszelle der nuklearen Symmetrie  $P6_3cm$  mit einem magnetischen Atom auf der Position  $(x, 0, 0)$  mit  $x = 1/3$  und bei Beschränkung der magnetischen Momente auf die ab-Ebene sind die magnetischen Raumgruppen  $P6_3(\varphi)$  und  $P6'_3(\varphi')$  homometrisch, wenn  $\varphi' = 90^\circ - \varphi$  ( $\varphi, \varphi' \in ]0^\circ, 90^\circ[$ ). Hierbei bezeichnet  $\varphi$  ( $\varphi'$ ) den eingeschlossenen Winkel zwischen der a-Achse und dem magnetischen Moment des Mn der Position  $(x, 0, 0)$  in der magnetischen Raumgruppe  $P6_3$  ( $P6'_3$ ).  $P6_3(\varphi)$  ( $P6'_3(\varphi')$ ) bezeichnet die magnetische Raumgruppe  $P6_3$  ( $P6'_3$ ) mit Winkel  $\varphi$  ( $\varphi'$ ) zwischen Achse und Moment.

Beweis:

Der Erwartungswert der Intensität  $I_{(hkl)}$  eines magnetischen Peaks  $\vec{H} = (hkl)$  berechnet sich nach

$$I_{(hkl)} = \epsilon(|\vec{P}_{(hkl)}|^2 - |\vec{h} \cdot \vec{P}_{(hkl)}|^2) \quad \text{wobei} \quad \vec{h} = \frac{\vec{H}}{|\vec{H}|}. \quad (\text{C.1})$$

Der magnetische Strukturfaktor lautet dabei

$$\vec{P}_{(hkl)} = \frac{e^2\gamma}{2mc^2} \sum_p N_p f_p(s) e^{-B_p s^2} \sum_q \vec{\mu}_{pq} e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_{pq}}, \quad (\text{C.2})$$

mit

- $\epsilon$  = Proportionalitätsfaktor
- $e$  = Ladung des Elektrons
- $\gamma$  = magnetisches Moment des Neutrons in  $[\mu_K]$
- $m$  = Elektronenmasse
- $c$  = Lichtgeschwindigkeit
- $N_p$  = Besetzungszahl
- $f_p$  = magnetischer Formfaktor des  $p$ -ten Ions
- $s = \sin \Theta / \lambda$
- $\Theta$  = Streuwinkel
- $\lambda$  = de Broglie Wellenlänge des Neutrons
- $B_p$  = isotroper Temperaturfaktor
- $\vec{r}_{pq}$  = Position des  $p$ -ten magnetischen Ions in der  $q$ -ten symmetrisch äquivalenten Position
- $\vec{\mu}_{pq}$  = magnetisches Moment des  $p$ -ten magnetischen Ions in der  $q$ -ten symmetrisch äquivalenten Position  $\vec{r}_{pq}$ .

Dabei ist

- $\sum_p$  = die Summe über alle Atome der asymmetrischen Einheit und
- $\sum_q$  = die Summe über alle symmetrisch äquivalenten Positionen.

Mit nur einem magnetischen Ion in der asymmetrischen Einheit und unter Zusammenfassung der symmetrieunabhängigen Vorfaktoren vereinfacht sich (C.2) zu

$$\vec{P}_{(hkl)} = \epsilon_{(hkl)} \sum_q \vec{\mu}_q e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_q}, \quad (\text{C.3})$$

wobei  $\epsilon_{(hkl)}$  alle symmetrieunabhängigen Vorfaktoren zusammenfasst. Spinstrukturen der Symmetrie  $P6_3$  und  $P6'_3$  sind in Abb.C.1a,b abgebildet. Um eine unnötig komplizierte Definition des Skalarproduktes zu vermeiden, verwende ich bezüglich der magnetischen Momente orthogonale Basisvektoren,

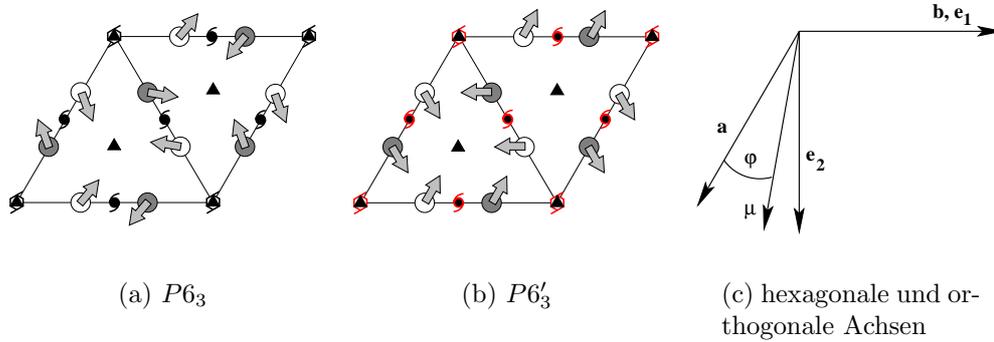


Abbildung C.1: Skizze zur Berechnung des magnetischen Strukturfaktors. In (a) und (b) sind die Dreh- und Schraubenachsen  $\parallel c$ , die Spiegelebenen, das Gitter der magnetischen Atome (weiss:  $c = 0$ , grau  $c = 1/2$ ), sowie die magnetischen Momente abgebildet. Der magnetische Strukturfaktor wird in orthogonalen Koordinaten (c) berechnet.

s. Abb.C.1c, die Ortskoordinaten der Mn Atome bleiben in hexagonalen Koordinaten.

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit sei  $\forall \vec{\mu}_q \quad |\vec{\mu}_q| = 1$  und  $\epsilon_{(hkl)} = 1$ .

Es genügt  $x$  und  $y$  Koordinaten zu betrachten,  $z$  Koordinaten des magnetischen Strukturfaktors sind ebenso wie  $z$  Koordinaten der magnetischen Momente nach Voraussetzung  $\equiv 0$ .

Die magnetischen Momente der Atome  $q$  an der Position  $\vec{r}_q$  (Abb.C.1a,b) betragen in orthogonalen Koordinaten (Abb.C.1c):

$q$	$\vec{r}_q$	$\vec{\mu}_q$ (in $P6_3$ )	$\vec{\mu}_q$ (in $P6'_3$ )	
1	$(x, 0, 0)$	$\begin{bmatrix} \cos(\varphi - 30^\circ) \\ \sin(\varphi - 30^\circ) \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \cos(\varphi' - 30^\circ) \\ \sin(\varphi' - 30^\circ) \end{bmatrix}$	
2	$(\bar{x}, 0, 1/2)$	$\begin{bmatrix} -\cos(\varphi - 30^\circ) \\ -\sin(\varphi - 30^\circ) \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \cos(\varphi' - 30^\circ) \\ \sin(\varphi' - 30^\circ) \end{bmatrix}$	
3	$(0, x, 0)$	$\begin{bmatrix} \cos(\varphi + 90^\circ) \\ \sin(\varphi + 90^\circ) \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \cos(\varphi' + 90^\circ) \\ \sin(\varphi' + 90^\circ) \end{bmatrix}$	
4	$(0, \bar{x}, 1/2)$	$\begin{bmatrix} -\cos(\varphi + 90^\circ) \\ -\sin(\varphi + 90^\circ) \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \cos(\varphi' + 90^\circ) \\ \sin(\varphi' + 90^\circ) \end{bmatrix}$	
5	$(\bar{x}, \bar{x}, 0)$	$\begin{bmatrix} \cos(\varphi + 210^\circ) \\ \sin(\varphi + 210^\circ) \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \cos(\varphi' + 210^\circ) \\ \sin(\varphi' + 210^\circ) \end{bmatrix}$	
6	$(x, x, 1/2)$	$\begin{bmatrix} -\cos(\varphi + 210^\circ) \\ -\sin(\varphi + 210^\circ) \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \cos(\varphi' + 210^\circ) \\ \sin(\varphi' + 210^\circ) \end{bmatrix}$	(C.4)

Um eine übersichtliche Darstellung zu erreichen, führe ich folgende Kurzschrift ein:

$$\begin{aligned} c_\varphi &:= \cos \varphi & s_\varphi &:= \sin \varphi & \text{und} \\ c'_\varphi &:= \cos \varphi' & s'_\varphi &:= \sin \varphi' \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

Nach den Additionstheoremen der trigonometrischen Funktionen ergibt sich mit der Kurzschrift (C.5)

$q$	$\vec{r}_q$	$e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_q}$	$\vec{\mu}_q$ (in $P6_3$ )	$\vec{\mu}_q$ (in $P6'_3$ )
1	$(x, 0, 0)$	$e^{2\pi i h x}$	$\begin{bmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} c_\varphi + \frac{1}{2} s_\varphi \\ \frac{\sqrt{3}}{2} s_\varphi - \frac{1}{2} c_\varphi \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} c'_\varphi + \frac{1}{2} s'_\varphi \\ \frac{\sqrt{3}}{2} s'_\varphi - \frac{1}{2} c'_\varphi \end{bmatrix}$
2	$(-x, 0, 1/2)$	$e^{-2\pi i h x} (-1)^l$	$\begin{bmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2} c_\varphi - \frac{1}{2} s_\varphi \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} s_\varphi + \frac{1}{2} c_\varphi \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} c'_\varphi + \frac{1}{2} s'_\varphi \\ \frac{\sqrt{3}}{2} s'_\varphi - \frac{1}{2} c'_\varphi \end{bmatrix}$
3	$(0, x, 0)$	$e^{2\pi i k x}$	$\begin{bmatrix} -s_\varphi \\ c_\varphi \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -s'_\varphi \\ c'_\varphi \end{bmatrix}$
4	$(0, -x, 1/2)$	$e^{-2\pi i k x} (-1)^l$	$\begin{bmatrix} s_\varphi \\ -c_\varphi \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -s'_\varphi \\ c'_\varphi \end{bmatrix}$
5	$(-x, -x, 0)$	$e^{-2\pi i (h+k)x}$	$\begin{bmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2} c_\varphi + \frac{1}{2} s_\varphi \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} s_\varphi - \frac{1}{2} c_\varphi \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2} c'_\varphi + \frac{1}{2} s'_\varphi \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} s'_\varphi - \frac{1}{2} c'_\varphi \end{bmatrix}$
6	$(x, x, 1/2)$	$e^{2\pi i (h+k)x} (-1)^l$	$\begin{bmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} c_\varphi - \frac{1}{2} s_\varphi \\ \frac{\sqrt{3}}{2} s_\varphi + \frac{1}{2} c_\varphi \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2} c'_\varphi + \frac{1}{2} s'_\varphi \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} s'_\varphi - \frac{1}{2} c'_\varphi \end{bmatrix}$

(C.6)

Mit den Eulerschen Formeln

$$e^{iz} + e^{-iz} = 2 \cos z \quad e^{iz} - e^{-iz} = 2i \sin z \quad (\text{C.7})$$

lassen sich nun die magnetischen Strukturformeln  $\forall(hkl) \in \mathbb{Z}^3$  leicht errechnen. Dabei wird die Besonderheit der Position  $(x, 0, 0)$  mit  $x = 1/3$  in der nuklearen Raumgruppe  $P6_3cm$  ersichtlich: die unendlich Gruppe  $\mathbb{Z}^3$  zerfällt bei  $x = 1/3$  in die 18 Äquivalenzklassen

$$\overline{(hkl)} = \{ (pqr) \in \mathbb{Z}^3 : p = h(3), q = k(3), r = l(2), \} \quad (\text{C.8})$$

da  $\forall h, k, l, p, q, r \in \mathbb{Z}$

$$e^{\frac{2\pi i}{3}(h+3p)} = e^{\frac{2\pi i}{3}h} \quad e^{\frac{2\pi i}{3}(k+3q)} = e^{\frac{2\pi i}{3}k} \quad e^{\frac{2\pi i}{2}(l+2r)} = e^{\frac{2\pi i}{2}l}. \quad (\text{C.9})$$

Mit  $x = 1/3$  erbringt eine einfache Fallunterscheidung nach den Elementen  $(hkl)$  aufgrund der Tatsache, dass

$$\begin{aligned} \sin\left(\frac{2\pi i}{3}\right) &= \frac{\sqrt{3}}{2} & \sin\left(\frac{4\pi i}{3}\right) &= -\frac{\sqrt{3}}{2} & \sin\left(\frac{6\pi i}{3}\right) &= 0 \\ \cos\left(\frac{2\pi i}{3}\right) &= -\frac{1}{2} & \cos\left(\frac{4\pi i}{3}\right) &= -\frac{1}{2} & \cos\left(\frac{6\pi i}{3}\right) &= 1 \\ e^{\pi i} &= -1 & & & e^0 &= 1 \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

den Beweis der Behauptung.

$$\begin{aligned} (hkl) \in \left\{ \overline{(000)}, \overline{(001)}, \overline{(110)}, \overline{(111)}, \overline{(220)}, \overline{(221)} \right\} \\ \implies \vec{P}_{(hkl)} \equiv 0 \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

ergibt sich durch direktes Einsetzen in (C.6), die weiteren Fälle sind etwas aufwendiger zu berechnen.

Sei  $(hkl) \in \overline{(100)}$ :

$$\begin{aligned} P_x(\overline{(100)}, P6_3) &= \left( \frac{\sqrt{3}}{2} e^{\frac{2\pi i}{3}} - \frac{\sqrt{3}}{2} e^{-\frac{2\pi i}{3}} - \frac{\sqrt{3}}{2} e^{-\frac{2\pi i}{3}} + \frac{\sqrt{3}}{2} e^{\frac{2\pi i}{3}} \right) c_\varphi \\ &= 2 \frac{\sqrt{3}}{2} 2i \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) c_\varphi = 3i \cos \varphi \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

analog

$$P_y(\overline{(100)}, P6_3) = 3i \sin \varphi \quad (\text{C.13})$$

$$P_x(\overline{(100)}, P6'_3) = -3 \sin \varphi' \quad (\text{C.14})$$

$$P_y(\overline{(100)}, P6'_3) = 3 \cos \varphi' \quad (\text{C.15})$$

Sei  $(hkl) \in \overline{(101)}$ :

$$\begin{aligned} P_x(\overline{(101)}, P6_3) &= \left( \frac{1}{2} e^{\frac{2\pi i}{3}} + \frac{1}{2} e^{-\frac{2\pi i}{3}} - 1 - 1 + \frac{1}{2} e^{-\frac{2\pi i}{3}} + \frac{1}{2} e^{\frac{2\pi i}{3}} \right) s_\varphi \\ &= \left( 2 \frac{1}{2} 2 \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) - 2 \right) s_\varphi = -3 \sin \varphi \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

analog

$$P_y(\overline{(101)}, P6_3) = 3 \cos \varphi \quad (\text{C.17})$$

$$P_x(\overline{(101)}, P6'_3) = 3i \cos \varphi' \quad (\text{C.18})$$

$$P_y(\overline{(101)}, P6'_3) = 3i \sin \varphi' \quad (\text{C.19})$$

Sei  $(hkl) \in \overline{(200)}$ :

$$\begin{aligned} P_x(\overline{(200)}, P6_3) &= \left( \frac{\sqrt{3}}{2} e^{\frac{4\pi i}{3}} - \frac{\sqrt{3}}{2} e^{-\frac{4\pi i}{3}} - \frac{\sqrt{3}}{2} e^{-\frac{4\pi i}{3}} + \frac{\sqrt{3}}{2} e^{\frac{4\pi i}{3}} \right) c_\varphi \\ &= 2 \frac{\sqrt{3}}{2} 2i \sin\left(\frac{4\pi}{3}\right) c_\varphi = -3i \cos \varphi \end{aligned} \quad (\text{C.20})$$

analog

$$P_y(\overline{(200)}, P6_3) = -3i \sin \varphi \quad (\text{C.21})$$

$$P_x(\overline{(200)}, P6'_3) = -3 \sin \varphi' \quad (\text{C.22})$$

$$P_y(\overline{(200)}, P6'_3) = 3 \cos \varphi' \quad (\text{C.23})$$

Sei  $(hkl) \in \overline{(201)}$ :

$$\begin{aligned} P_x(\overline{(201)}, P6_3) &= \left( \frac{1}{2} e^{\frac{4\pi i}{3}} + \frac{1}{2} e^{-\frac{4\pi i}{3}} - 1 - 1 + \frac{1}{2} e^{-\frac{4\pi i}{3}} + \frac{1}{2} e^{\frac{4\pi i}{3}} \right) s_\varphi \\ &= \left( 2 \frac{1}{2} 2 \cos\left(\frac{4\pi}{3}\right) - 2 \right) s_\varphi = -3 \sin \varphi \end{aligned} \quad (\text{C.24})$$

analog

$$P_y(\overline{(201)}, P6_3) = 3 \cos \varphi \quad (\text{C.25})$$

$$P_x(\overline{(201)}, P6'_3) = -3i \cos \varphi' \quad (\text{C.26})$$

$$P_y(\overline{(201)}, P6'_3) = 3i \sin \varphi' \quad (\text{C.27})$$

Sei  $(hkl) \in \overline{(210)}$ :

$$\begin{aligned} P_x(\overline{(210)}, P6_3) &= \left( \frac{\sqrt{3}}{2} e^{\frac{4\pi i}{3}} - \frac{\sqrt{3}}{2} e^{-\frac{4\pi i}{3}} \right) c_\varphi + \\ &\quad \left( \frac{1}{2} e^{\frac{4\pi i}{3}} - \frac{1}{2} e^{-\frac{4\pi i}{3}} - e^{\frac{2\pi i}{3}} + e^{-\frac{2\pi i}{3}} \right) s_\varphi \\ &= \frac{\sqrt{3}}{2} 2i \sin\left(\frac{4\pi i}{3}\right) c_\varphi + \frac{1}{2} 2i \sin\left(\frac{4\pi i}{3}\right) - 2i \sin\left(\frac{2\pi i}{3}\right) s_\varphi \\ &= -\frac{3}{2} i \cos \varphi - \frac{3}{2} \sqrt{3} i \sin \varphi \end{aligned} \quad (\text{C.28})$$

analog

$$P_y(\overline{(210)}, P6_3) = -\frac{3}{2}i \sin \varphi + \frac{3}{2}\sqrt{3}i \cos \varphi \quad (\text{C.29})$$

$$P_x(\overline{(210)}, P6'_3) = \frac{3}{2} \sin \varphi' - \frac{3}{2}\sqrt{3}i \cos \varphi' \quad (\text{C.30})$$

$$P_x(\overline{(210)}, P6'_3) = \frac{3}{2} \sin \varphi' - \frac{3}{2}\sqrt{3} \cos \varphi' \quad (\text{C.31})$$

Sei schließlich  $(hkl) \in \overline{(211)}$ :

$$\begin{aligned} P_x(\overline{(211)}, P6_3) &= \left( \frac{\sqrt{3}}{2}e^{\frac{4\pi i}{3}} + \frac{\sqrt{3}}{2}e^{-\frac{4\pi i}{3}} - \frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2} \right) c_\varphi \\ &\quad + \left( \frac{1}{2}e^{\frac{4\pi i}{3}} + \frac{1}{2}e^{-\frac{4\pi i}{3}} - e^{\frac{2\pi i}{3}} + e^{-\frac{2\pi i}{3}} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) \\ &= \left( \frac{\sqrt{3}}{2}2 \cos\left(\frac{4\pi}{3}\right) - \sqrt{3} \right) c_\varphi + \left( \frac{1}{2}2 \cos\left(\frac{4\pi}{3}\right) - 2 \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) \right) s_\varphi \\ &= -\frac{3}{2}\sqrt{3} \cos \varphi + \frac{3}{2} \sin \varphi \end{aligned} \quad (\text{C.32})$$

analog

$$P_y(\overline{(211)}, P6_3) = -\frac{3}{2}\sqrt{3} \cos \varphi - \frac{3}{2} \sin \varphi \quad (\text{C.33})$$

$$P_x(\overline{(211)}, P6'_3) = -\frac{3}{2}\sqrt{3}i \sin \varphi' - \frac{3}{2}i \cos \varphi' \quad (\text{C.34})$$

$$P_y(\overline{(211)}, P6'_3) = \frac{3}{2}i\sqrt{3}i \cos \varphi' - \frac{3}{2}i \sin \varphi' \quad (\text{C.35})$$

Damit erhält man die magnetischen Strukturfaktoren

$$\begin{aligned}
\vec{P}(\overline{(100)}, P6_3) &= 3i \begin{bmatrix} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{bmatrix}, & \vec{P}(\overline{(100)}, P6'_3) &= 3 \begin{bmatrix} -\sin \varphi' \\ \cos \varphi' \end{bmatrix}, \\
\vec{P}(\overline{(101)}, P6_3) &= 3 \begin{bmatrix} -\sin \varphi \\ \cos \varphi \end{bmatrix}, & \vec{P}(\overline{(101)}, P6'_3) &= 3i \begin{bmatrix} \cos \varphi' \\ \sin \varphi' \end{bmatrix}, \\
\vec{P}(\overline{(200)}, P6_3) &= -3i \begin{bmatrix} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{bmatrix}, & \vec{P}(\overline{(200)}, P6'_3) &= 3 \begin{bmatrix} -\sin \varphi' \\ \cos \varphi' \end{bmatrix}, \\
\vec{P}(\overline{(201)}, P6_3) &= 3 \begin{bmatrix} -\sin \varphi \\ \cos \varphi \end{bmatrix}, & \vec{P}(\overline{(201)}, P6'_3) &= -3i \begin{bmatrix} \cos \varphi' \\ \sin \varphi' \end{bmatrix}, \\
\vec{P}(\overline{(210)}, P6_3) &= \begin{bmatrix} -\frac{3}{2}i \cos \varphi - \frac{3}{2}\sqrt{3}i \sin \varphi \\ -\frac{3}{2}i \sin \varphi + \frac{3}{2}\sqrt{3}i \cos \varphi \end{bmatrix}, \\
\vec{P}(\overline{(210)}, P6'_3) &= \begin{bmatrix} \frac{3}{2} \sin \varphi' - \frac{3}{2}\sqrt{3} \cos \varphi' \\ -\frac{3}{2} \sin \varphi' - \frac{3}{2}\sqrt{3} \cos \varphi' \end{bmatrix}, \\
\vec{P}(\overline{(211)}, P6_3) &= \begin{bmatrix} -\frac{3}{2}\sqrt{3} \cos \varphi + \frac{3}{2} \sin \varphi \\ -\frac{3}{2}\sqrt{3} \cos \varphi - \frac{3}{2} \sin \varphi \end{bmatrix}, \\
\vec{P}(\overline{(211)}, P6'_3) &= \begin{bmatrix} -\frac{3}{2}\sqrt{3}i \sin \varphi' - \frac{3}{2}i \cos \varphi' \\ \frac{3}{2}i \sqrt{3}i \cos \varphi' - \frac{3}{2}i \sin \varphi' \end{bmatrix}. \tag{C.36}
\end{aligned}$$

$\overline{(010)}$ ,  $\overline{(011)}$ ,  $\overline{(020)}$ ,  $\overline{(021)}$ ,  $\overline{(120)}$  und  $\overline{(121)}$  sind dabei symmetrisch äquivalent zu schon berechneten Fällen.

Die magnetische Raumgruppe  $P6_3(\varphi)$  ist jedoch sicher mit der magnetischen Raumgruppe  $P6_3(-\varphi)$  homometrisch. Um also die Homometrie zwischen  $P6_3(\varphi)$  und  $P6'_3(\varphi')$  zu zeigen, genügt es, die Homometrie zwischen  $P6_3(-\varphi)$  und  $P6'_3(\varphi')$  zu zeigen. Diese ist aber für

$$\cos \varphi = \sin \varphi' \quad \text{und} \quad \sin \varphi = \cos \varphi'$$

und damit

$$\varphi' = 90^\circ - \varphi \tag{C.37}$$

offensichtlich: bis auf komplexe skalare Faktoren  $\gamma_{\overline{(hkl)}}$  mit  $|\gamma_{\overline{(hkl)}}| = 1$ , welche bei Berechnung der Intensität (C.1) verschwinden, sind die magnetischen Strukturfaktoren identisch. Damit werden die magnetischen Intensitäten identisch.  $\square$

**KOROLLAR 3 (NOTWENDIGE BEDINGUNG FÜR HOMOMETRIE  $P6_3/P6'_3$ )**  
*(C.37)  $\varphi' = 90^\circ - \varphi$  ist bei den Voraussetzungen von Satz 2 eine notwendige Bedingung für Homometrie zwischen  $P6_3$  und  $P6'_3$ . Damit existiert zu jeder magnetischen Struktur  $P6_3(\varphi)$  genau ein einphasiges homometrisches Modell  $P6'_3(90^\circ - \varphi)$ .*

Beweis:

Bildet man in der magnetischen Raumgruppe  $P6_3$  den Quotienten

$$q := \frac{I_{(100)}}{I_{(101)}}, \quad (\text{C.38})$$

so genügt es zu zeigen, dass  $q(\varphi)$  für  $\varphi \in ]0^\circ, 90^\circ[$  streng monoton ist. Die strenge Monotonie von  $q(\varphi)$  ergibt eine eindeutige Zuordnung von Intensitätsverhältniss zu Winkel. Intensitätskorrekturen im realen Experiment fallen dabei nicht ins Gewicht, da diese symmetrieunabhängig sind.

Mit den reziproken Gittervektoren

$$a^* = \frac{2}{\sqrt{3}a} \quad \text{und} \quad c^* = \frac{1}{c}, \quad (\text{C.39})$$

der Tatsache, dass

$$\vec{H}((100)) = a^* \quad \text{und} \quad \vec{H}((101)) = a^* + c^*, \quad (\text{C.40})$$

sowie dem Erwartungswert der magnetischen Intensität eines Peaks ( $hkl$ ) (C.1) und der Kurzschrift (C.5) erhält man aus (C.36) die magnetischen Intensitäten:

$$\begin{aligned} I_{(100)}(P6_3) &= |12 \sin^2(2\pi x)(s_\varphi^2 + c_\varphi^2)| - |12 \sin^2(2\pi x)c_\varphi^2| \\ &= 12 \sin^2(2\pi x) \sin^2 \varphi \end{aligned} \quad (\text{C.41})$$

$$\begin{aligned} I_{(101)}(P6_3) &= |4(\cos(2\pi x) - 1)^2(s_\varphi^2 + c_\varphi^2)| \\ &\quad - \left| 4(\cos(2\pi x) - 1)^2 s_\varphi^2 \frac{1}{\frac{3a^2}{4} \left( \frac{4}{3a^2} + \frac{1}{c^2} \right)} \right| \\ &= 4(\cos(2\pi x) - 1)^2 \left( 1 - \sin^2 \varphi \frac{1}{1 + \frac{3a^2}{4c^2}} \right) \\ &= 4(\cos(2\pi x) - 1)^2 \left( 1 - \frac{1}{\kappa} \sin^2 \varphi \right) \end{aligned} \quad (\text{C.42})$$

$$q(\varphi, x) = \frac{12 \sin^2(2\pi x)}{4(\cos(2\pi x) - 1)^2} \frac{\kappa \sin^2 \varphi}{(\kappa - \sin^2 \varphi)} \quad (\text{C.43})$$

und mit  $x = \frac{1}{3}$

$$q(\varphi) = \frac{\kappa \sin^2 \varphi}{\kappa - \sin^2 \varphi}. \quad (\text{C.44})$$

Wie man leicht sieht, gilt (C.41-C.43) in der nuklearen Raumgruppe  $P6_3cm$  und der magnetischen Raumgruppe  $P6_3$  auch für allgemeine Positionen des magnetischen Atoms  $(x, 0, 0)$ .

Hierbei wurde

$$\kappa := 1 + \frac{3a^2}{c^2} \quad (\text{C.45})$$

verwendet.

Da aber

$$\begin{aligned} \frac{\partial q}{\partial \varphi} &= \frac{\kappa (\kappa - \sin^2 \varphi) + \kappa \sin^2 \varphi}{(\kappa - \sin^2 \varphi)^2} 2 \sin \varphi \cos \varphi \\ &= \frac{2\kappa \sin \varphi \cos \varphi}{(\kappa - \sin^2 \varphi)^2} > 0, \quad \text{stetig} \quad \forall \varphi \in ]0^\circ, 90^\circ[ \end{aligned} \quad (\text{C.46})$$

ist  $q(\varphi)$  streng monoton steigend. Ein analoges Ergebnis erreicht man unter der magnetischen Raumgruppe  $P6'_3$ . Also sind  $q(\varphi)$  und das analog in  $P6'_3$  definierte  $q'(\varphi')$  bijektive Funktionen, somit eineindeutig invertierbar; damit ist (C.37) notwendige und hinreichende Bedingung für die Homometrie zwischen den magnetischen Raumgruppen  $P6_3$  und  $P6'_3$ .  $\square$

#### KOROLLAR 4 ( $P6_3cm$ UND $P6'_3cm'$ , SOWIE $P6_3c'm'$ UND $P6'_3c'm$ )

*Bei gegebener Einheitszelle der nuklearen Symmetrie  $P6_3cm$  mit einem magnetischen Atom auf der Position  $(1/3, 0, 0)$  und bei Beschränkung der magnetischen Momente auf die ab-Ebene sind die magnetischen Raumgruppen  $P6_3cm$  und  $P6'_3cm'$ , sowie  $P6_3c'm'$  und  $P6'_3c'm$  jeweils homometrisch. Es existieren bei positiver Chiralität keine weiteren einphasigen homometrischen magnetischen Raumgruppen zu  $P6_3cm$ ,  $P6'_3cm'$ ,  $P6_3c'm'$  und  $P6'_3c'm$ .*

Beweis:

Dies ist eine direkte Folgerung von Satz 2 und Korollar 3 mit  $\varphi \rightarrow 90^\circ$ ,  $\varphi' \rightarrow 0^\circ$  bzw.  $\varphi \rightarrow 0^\circ$ ,  $\varphi' \rightarrow 90^\circ$ .  $\square$

#### SATZ 5

*Unter den Voraussetzungen von Satz 2 gilt: Für alle Winkel  $\varphi \in ]0^\circ, 90^\circ[$  existiert genau ein Volumenanteil  $v \in ]0, 1[$  so dass die magnetische Raumgruppe  $P6_3(\varphi)$  und die inkohärente Überlagerung der magnetischen Raumgruppen  $P6_3c'm'$  und  $P6_3cm$  homometrisch sind. Dabei soll  $P6_3c'm'$  mit Volumenanteil  $v$  und  $P6_3cm$  mit Volumenanteil  $(1-v)$  in das Diffraktogramm eingehen.*

Beweis:

Unter der Annahme der Existenz eines solchen Volumenanteils  $v$  zeige ich zuerst die Eindeutigkeit.

Existiert ein solches  $v$ , so stimmen sicher die Intensitäten der ersten beiden Peaks (100) und (101) überein. In den magnetischen Raumgruppen  $P6_3c'm'$  und  $P6_3cm$  betragen die Intensitäten dieser Peaks nach (C.41,C.42) durch Grenzübergang  $\varphi \rightarrow 0^\circ$  bzw.  $\varphi \rightarrow 90^\circ$  mit  $x = 1/3$

$$I_{(100)}(P6_3c'm') = 0 \quad (\text{C.47})$$

$$I_{(100)}(P6_3cm) = 9 \quad (\text{C.48})$$

$$I_{(101)}(P6_3c'm') = 9 \quad (\text{C.49})$$

$$I_{(101)}(P6_3cm) = 9 \left(1 - \frac{1}{k}\right) \quad (\text{C.50})$$

Der Quotient  $q(v)$  beträgt dann

$$\begin{aligned} q(v) &= \frac{v I_{(100)}(P6_3c'm') + (1-v)I_{(100)}(P6_3cm)}{v I_{(101)}(P6_3c'm') + (1-v)I_{(101)}(P6_3cm)} \\ &= \frac{(1-v)}{v + \left(1 - \frac{1}{\kappa}\right)(1-v)} \\ &= \frac{\kappa(1-v)}{\kappa - (1-v)} \stackrel{!}{=} q(\varphi) = \frac{\kappa \sin^2 \varphi}{\kappa - \sin^2 \varphi}. \end{aligned} \quad (\text{C.51})$$

Mit

$$\sin \varphi = \sqrt{1-v} \quad \text{und} \quad \cos \varphi = \sqrt{v} \quad (\text{C.52})$$

ist die Eindeutigkeit nachgewiesen, da diese Funktionen im Definitionsbereich streng monoton sind.

Die Existenz von  $v$  lässt sich aus C.36 durch direktes Einsetzen für gegebenem Volumenanteil  $v$  der Raumgruppe  $P6_3c'm'$  überprüfen: Man erhält

$$\begin{aligned} &\forall \varphi \in ]0^\circ, 90^\circ[ \quad \forall (hkl) \in \mathbb{Z}^3 : \\ &\sin \varphi = \sqrt{1-v} \quad \text{und} \quad \cos \varphi = \sqrt{v} \\ &\Leftrightarrow \\ &\vec{P}_{(hkl)}(P6_3(\varphi)) = \sqrt{v} \vec{P}_{(hkl)}(P6_3c'm') + \sqrt{1-v} \vec{P}_{(hkl)}(P6_3cm). \end{aligned} \quad (\text{C.53})$$

□

#### KOROLLAR 6

Unter den gleichen Voraussetzungen wie in Satz 2 sind folgende magnetischen Strukturen homometrisch:  $P6_3(\varphi)$ ,  $P6_3'(\varphi')$ ,  $v \cdot P6_3c'm'/(1-v) \cdot P6_3cm$ ,  $v \cdot P6_3c'm'/(1-v) \cdot P6_3cm'$ ,  $v \cdot P6_3c'm'/(1-v) \cdot P6_3cm$ ,  $v \cdot P6_3c'm'/(1-v) \cdot$

$P6_3cm'$ . Hierbei bezeichnet z.B.  $v \cdot P6_3c'm' / (1 - v) \cdot P6_3cm$  die inkohärente Überlagerung der magnetischen Raumgruppen  $P6_3c'm'$  und  $P6_3cm$  mit den jeweiligen Volumenanteilen  $v$  und  $1 - v$ . Es gelten dabei  $\varphi' = 90^\circ - \varphi$  und  $\cos \varphi = \sqrt{v}$ .

Beweis:

folgt direkt aus Korollar 4 und Korollar 5 aufgrund der Homometrien der einzelnen Strukturen untereinander durch direktes Einsetzen.  $\square$

#### KOROLLAR 7

Bei gegebener Einheitszelle der nuklearen Symmetrie  $P6_3cm$  mit einem magnetischen Atom auf der Position  $(x, 0, 0)$  mit  $x = 1/3$  und bei Beschränkung der magnetischen Momente auf die  $ab$ -Ebene existieren zu jedem Winkel  $\varphi \in ]0^\circ, 90^\circ[$  eine unendliche Anzahl homometrischer Strukturen.

Beweis:

Betrachtet man einen beliebigen Volumenanteil  $v$  der magnetischen Symmetrie  $P6_3c'm'$  oder  $P6_3c'm$  (nach Korollar 5 homometrisch), sowie einen beliebigen Volumenanteil  $(1 - v)$  der magnetischen Symmetrie  $P6_3cm$  oder  $P6_3cm'$  (ebenfalls nach Korollar 5 homometrisch), so kann man beliebige Summen

$$v = \sum_{j=0}^n v_{2j} \quad \text{und} \quad (1 - v) = \sum_{j=0}^n v_{2j+1}, \quad \forall j : v_j > 0 \quad (\text{C.54})$$

mit beliebigem  $n > 0$  bilden. Daraus ist eine Homometrie zu einer magnetischen Struktur, bestehend aus  $(n + 1)$  Phasen der Symmetrie  $P6_3$  oder  $P6_3'$  mit den zwischen magnetischen Moment und Achse eingeschlossenen Winkel

$$\varphi_j = \arcsin \left( \frac{v_{2j}}{v_{2j} + v_{2j+1}} \right)$$

und jeweiligem Volumenanteil

$$\tilde{v}_j = v_{2j} + v_{2j+1} \quad (\text{C.55})$$

sofort zu erkennen. Jede dieser Phase entspricht einem Modell eines XY-Antiferromagneten: die Momente verbleiben in der  $ab$ -Ebene, benachbarte Momente schließen einen Winkel von  $120^\circ$  ein.  $\square$

#### KOROLLAR 8

Bei gegebener Einheitszelle der nuklearen Symmetrie  $P6_3cm$  mit einem magnetischen Atom auf der Position  $(x, 0, 0)$ ,  $x \in ]0, 1/2[$  sind  $x = 1/3$  und ein Verbleiben der magnetischen Momente in der  $ab$ -Ebene notwendige Bedingungen für eine Homometrie zwischen den magnetischen Raumgruppen  $P6_3$  und  $P6_3'$ .

Beweis:

erweitert man (C.6) durch Komponenten der magnetischen Momente des magnetischen Atoms in  $(x, 0, 0)$  parallel der  $c$ -Achse, erhält man die allgemeinen magnetischen Strukturfaktoren für alle  $(hkl) \in \mathbb{Z}^3$ .

$q$	$\vec{r}_q$	$e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_q}$	$\vec{\mu}_q$ (in $P6_3$ )	$\vec{\mu}_q$ (in $P6'_3$ )
1	$(x, 0, 0)$	$e^{2\pi i h x}$	$\begin{bmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} c_\varphi + \frac{1}{2} s_\varphi \\ \frac{\sqrt{3}}{2} s_\varphi - \frac{1}{2} c_\varphi \\ z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} c'_\varphi + \frac{1}{2} s'_\varphi \\ \frac{\sqrt{3}}{2} s'_\varphi - \frac{1}{2} c'_\varphi \\ z \end{bmatrix}$
2	$(-x, 0, 1/2)$	$e^{-2\pi i h x} (-1)^l$	$\begin{bmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2} c_\varphi - \frac{1}{2} s_\varphi \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} s_\varphi + \frac{1}{2} c_\varphi \\ z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} c'_\varphi + \frac{1}{2} s'_\varphi \\ \frac{\sqrt{3}}{2} s'_\varphi - \frac{1}{2} c'_\varphi \\ -z \end{bmatrix}$
3	$(0, x, 0)$	$e^{2\pi i k x}$	$\begin{bmatrix} -s_\varphi \\ c_\varphi \\ z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -s'_\varphi \\ c'_\varphi \\ z \end{bmatrix}$
4	$(0, -x, 1/2)$	$e^{-2\pi i k x} (-1)^l$	$\begin{bmatrix} s_\varphi \\ -c_\varphi \\ z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -s'_\varphi \\ c'_\varphi \\ -z \end{bmatrix}$
5	$(-x, -x, 0)$	$e^{-2\pi i (h+k)x}$	$\begin{bmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2} c_\varphi + \frac{1}{2} s_\varphi \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} s_\varphi - \frac{1}{2} c_\varphi \\ z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2} c'_\varphi + \frac{1}{2} s'_\varphi \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} s'_\varphi - \frac{1}{2} c'_\varphi \\ z \end{bmatrix}$
6	$(x, x, 1/2)$	$e^{2\pi i (h+k)x} (-1)^l$	$\begin{bmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} c_\varphi - \frac{1}{2} s_\varphi \\ \frac{\sqrt{3}}{2} s_\varphi + \frac{1}{2} c_\varphi \\ z \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2} c'_\varphi + \frac{1}{2} s'_\varphi \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} s'_\varphi - \frac{1}{2} c'_\varphi \\ -z \end{bmatrix}$

(C.56)

Dass jetzt für die magnetischen Momente  $|\vec{\mu}_q| \neq 1$  gilt, ist für diese Argumentation nicht von Bedeutung. Die Winkel  $\varphi$  bzw.  $\varphi'$  sind analog zu Satz 2 definiert, die Momente werden dabei entlang  $c$  auf die  $ab$ -Ebene projiziert.

Um die Unterscheidbarkeit zu zeigen, genügt es, wenige magnetische Strukturfaktoren zu berechnen, z.B.  $(h0l)$ . Ich nehme an, die magnetischen Raumgruppen seien homometrisch und berechne die Bedingungen für die magnetischen Momente  $\vec{\mu}_q$  und die Position des magnetischen Atoms  $(x, 0, 0)$ . Für

gerade  $l = 2n$ ,  $n \in \mathbb{N}$  ergibt sich:

$$\vec{P}((h0(2n)), P6_3) = \begin{bmatrix} 2\sqrt{3}i \sin(2\pi hx) \cos \varphi \\ 2\sqrt{3}i \sin(2\pi hx) \sin \varphi \\ 6z \end{bmatrix} \quad (\text{C.57})$$

$$\vec{P}((h0(2n)), P6'_3) = \begin{bmatrix} 2(\cos(2\pi hx) - 1) \sin \varphi' \\ -2(\cos(2\pi hx) - 1) \cos \varphi' \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{C.58})$$

für ungerade  $l = 2n + 1$ ,  $n \in \mathbb{N}$  entsprechend

$$\vec{P}((h0(2n + 1)), P6_3) = \begin{bmatrix} 2(\cos(2\pi hx) - 1) \sin \varphi \\ -2(\cos(2\pi hx) - 1) \cos \varphi \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{C.59})$$

$$\vec{P}((h0(2n + 1)), P6'_3) = \begin{bmatrix} 2\sqrt{3}i \sin(2\pi hx) \cos \varphi' \\ 2\sqrt{3}i \sin(2\pi hx) \sin \varphi' \\ 6z \end{bmatrix} \quad (\text{C.60})$$

Es folgt direkt

$$z = 0 \quad (\text{C.61})$$

Betrachtet man die Quadrate der  $x$  und  $y$  Komponenten der magnetischen Strukturfaktoren und bedenkt man, dass

$$\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi = \sin^2 \varphi' + \cos^2 \varphi' = 1 \quad (\text{C.62})$$

so erhält man

$$|\cos(2\pi hx) - 1| = \left| \sqrt{3} \sin(2\pi hx) \right| \quad (\text{C.63})$$

da  $x \in ]0, 1/2[$ , folgt

$$\frac{1 - \cos(2\pi hx)}{\sin(2\pi hx)} = \sqrt{3} \quad (\text{C.64})$$

$$\tan\left(\frac{2\pi x}{2}\right) = \sqrt{3} \quad (\text{C.65})$$

und schließlich

$$x = \frac{1}{3}. \quad (\text{C.66})$$

□

## KOROLLAR 9

Bei gegebener Einheitszelle der nuklearen Symmetrie  $P6_3cm$  mit einem magnetischen Atom auf der Position  $(x, 0, 0)$ ,  $x \in ]0, 1/2[$  und ein Verbleiben der magnetischen Momente in der ab-Ebene ist  $x = 1/3$  eine notwendige Bedingung für eine Homometrie der folgenden Paare von Strukturen:  $P6_3(\varphi)$ ,  $P6'_3(\varphi')$ ,  $v \cdot P6_3c'm'/(1-v) \cdot P6_3cm$ ,  $v \cdot P6_3c'm'/(1-v) \cdot P6'_3cm'$ ,  $v \cdot P6'_3c'm/(1-v) \cdot P6_3cm$ ,  $v \cdot P6'_3c'm/(1-v) \cdot P6'_3cm'$  oder zwischen inkohärenten Überlagerungen dieser Strukturen.

Beweis:

analog Korollar 8. □

## C.2 Gruppentheorie

### SATZ 10 (FERROELEKTRIZITÄT BEI ZELLVERGRÖßERUNG)

Ausgehend von einer paraelektrischen Zelle führt jeder mit nur einer Mode beschreibbare Phasenübergang, welcher eine Zellvergrößerung oder eine inkommensurable Verzerrung bewirkt, erneut zu einem paraelektrischen Kristall.

Beweis:

Sei  $\vec{E}$  eine spontane elektrische Polarisierung, welche durch einen einmodigen Phasenübergang unter Zellvergrößerung entstanden sei. Die Zellvergrößerung finde vorerst nur in Richtung der Kristallachse  $\vec{a}$  statt. Dann beschreibt

$$\vec{k} = \left( \frac{1}{m}, 0, 0 \right) \quad (\text{C.67})$$

die Propagation des Phasenübergangs. Ich betrachte nun den Beitrag eines beliebigen Atoms  $a$ ,  $\vec{E}(a)$  zu  $\vec{E}$ . Offensichtlich ist

$$\vec{E}(a) \propto \lambda \operatorname{Re} \left( \sum_{j=0}^{m-1} \vec{D}(\vec{r}_0) \exp \left( 2\pi i \vec{k} \cdot \vec{\Delta r} \right) \right) \quad (\text{C.68})$$

proportional zu der Summe der Verzerrungen des Atoms  $a$ . Aufgrund der Zellvergrößerung ist diese Summe jedoch  $\vec{0}$

$$= \lambda \operatorname{Re} \left( \vec{D}(\vec{r}_0) \sum_{j=0}^{m-1} \exp \left( \frac{2\pi i}{m} j \right) \right) = \vec{0} \quad (\text{C.69})$$

da über alle Potenzen von 0 bis  $m - 1$  der  $m$ -ten komplexen Einheitswurzel summiert wird. Eine Summation über alle Atome in der Einheitszelle der

Hochtemperaturphase, bzw. über zwei oder drei Raumrichtungen ergibt die Behauptung, mit  $\lim_{m \rightarrow \infty} \vec{E}(a)$  und Übergang zum Integral ist die Behauptung für inkommensurable Verzerrungen verallgemeinbar.  $\square$

# Literaturverzeichnis

- [1] ABRAHAMS, S. C.: Ferroelectricity in and structure of the YMnO<sub>3</sub> family. *Acta Cryst. B* 57 (2001), Nr. 5, S. 485–490
- [2] AMANN, U.: *Statistik der Messdaten eines neuartigen Röntgendiffraktometers mit Bildplatte*, Universität Tübingen, Diplomarbeit, August 2001
- [3] AMANN, U.: *Automatisierte Rietveldverfeinerungen multisim*. 2002. – zur Publikation vorgesehen
- [4] AMANN, U. *Statistisches Verhalten eines Datenpunktes bei Messungen mit der Bildplatte [2], note=Private Mitteilungen*. 2002
- [5] AMANN, U. ; PFROMMER, A.: *Struktur von Y<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.9</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ga<sub>y</sub>O<sub>3</sub>*. 2003. – zur Publikation vorgesehen
- [6] ANDERSON, P. W. ; HASEGAWA, H.: Considerations on Double Exchange. *Phys. Rev.* 100 (1955), Nr. 2, S. 675–681
- [7] BERTAUT, E. F. ; MERCIER, M.: Structure magnétique de MnYO<sub>3</sub>. *Phys. Lett.* 5 (1963), Nr. 1, S. 27–29
- [8] BERTAUT, E. F.; MERCIER, M. ; PAUTHENET, R.: Ordre magnétique et propriétés magnétique de MnYO<sub>3</sub>. *J. de Physique* 25 (1964), Nr. 5, S. 550–557
- [9] BERTAUT, E. F.; PAUTHENET, R. ; MERCIER, M.: Sur des propriétés magnétique du manganite d'yttrium. *Phys. Letters* 18 (1965), Nr. 1, S. 13. – Erratum von [7, 8]
- [10] BRINKS, H. W.; FJELLWÅG, H. ; KJEKSHUS, A.: Synthesis of Metastable Perovskite-type YMnO<sub>3</sub> and HoMnO<sub>3</sub>. *J. Sol. Stat. Chem.* 129 (1997), Nr. 2, S. 334–340

- [11] BRINKS, H. W.; RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J.; FJELLWÅG, H.; KJEKSHUS, A. ; HAUBACK, B. C.: Crystal and magnetic structure of orthorhombic  $\text{HoMnO}_3$ . *Phys. Rev. B* 63 (2001), S. 094411
- [12] BRITANNICA, Encyclopaedia: 2003. – zitiert nach  
<http://www.physics.northwestern.edu/classes/2001Fall/Phyx135-2/01/history.htm>
- [13] COEY, J. M. D.; VIRET, M. ; MOLNÁR, S. von: Mixed-valence manganites. *Advances in Physics* 48 (1999), Nr. 2, S. 167
- [14] COLLINS, M. F. ; PETRENKO, O. A.: Triangular antiferromagnets. *Can. J. Phys.* 75 (1997), S. 605–655
- [15] COLUMBIA UNIVERSITY, East Asian Curriculum P.: 2003. –  
<http://www.columbia.edu/itc/eacp/webcourse/chinaworkbook/gift/mariner.htm>
- [16] DEGENHARDT, C.; FIEBIG, M.; FRÖHLICH, D. ; PISAREV, R. V.: *Wechselwirkungm frustrierter magnetischer Untergitter in hexagonalem  $\text{RMnO}_3$* . 2001. – 65. Jahrestagung der deutschen physikalischen Gesellschaft, AK Festkörperphysik, MA 9.69
- [17] DEGENHARDT, C.; FIEBIG, M. ; PISAREV, R. V.: Interaction of Frustrated Magnetic Sublattices in  $\text{ErMnO}_3$ . *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), S. 027203
- [18] DRION, C. ; FERNET, E.: *Traité de Physique Élémentaire*. Masson, Paris, 1872. – zitiert nach  
<http://www.tribunes.com/tribune/art97/jos2e.htm>, 2003
- [19] DZIALOSHINSKI, I. E.: Thermodynamic Theory of "Weak" Ferromagnetism In Antiferromagnetic Substances. *Sov. Phys. JETP* 5 (1957), Nr. 6, S. 1259–1272
- [20] DZIALOSHINSKI, I. E.: The magnetic structures of fluorides of the transition metals. *Sov. Phys. JETP* 6 (1958), Nr. 33, S. 1120–1122
- [21] DZIALOSHINSKI, I. E.: Thermodynamic Theory of "Weak" Ferromagnetism In Antiferromagnetic Substances. *J. Phys. Chem. Solids* 4 (1958), Nr. 4, S. 241–255
- [22] EHRENBERG, H.: *Beugungsexperimente mit Synchrotronstrahlung an polykristallinen Proben*. 2001. – Abendvortrag des Laue-Preisträgers

- [23] FIEBIG, M.: *Phase Transitions of Mn<sup>3+</sup> with Five- and Sixfold Coordination*, Universität Dortmund, Habilitationsschrift, Januar 2001
- [24] FIEBIG, M.: *Temperaturverhalten der magnetischen Ordnung in hexagonalen Manganiten*. 2001. – private Mitteilungen
- [25] FIEBIG, M.: *Vergleich der magnetischen Ordnung in hexagonalen Manganiten zwischen Proben identischer chemischer Zusammensetzung*. 2002. – private Mitteilungen
- [26] FIEBIG, M.; DEGENHARDT, C. ; PISAREV, R. V.: Magnetic phase diagram of HoMnO<sub>3</sub>. *J. Appl. Phys.* 91 (2002), Nr. 10, S. 8867–8869
- [27] FIEBIG, M.; FRÖHLICH, D.; KOHN, K.; LEUTE, S.; LOTTERMOSER, Th.; PISAREV, R. V. ; PAVLOV, V. V.: Determination of the magnetic symmetry of hexagonal manganites by second harmonic generation. *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), Nr. 24, S. 5620–5623
- [28] FIEBIG, M.; FRÖHLICH, D. ; LEUTE, S.: Second harmonic spectroscopy and control of domain size in antiferromagnetic YMnO<sub>3</sub>. *J. Appl. Phys.* 83 (1998), Nr. 11, S. 6560–6562
- [29] FIEBIG, M.; FRÖHLICH, D.; LEUTE, St. ; PISAREV, R. V.: Topography of antiferromagnetic domains using second harmonic generation with an external reference. *Appl. Phys. B* 66 (1998), S. 265–270
- [30] FIEBIG, M.; LOTTERMOSER, T.; FRÖHLICH, D. ; PISAREV, R. V.: Observation of Coupled Magnetic and Electric Domains. *Nature* 419 (2002), S. 818–820
- [31] FIEBIG, M.; LOTTERMOSER, T. ; PISAREV, R. V.: Spin-rotation phenomena and magnetic phase diagrams of hexagonal RMnO<sub>3</sub>. *J. Appl. Phys.* 93 (2003), Nr. 10, S. 8194–8196
- [32] FOWLER, M.: 2003. –  
[http://galileoandstein.physics.virginia.edu/more\\_stuff/E&M\\_Hist.html](http://galileoandstein.physics.virginia.edu/more_stuff/E&M_Hist.html)
- [33] FRÖHLICH, D.; LEUTE, St.; PAVLOV, V. V.; PISAREV, R. V. ; KOHN, K.: Determination of the magnetic structure of hexagonal manganites RMnO<sub>3</sub> (R=Sc, Y, Ho, Er, Tm, Yb) by second-harmonic spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 85 (1999), Nr. 8, S. 4762–4764

- [34] FUJIMURA, N.; AZUMA, S.; AOKI, N.; YOSHIMURA, T. ; ITO, D.: Growth mechanism of  $\text{YMnO}_3$  film as a new candidate for nonvolatile memory devices. *J. Appl. Phys.* 80 (1996), Nr. 12, S. 7084–7088
- [35] FUJIMURA, N.; SAKATA, H.; ITO, D. ; YOSHIMURA, T.: Ferromagnetic and ferroelectric behaviors of A-site substituted  $\text{YMnO}_3$ -based epitaxial thin films. *J. Appl. Phys.* 93 (2003), Nr. 10, S. 6990–6992
- [36] GLAZER, A. M.: Simple Ways of Determining Perovskite Structures. *Acta Cryst. A* 31 (1975), S. 756–762
- [37] GOLDSCHMIDT, V.: *Geochemistry*. Oxford University Press, London, 1958
- [38] GOLTSEV, A. V.; PISAREV, R. V.; LOTTERMOSER, T. ; FIEBIG, M.: Structure and Interactions of Antiferromagnetic Domain Walls in Hexagonal  $\text{YMnO}_3$ . *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003), Nr. 17, S. 177204
- [39] GOODENOUGH, J. B.: Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites  $[\text{La}, M(II)]\text{MnO}_3$ . *Phys. Rev.* 100 (1955), Nr. 2, S. 564–573
- [40] GOODENOUGH, J. B.: An interpretation of the magnetic properties of the perovskite-type mixed crystals  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\lambda}$ . *J. Phys. Chem. Solids* 6 (1958), S. 287–297
- [41] HACMAC, E.: 2003. –  
<http://www.worldlightcenter.com/healing/mhistpeh.htm>
- [42] HAGDORN, K.; HOHLWEIN, D.; IHRINGER, J.; KNORR, K.; PRANDL, W.; RITTER, H.; SCHMID, H. ; ZEISKE, Th.: Canted antiferromagnetism and magnetoelastic coupling in metallic  $\text{Ho}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{MnO}_3$ . *Eur. Phys. J. B* 11 (1999), S. 243–254
- [43] HAHN, Th. (Hrsg.): *International Tables for Crystallography*. Bd. A Space-Group Symmetry. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht: Holland/ Boston, USA, 1983
- [44] HATCH, D. M. ; STOKES, H. T.: Phase transitions in solids of diperiodic symmetry. *Phys. Rev. B* 31 (1985), Nr. 7, S. 4350–4354
- [45] HATCH, D. M. ; STOKES, H. T.: In: BENNET, L. H. (Hrsg.): *Computer Modeling of Phase Diagrams*. Warrendale, Pennsylvania, 1986, S. 145

- [46] HEISENBERG, W.: Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik. *Z. Physik* 38 (1926), S. 411–426
- [47] HEISENBERG, W.: Zur Theorie des Ferromagnetismus. *Z. Physik* 49 (1928), S. 619–636
- [48] HERMANN, R. P.; JIN, R.; SCHWEIKA, W.; GRANDJEAN, F.; MANDRUS, D.; SALES, B. C. ; LONG, G. J.: Einstein Oscillators in Thallium Filled Antimony Skutterudites. *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003), Nr. 13, S. 135505
- [49] HEWAT, A. W.: Absorption Correction for neutron diffraction. *Acta Cryst. A Short Communications* 35 (1979), Nr. 1, S. 248
- [50] HOFFMANN, J.-U.: *Magnetische Korrelationen und Phasenübergänge in magneto-resistiven  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ -Einkristallen*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Dissertation, November 2002
- [51] HOFFMANN, J.-U. ; SCHNEIDER, R. *TVTueb.* 2003
- [52] HOHLWEIN, D.: *Temperaturabhängigkeit des Peaks (100) bei  $HoMnO_3$* . 1998. – Private Mitteilungen
- [53] HUANG, Q.; CAO, Y.; SUN, Y. Y.; XUE, Y. Y. ; CHU, C. W.: Coupling between the ferroelectric and antiferromagnetic orders in  $YMnO_3$ . *Phys. Rev. B* 56 (1997), Nr. 5, S. 2623–2626
- [54] IHRINGER, J.: A quantitative measure for the goodness of fit in profile refinements with more than 20 degrees of freedom. *J. Appl. Cryst.* 28 (1995), S. 618–619
- [55] IHRINGER, J.: *Strukturelle Phasenübergänge*. 2002. – Kurs in Oberjoch vom 25. Februar bis 1. März
- [56] ITO, D.; FUJIMURA, N.; YOSHIMURA, T. ; ITO, T.: Ferroelectric properties of  $YMnO_3$  epitaxial films for ferroelectric-gate field-effect transistors. *J. Appl. Phys.* 93 (2003), Nr. 9, S. 5563–5567
- [57] JONKER, G. H.: Semiconducting properties of mixed crystals with perovskite structure. *Physica* 20 (1954), S. 1118–1122
- [58] JONKER, G. H.: Magnetic compounds with perovskite structure IV. *Physica* 22 (1956), S. 707–722

- [59] JONKER, G. H. ; VAN SANTEN, J. H.: Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. *Physica* 16 (1950), S. 337–349
- [60] JONKER, G. H. ; VAN SANTEN, J. H.: Magnetic compounds with perovskite structure III. Ferromagnetic compounds of cobalt. *Physica* 19 (1953), S. 120–130
- [61] KANAMORI, J.: Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. *J. Phys. Chem. Solids* 10 (1959), Nr. 2-3, S. 87–98
- [62] KASUYA, T.: A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model. *Prog. Theo. Phys. Jpn* 16 (1956), Nr. 1, S. 45–57
- [63] KATSUFUJI, T.; MASAKI, M.; JACHIDA, A.; MORIMOTO, M.; KATO, K.; NISHIBORI, E.; TAKATA, M.; SAKATA, M.; OHYAMA, M.; KITAZAWA, K. ; TAKAGI, H.: Crystal structure and magnetic properties of hexagonal  $RMnO_3$  ( $R = Y, Lu, \text{ and } Sc$ ) and the effect of doping. *Phys. Rev. B* 66 (2002), S. 134434
- [64] KITAHATA, H.; TADANAGA, K.; MINAMI, T.; FUJIMURA, N. ; ITO, T.: Ferroelectricity of  $YMnO_3$  thin films prepared via solution. *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999), Nr. 5, S. 719–721
- [65] KOEHLER, W. C.; YAKEL, H. L.; WOLLAN, E. O. ; CABLE, J. W.: A note on the magnetic structures of rare earth manganese oxides. *Phys. Lett.* 9 (1964), Nr. 2, S. 93–95
- [66] KOEHLER, W. C.; YAKEL, H. L.; WOLLAN, E. O. ; CABLE, J. W.: The Magnetic Structures of Rare Earth Manganites  $RMnO_3$ . In: *Proceedings of the 4th Rare Earth Conference, Phoenix, Arizona, 1964*
- [67] KRAMERS, H. A.: *Physica* 1 (1934), S. 182. – zitiert nach [121]
- [68] LANDAU, L. D.: Theory of phase transformations. II. *Phys. Z. Sowjetunion* 11 (1937), S. 545
- [69] LANDAU, L. D. ; LIFSHITZ, E. M.: *Statistical Physics*. Pergamon, New York, 1980
- [70] LONKAI, Th.; HOHLWEIN, D.; IHRINGER, J. ; PRANDL, W.: The magnetic structures of  $YMnO_{3-\delta}$  and  $HoMnO_3$ . *Appl. Phys. A* 74 [Suppl.] (2002), S. S843–S845

- [71] LONKAI, Th.; TOMUTA, D. G.; AMANN, U.; IHRINGER, J.; TOEBBENS, D.; HENDRIKX, R. ; MYDOSH, J.: Development of the High Temperature Phase of Hexagonal Manganites. *Phys. Rev. B* 69 (2004), S. 134108
- [72] LONKAI, Th.; TOMUTA, D. G.; HOFFMANN, J. U.; SCHNEIDER, R.; HOHLWEIN, D. ; IHRINGER, J.: Magnetic two-dimensional short-range order in hexagonal manganites. *Proc. of MMM 2002, J. Appl. Phys.* (2003), S. 8191–8193
- [73] LOTTERMOSER, Th.; FIEBIG, M.; FRÖHLICH, D.; LEUTE, St. ; KOHN, K.: Magnetic Structure of the Hexagonal Manganites  $R\text{MnO}_3$  ( $R=\text{Sc}$ , Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). *J. Mag. Mag. Mat.* 226 (2001), S. 981
- [74] LUKASZEWICZ, K. ; KARAT-KALICINSKA, J.: *Ferroelectrics* 7 (1974), S. 81–82
- [75] MAICHLE, J. K.; IHRINGER, J. ; PRANDL, W.: Simultaneous structure refinement of neutron, synchrotron and X-ray powder diffraction patterns. *J. Appl. Cryst.* 21 (1988), S. 22–28
- [76] MEGAW, H.: *Crystal Structures: A Working Approach*. W. B. Saunders Company, Philadelphia, 1973
- [77] MERMIN, N. D.: Crystalline order in two dimensions. *Phys. Rev.* 176 (1968), Nr. 1, S. 250–254
- [78] MERMIN, N. D. ; WAGNER, H.: Absence of ferromagnetism and antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic heisenberg models. *Phys. Rev. Lett.* 17 (1966), Nr. 22, S. 1133–1136
- [79] MERMIN, N. D. ; WAGNER, H.: Erratum of [78]. *Phys. Rev. Lett.* 17 (1966), Nr. 26, S. 1307
- [80] MOGCK, S.: *Schwach ferromagnetische Phasen in  $\text{Ho}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$* , Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Diplomarbeit, Februar 2000
- [81] MORIYA, T.: Anisotropic Superexchange and Weak Antiferromagnetism. *Phys. Rev.* 120 (1960), Nr. 1, S. 91–98
- [82] MORIYA, T.: Theory of Magnetism of  $\text{NiF}_2$ . *Phys. Rev.* 117 (1960), Nr. 3, S. 91–98

- [83] MUÑOZ, A.; ALONSO, J. A.; MARTÍNEZ-LOPE, M. J.; CASIÁS, M. T.; MARTÍNEZ, J. L. ; FERNÁNDEZ-DÍAZ, M. T.: Magnetic structure of hexagonal  $RMnO_3$  ( $R=Y, Sc$ ): Thermal evolution from neutron powder diffraction data. *Phys. Rev. B* 62 (2000), S. 9498–9510
- [84] MUÑOZ, A.; ALONSO, J. A.; MARTÍNEZ-LOPE, M. J.; CASIÁS, M. T.; MARTÍNEZ, J. L. ; FERNÁNDEZ-DÍAZ, M. T.: Evolution of the magnetic structure of hexagonal  $HoMnO_3$  from neutron powder diffraction. *Chem. Mat.* 13 (2001), S. 1497–1505
- [85] NAGAEV, E. L.: Inhomogeneous Ferro-Antiferromagnetic State of Magnetic Conductors. *JETP Lett.* 16 (1972), S. 394–398. – Übersetzung aus dem Russischen: *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 16 (1972) Nr. 10, S. 558ff
- [86] NAGAEV, E. L.: Anomalous magnetoelectric and thermoelectric properties of phase-separated materials of La-Mn-O type. *Phys. Lett. A* 230 (1997), S. 381–386
- [87] NÉEL, L.: Propriétés magnétiques de l'état métallique et énergie d'interaction entre atomes magnétiques. *Ann. Phys. (Paris)* 5 (1936), S. 232–279
- [88] NÉEL, L.: Propriétés magnétique des ferrites: ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. *Ann. Phys. (Paris)* 3 (1948), S. 137–198
- [89] NÉEL, L.: Magnetism and the local molecular field. *Nobel Lectures, December 11* (1970)
- [90] POUILLET, M.: *Éléments de Physique Expérimentale et de Météorologie.* Béchet Jeune, Place de l'Ecole de Médecine, n° 4, Paris, 1832. – zitiert nach <http://www.tribunes.com/tribune/art97/jos2e.htm>, 2003
- [91] RADO, G. T. (Hrsg.) ; SUHL, H. (Hrsg.): *Magnetism.* Bd. 1. Academic Press, New York and London, 1963
- [92] RAITH, W. (Hrsg.): *Bergmann Schäfer Lehrbuch der Experimentalphysik.* de Gruyter, Berlin - New York, 1992
- [93] RAJU, A. R.; STAHL, B.; KISHOR, V.; GOTTSCHALK, S. ; HAHN, H.: Epitaxial ferroelectric thin films of  $YMnO_3$  on Si(111) using  $Y_2O_3$  as buffer layer by Molecular Beam Epitaxy. *67. Jahrestagung der deutschen physikalischen Gesellschaft, AK Festkörperphysik* DF 8.8 (2003)

- [94] REBMANN, C.; RITTER, H. ; IHRINGER, J.: Standard Uncertainty of Angular Positions and Statistical Quality of Step-Scan Intensity Data. *Acta Cryst. A* 54 (1998), S. 225–231
- [95] RITTER, H.; IHRINGER, J.; MAICHLE, J. K. ; PRANDL, W.: *SimRef2.6*. 1999. –  
<http://www.uni-tuebingen.de/uni/pki/simref/simref.html>
- [96] ROUSE, K. D. ; COOPER, M. J.: Absorption corrections for neutron diffraction. *Acta Cryst. A* 26 (1970), S. 682–691
- [97] RUDERMAN, M. A. ; KITTEL, C.: Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons. *Phys. Rev.* 96 (1954), Nr. 1, S. 99
- [98] SCHMID, H.: *Longitudinaler und transversaler Magnetismus der Perowskite  $R_{1-x}Ca_xMnO_3$ ,  $R = Ho, Y$* , Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Dissertation, Mai 2000. – und dortige Literaturangaben
- [99] SCHNEIDER, R.: *Neutronenstreuuntersuchungen von magnetischen Wechselwirkungen in den anisotropen Antiferromagneten  $CsNiCl_3$ , Holmium und Kupfertetraminsulfat*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Dissertation, Mai 2001
- [100] SHANNON, R. D.: Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst. A* 32 (1976), S. 751–767
- [101] SHULL, Clifford G.: Early development of neutron scattering. *Nobel Lectures, December 8* (1994)
- [102] SMOLENSKII, G. A. ; CHUPIS, I. E.: Ferroelectromagnets. *Sov. Phys. Usp* 25 (1982), S. 475. – und dortige Literaturangaben
- [103] STOKES, H. T. ; HATCH, D. M.: *Isotropy Subgroups of the 230 Crystallographic Space Groups*. World Scientific, Singapore, 1988
- [104] STOKES, H. T. ; HATCH, D. M.: *Isotropy*. 2003. –  
<http://www.physics.byu.edu/~stokesh/isotropy.html>
- [105] TOMUTA, D. G.: *Spezifische Wärme von  $RMnO_3$ ,  $R=Er, Ho, Lu, Tm, Y, Yb$* . 2001. – Private Mittellungen
- [106] TOMUTA, D. G.; LONKAI, T. ; HOHLWEIN, D.: RE induced phase transition in  $ErMnO_3$ . *BENSC Experimental Reports* (2001)

- [107] TRINITY COLLEGE, Lehrmaterial des: 2003. –  
<http://www.tcd.ie/Physics/Schools/what/materials/magnetism/one.html>
- [108] UEHARA, M.; MORI, S.; CHEN, C. H. ; CHEONG, S.-W.: Percolative phase separation underlies colossal magnetoresistance in mixed-valent manganites. *Nature* 399 (1999), S. 560–563
- [109] VAN AKEN, B. B.; MEETSMA, A. ; PALSTRA, T. T. M.: Hexagonal  $\text{ErMnO}_3$ . *Acta Cryst. E* 57 (2001), S. i38–i40
- [110] VAN AKEN, B. B.; MEETSMA, A. ; PALSTRA, T. T. M.: Hexagonal  $\text{LuMnO}_3$  revisited. *Acta Cryst. E* 57 (2001), S. i101–i103
- [111] VAN AKEN, B. B.; MEETSMA, A. ; PALSTRA, T. T. M.: Hexagonal  $\text{YbMnO}_3$  revisited. *Acta Cryst. E* 57 (2001), S. i87–i89
- [112] VAN AKEN, B. B.; MEETSMA, A. ; PALSTRA, T. T. M.: Hexagonal  $\text{YMnO}_3$ . *Acta Cryst. C* 57 (2001), S. 230–232
- [113] VAN SANTEN, J. H. ; JONKER, G. H.: Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica* 16 (1950), S. 599–600
- [114] WEIHE, H. ; GÜDEL, H.: Quantitative interpretation of the Goodenough-Kanamori Rules: A critical analysis. *Inorg. Chem.* 36 (1997), S. 3632–3639
- [115] WEISSMANTEL, Ch. ; HAMANN, C.: *Grundlagen der Festkörperphysik*. Bd. 4. Johann Ambrosius Barth, Heidelberg Leipzig, 1995
- [116] WILSON, A. J. C. (Hrsg.) ; PRINCE, E. (Hrsg.): *International Tables for Crystallography*. Bd. C, 2. Auflage. The International Union of Crystallography, 1999, S. 441
- [117] WILSON, A. J. C. (Hrsg.) ; PRINCE, E. (Hrsg.): *International Tables for Crystallography*. Bd. C, 2. Auflage. The International Union of Crystallography, 1999, S. 631
- [118] YAKEL, H. L.; KOEHLER, W. C.; BERTAUT, E. F. ; FORRAT, E. F.: On the Crystal Structure of the Manganese (III) Trioxides of the Heavy Lanthanides and Yttrium. *Acta Cryst.* 16 (1963), S. 957–962

- [119] YOSHIMURA, T.; FUJIMURA, N.; ITO, D. ; ITO, T.: Characterization of ferroelectricity in metal/ferroelectric/insulator/semiconductor structure by pulsed  $C-V$  measurement; Ferroelectricity in  $YMnO_3/Y_2O_3/Si$  structure. *J. Appl. Phys.* 87 (2000), Nr. 7, S. 3444–3449
- [120] YOSIDA, K.: Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys. *Phys. Rev.* 106 (1957), Nr. 5, S. 893–898
- [121] ZEIGER, H. J. ; PRATT, G. W.: *Magnetic Interactions in Solids*. Clarendon Press, Oxford, 1973
- [122] ZENER, C.: Interaction Between the d Shells in the Transition Metals. *Phys. Rev.* 81 (1951), Nr. 4, S. 440–444

# Danksagungen

Ich war in der glücklichen Lage gleich von drei Seiten betreut zu werden, Ihnen allen gebührt mein erster Dank.

PROF. W. PRANDL ermunterte mich nach Abschluss meiner Zulassungsarbeit im Sommer 1999 dazu, eine Dissertation im damaligen Institut für Kristallographie anzufangen. Ohne sein Engagement und sein nachgerade unerschöpfliches Fachwissen im Bereich des Magnetismus, ohne seine ruhige, freundliche und unterstützende Art hätte ich diese Arbeit weder angefangen noch fertiggestellt.

Prof. W. Prandl verstarb überraschend und viel zu früh im September 2001, kurz nach der ersten Veröffentlichung aus dieser Arbeit.

PROF. J. IHRINGER übernahm ab Oktober 2001 die Betreuung meiner Arbeit. Durch ihn hatte ich die Gelegenheit, genaueres über statistische Methoden der Datenanalyse, gruppentheoretischen Methoden der Analyse von Phasenübergängen und Röntgenbeugung zu lernen und diese Erkenntnisse eben auch anzuwenden.

So wichtig seine Begeisterungsfähigkeit für jegliche neue Idee und seine mathematische Präzision für das Gelingen dieser Arbeit waren, so wichtig war seine humorvolle Art dafür, dass dieses Gelingen auch Spaß machte.

PROF. D. HOHLWEIN stand mir bei den Messungen am HMI in Berlin zur Seite. Seine langjährige Erfahrung am E2, in der Pulver- wie Einkristalldiffraktometrie, sowie die solide Einstellung des Experimentators, auf experimentelle Beweise zu bestehen, gaben dieser Arbeit Richtung.

Viele Ergebnisse dieser Arbeit beruhen auf fruchtvollen Diskussionen und wissenschaftlicher Zusammenarbeit mit den nachgenannten Personen. Ihre Kollegialität und Freundschaft gehören zu den schönsten Erfahrungen dieser Arbeit.

U. AMANN ist ein Genie. Unzählige Male half er, Rechnern beizubringen, was ich von ihnen wollte. Und er ist der Rekordhalter im schnellen Bug-Fix: weniger als einen Vormittag für die Korrektur der Absorbtionskorrektur.

D. G. TOMUTA wollte immer alles genau wissen, solange, bis sie das letzte Detail verstand. Ihre scharfsinnige Art, Schwachstellen in Argumentationen zu suchen und zu finden, stählte die Argumentationsketten. Doch viel wichtiger - sie hielt in für sie schwierigsten Situationen Loyalität und Freundschaft aufrecht.

Neben der Tatsache, dass ich von PD DR. M. FIEBIG und seinen Arbeiten viel profitieren konnte und neben der Tatsache, dass ich über ihn - einfach so - den  $\text{HoMnO}_3$  und den  $\text{YMnO}_3$  Einkristall erhielt, ist vor allem zu erwähnen, dass ich nicht auf die Idee gekommen wäre, nach Tampa oder Sudak zu reisen.

DR. J.-U. HOFFMANN und DR. R. SCHNEIDER gaben mir die Gelegenheit, die Master Version des Programms TVTueb zu nutzen, speziell

Jens gebührt für das Telefon Coaching herzlichsten Dank.

Kein Gelingen einer experimentellen Arbeit ist ohne gute Proben möglich, nach den Ergebnissen von Messungen der spezifischen Wärme hatte ich nicht gute, sondern exzellente Proben.

K. HAGDORN buk die Pulverproben, wer einmal eine Manganat-Probe ohne den winzigsten Anflug eines Peaks der Ordnung Manganoxids bei 43 K sehen möchte, möge sich an ihn wenden. Anscheinend hat man in den Tiegel zu spucken.

Den  $\text{HoMnO}_3$  und den  $\text{YMnO}_3$  Einkristall erhielt ich via Tokyo-Dortmund-Tübingen um sie in Berlin zu messen von PROF. K. KOHN, der sie M. Fiebig zusandte, er wiederum mir. Das wirklich Besondere ist, das K. Kohn mich nie gesehen hat, mir aber trotzdem freundlicherweise erlaubte, mit diesen nicht ganz billigen Kristallen zu machen, was ich wollte. Anfangs der Promotion habe ich übrigens gehört, dass es praktisch unmöglich sei, im Zonenschmelzverfahren Einkristalle hexagonaler Manganate zu ziehen. Das stimmt nicht.

Meiner Mutter G. LONKAI danke ich für Nachhilfe in Sprachetymologie. Mag ist indoeuropäisch, bedeutete "machen", "tun" und hat nichts mit Magie zu tun. Magnetismus auch nicht. Schade eigentlich.

Das Institut für Kristallographie bzw. die Abteilung für Röntgen- und Neutronenstreuung lebt vom Flair des Arbeitsplatzes. Danke hierfür an K. HAGDORN, für Kaffee, gefüllte Kühlräume und Erzählungen von damals, DR. K. KNORR für Kaffepausen, geleerte Kühlräume und eine Hummercreme-Suppe, DR. I.-R. JAHN für sein scharfes Auge und manch wunderbare Bemerkung, P. LINKE für Beistand in der Organisation mancher Dienstreise, PD DR. P. SCHIEBEL für Hintergründe und auch einfach so, MSTR. A. TREFTZ für lange Abende im La Cave, U. AMANN für Humor, Witz und Geduld, PROF. J. IHRINGER für Geradlinigkeit und Oberjoch, PROF. W. PRANDL für das Institut, und und und...

Neben der Promotion gibt es ein Leben. Und ich danke allen, die mich dies nicht vergessen ließen: meiner Ehefrau R. MAYER, die mir eben nicht den Rücken frei hielt, sondern darauf bestand, dass es dieses Leben gibt - und es gibt es immernoch! - meinem Bruder A. LONKAI, der viel viel früher an mich glaubte, als irgendjemand sonst, den LONKAIS im Norden für den Norden, meinen Schwiegereltern A. & C. MAYER, - Ihr seid wirklich großartig! - meinem Freundeskreis, insbesondere F. & A. RÖNNEBECK, D. & S. MÜLLER, L. FRITZ, T. KLUMPP, F. KUHBACH & S. TRAUTNER, P. REICHEL, E. LAUTENSCHLAGER, J. THOMPSON, T. HOPPE, M. LOEBEN, C. SCHLAMMEUSS, A. THEURER, U. HELMICH, S. WIEBERNEIT, M. GRÖTSCHEL, S. GÖGELEIN, C. VON ELM, C. AUF DEM BERGE und J. GEIGER.

## Lebenslauf

*Name:* Thomas Mark Stefan Lonkai  
*Geburtsdatum:* 29. November 1969  
*Geburtsort:* Schwandorf in Bayern  
*Familienstand:* verheiratet  
*Staatsangehörigkeit:* deutsch

### Ausbildungsweg

September 1976 - Juli 1980	Grundschule Warmbronn
September 1980 - Juli 1989	Dillmann-Gymnasium Stuttgart
Oktober 1989 - September 1990	Studium der Luft & Raumfahrt- technik (Universität Stuttgart)
Oktober 1990 - Juli 1999	Studium der Mathematik und Physik (Universität Tübingen)
Januar 1999 - Juli 1999	Zulassungsarbeit am Institut für Kristallographie, (Universität Tübingen) unter Anleitung von Prof. Dr. W. Prandl
Juli 1999	Erstes Staatsexamen in Mathematik und Physik
Dezember 1999 - Dezember 2003	Dissertation am Institut für Kristallographie, (Universität Tübingen) unter Anleitung von Prof. Dr. W. Prandl, später am Institut für Angewandte Physik unter Anleitung von Prof. Dr. J. Ihringer. Thema: "Elektrische und magnetische Ordnungsparameter im multiferroischen hexagonalen $RMnO_3$ -System"

Meine akademischen Lehrer waren:

M. Baumann, G. Betsch, H. Clement, U. Felgner, H. Fischer, F. Gönnenwein,  
L. Gordeew, W.-D. Hartmann, C. Hering, H. Heyer, D. Hohlwein, J. Ihringer,  
R. Kleiner, W. Knapp, K. Kunert, O. Lutz, F. Mezei, H. Müther, R. Nagel,  
W. Nakel, H. Pfister, E. Plies, W. Prandl, A. Rieckers, H. Salzmann,  
P. Schröder-Heister, G. Staudt, H. Stumpf, A. Würz-Busekros, H. Yserentant