

Breitbandige optische Spektroskopie an Manganaten mit Perowskit-Struktur



Dissertation zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

**vorgelegt beim
Fachbereich Physik der
Universität Augsburg**

**von
Franz Mayr
aus Tödtenried**

Augsburg 2002

Referent: Prof. Dr. Alois Loidl
Koreferent: Prof. Dr. Ralph Claessen

Tag der Einreichung: 6. Juni 2002
Tag der Prüfung: 23. Juli 2002

Berichte aus der Physik

Franz Mayr

**Breitbandige optische Spektroskopie an
Manganaten mit Perowskit-Struktur**

Shaker Verlag
Aachen 2003

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Mayr, Franz:

Breitbandige optische Spektroskopie an Manganaten
mit Perowskit-Struktur / Franz Mayr.

Aachen : Shaker, 2003

(Berichte aus der Physik)

Zugl.: Augsburg, Univ., Diss., 2002

ISBN 3-8322-1071-7

Copyright Shaker Verlag 2003

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen
oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungs-
anlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8322-1071-7

ISSN 0945-0963

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Fourier-Transform-Spektroskopie	3
2.1	Das interferometrische Prinzip	4
2.2	Vorteile der FT-Technik	6
2.3	Aufbau der verwendeten FT-Spektrometer	8
2.3.1	Quellen	8
2.3.2	Interferometer	9
2.3.3	Detektoren	11
2.3.4	Optischer Aufbau	11
2.3.5	Kryostat	14
3	Bestimmung der optischen Leitfähigkeit	17
3.1	Die Messgröße Reflektivität R	17
3.2	Brechungsindex n , dielektrische Funktion ϵ und Leitfähigkeit σ	18
3.3	Die Kramers-Kronig-Relation	19
3.4	Das Drude-Modell	20
4	Eigenschaften optischer Phononen	23
4.1	Gitterschwingungen im optischen Spektrum	23
4.1.1	Das Lorentz-Modell	23
4.1.2	Die Temperaturabhängigkeit der optischen Gittermoden	26
4.2	Gruppentheoretische Betrachtungen	27
5	Das $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$-System	33
5.1	Das Phasendiagramm	33
5.2	Die Strukturen der untersuchten Proben	35
5.2.1	Die orthorhombische Pnma-Struktur	36
5.2.2	Die rhomboedrische $R\bar{3}c$ -Struktur	37
5.2.3	Projektion der Pnma- und $R\bar{3}c$ -Struktur auf die kubische Einheitszelle	38
5.3	Die elektronische Konfiguration der Mn d -Niveaus	40

5.4	Superaustausch	41
5.5	Der Doppelaustausch-Mechanismus	43
5.6	Optische Messungen in der Literatur	44
6	Messergebnisse	49
6.1	Proben	49
6.1.1	Charakterisierung der Proben	50
6.2	Reflektivität	54
6.3	Phononeneigenschaften	56
6.3.1	Isolierende Proben	56
6.3.2	metallische Proben	68
6.4	Dynamische Leitfähigkeit	71
6.4.1	LaMnO ₃	71
6.4.2	La _{0,875} Sr _{0,125} MnO ₃	73
6.4.3	La _{0,825} Sr _{0,175} MnO ₃ und La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃	75
7	Zusammenfassung und Ausblick	81
	Literaturverzeichnis	85
	Danksagung	95
	Lebenslauf	97

1 Einleitung

In den frühen 50er Jahren wurde erstmals von JONKER UND VAN SANTEN Ferromagnetismus in $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$) Mischkristallen beobachtet. In ihren DC-Leitfähigkeitsmessungen (VAN SANTEN UND JONKER, 1950) beobachteten sie um die Strontium-Konzentration $x = 0.2$ eine Abnahme des elektrischen Widerstandes ρ unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur. Nur wenige Jahre später konnte mit Hilfe von Neutronenstreuexperimenten im isostrukturellen System $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ die komplizierte magnetische Struktur der antiferro- und ferromagnetischen Phasen verschiedener Dotierungen geklärt werden (WOLLAN UND KOEHLER, 1955). In der Folgezeit erschienen auch mehrere theoretische Arbeiten, die die Verknüpfung von Ferromagnetismus und elektrischer Leitfähigkeit über den so genannten Doppelaustausch-Mechanismus zu erklären versuchten.

Die Systemklasse $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \dots$; $A = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb}, \dots$) wird allgemein als *Manganate* bezeichnet. Ihnen gemeinsam ist die nahe strukturelle Verwandtschaft zum Mineral Perowskit. Ihre magnetischen und elektronischen Eigenschaften schienen Ende der 60er Jahre nach ausführlichen Untersuchungen nahezu geklärt zu sein (GOODENOUGH UND LONGO, 1970, und Referenzen darin). Ein erster Bericht über einen ungewöhnlich großen, negativen Magnetowiderstand in $\text{La}_{0.69}\text{Pb}_{0.31}\text{MnO}_3$ nahe der magnetischen Ordnungstemperatur T_C (SEARLE UND WANG, 1970) wurde zunächst nicht weiter verfolgt.

Hervorgerufen durch Messungen an dünnen Filmen von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (CHAHAIRA *et al.* (1993a,b); JIN *et al.* (1994)) und $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ (VON HELMOLT *et al.* (1993)) erwachte Anfang der 90er Jahre das Interesse an diesen Übergangsmetalloxiden erneut. Der elektrische Widerstand dieser Materialien ändert sich unter dem Einfluss eines externen Magnetfeldes H sehr stark. Für den Magnetowiderstand $\text{MR} = (\rho_H - \rho_0)/\rho_0$ wurden Werte von bis zu $-127\,000\%$ beobachtet. Dies entspricht einer Widerstandsänderung um mehr als einen Faktor 1000. Für diesen Effekt wurde dabei der Begriff kolossaler Magnetowiderstand (*colossal magnetoresistance*, CMR) geprägt. Die Klärung seiner physikalischen Grundlagen und mögliche Anwendung, z. B. in Magnetfeldsensoren und Lesköpfen von Computer-Festplatten, stimulierten in der Folge eine Vielzahl von weiteren Untersuchungen.

Erste Arbeiten über CMR-Effekte in kristallinen $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Proben (TOKURA *et al.*, 1994; URUSHIBARA *et al.*, 1995) deuteten schon auf eine Vielzahl verschiedener magnetischer und elektronischer Phasen hin. Das Wechselspiel von strukturellen, ma-

gnetischen, orbitalen und Ladungs-Freiheitsgraden führt in diesem Dotierungssystem zu einem detaillierten Phasendiagramm, das stellvertretend für die anderen Manganate steht.

Die optische Spektroskopie ist ein effektives Werkzeug zur Untersuchung kondensierter Materie. Mit ihr lassen sich wichtige Informationen über strukturelle und elektrische Eigenschaften gewinnen. Einerseits ist sie sensibel auf einen Wechsel der Gittersymmetrie, die sich in Veränderungen des Phononenspektrums niederschlagen. Andererseits koppelt sie direkt an die Ladungsträger und liefert damit Einsichten in die Bänderstruktur und den Leitungsmechanismus. Für die Manganate mit ihrer starken Elektron-Phonon-Kopplung sind daher optische Untersuchungen unumgänglich für ein Verständnis der zugrunde liegenden physikalischen Mechanismen.

In dieser Arbeit werden optische Messungen an der Reihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ vom fernen Infrarot bis ins nahe Ultraviolett vorgestellt. Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf der Verknüpfung der Ergebnisse zu den verschiedenen Bereichen des komplizierten Phasendiagramms. Obwohl bereits eine Reihe von optischen Untersuchungen existieren, wurde dieser Fragestellung nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Gerade die Entwicklung der Spektren mit der Variation des Sr-Gehalts x ist ein neuer Aspekt, der die faszinierenden Eigenschaften der Manganate in ihrer Vielfalt vereint.

In einem einführenden Kapitel wird zunächst die Methode der Fourier-Transform-Spektroskopie vorgestellt. Daran schließt ein kurze Darstellung der optischen Leitfähigkeit an, die die wesentliche Information der untersuchten Substanz in sich trägt. Auf die Verknüpfung zur eigentlichen Messgröße Reflektivität wird dabei näher eingegangen. Darauf folgt eine Übersicht über Eigenschaften optischer Phononen, die eng mit der Gittersymmetrie verbunden sind. Kapitel 5 gibt die physikalischen Grundlagen der untersuchten Dotierungsreihe wieder. Insbesondere werden die verschiedenen Phasen mit ihren Eigenheiten im Detail vorgestellt. Im folgenden Kapitel finden sich die erhaltenen Messergebnisse und die daraus gezogenen Erkenntnisse. Abschließend werden diese im Überblick dargestellt und diskutiert.

2 Fourier-Transform–Spektroskopie

In der Vergangenheit hat sich die optische Spektroskopie als leistungsfähige Methode zur Aufklärung struktureller und elektronischer Eigenschaften von Festkörpern etabliert. Einen wesentlichen Anteil daran hatte die Entwicklung der Fourier-Transform–Spektroskopie (FT-Spektroskopie). Zuvor war man auf Gitterspektrometer angewiesen, die eine stark limitierte Auflösung und eine geringere Strahlintensität haben. Doch die Entwicklung leistungsstarker, schneller Rechner führte Ende der 60er Jahre zur Entwicklung kommerziell erhältlicher FT-Spektrometer. Diese setzten sich rasch durch und gehören heute zur Standardausstattung in vielen chemischen und physikalischen Labors.

Während man anfangs noch auf den infraroten Bereich des optischen Spektrums beschränkt war (FT-IR-Spektroskopie), wird mittlerweile mit der FT-Methode routinemäßig bis in den ultravioletten Teil des Spektrums gemessen. Abbildung 2.1 zeigt eine Übersicht über die gängige Nomenklatur der Unterteilung des spektralen Bereiches mit der zugehörigen Energieskala. Dabei wird der infrarote Wellenlängenbereich traditionell nach dem Abstand zum sichtbaren Licht in fernes Infrarot (FIR), mittleres Infrarot (MIR) und nahes Infrarot (NIR) eingeteilt. Üblicherweise wird die spektrale Skala in Wellenzahlen angegeben, die sich aus der inversen Wellenlänge in Einheiten von cm^{-1} ergeben, $\tilde{\nu} = 1/\lambda$. Die Vorteile dieser Konvention liegen einerseits in handlichen Zahlen (IR-Bereich ca. $5 - 10\,000 \text{ cm}^{-1}$) und andererseits in einer direkten Proportionalität zur Energieskala, $E = hc\tilde{\nu}$ (h : Planck’sche Konstante, c : Lichtgeschwindigkeit). In Tabelle 2.1 sind die wichtigsten Umrechnungsfaktoren der verschiedenen spektralen Skalen zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Umrechnungsfaktoren zwischen den verschiedenen spektralen Skalen Energie E , Frequenz f , Wellenlänge λ und Wellenzahl $\tilde{\nu}$.

	E (eV)	f (GHz)	λ (m)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})
E (eV)	1	2.4180×10^5	$1.2398 \times 10^{-6}/E$	8065.5
f (GHz)	4.1357×10^{-6}	1	$29.9792/f$	3.3356×10^{-2}
λ (m)	$1.2398 \times 10^{-6}/\lambda$	$0.299793/\lambda$	1	$10^{-2}/\lambda$
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	1.2398×10^{-4}	29.9792	$10^{-2}/\tilde{\nu}$	1

2 Fourier-Transform-Spektroskopie

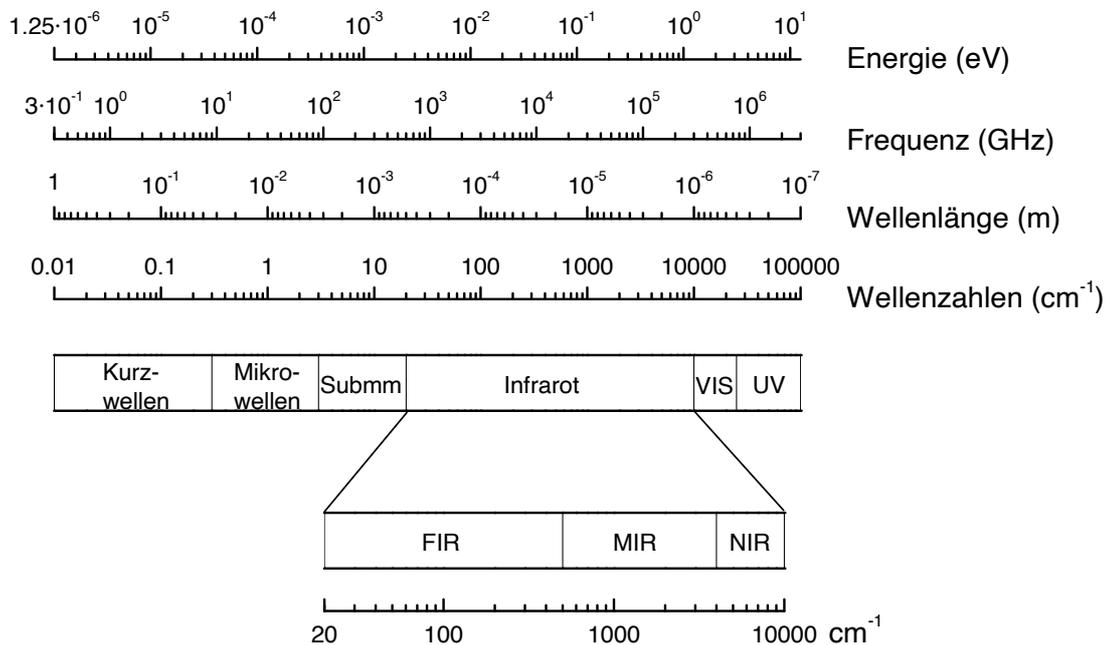


Abbildung 2.1: Einteilung des elektromagnetischen Spektrums und verschiedene spektrale Skalen. Der infrarote Bereich wird üblicherweise in fernes (FIR), mittleres (MIR) und nahes (NIR) Infrarot unterteilt.

In diesem Kapitel soll die optische FT-Spektroskopie in Grundzügen dargestellt werden, da sie zentraler Bestandteil der vorliegenden Arbeit ist. Dabei gebietet die Kürze der Darstellung eine Beschränkung auf die Grundlagen der FT-Spektroskopie. Weiterführende Einblicke in die Theorie und Umsetzung dieser Methode findet man in den Standardwerken von BELL (1972) und GRIFFITHS UND DE HASETH (1986). Eine praktische Einführung in die IR-Spektroskopie findet sich bei GÜNZLER UND HEISE (1996).

2.1 Das interferometrische Prinzip

Um in der Spektroskopie Informationen über die Frequenzabhängigkeit der Transmission oder Reflexion einer Probe zu erhalten, gibt es zwei grundsätzlich unterschiedliche experimentelle Ansätze. Zum einen kann man mit Hilfe eines dispersiven Elements das elektromagnetische Kontinuum der Quelle in möglichst schmale Wellenlängenbereiche zerlegen, die man dann einzeln nach dem Passieren der Probe detektiert. Am Detektor erhält man also direkt ein Spektrum in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Als dispersives Element werden je nach gewünschtem Frequenzbereich Prismen oder Gitter eingesetzt.

In den FT-Spektrometern erhält man die Frequenzinformation über eine wellenlängenabhängige Modulation der Strahlung in einem Interferometer. Am Detektor erhält man den Frequenzverlauf der gewünschten Größe nicht direkt, erst eine nachgeschaltete Fourier-Transformation (FT) macht diesen zugänglich. In den meisten FT-Spektrometern kommt das bekannte Michelson-Interferometer zum Einsatz, anhand dessen das interferometrische Prinzip näher erläutert werden soll.

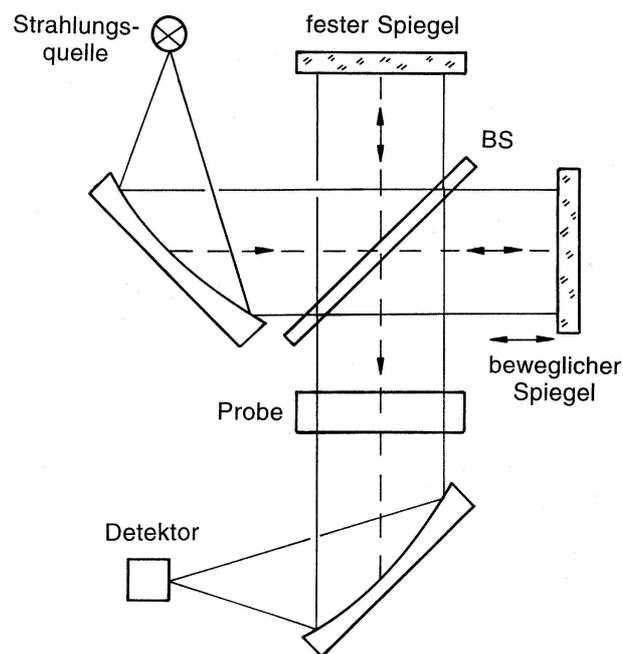


Abbildung 2.2: Schema eines FT-Spektrometers mit klassischem Michelson-Interferometer (BS: Strahlteiler) (nach GÜNZLER UND HEISE (1996)).

Abbildung 2.2 zeigt den schematischen Aufbau eines solchen Gerätes. Die Strahlung der Quelle wird an einem halbdurchlässigen Spiegel, dem Strahlteiler (*beamsplitter*), in zwei Teilstrahlen aufgeteilt. Einer wird an einem feststehenden, der andere an einem beweglichen Spiegel reflektiert. Nach ihrer Rekombination am Strahlteiler erhält man ein Interferenzspektrum beider Strahlen. Der zur Quelle zurückgeworfene kombinierte Strahl geht verloren, nur der in Richtung Probe gelenkte Teil wird weiter genutzt. Eine Verschiebung x des beweglichen Spiegels erzeugt nun einen Gangunterschied in den beiden Teilstrahlen, der eine Phasendifferenz und somit eine Änderung der Interferenzamplitude bewirkt. Der Verlauf der Intensität am Detektor in Abhängigkeit von der optischen Wegdifferenz $I(x)$ wird Interferogramm genannt.

Für eine monochromatische Quelle (z. B. Laser) erhält man in Abhängigkeit vom optischen Wegunterschied x ein Kosinus-förmiges Signal (I_0 : Teilstrahlintensität):

$$I(x) = I_0 \{1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}x)\} \quad (2.1)$$

Sind beide optischen Arme gleich lang, so besteht kein Phasenunterschied, und beide Teilstrahlen interferieren konstruktiv. Bei einer Verschiebung des Spiegels um $\lambda/4$ addiert sich der Wegunterschied zu $\lambda/2$, und es kommt zur auslöschenden Interferenz am Detektor. Bei weiterer Verschiebung erhält man also ein periodisches Kosinus-Signal, wie in Abb. 2.3(a) gezeigt.

Für eine Strahlungsquelle mit mehreren diskreten Wellenlängen entspricht das Interferenzmuster der Summe der Kosinus-Signale aller Einzelfrequenzen. In Bild 2.3(b) ist dieser Fall schematisch gezeigt. Für breitbandige Spektren fällt das Maximum des Interferogramms, bei dem im Idealfall alle Wellenlängen die gleiche Phase (*zero phase difference*, ZPD) besitzen, schnell mit der Variation von x ab (Abb. 2.3(c) und (d)). Das Interferogramm ergibt sich aus der Fourier-Transformation des Spektrums $S(\tilde{\nu})$:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) d\tilde{\nu}$$

Durch eine Rücktransformation des Detektorsignals erhält man also die gewünschte spektrale Information:

$$S(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) dx$$

Dieser relativ hohe mathematische Aufwand ist die Ursache für die späte Nutzung dieses Prinzips. Während das Michelson-Interferometer mit seinem spektroskopischen Potential bereits 1892 bekannt war (GIACOMO, 1987), bedurfte es für den routinemäßigen Messeinsatz schneller elektronischer Rechner. Die Verfügbarkeit solcher schneller Computer hat in den letzten Jahrzehnten wesentlich zur Verbreitung kommerzieller FT-Spektrometer beigetragen.

Ein interessanter Nebeneffekt der FT-Technik ist die Kopplung der spektralen Auflösung an die maximale Weglängendifferenz. Um 2 diskrete Wellenlängen vom Abstand $\Delta\tilde{\nu}$ noch trennen zu können, muss der Gangunterschied mindestens $2/\Delta\tilde{\nu}$ betragen. Für die Auflösung gilt daher $\Delta\tilde{\nu} = 1/(2x_{max})$. Eine Erhöhung der Auflösung ist daher einfach durch eine größere maximale Spiegelauslenkung x_{max} zu erreichen. So erzielt man z. B. mit dem Bruker IFS113v Spektrometer eine Auflösung von bis zu 0.003 cm^{-1} .

2.2 Vorteile der FT-Technik

Die FT-Technik hat gegenüber den dispersiven Spektrometern eine Reihe von Vorteilen:

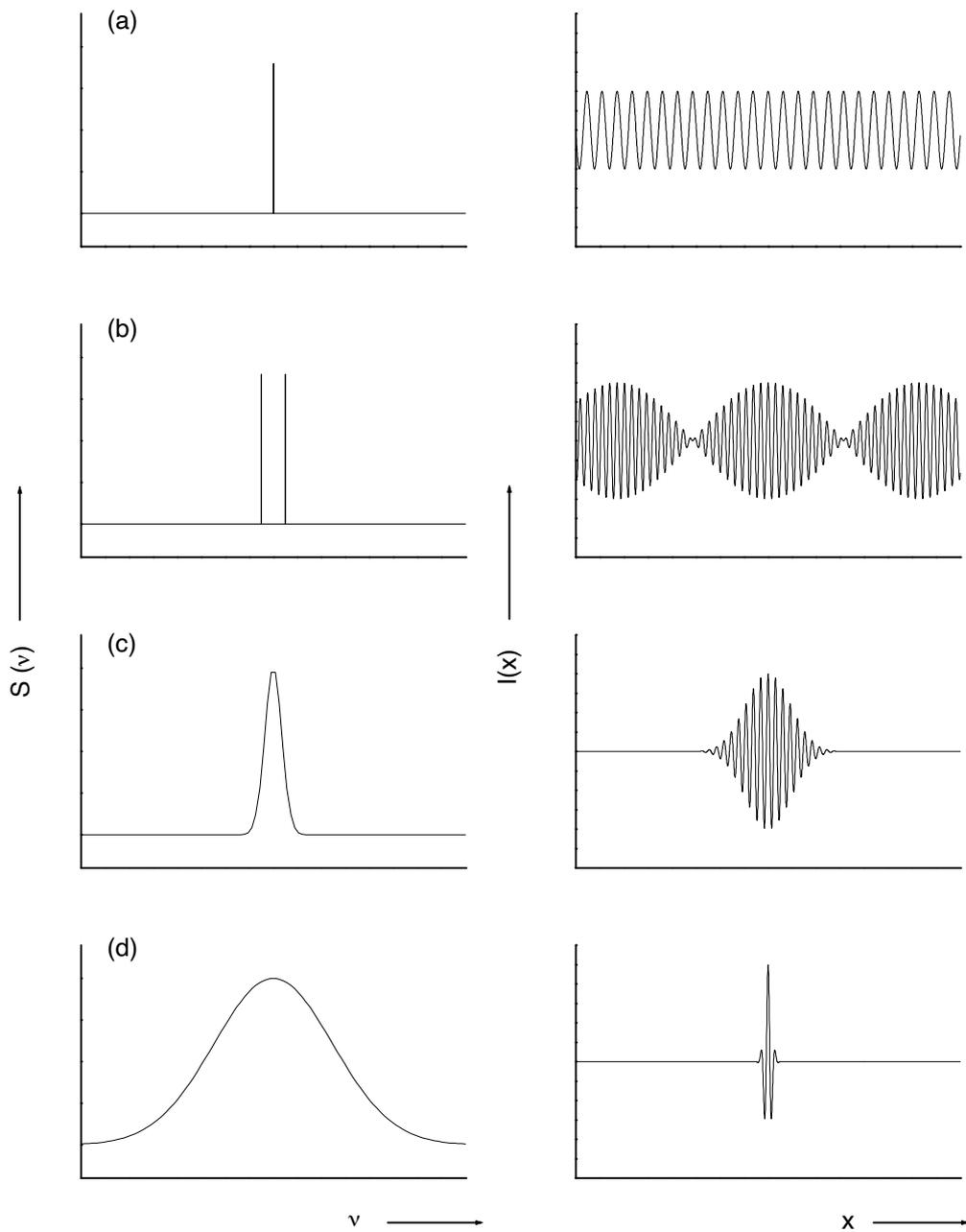


Abbildung 2.3: Verschiedene Spektren $S(\tilde{\nu})$ und zugehörige Interferogramme $I(x)$ (nach GÜNZLER UND HEISE, 1996): (a) Eine diskrete Wellenlänge; (b) Zwei diskrete Wellenlängen; (c) Schmales kontinuierliches Spektrum; (d) Breitbandiges Spektrum.

1. Multiplex- oder Fellgett-Vorteil: Bei der Aufnahme des Interferogramms tragen alle Wellenlängen gleichzeitig bei, während im Monochromator nur jeweils ein stark begrenzter Teil des Spektrums am Detektor ankommt. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist dadurch wesentlich verbessert. Bei einem in $N = (\tilde{\nu}_{max} - \tilde{\nu}_{min})/\Delta\tilde{\nu}$ Spektralelemente unterteiltem Spektrum verringert sich daher das Rauschen bei gleicher Messzeit um den Faktor \sqrt{N} . Andererseits verkürzt sich die Messzeit bei gleichem Rauschen um den Faktor $1/N$.
2. Lichtleitwert- oder Jacquinot-Vorteil: Die Auflösung im FT-Spektrometer ist nicht durch eine spaltförmige Blende bestimmt. Stattdessen erhöht sich durch die mögliche Verwendung von kreisrunden Blenden bei gleicher Auflösung die Strahlungsleistung am Detektor typischerweise um zwei Größenordnungen gegenüber Gitterspektrometern. Mehr Signal bedeutet wiederum ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis bzw. eine kürzere Messzeit.
3. Connes-Vorteil: Die Frequenzskala im FT-Spektrometer ist über das Interferometer an einen Laser gekoppelt (vgl. Abschnitt 2.3.2). Dieser ist sehr langzeitstabil, und liefert somit ein sehr zuverlässiges Wellenlängennormal. Als Folge davon erweisen sich die FT-Spektren als sehr wellenzahlstabil.

2.3 Aufbau der verwendeten FT-Spektrometer

Nach den vorangegangenen, idealisierten Grundüberlegungen soll nun der Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Spektrometer näher beschrieben werden. Dabei gliedert sich der Aufbau in die Bereiche Quellen, Interferometer mit Strahlteiler und Detektoren. Den Abschluss bildet eine Übersicht des optischen Aufbaus der Spektrometer und eine Beschreibung der damit zugänglichen Frequenzbereiche.

2.3.1 Quellen

Generell werden in der IR-Spektroskopie Planck'sche Strahler zur Probenanregung verwendet. Diese Strahlungsquellen besitzen üblicherweise eine etwas geringere Emissivität als schwarze Strahler gleicher Temperatur. Um damit in den langwelligen Bereich bis zum fernen Infrarot vorzudringen ist also eine hohe Betriebstemperatur notwendig.

Für das FIR, besonders unterhalb von 100 cm^{-1} , setzt man Quecksilber-Hochdrucklampen ein, deren Plasmaemission die spektrale Strahlungsleistung eines schwarzen Strahlers beachtlich übertrifft. Diese Strahlungsquellen besitzen eine Hochspannungsvorsorgung, und werden mit einem Spannungspuls gezündet. Die Lebensdauer solcher Quellen beträgt etwa 200 Betriebsstunden.

Im Bereich des MIR werden ungekapselte Quellen verwendet, da alle herkömmlichen Gläser, die zur Kapselung der Quelle verwendet werden können, in diesem Bereich Absorptionsmaxima besitzen. Der am häufigsten verwendete Strahler ist der Globar, ein Stift aus Siliciumcarbid. Er lässt sich aufgrund seiner elektrischen Leitfähigkeit direkt zünden und wird bei einer Brenntemperatur von ca. 1500 K betrieben. Die Leistungsaufnahme ist dabei nicht unerheblich, wodurch eine Wasserkühlung des Quellengehäuses erforderlich wird. Durch die fehlende Glaskapselung dampft zudem SiC ab, das mit der Zeit die benachbarten Spiegel beschlägt, die dann ersetzt werden müssen.

Vom nahen Infrarot bis zum Sichtbaren wird mit Quellen aus metallischen Wendeln überdeckt. Hauptsächlich werden Wolfram-Halogen-Lampen eingesetzt, die eine hohe Betriebstemperatur und somit eine hohe Strahlungsausbeute zulassen.

Im nahen UV (bis etwa $50\,000\text{ cm}^{-1}$) finden Deuterium-Hochdrucklampen Verwendung. Auch dieser Typ Lampen benötigt eine Hochspannungsversorgung.

2.3.2 Interferometer

In den für diese Arbeit verwendeten Spektrometern finden zwei verschiedene Interferometertypen Anwendung. Im Bruker IFS113v Gerät erfolgt die Strahlungsmodulation mit Hilfe eines Genzel-Interferometers (siehe Abb. 2.4). Hier werden die beiden aufgespaltenen Teilstrahlen an der Vorder- bzw. Rückseite des gleichen beweglichen Spiegels reflektiert. Eine Verkürzung der optischen Länge des einen Strahls bewirkt daher eine Verlängerung des anderen und umgekehrt. Eine Spiegelbewegung erzeugt somit den doppelten Gangunterschied im Vergleich zum Michelson-Interferometer. Da die spektrale Auflösung proportional zum Gangunterschied ist, kann man in diesem Gerät hohe Auflösungen bei kleiner Bauweise erreichen. Zudem befindet sich der Strahlteiler in einem Brennpunkt der Strahlung. Dadurch kann dieser sehr klein dimensioniert werden, was ihn weniger anfällig auf Vibrationen macht. Man kann dadurch mehrere Strahlteiler auf ein Wechselrad montieren, wodurch ein vollautomatischer Strahlteilerwechsel möglich wird.

Das Interferometer des Bruker IFS66v/S Spektrometers ist in der klassischen Michelson-Geometrie ausgelegt (Abbildung 2.5). Der Strahlteiler befindet sich dabei im parallelen Lichtbündel, und ist daher wesentlich größer dimensioniert. Der Strahlteilerwechsel erfolgt daher manuell.

Beiden Interferometertypen gemeinsam ist die Technik der Messung der Spiegelauslenkung. Dazu wird ein Laser an das Interferometer gekoppelt. Beim IFS113v erfolgt dies über ein zweites, paralleles Laserinterferometer vom Michelson-Typ, dessen beweglicher Spiegel fest mit dem bewegten Spiegel des Genzel-Interferometers verbunden ist. Im IFS66v/S-Gerät wird ein Laser-Strahl im Mittelpunkt des Strahlengangs durch das Spektrometer-Interferometer gelenkt. Als Resultat erhält man in beiden Fällen am Laserdetektor ein Kosinus-Signal (vgl. Abb. 2.3a). Eine Elektronik zählt nun die

Zahl der Minima, und liefert bei bekannter Laserwellenlänge über Gleichung 2.1 eine relative Längenskala der Spiegelauslenkung. Eine zusätzlich eingekoppelte breitbandige Weißlichtquelle (üblicherweise ein Glühlämpchen) liefert ein extrem scharfes Weißlichtinterferogramm (vgl. Abb. 2.3d), das als Startsignal für den Zählvorgang benutzt wird. Damit wird eine äußerst genaue und reproduzierbare Messung der Spiegelauslenkung möglich.

Neben der Quelle und dem Detektor bestimmt der verwendete Strahlteiler wesentlich den zugänglichen Spektralbereich. Idealerweise sollte er für das gewünschte Frequenzintervall halbtransparent sein. Diesem Ideal am nächsten kommen dielektrische Schichten. In Tabelle 2.2 sind die Materialien zusammengefasst, die sich im Laufe der Zeit bewährt haben.

Im fernen Infrarot werden dünne, freistehende Mylar-Folien (Polyethylenterephthalat) unterschiedlicher Dicke verwendet. Je dicker die Folie, desto niedrigere Wellenzahlen können erreicht werden. Um den gesamten FIR-Bereich zu überdecken sind also Messungen mit mehreren Mylar-Strahlteilern notwendig. Eine wesentliche Verbesserung stellt die Einführung eines 6 μm dicken, mit Ge-beschichteten Mylar-Strahlteilers dar. Dieser ermöglicht eine Messung von 50–650 cm^{-1} in einem Experiment.

Für den kurzwelligeren Bereich sind die erforderlichen Schichtdicken so dünn, dass sie nicht mehr freitragend herstellbar sind. Für den Frequenzbereich des MIR benutzt man daher eine dünne Ge-Schicht auf einem KBr-Substrat. Im NIR findet ein dünner Si-Film auf CaF_2 Verwendung. VIS und nahes UV dagegen sind mit einem Quarz-Strahlteiler zugänglich.

Tabelle 2.2: Verwendete Strahlteilermaterialien und nutzbare Spektralbereiche (in cm^{-1}).

Strahlteiler	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$	$\tilde{\nu}_{\text{min}}$
Mylar (75 μm)	35	8
Mylar (50 μm)	55	15
Mylar (23 μm)	120	30
Mylar (6 μm) Ge-beschichtet	650	50
Mylar (3.5 μm)	700	100
KBr/Ge	6500	450
CaF_2/Si	12 000	1500
Quarz	50 000	2700

2.3.3 Detektoren

Die Umwandlung der von der Probe reflektierten bzw. transmittierten Strahlungsleistung in elektrische Signale und damit in das verwertbare Interferogramm erfolgt durch den Detektor. Dabei werden unterschiedliche physikalische Materialeigenschaften ausgenutzt. Bei den thermischen Detektoren nutzt man die Temperaturänderung eines Stoffes aufgrund der Strahlungsabsorption. Beim Bolometer ändert sich die elektrische Leitfähigkeit mit der Temperatur sehr stark. Als eigentliches Bolometer-Element wird häufig Si oder Ge eingesetzt. Diese Elemente sind dabei meist so dotiert, dass man maximale Empfindlichkeit für den gewünschten Frequenzbereich erhält. Zudem sind die Elemente mit flüssigem Helium gekühlt, um eine möglichst steile Temperatur-Widerstands-Charakteristik zu erhalten. Si-Bolometer, die bei 4.2 K betrieben werden, sind von etwa 30 bis 700 cm^{-1} nutzbar. Erniedrigt man die Temperatur durch Pumpen am flüssigen He auf etwa 1.5 K, so kann bis zu etwa 5 cm^{-1} gemessen werden.

Weit verbreitet sind auch die pyroelektrischen Detektoren. Sie beruhen auf der Polarisationsänderung eines ferroelektrischen Materials unterhalb des Curie-Punktes. Verwendet man dieses Material als Dielektrikum eines Kondensators, so erzeugt die spontane elektrische Polarisation ein elektrisches Signal. Bei Temperaturänderung ändert sich das interne Dipolmoment und somit die Polarisation, die als Spannungsänderung messbar wird. Im MIR-Bereich verwendet man häufig deuteriertes Triglycinsulfat (DTGS, $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) als Detektormaterial.

Eine weitere wichtige Gruppe sind die photoelektrischen Detektoren, auch Quantendetektoren genannt. Bei ihnen wird die direkte Wechselwirkung der Photonen mit dem Halbleitermaterial (lichtelektrischer Effekt) ausgenutzt. Gemessen wird dann die Photospannung oder der Photostrom. Je nach gewünschtem Spektralbereich werden dabei Halbleitermaterialien mit unterschiedlichen Bandlücken eingesetzt. Für den MIR- und NIR-Bereich benutzt man häufig MCT-Detektoren. Das Detektorelement besteht aus $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ (Mercury Cadmium Telluride, MCT) mit einer Bandlücke von ca. 0.1 eV. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit werden diese mit flüssigem Stickstoff auf eine Betriebstemperatur von 77 K gekühlt. Für den Bereich vom Sichtbaren bis ins UV werden Si- und Ge-Dioden mit entsprechend angepassten Bandlücken verwendet.

2.3.4 Optischer Aufbau

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Spektren wurden mit zwei Spektrometern der Firma Bruker gemessen. Ihr wesentliches Merkmal ist, dass die gesamte Strahloptik aus Spiegeln besteht. Dies hat gegenüber einer Linsenoptik den Vorteil, dass die Brechkraft nahezu unabhängig von der Wellenlänge des Lichtes ist. Man deckt also mit einer Spiegeloptik ein sehr breites Frequenzfenster vom fernen Infrarot bis ins Ultraviolett ab.

Das Spektrometer-Modell IFS113v (Abb. 2.4) ist in 4 Hauptbereiche gegliedert. In

2 Fourier-Transform-Spektroskopie

der Quellkammer befinden sich drei Strahlungsquellen (Hg-Hochdrucklampe, Globar und Wolfram), die über einen drehbaren Spiegel ausgewählt werden. Durch ein drehbares Aperturrad mit unterschiedlichen Lochblenden (1.25 mm – 10 mm), mit dem der Durchmesser des Brennpunktes bestimmt wird, gelangt die Strahlung in die Interferometerkammer. Dort befindet sich ein drehbares Filterrad, mit dem bestimmte Anteile des Spektrums ausgeblendet werden können. Wichtig ist dabei vor allem ein Filter aus schwarzem Polyethylen, der Anteile oberhalb von ca. 3000 cm^{-1} absorbiert. Er wird in Kombination mit der Hg-Lampe und den Mylar-Strahlteilern benutzt, um die dünnen Mylar-Folien vor dem Durchschmelzen zu schützen. Die Strahlteiler sind ebenfalls auf einem drehbaren Rad angebracht, womit ein schneller und automatischer Wechsel möglich wird. Das eigentliche Interferometer ist in der Genzel-Geometrie ausgelegt (vgl. Abschnitt 2.3.2).

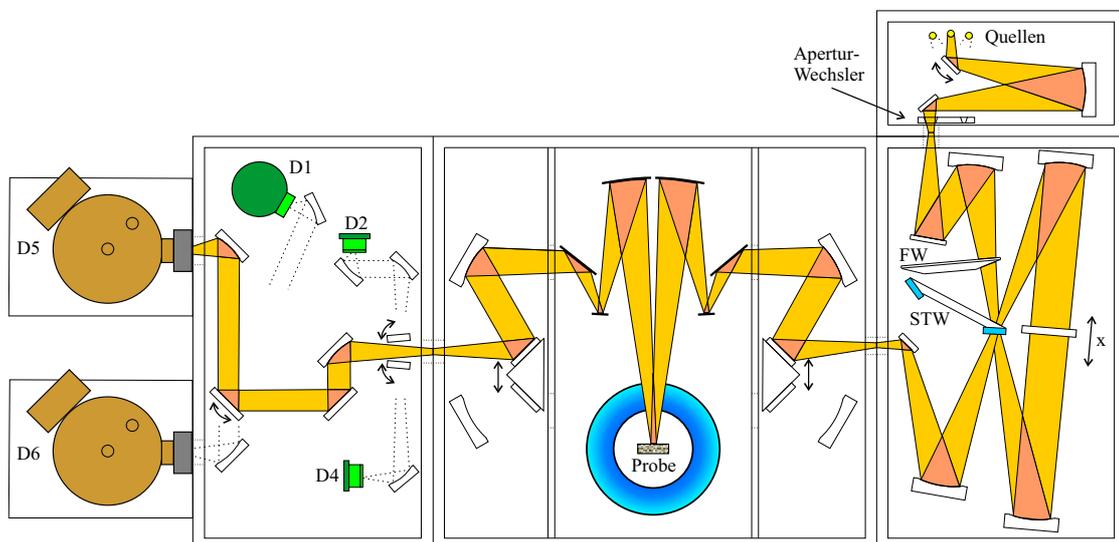


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau des IFS113v-Spektrometers. Von der Quellkammer geht der Strahl durch den Aperturwechsler in die Interferometerkammer. Durch den Filterwechsler (FW) trifft er auf den Strahlteilerwechsler (STW). Nach dem Genzel-Interferometer wird der Strahl in die Probenkammer mit Ulenkoptik und Kryostat gelenkt. Anschließend wird er durch verschiedene Spiegel auf die Detektoren (D1: MCT, D2: DTGS/FIR, D4: Ge-Diode, D5: 4.2K-Bolometer, D6: 1.5K-Bolometer) gelenkt.

An die Interferometer-Kammer schließt sich die Probenkammer an. Sie besteht aus zwei Probenräumen, in die der Strahl mit Hilfe von zwei beweglichen Spiegeln eingekoppelt wird. Beim Aufbau für Reflexionsmessungen, wie er im Bild 2.4 gezeigt ist, sitzt in einem Probenraum eine Ulenkoptik, die den Strahl nahezu senkrecht auf die Probe

wirft, die sich im anderen Probenraum befindet. Für temperaturabhängige Messungen wird die Probe in einen Kryostaten eingebaut (vgl. Abschnitt 2.3.5).

Nach dem Passieren der Probe wird der Strahl in die Detektorkammer gelenkt. Mit Hilfe von verschiedenen drehbaren Spiegeln trifft die Strahlung schließlich auf den gewünschten Detektor. Zur Verfügung stehen ein MCT-Detektor, eine Ge-Diode, ein DTGS/FIR-Detektor und zwei Bolometer (4.2K und 1.5K). Diese sind aufgrund ihrer Größe außerhalb der eigentlichen Detektorkammer angebracht.

Um bei der Messung die störenden Absorptionslinien des Wasserdampfes der Raumluft auszublenden, wird das gesamte Spektrometer evakuiert. Zusätzlich wird das Innere des Spektrometers auf konstanter Temperatur gehalten, um eine Drift des Signals durch Temperaturschwankungen zu verhindern.

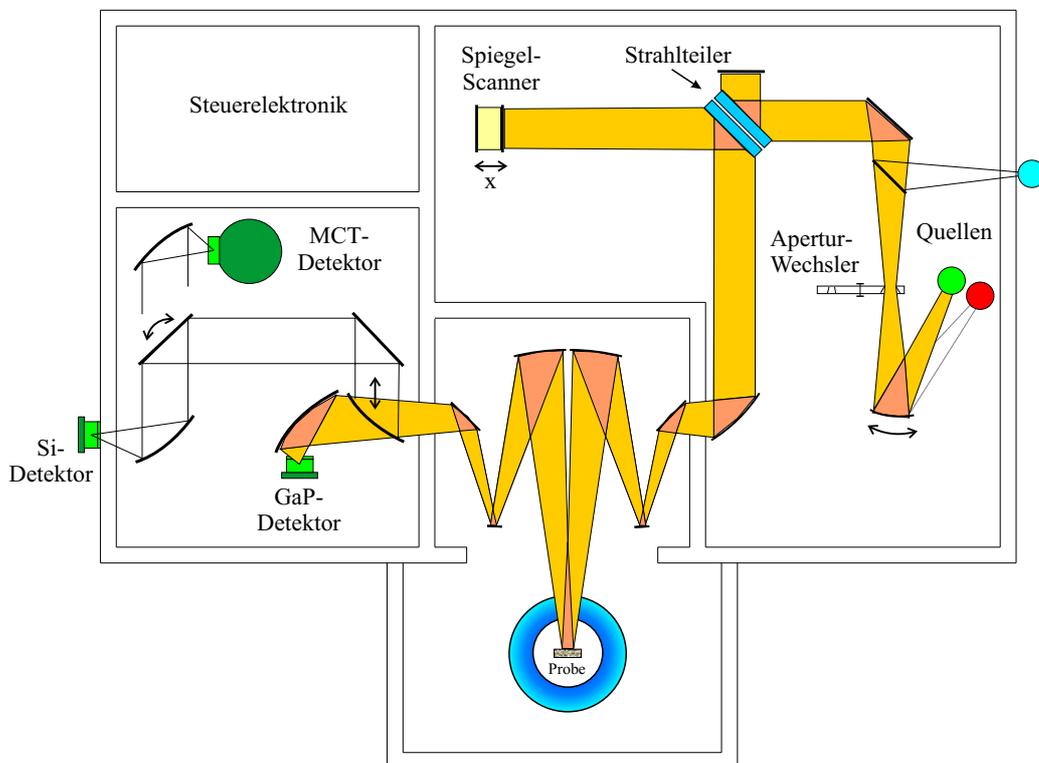


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau des IFS66v/S-Spektrometers. Von zwei internen und einer externen Quelle gelangt der Strahl über das Aperturrad in das Michelson-Interferometer. Von dort wird er in die Probenkammer mit Umlenkoptik und Kryostat geleitet. In der Detektorkammer befinden sich zwei interne (GaP und MCT) und ein externer Detektor (Si-Diode).

Auch der zweite FT-Spektrometertyp IFS66v/S wird evakuiert und temperiert. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Mit zwei internen Quellen (Globar und Wolfram) und einer externen Quelle (Deuterium) ist mit diesem Modell der Bereich von ca. $500\text{--}40\,000\text{ cm}^{-1}$ zugänglich. Die Auswahl der Quelle erfolgt über drehbare Spiegel. Durch das Aperturrad gelangt die Strahlung in das Interferometer, das in klassischer Michelson-Geometrie ausgelegt ist. Der Strahlteiler muss hier manuell gewechselt werden. Anschließend wird der Strahl in die Probenkammer gelenkt, in der für Reflexionsmessungen wieder eine geeignete Umlenkoptik sitzt. Die Probe befindet sich mit dem umgebenden Kryostaten in einer externen Zusatzkammer, die luftdicht mit dem eigentlichen Spektrometergehäuse verbunden ist. In der Detektorkammer befinden sich zwei Detektoren (GaP und MCT), ein dritter (Si-Diode) ist wieder außerhalb des Spektrometers angebracht. An die Stelle der GaP-Diode kann auch eine spezielle UV-Vakuumdiode eingebaut werden, die für Frequenzen von ca. $30\,000\text{--}40\,000\text{ cm}^{-1}$ genutzt wird.

Insgesamt befinden sich im IFS66v/S deutlich weniger Spiegel im Strahlengang als beim IFS113v. Da besonders im kurzwelligen Bereich des Spektrums vom NIR bis ins UV die Verluste durch die Reflexionen des Signals zunehmen, ist die Empfindlichkeit hier deutlich größer. Dementsprechend wird das IFS66v/S vorwiegend in diesem Frequenzbereich betrieben. Das IFS113v besitzt dagegen durch die größere Zahl von Detektorplätzen und den automatischen Strahlteilerwechsler Vorteile im FIR, und wird hauptsächlich hier verwendet. Im MIR können beide Spektrometertypen eingesetzt werden.

2.3.5 Kryostat

Die Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften durch Einsetzen eines optischen He-Kryostaten in die Probenkammer der Spektrometer ermittelt werden. Verwendet wurde ein OPTISTAT BATH der Firma Oxford Instruments (Abb. 2.6). Die Probe befindet sich dabei in einem mit He-Austauschgas gefüllten Probenrohr. Über einen Wärmetauscher an dessen Außenseite wird die Temperatur des Probenraumes geregelt. Mit Hilfe eines Temperatur-Kontrollers kann der Durchfluss des flüssigen Heliums über ein Nadelventil und eine Heizung am Wärmetauscher gesteuert werden. Auf diese Weise ist ein Temperaturbereich von 4 K bis 300 K zugänglich.

Proben und Referenzspiegel wurden auf einen speziell entwickelten Probenhalter montiert. Dieser besteht aus dem eigentlichen Halter und drei darin einsetzbaren Blenden. Für die unterschiedlichen Probengrößen wurden Blenden mit unterschiedlichem Durchmesser angefertigt. Auf deren Rückseite klebt man die Proben mit Tesafilm. Die Proben temperatur misst ein Sensor, der auf dem kupfernen Halter angebracht ist.

Für eine typische Messung wird ein Referenzspiegel und zwei Proben an den Halter montiert. Dieser befindet sich am Ende eines Probenstabes, der in den Kryostat einge-

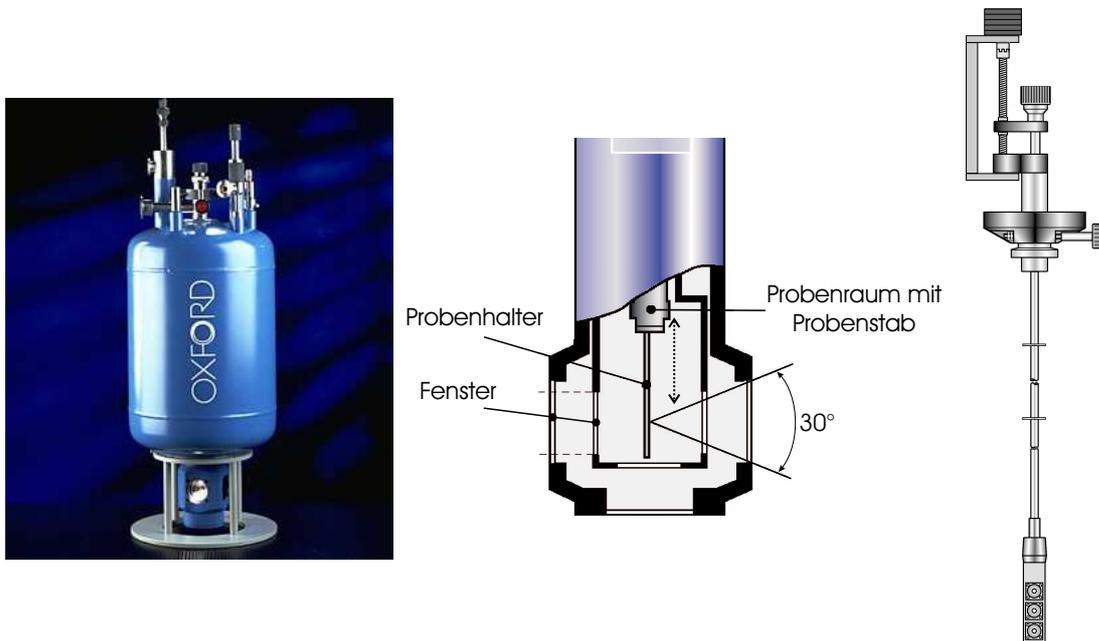


Abbildung 2.6: Für die temperaturabhängigen Messungen wird ein optischer Kryostat OP-TISTAT BATH der Firma Oxford Instruments benutzt. Zur exakteren Positionierung der Proben ist der Probenstab (rechts) mit einem Schrittmotor ausgestattet.

setzt wird. Um die jeweils zu messende Probe in den Strahlengang zu bringen kann der Probenstab mit Hilfe eines Schrittmotors in vertikaler Richtung verschoben werden. Die Verwendung eines Computer-gesteuerten Schrittmotors ermöglicht dabei eine exakte Positionierung im Strahlengang.

Für die verschiedenen spektralen Bereiche ist es nötig, verschiedene Fenster in den Kryostaten einzusetzen. Im FIR werden $60\ \mu\text{m}$ dicke Polypropylen-Folien verwendet, die auf einen Aluminium-Ring geklebt sind. Für das MIR/NIR setzt man kristalline Fenster aus KRS-5 (Thalliumbromid/Thalliumiodid) ein. Im sichtbaren und UV-Spektrum kommen einkristalline Quarz-Fenster zum Einsatz. Die Dicke der inneren Fenster beträgt jeweils 3 mm, die der äußeren 1 mm.

3 Bestimmung der optischen Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit σ ist vielleicht die Materialeigenschaft, die in ihrer absoluten Größe mit fast 30 Dekaden den größten Bereich überdeckt. Dabei reicht die Spanne von Isolatoren wie Diamant und Saphir ($\sigma \approx 10^{-20} (\Omega \text{ cm})^{-1}$) über Halbleiter wie Silizium oder Germanium ($10^{-2} - 10^3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$) bis hin zu guten Leitern wie Silber oder Gold ($\sigma \approx 10^5 (\Omega \text{ cm})^{-1}$). Supraleiter bilden mit ihrer unendlichen DC-Leitfähigkeit eine weitere Facette. Aber nicht nur diese riesige Bandbreite der DC-Leitfähigkeit bietet dem Physiker Einsichten in grundlegende Mechanismen der Festkörperphysik. Dazu kommt noch ein beinahe unendliches Spektrum der Dynamik, die sich in der Frequenzabhängigkeit von σ widerspiegelt. Hier reicht die Spanne sogar über mehr als 30 Größenordnungen.

Der in dieser Arbeit untersuchte Frequenzbereich reicht von ca. 20 bis 40 000 cm^{-1} . Die damit zugänglichen physikalischen Eigenschaften spannen sich damit von optischen Gitterschwingungen (Phononen, $\tilde{\nu} < 1000 \text{ cm}^{-1}$), über Intradbandübergänge, bis hin zu elektronischen Interbandübergängen im Bereich einiger eV. Daher ist dieses Frequenzfenster besonders gut zur Untersuchung von Materialien mit ausgeprägter Elektron-Phonon-Kopplung, und damit für CMR-Materialien geeignet.

Allerdings ist die optische Leitfähigkeit eine experimentell nur indirekt zugängliche Größe. Dieses Kapitel soll einen Überblick über den Prozess geben, durch den man aus den gemessenen Spektren die frequenzabhängige Leitfähigkeit $\sigma(\tilde{\nu})$ erhält. Dabei fällt die Darstellung verständlicherweise sehr kurz aus, eine ausführlichere Behandlung findet sich in Lehrbüchern wie WOOTEN (1972) und DRESSEL UND GRÜNER (2002).

3.1 Die Messgröße Reflektivität R

Die mit den im letzten Kapitel vorgestellten Methoden ermittelbaren Größen sind die Intensität des reflektierten (I_R) oder des transmittierten (I_T) Strahls. Für optisch dichte Medien ist die Transmission kristalliner Proben nur sehr gering. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb die Reflektivität R dicker Einkristalle ($d \geq 2 \text{ mm}$) gemessen, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

Die Reflektivität erhält man mit Hilfe einer Referenzmessung der Intensität I_0 des einfallenden Lichts. Aufgrund ihrer hohen Reflexionsgrade benutzt man Gold-Spiegel

3 Bestimmung der optischen Leitfähigkeit

im FIR/MIR-Bereich ($R \approx 0.999$), und Aluminium-Spiegel von NIR bis UV ($R \approx 0.97$). Für R gilt also

$$R = \frac{I_R}{I_0}.$$

Damit wird die Änderung der Amplitude der elektromagnetischen Welle beim Reflexionsprozess beschrieben. Gleichzeitig findet aber auch eine Änderung des Phasenwinkels φ statt. Man führt daher den komplexen Reflexionskoeffizienten \hat{r} ein,

$$\hat{r} = r_1 + i r_2 = \sqrt{R} e^{i\varphi}.$$

3.2 Brechungsindex n , dielektrische Funktion ε und Leitfähigkeit σ

Die optischen Eigenschaften eines Mediums werden üblicherweise durch den komplexen Brechungsindex $\hat{n} = n + ik$ beschrieben. Aus den Maxwell-Gleichungen erhält man folgenden Zusammenhang zwischen \hat{n} und \hat{r} :

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad \text{und} \quad \tan \varphi = \frac{-2k}{1 - n^2 - k^2}$$

Für die komplexe Leitfähigkeit $\hat{\sigma} = \sigma_1 + i\sigma_2$ und \hat{r} gilt:

$$R = \frac{1 + \frac{1}{\varepsilon_0 \omega} \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} - \sqrt{\left(\frac{2}{\varepsilon_0 \omega}\right) \left[\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} + \sigma_2\right]}}{1 + \frac{1}{\varepsilon_0 \omega} \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} + \sqrt{\left(\frac{2}{\varepsilon_0 \omega}\right) \left[\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} + \sigma_2\right]}}$$

$$\tan \varphi = \frac{\sqrt{\left(\frac{2}{\varepsilon_0 \omega}\right) \left[\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} + \sigma_2\right]}}{1 + \frac{1}{\varepsilon_0 \omega} \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}}$$

ε_0 ist dabei die dielektrische Vakuumkonstante und ω die Kreisfrequenz der elektromagnetischen Welle. Die dielektrische Funktion $\hat{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ hängt über $\hat{\varepsilon} = 1 + \frac{i}{\omega \varepsilon_0} \hat{\sigma}$ von der Leitfähigkeit ab. Daher gilt:

$$\sigma_1 = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_2$$

$$\sigma_2 = \omega \varepsilon_0 (1 - \varepsilon_1)$$

Drückt man $\omega = 2\pi c \tilde{\nu}$ in Wellenzahlen aus und setzt $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ AsV}^{-1} \text{ m}^{-1}$ in SI-Einheiten ein, so erhält man eine einfache Umrechnungsformel:

$$\sigma_1 [(\Omega \text{ cm})^{-1}] \approx \frac{\varepsilon_2}{60} \tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$$

3.3 Die Kramers-Kronig-Relation

Die im letzten Abschnitt eingeführten Materialgrößen beschreiben die Reaktion eines Mediums auf elektromagnetische Strahlung im Rahmen der linearen Antworttheorie. Die dielektrische Funktion $\hat{\epsilon}$ beschreibt die Änderung der Polarisation, und die Leitfähigkeit $\hat{\sigma}$ die induzierten Ströme. All diese Größen sind komplex, und zu ihrer Bestimmung ist im Prinzip die Kenntnis der Änderung der Amplitude und der Phase der Lichtwelle erforderlich. Mit Hilfe von allgemeinen Überlegungen zur Kausalität (TOLL, 1956) erhält man wichtige Beziehungen zwischen Real- und Imaginärteil dieser Größen. Damit wird es möglich, die optischen Größen alleine aus der gemessenen Reflektivität R zu bestimmen.

Für eine allgemeine lineare, analytisch erweiterbare Antwortfunktion $\hat{G} = G_1 + i G_2$ gilt (KRAMERS, 1926; KRONIG, 1926):

$$G_1(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$

$$G_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G_1(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$

\mathcal{P} bezeichnet den Hauptwert des Cauchy-Integrals. Angewendet auf \hat{r} ergibt dies:

$$\ln \sqrt{R(\omega)} = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varphi(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

$$\varphi(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\ln \sqrt{R(\omega')}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

Mit Hilfe von $\mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\ln \sqrt{R(\omega')}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' = 0$ kann man die Singularität und damit \mathcal{P} eliminieren, und erhält das reelle Integral über den gesamten Frequenzbereich von 0 bis ∞

$$\varphi(\omega) = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\omega') - \ln R(\omega)}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega'.$$

Man kann also φ und damit die anderen optischen Größen aus einer Messung von R berechnen.

Allerdings würde eine exakte Bestimmung die Kenntnis von R im gesamten Frequenzbereichs von 0 bis ∞ erfordern. Dies ist experimentell nicht zu realisieren. Man ist daher auf Extrapolationen an beiden Enden des Messspektrums angewiesen. Zu tiefen Frequenzen benutzt man für Isolatoren meist eine konstante Fortsetzung von R und für Metalle $R = 1 - A\sqrt{\nu}$ (Hagen-Rubens-Gesetz, siehe nächster Abschnitt). Für hohe Frequenzen kann man die eigenen Daten mit Literaturwerten fortsetzen. Oberhalb der

Literaturdaten oder der letzten Messfrequenz $\tilde{\nu}_f$ wird meist ein Potenzgesetz für den Verlauf von R bis zu einer Grenzfrequenz $\tilde{\nu}_g$ angenommen:

$$R = R(\tilde{\nu}_f) \frac{\tilde{\nu}_f}{\tilde{\nu}^\alpha} \quad (3.1)$$

Jenseits von $\tilde{\nu}_g$ ($\approx 10^6 \text{ cm}^{-1}$) kann das Verhalten von R durch das Modell freier Elektronen beschrieben werden:

$$R = R(\tilde{\nu}_g) \frac{\tilde{\nu}_g}{\tilde{\nu}^4}$$

3.4 Das Drude-Modell

Für die optischen Eigenschaften eines Materials sind neben Phononenanregungen (siehe Kapitel 4) im wesentlichen zwei elektronische Beiträge verantwortlich: Intraband-Übergänge innerhalb eines teilweise gefüllten Bandes und Interband-Übergänge zwischen verschiedenen Bandzuständen. Für Metalle mit freien Ladungsträgern dominieren im niederfrequenten Bereich die Intraband-Anregungen, die sich mit dem einfachen Drude-Sommerfeld-Modell beschreiben lassen.

In diesem Modell werden die Ladungsträger als quasifreies Elektronengas betrachtet, das sich diffus im Festkörper bewegt. Die zentrale Annahme dabei ist die Existenz einer Relaxationszeit τ , die die benötigte Rückkehrzeit des Systems ins Gleichgewicht nach einer externen Störung durch ein elektromagnetisches Feld beschreibt. Elektron-Elektron und Elektron-Gitter-Wechselwirkungen lassen sich durch die Einführung einer *effektiven* Masse m^* berücksichtigen. Der Ansatz

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + \frac{m}{\tau} \frac{d\mathbf{r}}{dt} = -e\mathbf{E}(t)$$

liefert für ein periodisches äußeres Feld $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)$ die Frequenzabhängigkeit der komplexen Leitfähigkeit:

$$\hat{\sigma}(\omega) = \frac{Ne^2\tau}{m} \frac{1}{1 - i\omega\tau} \quad (3.2)$$

N ist dabei die Ladungsträgerkonzentration, m ihre Masse und e die Elementarladung. Die Größe

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m}}$$

wird als Plasmafrequenz bezeichnet. Sie bestimmt zusammen mit der Relaxationsrate $\gamma = 1/\tau$ die optischen Eigenschaften eines Metalls. Für die komplexe dielektrische

Funktion $\hat{\varepsilon}(\omega)$ ergibt sich:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega/\tau}$$

In Abbildung 3.1 sind die optischen Größen Reflektivität R , Leitfähigkeit σ_1 , σ_2 und dielektrische Funktion ε_1 , ε_2 für ein typisches Metall aufgetragen.

Im niederfrequenten Bereich $\omega \ll 1/\tau$, dem so genannten Hagen-Rubens Regime, ist die Leitfähigkeit im wesentlichen von der Frequenz unabhängig und von der DC-Leitfähigkeit

$$\sigma_{\text{dc}} = \frac{Ne^2\tau}{m} = \varepsilon_0\omega_p^2\tau$$

dominiert. Der Imaginärteil nimmt linear mit der Frequenz zu:

$$\sigma_1(\omega) \approx \sigma_{\text{dc}} \quad \sigma_2(\omega) \approx \sigma_{\text{dc}}\omega\tau$$

Für die Reflektivität $R(\omega)$ ergibt sich:

$$R(\omega) = 1 - \left(\frac{8\omega}{\omega_p^2\tau} \right)^{1/2} = 1 - A\sqrt{\omega}$$

Der Realteil der dielektrischen Konstanten ε_1 ist in diesem Bereich sehr groß und negativ, während ε_2 positive Werte annimmt.

Bei Frequenzen um die Relaxationsrate γ zeigt σ_1 eine starke Abnahme, σ_2 durchläuft bei γ ein Maximum. ε_1 und ε_2 nehmen stark zu bzw. ab, zeigen aber bei γ keine besonderen Eigenheiten.

Im mittleren Frequenzbereich $1/\tau \ll \omega \ll \omega_p$, dem Relaxions-Regime, zeigen σ_1 und σ_2 eine starke Frequenzabhängigkeit:

$$\sigma_1(\omega) \approx \frac{\sigma_{\text{dc}}}{(\omega\tau)^2} \quad \sigma_2(\omega) \approx \frac{\sigma_{\text{dc}}}{\omega\tau}$$

Das Material besitzt einen hohen, nahezu konstanten Reflexionsgrad ($R \approx 1$).

Bei der Plasmafrequenz ω_p nimmt R sehr stark ab, das Material wird transparent. ε_1 wechselt sein Vorzeichen bei ω_p , und ist oberhalb davon positiv. Die optische Leitfähigkeit zeigt bei ω_p keine speziellen Signaturen.

Im transparenten Regime, $\omega \gg \omega_p$, ist $R \approx 0$. Der Realteil der dielektrischen Funktion ε_1 nähert sich dem Wert 1 an, der Imaginärteil verschwindet, $\varepsilon_2 \approx 0$. Die komplexe Leitfähigkeit nimmt weiter stark ab ($\sigma_1 \propto \omega^{-2}$, $\sigma_2 \propto \omega^{-1}$), für hohe Frequenzen ist ihr Wert auf ≈ 0 abgefallen. Das bedeutet, dass die Dynamik der Ladungsträger der hohen Frequenz nicht mehr folgen kann.

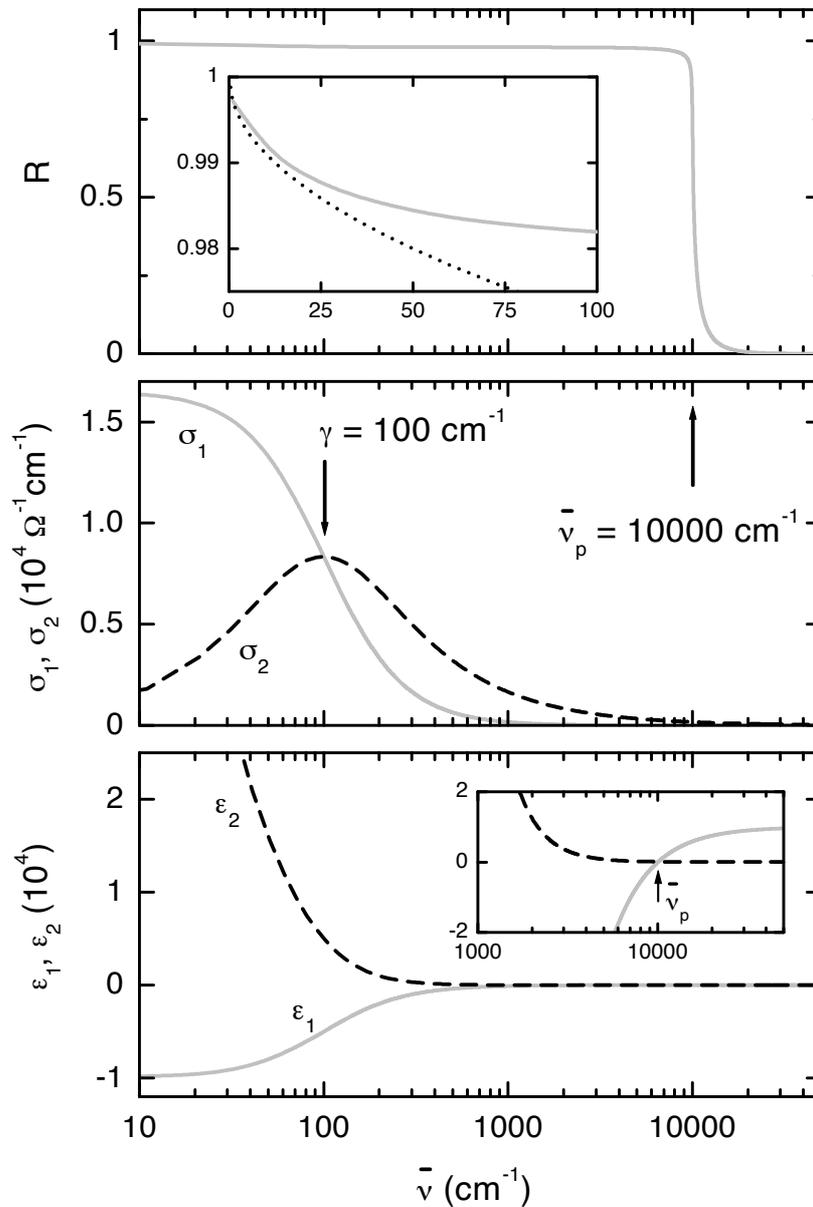


Abbildung 3.1: Die verschiedenen optischen Größen R , σ_1 , σ_2 , ε_1 und ε_2 für ein typisches Drude-Metall mit einer Plasmafrequenz von $\nu_p = 10\,000\text{ cm}^{-1}$ und einer Relaxationsrate von $1/\tau = \gamma = 100\text{ cm}^{-1}$ in einer halblogarithmischen Auftragung. Dies entspricht einer Ladungsträgerkonzentration von $N = 1.12 \times 10^{-21}\text{ cm}^{-3}$ und einer DC-Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{dc}} = 16667\text{ }(\Omega\text{ cm})^{-1}$. Der Inset im obersten Teilbild zeigt das Hagen-Rubens-Gesetz (gepunktete Linie) der Reflektivität für kleine Frequenzen.

4 Eigenschaften optischer Phononen

Die große Bedeutung der IR-Spektroskopie beruht auf dem hohen Informationsgehalt der Spektren. Sie ist eine der wichtigsten Arbeitsmethoden für Chemiker, die aus den charakteristischen Absorptionsbanden einer Substanz auf ihre Struktur schließen können. Das einfallende Licht regt die Moleküle zu Schwingungen und Rotationen an, die ein definiertes Anregungsspektrum besitzen.

In ähnlicher Weise ist die IR-Spektroskopie auch für den Festkörperphysiker ein wichtiges Werkzeug. Im Kristallgitter erzeugt eine einfallende elektromagnetische Welle Gitterschwingungen (Phononen), deren Anzahl und Energie ein wichtiges Charakteristikum der untersuchten Substanz ist.

In diesem Kapitel soll eine kurze Einführung in allgemeine Eigenschaften optischer Phononen gegeben werden. Sie gliedert sich in zwei Teile. Im ersten wird das Lorentz-Modell vorgestellt, das auf einfache Weise die optischen Größen einer Phononen-Anregung beschreibt. Der zweite Teil gibt einen knappen Überblick über gruppentheoretische Überlegungen zu Gitterschwingungen, mit deren Hilfe man Auskunft über die Anzahl optisch aktiver Phononen erhält. Die Anwendung dieser Methode auf die Dotierungsreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ liefert dann die Anzahl der im IR-Spektrum erwarteten Phononen-Anregungen für die verschiedenen Kristallstrukturen.

4.1 Gitterschwingungen im optischen Spektrum

Eine Gitterschwingung kann nur dann mit elektromagnetischer Strahlung wechselwirken, wenn sich dabei das Dipolmoment der beteiligten Atomanordnung ändert. In Abbildung 4.1 ist eine typische Dispersionsrelation für einen Kristall mit zwei Atomen in der Einheitszelle gezeigt. Aufgrund der sehr steilen Dispersion einer Lichtwelle ($\omega = ck$) können nur optische Phononen bei $k \approx 0$ angeregt werden. Akustische Moden sind generell im optischen Spektrum nicht sichtbar, da für sie $\omega(k=0) = 0$ gilt.

4.1.1 Das Lorentz-Modell

Im Lorentz-Modell geht man von einer linearen Kopplung der Atome untereinander aus, ähnlich der Kopplung zweier Massen mit einer Feder. Wie bei einem klassischen Oszillator ergibt sich in dieser harmonischen Näherung die Bewegungsgleichung der Atome:

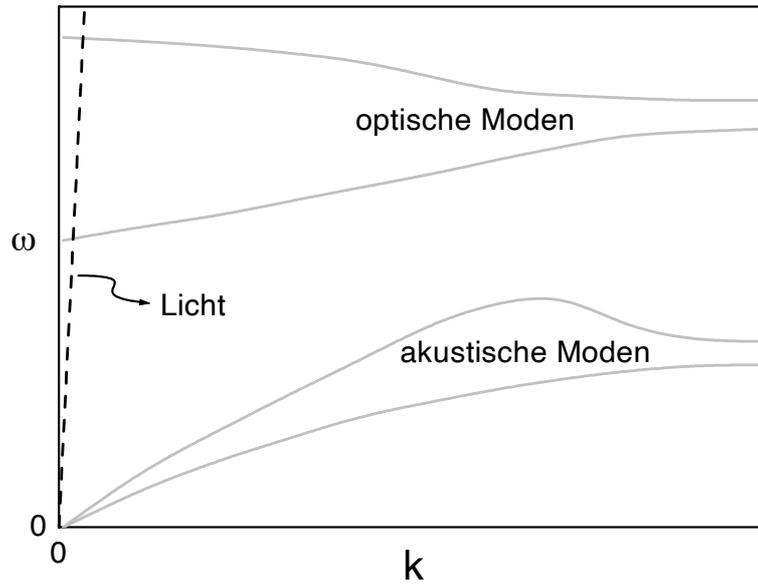


Abbildung 4.1: Schematische Dispersionsrelation für einen Kristall mit 2 Atomen in der Einheitszelle. Gestrichelt ist die Dispersion für eine elektromagnetische Welle dargestellt.

$$\frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + \gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \omega_0^2 \mathbf{r} = -\frac{Ze}{\mu} \mathbf{E}(t)$$

Dabei ist ω_0 die Eigenfrequenz, γ die Dämpfung, Ze die effektive Ladung und μ die reduzierte Masse der betrachteten Schwingungsmode. Für ein periodisches elektrisches Feld $\mathbf{E}(t) \propto \exp\{i\omega t\}$ ergibt sich daraus in einfacher Weise für die dielektrische Konstante $\hat{\epsilon}_j(\omega)$ in einem Kristall mit N Atomen pro Einheitszelle (DRESSEL UND GRÜNER, 2002; WOOTEN, 1972):

$$\hat{\epsilon}_j(\omega) = 1 + \frac{\omega_0^2 S}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

Die dimensionslose Größe $S = (NZ^2e^2)/(\epsilon_0\mu\omega_0^2)$ bezeichnet man üblicherweise als Oszillatorstärke. Für ein System mit n aktiven Moden erhält man unter der Annahme, dass die verschiedenen Schwingungen voneinander unabhängig sind (ungekoppelte Oszillatoren), für die gesamte Dielektrizitätskonstante $\hat{\epsilon}(\omega)$ in analoger Weise:

$$\hat{\epsilon}(\omega) = 1 + \sum_{j=1}^n \frac{\omega_{0,j}^2 S_j}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega}$$

Die charakteristische Energie dieser phononischen Anregungen liegt etwa im Bereich von 10 bis 100 meV ($80 - 800 \text{ cm}^{-1}$), und damit im fernen Infrarot. In der Abbildung 4.2 sind die verschiedenen optischen Größen für ein Drude-Modell und einen Lorentz-Oszillator dargestellt. Für die Messgröße R ergibt sich ein asymmetrischer Peak etwas oberhalb von ω_0 . In ε_2 und σ_1 erscheint eine scharfe Anregung bei ω_0 mit der Halbwertsbreite γ .

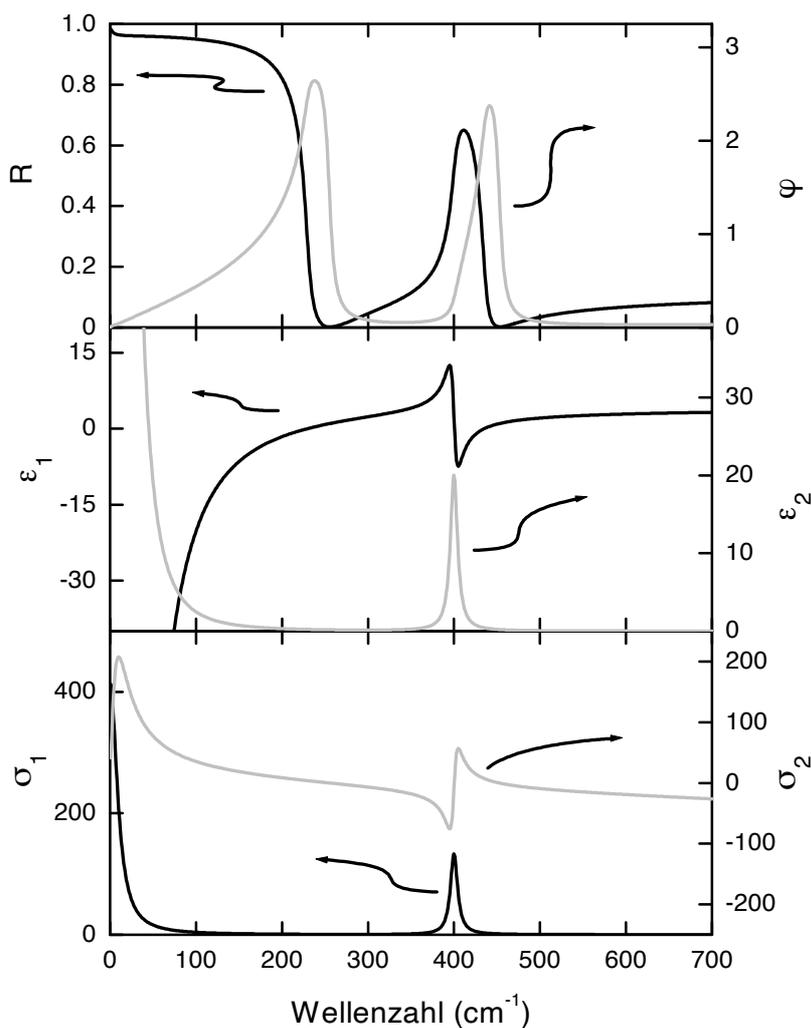


Abbildung 4.2: Die verschiedenen optischen Größen R , φ , ε_1 , ε_2 , σ_1 und σ_2 für eine Drude-Lorentz-Simulation. Für den Drude-Term wurde $\tilde{\nu}_p = 500 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$ und für den Lorentz-Oszillator $\nu_0 = 400 \text{ cm}^{-1}$, $S = 0.5$, $\gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$ angenommen.

4.1.2 Die Temperaturabhängigkeit der optischen Gittermoden

Das Lorentz-Modell beschreibt die Linienform einer phononischen Anregung gut und eignet sich daher zur Bestimmung der Eigenfrequenz $\omega_{0,j}$, der Dämpfung γ_j und der Oszillatorstärke S_j . Aussagen über die Temperaturabhängigkeit dieser Parameter sind aufgrund der harmonischen Näherung jedoch nicht möglich. Im Abschnitt 6.3 wird der Zusammenhang von strukturellen Übergängen und der Änderung der Phononenparameter untersucht. Daher erfolgt hier eine kurze Darstellung der *normalen* Änderungen aufgrund anharmonischer Effekte.

Experimentell beobachtete man, dass Phononen-Anregungen mit sinkender Temperatur schmaler und höher werden, weil die Phononenlebenszeit durch thermische Fluktuationen bestimmt wird. Für eine quantitative Analyse muss man anharmonische Effekte wie die thermische Ausdehnung und Phonon-Phonon Wechselwirkung berücksichtigen.

Untersuchungen über den Einfluss der Anharmonizität des Gitterpotentials wurden in den 60er Jahren durchgeführt. Unter Berücksichtigung von Termen 3. Ordnung erhält man eine lineare T -Abhängigkeit der Eigenfrequenz und der Dämpfungskonstante (MARADUDIN UND WALLIS, 1961; WALLIS UND MARADUDIN, 1962). Zusätzliche Terme 4. Ordnung ergeben eine quadratische Abhängigkeit von $\gamma(T)$ (IPATOVA *et al.*, 1967). Diese sollten aber nur für hohe Temperaturen von Bedeutung sein. Vorhersagen für die Temperaturabhängigkeit der Oszillatorstärke sind in diesen Arbeiten nicht enthalten.

Erstaunlicherweise wird die experimentelle T -Abhängigkeit von Phononen in der Literatur nur selten untersucht. Messungen an Calcit (SAKURAI UND SATÖ, 1971) und Saphir (THOMAS *et al.*, 1998) beschreiben ihre Ergebnisse mit einer quadratischen T -Abhängigkeit:

$$\begin{aligned}\omega_j(T) &= \omega_j(T_0) + a_{1,j}(T - T_0) + a_{2,j}(T - T_0)^2 \\ S_j(T) &= S_j(T_0) + b_{1,j}(T - T_0) + b_{2,j}(T - T_0)^2 \\ \gamma_j/\omega_j(T) &= \gamma_j/\omega_j(T_0) + c_{1,j}(T - T_0) + c_{2,j}(T - T_0)^2\end{aligned}$$

Allerdings liegt bei beiden Untersuchungen das Hauptaugenmerk auf dem Bereich oberhalb von Raumtemperatur. Für tiefere Temperaturen wird eher ein linearer Verlauf beobachtet.

4.2 Gruppentheoretische Betrachtungen

Das im Vorangehenden betrachtete Lorentz-Modell beschreibt idealisiert die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie, deren Atome zu Schwingungen angeregt werden. Für die Analyse dieser internen Bewegungen eines Kristalls ist eine genaue Kenntnis der Symmetrieeigenschaften der Gitteranordnung erforderlich. Die geeignete Methode dafür ist die Gruppentheorie. Mit ihrer Hilfe lassen sich Aussagen über Anzahl, Aktivität und Symmetrie der möglichen Phononenmoden gewinnen. Quantitative Vorhersagen über Anregungsenergien und optische Konstanten liefert dieser Ansatz dagegen nicht. Eine Berechnung der Schwingungsfrequenzen ist innerhalb eines gitterdynamischen Modells möglich. Dazu sind allerdings Annahmen über Form und Stärke des Gitterpotentials nötig.

Die Bedeutung der Symmetrie für Gitterschwingungen ist schon anhand der Auswahlregeln ersichtlich. Eine Mode kann nur dann durch Licht angeregt werden, wenn sich bei dieser Schwingung das Dipolmoment des Kristalls zeitlich ändert. Das Dipolmoment ist aber eindeutig durch die Position und damit durch die Symmetrie der Atome festgelegt.

Die Symmetrie eines unendlich ausgedehnten Kristalls in seiner Gleichgewichtslage lässt sich durch seine Raumgruppe beschreiben. Sie ist eine Menge von Symmetrieeoperationen, die die mathematischen Kriterien (Existenz eines Einheitselements, Abgeschlossenheit, Assoziativität und Existenz inverser Elemente) einer Gruppe erfüllen. Es existieren fünf Symmetrieeoperationen: Die Identitätsoperation E , Spiegelungen an einer Ebene σ , n -zählige Rotationen um eine Achse C_n , uneigentliche Drehungen (Drehung plus Spiegelung an einer zu Drehachse senkrechten Ebene) S_n und die Inversion i . Ihre Anwendung auf den Kristall lässt die Atome entweder unverändert oder überführt sie in äquivalente Atomlagen. Es genügt dabei, sich auf eine Einheitszelle des Kristallgitters zu beschränken.

Es existieren 230 dieser Einheitszellen- oder Faktorgruppen, in die sich alle vorkommenden Kristallgitter einordnen lassen. Für ihre Bezeichnung gibt es mehrere Möglichkeiten. In der Spektroskopie ist die Bezeichnung mit Schönflies Symbolen (z. B. D_{2h}^{16}) üblich, während Kristallographen meist die Hermann-Mauguin Symbole (z. B. Pnma) verwenden.

Für jede der 230 Raumgruppen ist es möglich, eine Charaktertafel aufzustellen. Dazu werden alle Symmetrieeoperationen der Gruppe mit Hilfe von Matrizen dargestellt, die durch unitäre Transformationen auf Blockdiagonalform gebracht werden. Daraus erhält man die Symmetriespezien einer Raumgruppe, die auch irreduziblen Darstellungen genannt werden. Es genügt jedoch, nur die Spuren (*Charakter*) dieser reduzierten Matrizen weiter zu betrachten. In den Charaktertafeln sind nun für jede irreduzible Darstellung diese Zahlen unter den jeweiligen Symmetrieelementen aufgelistet. Tabelle 4.1 zeigt dies am Beispiel der Raumgruppe D_{2h}^{16} .

Tabelle 4.1: Charaktertafel für die Raumgruppe D_{2h}^{16} .

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

Die irreduziblen Darstellungen werden mit den Mulliken-Symbolen bezeichnet und benennen die Zeilen der Charaktertafeln. Sie bestehen aus einem Buchstaben (A , B , E oder F) und einem Index. Die Buchstaben A und B bezeichnen eindimensionale, E zweidimensionale und F dreidimensionale Darstellungen, je nach Dimension der reduzierten Matrix. Der Index g (*gerade*) oder u (*ungerade*) gibt das Vorzeichen der Inversion wieder. Eine zusätzliche Zahl dient zur Nummerierung von Darstellungen mit gleicher Dimensionalität und gleichem Inversionscharakter.

Damit kann einer Normalenschwingung im Kristallgitter aufgrund ihrer Symmetrie eindeutig eine irreduzible Darstellung zugeordnet werden. Das heißt, jede mögliche Schwingung einer Raumgruppe kann durch ein Mulliken-Symbol beschrieben werden. Ihr Entartungsgrad entspricht dabei der Dimensionalität, eine E -Mode ist z. B. zweifach entartet. Welche Typen im jeweiligen Gitter realisiert sind, ist eindeutig durch die besetzten Wyckoff-Positionen bestimmt. Für alle Raumgruppen und Wyckoff-Positionen, also für alle möglichen Kristallgitter, wurden die Symmetrien der Phononenmoden von ROUSSEAU *et al.* (1981) tabelliert. Kennt man also die Struktur einer Substanz, so sind die Anzahl und Schwingungssymmetrien aller möglichen Gitterschwingungen allein durch die Gittersymmetrie bestimmt.

In den Charaktertafeln ist ebenfalls die Information über die IR-Aktivität der Moden enthalten. Das Dipolmoment ist definiert als Produkt von Ladung und Position der beteiligten Atome. Eine Schwingung ist nur dann IR-aktiv, falls sich das Dipolmoment dabei zeitlich ändert. Dies ist dann und nur dann der Fall, wenn eine Mode die gleiche Symmetrie wie eine Translation in x -, y - oder z -Richtung hat. Die Symmetrie der Translationen ist in der vorletzten Spalte einer Charaktertafel angegeben. In der Raumgruppe D_{2h}^{16} (Tabelle 4.1) sind also Moden vom Typ B_{1u} , B_{2u} und B_{3u} im infraroten sichtbar.

Analog ist eine Mode Raman-aktiv, wenn sich bei der Schwingung der Polarisierbarkeitstensor ändert. Dieser transformiert sich wie die Produkte der Translationen x^2, y^2, z^2, xy, xz und yz . Ihre Symmetrie ist in der letzten Spalte einer Charaktertafel angegeben.

Bei der Bestimmung der erlaubten Phononenmoden ist zu beachten, dass es in jedem Kristall auch drei akustische Schwingungen gibt, die im IR-Spektrum nicht sichtbar sind (vgl. Abb. 4.1). Akustische Moden haben ebenfalls die gleiche Symmetrie wie die Translationen. Daher ist die Zahl der IR-Moden verringert um die Zahl der akustischen Moden. Im Fall von D_{2h}^{16} ist jeweils eine B_{1u} -, B_{2u} - und B_{3u} -Mode akustisch und nicht im Infraroten sichtbar.

In der Dotierungsreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ sind je nach Temperatur und Sr-Anteil x verschiedene Kristallstrukturen realisiert (vgl. Abschnitt 5.1). Ihre jeweiligen Gittermoden werden nun mit Hilfe der Gruppentheorie vorgestellt.

Die kubische Pm3m-Struktur

Für die kubische Pm3m-Struktur (Raumgruppe 221, O_h^1) existieren am Γ -Punkt ($k = 0$) fünf jeweils dreifach entartete Moden:

$$\Gamma_{\text{Pm3m}} = 4F_{1u} + F_{2u}$$

Diese 15 Schwingungen (fünf Typen *mal* Entartungsgrad drei) entsprechen den 15 Freiheitsgraden der fünf Atome der kubischen Einheitszelle. Eine dreifach entartete F_{1u} -Mode ist akustisch, die drei verbleibenden F_{1u} -Moden sind IR-aktiv. Es gibt keine Raman-aktiven Moden, die F_{2u} -Schwingung ist optisch inaktiv.

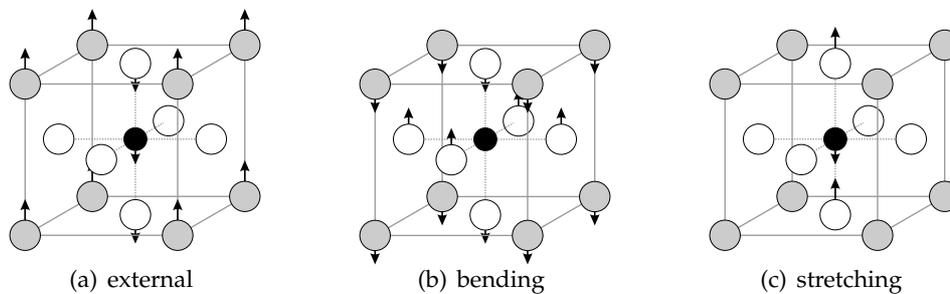


Abbildung 4.3: Die drei IR-aktiven Schwingungsmoden vom Typ F_{1u} der Raumgruppe Pm3m nach COUZI UND HUONG (1972). Die O-Atome sind weiß, die La-Atome grau und das Mn-Atom schwarz gezeichnet.

Die drei IR-aktiven Phononenschwingungen sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Bewegungsrichtung der jeweils schwingenden Atome ist durch Pfeile angedeutet. Man

erkennt sofort, dass für jeden Schwingungstyp aufgrund der Isotropie des kubischen Gitters drei energetisch gleiche Schwingungen existieren.

Die Bezeichnungen *external*, *bending* und *stretching* beziehen sich auf die Deformation des Mangan-Sauerstoff-Oktaeders (gestrichelte Linie in Abb. 4.3) bezüglich der jeweiligen Mode. Bei der *external*-Mode schwingt der Oktaeder als Ganzes gegenüber den Lanthan-Atomen. Die *bending*-Mode führt zu einer Verbiegung des Mn–O–Mn Bindungswinkels. Während einer *stretching*-Schwingung verändert sich die Mn–O Bindungslänge.

Die rhomboedrische $R\bar{3}c$ -Struktur

Für die rhomboedrische $R\bar{3}c$ -Struktur (Raumgruppe 167, D_{3d}^6) ergibt die gruppentheoretische Analyse für den Γ -Punkt 20 Schwingungen, 10 einfach und 10 zweifach entartete. Dies entspricht den 30 Freiheitsgraden der 10 Atome der rhomboedrischen Einheitszelle:

$$\Gamma_{R\bar{3}c} = 2A_{1u} + 3A_{2g} + A_{1g} + 4A_{2u} + 4E_g + 6E_u$$

Neben zwei akustischen Moden ($A_{2u} + E_u$) gibt es acht IR-aktive ($3A_{2u} + 5E_u$) und fünf Raman-aktive ($A_{1g} + 4E_g$). Die restlichen fünf Moden ($2A_{1u} + 3A_{2g}$) sind inaktiv.

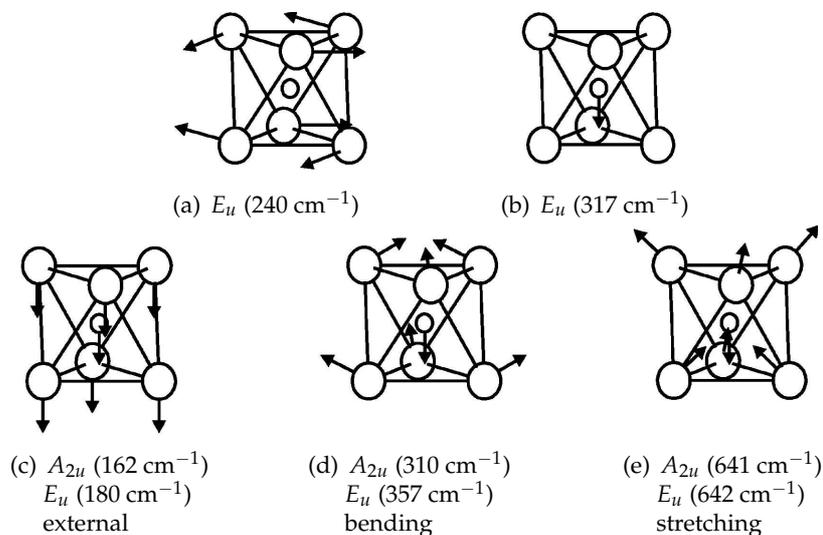


Abbildung 4.4: Die IR-aktiven Schwingungsmoden vom Typ E_u der Raumgruppe $R\bar{3}c$ nach ABRASHEV *et al.* (1999). Es ist jeweils nur der MnO_6 -Oktaeder gezeichnet.

Bei einer genaueren Analyse der Symmetrieverwandschaft der Pm3m- und der R $\bar{3}c$ -Struktur anhand einer gitterdynamischen Rechnung (ABRASHEV *et al.*, 1999) erkennt man, dass die drei dreifach entarteten kubischen F_{1u} -Moden jeweils in eine A_{2u} - und eine E_u -Mode aufspalten. Ihre Bewegungsrichtungen und Schwingungsfrequenzen sind dabei sehr ähnlich. Zusätzlich erscheinen in der rhomboedrischen Struktur zwei neue E_u -Moden. In Abbildung 4.4 sind die fünf E_u -Moden dargestellt.

Die orthorhombische Pnma-Struktur

Eine gruppentheoretische Analyse der orthorhombischen Pnma-Struktur (Raumgruppe 62, D_{2h}^{16}) ergibt für den Γ -Punkt 60 einfach entartete Moden, entsprechend den 20 Atomen in der Einheitszelle:

$$\Gamma_{\text{Pnma}} = 8A_u + 10B_{1u} + 8B_{2u} + 10B_{3u} + 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$$

Neben den drei akustischen Moden ($B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$) existieren 24 Raman-aktive ($7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$) und 25 IR-aktive ($9B_{1u} + 7B_{2u} + 9B_{3u}$) Gitterschwingungen. Die restlichen acht A_u -Moden sind optisch nicht aktiv.

Eine detaillierte gitterdynamische Rechnung (SMIRNOVA, 1999) liefert die in Abbildung 4.5 gezeigten Normalenschwingungen und die zugehörigen Eigenfrequenzen.

In Tabelle 4.2 sind die IR-aktiven Moden der drei betrachteten Strukturen zusammengefasst. Generell bestätigt sich der Trend, dass die Zahl der IR-Moden mit abnehmender Gittersymmetrie anwächst. Während in der kubischen Struktur alle Moden aufgrund der Isotropie des Gitters noch dreifach entartet sind, existieren im rhomboedrischen R $\bar{3}c$ -Gitter einfach und zweifach entartete Moden. In der niedersymmetrischen Pnma Struktur ist die Entartung schließlich ganz aufgehoben. Eine ähnliche Entwicklung gilt für die Raman-Moden.

Tabelle 4.2: Die optisch aktiven Schwingungsmoden der verschiedenen Perowskit-Strukturen.

		Pm3m	R $\bar{3}c$	Pnma
IR	Anzahl	3	8	25
	Typ	$3F_{1u}$	$3A_{2u} + 5E_u$	$9B_{1u} + 7B_{2u} + 9B_{3u}$
Raman	Anzahl	0	5	24
	Typ	—	$A_{1g} + 4E_g$	$7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$

4 Eigenschaften optischer Phononen

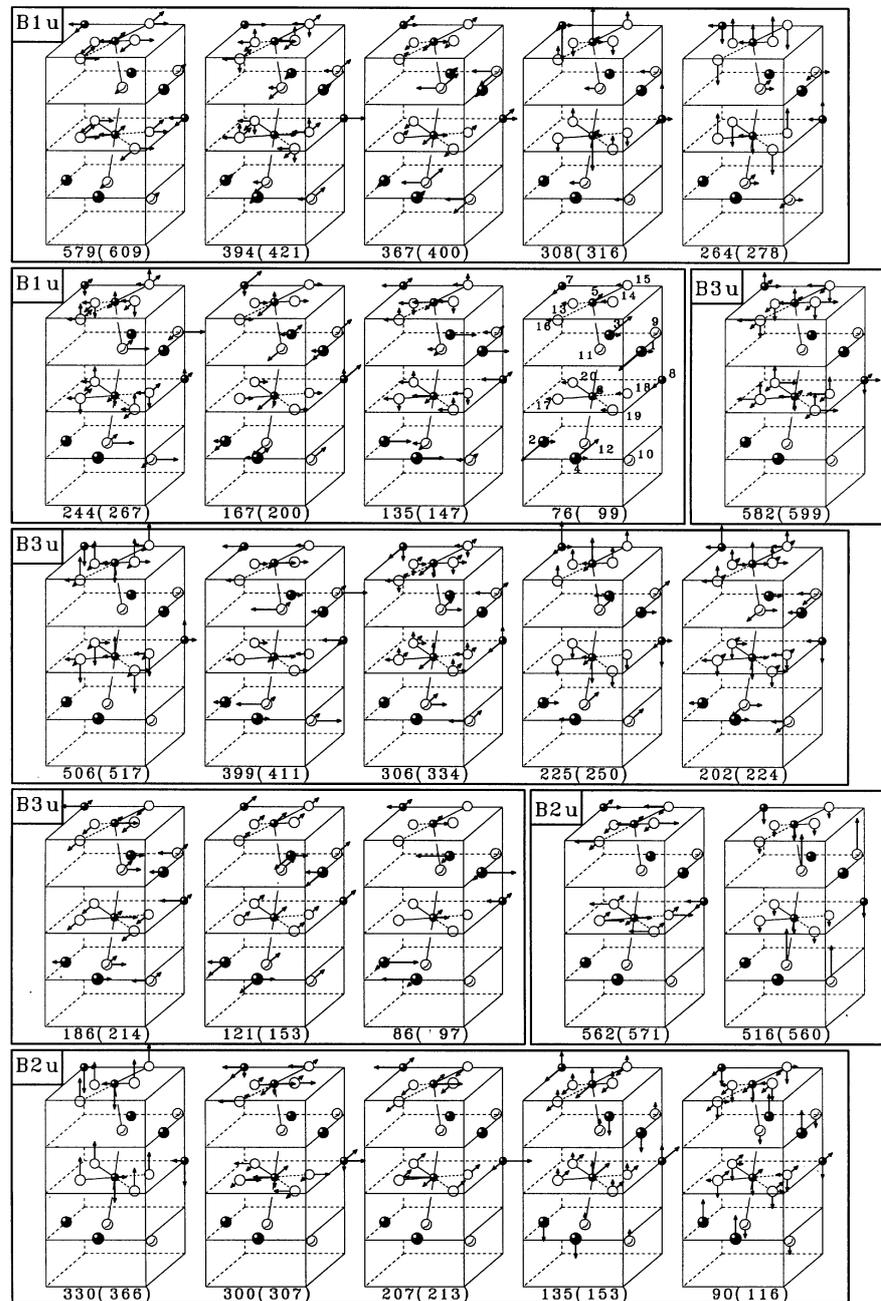


Abbildung 4.5: Die 25 IR-aktiven Schwingungsmoden der Pnma-Struktur aus SMIRNOVA (1999). Die O-Atome sind als weiße, die La-Atome als große schwarze und die Mn-Atome als kleine schwarze Kugeln dargestellt.

5 Das $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -System

Dieses Kapitel bietet einen Überblick über die grundlegenden Eigenschaften der Dotierungsreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Sie wird gemeinsam mit einer Reihe von anderen Manganoxiden ($R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$, $R = \text{La, Nd, Pr, Sm}$; $A = \text{Sr, Ca, Ba, Pb}$) unter dem Oberbegriff *Manganate* zusammengefasst. In den letzten Jahren ist diese Materialgruppe auf große Aufmerksamkeit gestoßen, da sie eine Vielfalt an exotischen und zumeist noch unverstandenen strukturellen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften bergen. Technologisch ist die Entdeckung des kolossalen Magnetowiderstandes (*Colossal Magnetoresistance*, CMR) in dieser Materialklasse von großer Bedeutung. Der Magnetowiderstand, d.h. die Änderung des elektrischen Widerstandes durch ein angelegtes Magnetfeld, kann in diesen Verbindungen bis zu vier Größenordnungen betragen (TOKURA UND TOMIOKA, 1999). Dies ermöglicht Anwendungen im Bereich der magnetischen Datenspeicherung, z. B. als Leseköpfe für Computer-Festplatten. Ein erster Prototyp eines auf $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ basierenden Magnetfeldsensors wurde bereits vorgestellt (BALCELLS *et al.*, 2000).

Zunächst soll auf das detailreiche Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ eingegangen werden. Anschließend werden die darin auftretenden strukturellen Phasen näher beleuchtet, da diese bei der Analyse der gemessenen Spektren eine entscheidende Rolle spielen. Es folgt ein Überblick der elektronischen Struktur, die die hochenergetischen Übergänge der optischen Messungen dominiert. Schließlich werden die bis heute in der Literatur veröffentlichten Ergebnisse optischer Spektroskopie an diesem System kurz zusammengefasst.

5.1 Das Phasendiagramm

Das Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (Abb. 5.1) zeichnet sich für $x < 0.3$ durch eine Vielzahl von strukturellen und magnetischen Phasen aus. Es wurde auf der Basis von Widerstands- und Suszeptibilitätsmessungen erstellt (PARASKEVOPOULOS, 2001; PARASKEVOPOULOS *et al.*, 2000a,b). In Abschnitt 6.1.1 ist dies für die in dieser Arbeit untersuchten Sr-Konzentrationen x näher beschrieben.

Für kleine Sr-Konzentrationen ($x < 0.1$) befinden sich die Proben in der orthorhombischen, Jahn-Teller (JT) verzerrten O' -Struktur. Die undotierte Probe LaMnO_3 ordnet unterhalb von $T_N = 140$ K antiferromagnetisch (AF). Die magnetische Struktur wird

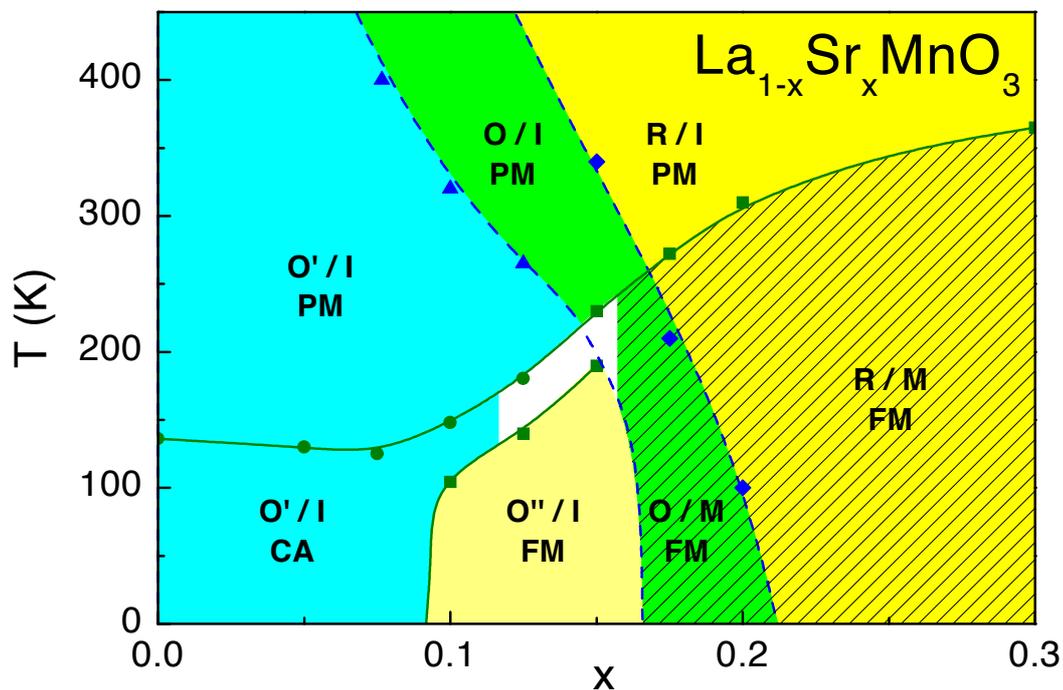


Abbildung 5.1: Das Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ für $x < 0.3$. Die strukturellen Phasen (O , O' , O'' , R) sind mit gestrichelten, die magnetischen Phasen (PM, CA, FM) mit durchgezogenen Linien begrenzt. Der metallisch leitende Bereich (M) ist schraffiert dargestellt. Im weißen Bereich im Zentrum kann nicht eindeutig zwischen einer CA-Phase oder Phasenseparation unterschieden werden.

dabei durch ferromagnetische (FM) Mn-O-Ebenen gebildet, die untereinander antiferromagnetisch ausgerichtet sind. In den Sr-dotierten Proben wird diese antiparallele Ausrichtung aufgebrochen, und eine gekantete antiferromagnetische Phase (CA) mit einem Kantungswinkel $\vartheta < 180^\circ$ tritt an ihre Stelle. Mit steigendem x wird dieser Kantungswinkel immer kleiner. In der Literatur wird dieser Bereich auch durch Phasenseparation (PS) beschrieben (DAGOTTO *et al.*, 2001). Dabei sollen sich AF Domänen in einer paramagnetischen (PM) Matrix befinden.

Im mittleren Konzentrationsbereich ($0.1 \leq x \leq 0.17$) ist das Phasendiagramm wesentlich komplexer. Der Grundzustand wird durch eine ferromagnetisch isolierende (I) Phase gebildet. Die pseudokubische O'' -Struktur ist orthorhombisch, aber die JT Verzerrung ist aufgehoben. Bei einer Erhöhung der Temperatur taucht in einem schmalen T -Fenster die O' -Struktur wieder auf. Gleichzeitig verschwindet der Ferromagnetismus zugunsten der CA/PS-Phase. Für noch höhere Temperaturen ändert sich die Struktur erneut in ein orthorhombisches, nicht JT verzerrtes O -Gitter. Die langreichweitige ma-

gnetische Ordnung verschwindet, und die Proben verhalten sich paramagnetisch. Die magnetische Ordnungstemperatur steigt stark mit zunehmender Sr-Konzentration an.

Eine weitere Struktur taucht für Dotierungen $x > 0.17$ auf. Die Symmetrie ändert sich von orthorhombisch zu rhomboedrisch (R). Während oberhalb der Raumtemperatur isolierendes, paramagnetisches Verhalten beobachtet wird, erscheint gleichzeitig mit der FM Ordnung ein metallisch leitender Bereich (schraffiert in Abb. 5.1). An dieser Phasengrenze beobachtet man auch die bereits erwähnten CMR-Effekte, was auf eine starke Kopplung von Magnetismus und metallischer Leitfähigkeit hindeutet.

5.2 Die Strukturen der untersuchten Proben

An dieser Stelle werden nun die im Phasendiagramm auftretenden Strukturen eingehend beschrieben. Den Ausgangspunkt bildet dabei die kubische Perowskit-Struktur $Pm\bar{3}m$ (Raumgruppe 221). Obwohl diese in der $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ -Reihe nicht direkt existiert, bildet sie dennoch einen wichtigen Baustein beim Verständnis der beobachteten Strukturen.

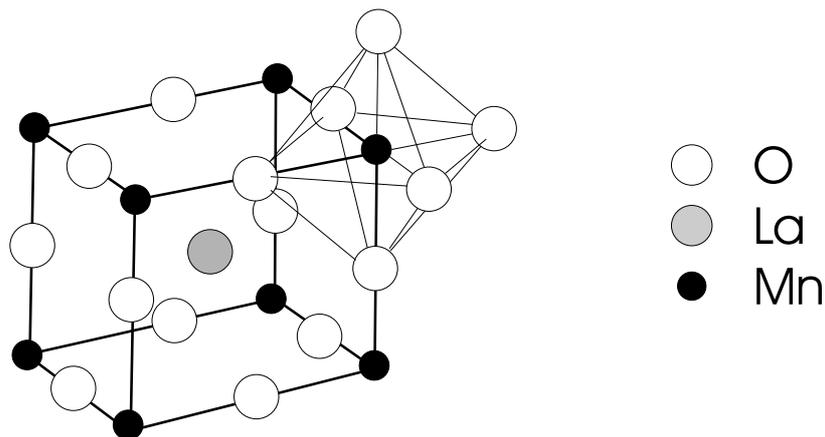


Abbildung 5.2: Die kubische $Pm\bar{3}m$ -Struktur (nach MAREZIO *et al.* (1970)). Zur Verdeutlichung der Mn-O-Umgebung wurde ein Sauerstoff-Oktaeder eingezeichnet.

In Abbildung 5.2 ist die Einheitszelle dieser Struktur dargestellt. Die La-Atome besetzen dabei die Ecken eines Würfels in dessen Zentrum sich ein Mn-Atom befindet. Die Mitten der 12 Würfelkanten sind mit Sauerstoff besetzt. Daraus resultierend ist jeder Mn-Platz in oktaedrischer Koordination von sechs O-Atomen umgeben.

Ein Maß für die Stabilität der Perowskit-Struktur ist der so genannte Toleranzfaktor t . Er beschreibt die Nichtübereinstimmung der Kation-Größen im $RMnO_3$ -Gitter und

ist definiert durch

$$t = \frac{r_R + r_O}{\sqrt{2}(r_{\text{Mn}} + r_O)}.$$

Dabei sind r_R , r_O und r_{Mn} die mittleren Ionen-Radien des R-, O- und Mn-Platzes. Werte für diese Ionenradien sind in Abhängigkeit von der jeweiligen Oxidationsstufe und Atomkoordination tabelliert (SHANNON, 1976).

Mittels einfacher geometrischer Überlegungen erkennt man, dass für die ideal kubische Pm3m-Struktur $t = 1$ gilt. Sie ist z. B. für BaTiO_3 ($t = 1.01$) und SrTiO_3 ($t = 1.02$) realisiert. Im $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -System ist $t < 1$ für kleine Sr-Konzentrationen und nimmt mit steigendem x zu. Der Größenunterschied der Kationen ist dabei so gravierend, dass sich andere, eng verwandte Strukturen ausbilden.

5.2.1 Die orthorhombische Pnma-Struktur

Die orthorhombische Pnma-Struktur (RG 62) ist bei Raumtemperatur für $x < 0.15$ stabil. Sie ist durch einen Toleranzfaktor $t < 0.94$ gekennzeichnet (LI, 2001) und entsteht aus der kubischen Struktur durch eine kombinierte Drehung der O-Oktaeder entlang der (100)- und (110)-Achsen. Das Ergebnis dieser Drehung ist eine Verkipfung der Oktaeder entlang der b -Achse und eine vierfach vergrößerte Einheitszelle (vgl. Abb. 5.3). Der Mn–O–Mn Bindungswinkel, der sich durch die Verkipfung zweier Oktaeder bildet, ist deutlich kleiner als 180° ($\approx 150^\circ$ für $x = 0.1$, (LI, 2001)). Für das Verhältnis von langer zu kurzer Achse gilt in der O-Phase $b/c > \sqrt{2}$.

In der Literatur findet man die O-Struktur oft auch in der Pbnm-Symmetrie beschrieben. Dies führt oft zu Verwechslungen. Symmetrisch sind beide Notationen äquivalent, nur die Kristallachsen sind gegeneinander verdreht. Für die beide Achsensysteme gilt die Zuordnung $a_{\text{Pnma}} = b_{\text{Pbnm}}$, $b_{\text{Pnma}} = c_{\text{Pbnm}}$ und $c_{\text{Pnma}} = a_{\text{Pbnm}}$. Die lange Achse ist dabei b_{Pnma} bzw. c_{Pbnm} . In dieser Arbeit wird ausschließlich die Konvention der Pnma-Symmetrie angewandt.

Eine kooperative JT-Verzerrung der MnO_6 -Oktaeder (vergleiche Abschnitt 5.3 auf Seite 40) führt zur modifizierten O' -Struktur. Sie besitzt die gleiche Symmetrie wie die O-Struktur, nur das Verhältnis $b/c < \sqrt{2}$ ist modifiziert, und die drei Mn-O-Bindungslängen innerhalb des Oktaeders sind unterschiedlich. Für die reine LaMnO_3 -Probe findet man z. B. 1.976 \AA , 1.916 \AA und 2.079 \AA (MITCHELL *et al.*, 1996).

Eine weitere Modifikation, bei gleicher Gittersymmetrie, ist die O'' -Struktur. Sie ist der O-Phase sehr ähnlich und weist ebenfalls keine langreichweitige statische JT-Verzerrung auf (KAWANO *et al.*, 1996; PINSARD *et al.*, 1997b). Die Kantung der MnO_6 -Oktaeder ist zwar messbar, dennoch deuten die Gitterparameter auf eine pseudokubische Struktur hin, $b/c \approx \sqrt{2}$.

In der Literatur wird auch die Möglichkeit einer Ladungs- (UHLENBRUCK *et al.*, 1999; YAMADA *et al.*, 1996) oder orbitalen Ordnung (ENDO *et al.*, 1999) in dieser Struk-

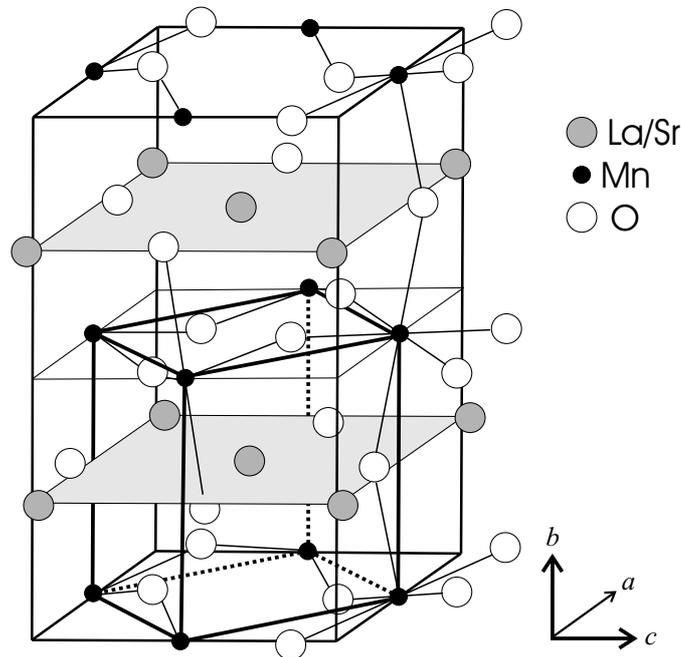


Abbildung 5.3: Die orthorhombische Pnma-Struktur (nach SMIRNOVA (1999)). Die Lage der ursprünglichen kubischen Einheitszelle ist eingezeichnet.

tur diskutiert. Die Ladungsordnung (*Charge Order*, CO) zeichnet sich durch abwechselnde Mn^{4+} - und Mn^{3+} -Ebenen entlang der b -Richtung aus. Die löcherreichen Mn^{4+} -Schichten weisen dabei eine dynamische, die Mn^{3+} -Schichten eine statische, geordnete JT-Verzerrung auf. Die Gitterparameter nehmen dadurch die pseudokubischen Werte an (ARGYRIOU *et al.*, 1996).

5.2.2 Die rhomboedrische $R\bar{3}c$ -Struktur

Die rhomboedrische $R\bar{3}c$ -Struktur (RG 167) ist typischerweise für einen Toleranzfaktor $0.94 < t < 1$ stabil. Sie entsteht aus der kubischen Perowskit-Struktur Pm3m durch Rotation der Oktaeder um die (111)-Achse. Die rhomboedrische Einheitszelle (Abbildung 5.4) enthält zehn Atome und ist im Volumen gegenüber der kubischen Struktur verdoppelt. In den MnO_6 -Oktaedern sind alle Bindungslängen gleich, und die Bindungswinkel betragen annähernd 90° . Es gibt keine statische JT-Verzerrung der Oktaeder. Der Mn–O–Mn Bindungswinkel der verkippten Oktaeder untereinander ist auch hier kleiner als 180° , aber größer als in der orthorhombischen Struktur ($\approx 165^\circ$ für $x = 0.175$ (MITCHELL *et al.*, 1996)). Mit steigender Sr-Konzentration nähert sich dieser rasch 180° an ($\angle \text{Mn-O-Mn}(x = 0.3) \approx 180^\circ$ (LI, 2001)).

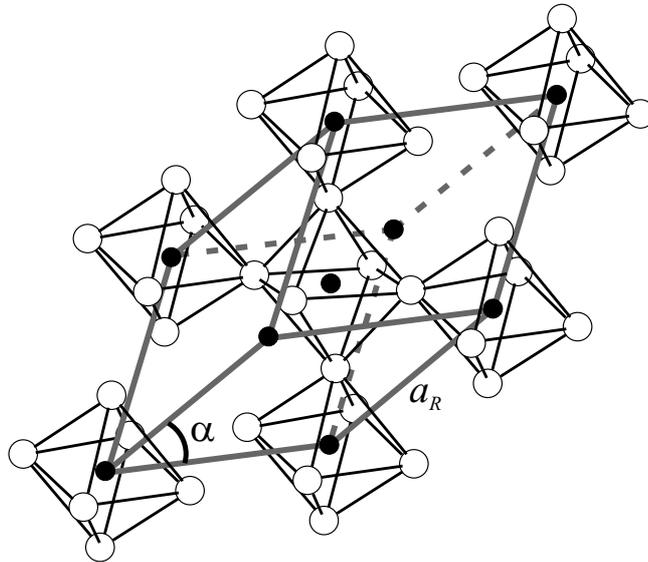


Abbildung 5.4: Die rhomboedrische $R\bar{3}c$ -Struktur (nach TOKURA UND TOMIOKA (1999)). Die gedrehten O-Oktaeder an den Ecken der Einheitszelle sind zusätzlich eingezeichnet, die La-Atome sind nicht dargestellt.

Neben der Darstellung der $R\bar{3}c$ -Struktur in einer rhomboedrischen Einheitszelle gibt es auch die Möglichkeit, eine hexagonale Einheitszelle zu verwenden. Sie besitzt die identische Gittersymmetrie, erleichtert aber die Strukturanalyse aus Röntgendiffraktometrie-Daten. Sie enthält drei rhomboedrische Zellen und ist somit gegenüber der kubischen Zelle sechsfach vergrößert. Für den Zusammenhang der hexagonalen Gitterparameter a_H und c_H mit den rhomboedrischen a_R und α gilt:

$$a_R = \frac{1}{3} \sqrt{3a_H^2 + c_H^2}$$

$$\sin \frac{\alpha}{2} = \frac{3}{2\sqrt{3+(c_H/a_H)^2}}$$

5.2.3 Projektion der $Pnma$ - und $R\bar{3}c$ -Struktur auf die kubische Einheitszelle

In Abbildung 5.5 ist in einer Übersicht gezeigt, wie die O' -, O - und R -Strukturen aus der kubischen Einheitszelle hervorgehen. Die unterschiedlichen Drehungen der O-Oktaeder sind dabei besonders hervorgehoben. Um die Gitterparameter der orthorhombischen und rhomboedrischen Phasen miteinander vergleichen zu können, ist es zweckmäßig diese auf die kubische Einheitszelle zu projizieren.

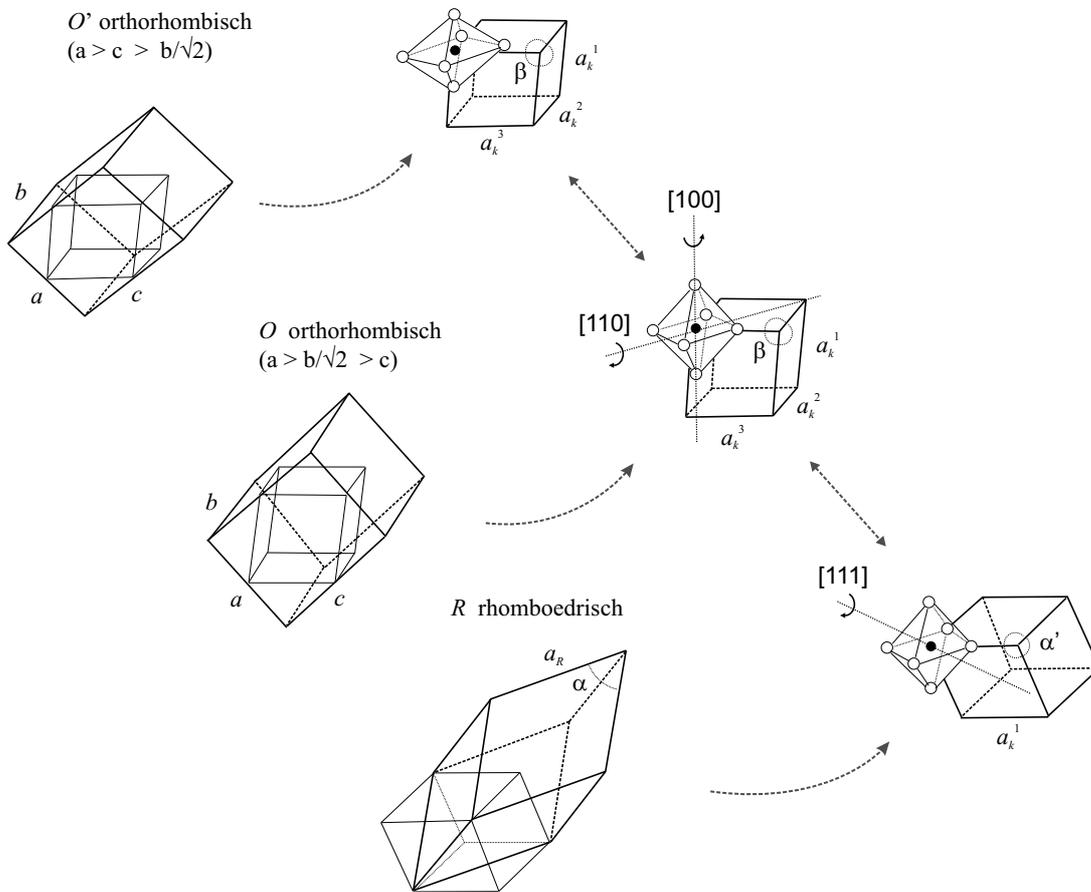


Abbildung 5.5: Zusammenhang der verschiedenen Strukturen mit der kubischen Einheitszelle (nach BOGUSH *et al.* (1983)). Auf der linken Seite sind die jeweiligen Einheitszellen mit der Lage der kubischen Zelle gezeichnet. Rechts davon sind diese einzeln mit der Orientierung eines MnO_6 -Oktaeders herausvergrößert.

Für die orthorhombische O' - und O -Phase kann man aus den drei Gitterparametern jeweils unabhängig voneinander die zugehörige kubische Achse berechnen:

$$a_k^1 = a / \sqrt{2} \quad (5.1)$$

$$a_k^2 = b / 2 \quad (5.2)$$

$$a_k^3 = c / \sqrt{2} \quad (5.3)$$

Die Abweichung der einzelnen Werte a_k^1 , a_k^2 und a_k^3 spiegeln dabei die Verzerrung der kubischen Zelle wieder.

Für die rhomboedrische R -Struktur kann man die kubische Zelle auf zwei unabhängige Arten berechnen (in hexagonaler Notation):

$$a_k^1 = a_H / \sqrt{2} \quad (5.4)$$

$$a_k^2 = c_H / (2\sqrt{3}) \quad (5.5)$$

5.3 Die elektronische Konfiguration der Mn d -Niveaus

Ein Schlüsselement für das Verständnis optischer Übergänge in den Manganaten ist die Konfiguration der d -Elektronen des Mangan-Ions. Dieses kann entweder in der Oxidationsstufe Mn^{3+} (vier $3d$ -Elektronen) oder Mn^{4+} (drei $3d$ -Elektronen) vorliegen. Das Verhältnis Mn^{3+}/Mn^{4+} wird dabei durch den Anteil des zudotierten Sr^{2+} bestimmt. Grundlegenden Arbeiten dazu wurden schon in den 50er Jahren von GOODENOUGH (1955) geliefert.

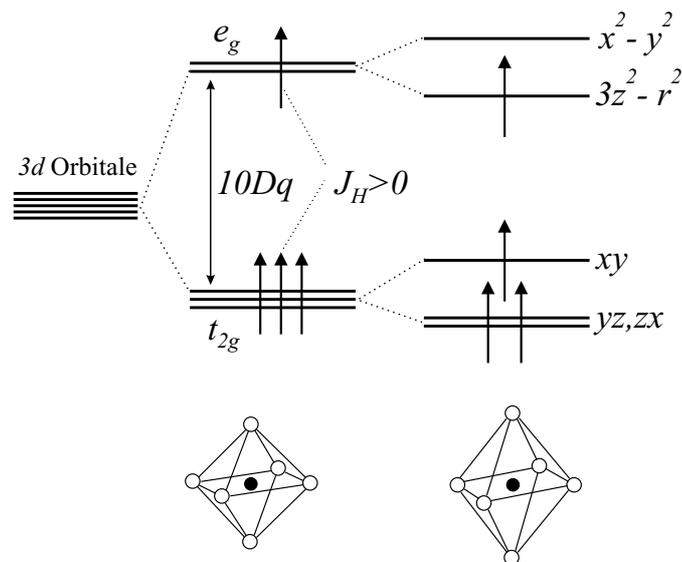


Abbildung 5.6: Aufspaltung der Mangan d -Elektronenniveaus nach TOKURA UND TOMIOKA (1999). In einem ersten Schritt spalten die fünf Niveaus im oktaedrischen Kristallfeld in t_{2g} und e_g auf. Eine zusätzliche Jahn-Teller-Verzerrung des MnO_6 -Oktaeders hebt die Niveau-Entartung weiter auf.

Im oktaedrischen Sauerstoff-Kristallfeld spalten die fünffach entarteten Mn $3d$ -Orbitale in drei niedriger liegende t_{2g} -Zustände (d_{xy} , d_{yz} und d_{zx}) und zwei höher liegende

e_g -Orbitale ($d_{x^2-y^2}$ und $d_{3z^2-r^2}$) auf. Im Mn^{4+} -Ion besetzen die drei Elektronen die t_{2g} -Niveaus mit einem Spin $S = 3/2$ Zustand. Das zusätzliche Elektron des Mn^{3+} besetzt ein e_g -Orbital. Die starke Hund-Kopplung ($J_H \sim 2-3$ eV) der d -Elektronen führt dabei zu einer parallelen Spin-Ausrichtung und damit zu einem Gesamtspin $S = 2$.

Die Entartung der beiden e_g -Orbitale kann durch die Jahn-Teller-Verzerrung der Umgebung des Mn^{3+} -Ions aufgehoben werden (Abb. 5.7). Dabei wird die Energie eines orbitalen Zustands abgesenkt. Eine kooperative Verzerrung des gesamten Gitters, entweder statisch oder dynamisch, reduziert dabei die elastisch aufzuwendende Energie beträchtlich und führt zu einer stabilen Konfiguration.

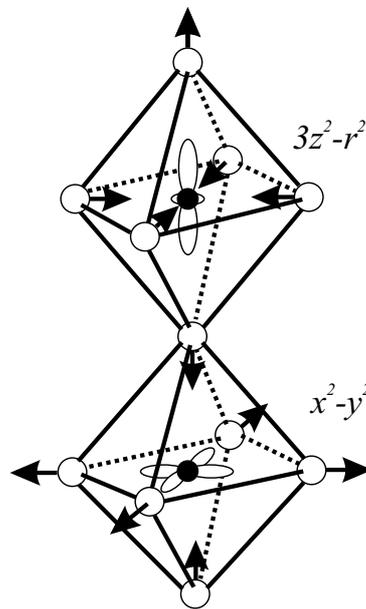


Abbildung 5.7: Mögliche Typen der Jahn-Teller-Verzerrung des MnO_6 -Oktaeders (nach LI (2001)). Eine Streckung begünstigt das $d_{3z^2-r^2}$ -Orbital, eine Stauchung das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital.

5.4 Superaustausch

Die magnetische Korrelation der Mangan d -Orbitale kann aufgrund der Struktur nicht durch eine direkte Wechselwirkung erklärt werden, da ihr gegenseitiger Abstand dafür zu groß ist. Vielmehr spielt der zwischen den Mn-Ionen liegende Sauerstoff die Rolle

des Vermittlers dieser Wechselwirkung. Ein wichtiger Mechanismus ist der 1934 von KRAMERS eingeführte Superaustausch (*SuperExchange*, SE).

In Abbildung 5.8 ist der Superaustausch in der von ANDERSON (1950) formulierten Variante schematisch für Mn^{3+} dargestellt. Über einen *virtuellen* Hüpfprozesse wird zuerst ein p -Elektron vom O^{2-} in ein benachbartes Mn $3d$ -Niveau übertragen. Aufgrund der Hundschens Kopplung ist dabei die parallele p - d Spinausrichtung bevorzugt. Der zurück bleibende ungepaarte, antiparallele O-Spin koppelt seinerseits ferromagnetisch mit dem anderen Mn-Ion. Der resultierende d - d -Superaustausch ist antiferromagnetisch.

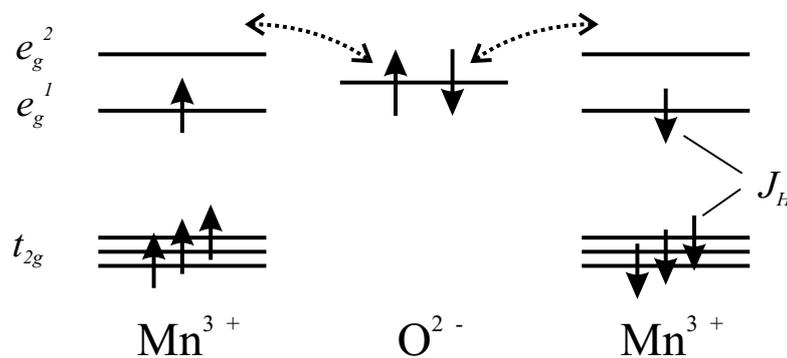


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung des antiferromagnetischen Superaustausches zwischen Mn^{3+} nach ANDERSON (1950). Aus dem $\text{O}(2p)$ -Niveau finden virtuelle Hüpfprozesse in die Mn d -Niveaus statt. Aufgrund der Hundschens Kopplung ist der Energiegewinn bei antiparalleler d -Spinrichtung am größten.

Neben diesem antiferromagnetischen Superaustausch existiert auch eine ferromagnetische Variante. KANAMORI (1959) und GOODENOUGH (1955) formulierten die nach ihnen benannten Kanamori-Goodenough-Regeln, nach denen das Vorzeichen der SE-Wechselwirkung bestimmt werden kann. Im Fall der $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ -Kopplung reduzieren sie sich auf zwei einfache Grundregeln: Sind beide Mn-Ionen kovalent an das Sauerstoff-Ion gebunden, ist ihr Austausch antiferromagnetisch. Ist nur eine Bindung kovalent, so ist die magnetische Wechselwirkung ferromagnetisch.

Die Jahn-Teller-Verzerrung wird durch eine Verschiebung der Sauerstoff-Atome erreicht (vgl. Abb. 5.7). Dies führt zu asymmetrischen Mn–O–Mn-Bindungen, d.h. Bindungswinkel und Bindungslängen sind nicht mehr gleich. Daraus resultiert eine Asymmetrie in der Kovalenz der Mn–O–Mn-Bindungen, die für unterschiedliche SE-Wechselwirkungen sorgt. Im undotierten LaMnO_3 führt der statische Jahn-Teller-Effekt zu einer Ordnung der ferromagnetischen Bindungen in den ac -Ebenen, wodurch sich die

orthorhombische O' -Struktur ergibt. Entlang der b -Achse dominiert der antiferromagnetische SE. Die ferromagnetischen ac -Ebenen sind daher in b -Richtung antiparallel gekoppelt. Diese Art der antiferromagnetischen Ordnung wird üblicherweise als A -Typ AFM bezeichnet (WOLLAN UND KOEHLER, 1955).

5.5 Der Doppelaustausch-Mechanismus

Eine der bemerkenswertesten Eigenschaften des $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Systems ist die Koexistenz von Ferromagnetismus und metallischer Leitfähigkeit. Sie taucht dann auf, wenn durch Zudotieren eines zweiwertigen Ions wie Sr^{2+} der Ionisationsgrad des Mangan-Ions von $3+$ auf $4+$ verändert wird, $(\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Sr}_x^{2+})(\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+})\text{O}_3$. Die dadurch entstehenden Löcher in der d -Elektronenkonfiguration des Mangan ermöglichen die metallische Leitung durch Hüpfen des e_g -Elektrons zwischen Mn^{3+} und Mn^{4+} .

Ein einfaches Modell für die Kopplung von ferromagnetischem und metallischem Verhalten wurde von ZENER (1951) aufgestellt. Von ihm stammt auch der Name Doppelaustausch (*Double Exchange*, DE). Das Modell basiert auf drei einfachen Annahmen: (1) Die intraatomare magnetische Austauschwechselwirkung zwischen Leitungselektron und Rumpfelektronen ist so stark, dass nur eine parallele Spin-Konfiguration stabil ist. (2) Die Ladungsträger behalten während des Platzwechsels zwischen den Ionen ihre Spinausrichtung. (3) Das Hüpfen von Elektronen bewirkt eine Absenkung der Grundzustandsenergie, da diese Elektronen dadurch an der Bindung teilnehmen.

ANDERSON UND HASEGAWA (1955) und DE GENNES (1960) untersuchten diesen Mechanismus für ein System aus Mn-Ionen mit einem mobilen Elektron, das durch einen starken intraatomaren Austausch J_H magnetisch an einen Rumpfspin gekoppelt ist. Von KUBO UND OHATA (1972) wurde dieses Modell in einer streng quantenmechanischen Beschreibung behandelt. Da die strukturelle Konfiguration mit einem zwischen den Mn-Ionen liegenden O-Ion ein direktes Hüpfen verhindert, findet der Elektronenaustausch indirekt statt. Dabei springt in einer $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ Konfiguration ein Elektron vom Mn^{3+} zum Sauerstoff und gleichzeitig ein anderes Elektron von Sauerstoff zum Mn^{4+} ($\rightarrow \text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$).

Die Hüpfwahrscheinlichkeit t_{ij} ist über $t_{ij} = t_0 \cos(\theta/2)$ direkt mit der relativen Orientierung des Mn^{3+} - und Mn^{4+} -Gesamtspins verknüpft (vgl. Abb. 5.9). In einer paramagnetischen Phase ist der mittlere Winkel $\theta \approx 90^\circ$ und damit $t_{ij} \approx 0.7t_0$. Bei paralleler Spinausrichtung gilt $\theta = 0^\circ$ und $t_{ij} = t_0$. Die Magnetisierung ist dadurch direkt mit der Größe der metallischen Leitfähigkeit verknüpft.

Allerdings reicht dieses einfache Modell nicht aus, um die beobachteten Änderungen in der Leitfähigkeit der Manganate auch quantitativ zu beschreiben. Aus obiger Abschätzung erhält man eine Differenz von etwa 50% von t_{ij} zwischen leitender und isolierender Phase. Experimentell beobachtet man aber ein Ansteigen von σ um mehrere

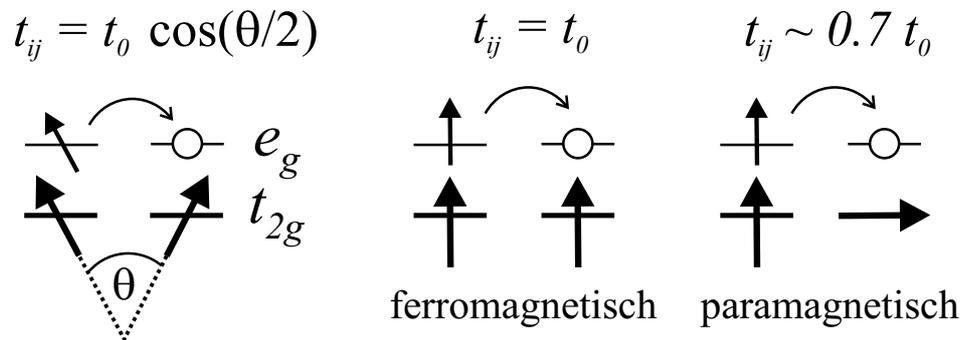


Abbildung 5.9: Schema des Doppelaustausch-Mechanismus (nach SAITOH *et al.* (2000)). Links sind jeweils die Niveaus des Mn^{3+} -, rechts die des Mn^{4+} -Ions gezeichnet. Das dazwischenliegende O^{2-} -Ion ist nicht eingezeichnet.

Größenordnungen beim Einsetzen der magnetischen Ordnung. Ein erweitertes Modell muss daher im DE vernachlässigte Prozesse wie Elektron-Phonon-Kopplung berücksichtigen (MILLIS *et al.*, 1995).

5.6 Optische Messungen in der Literatur

Die bisherigen Ergebnisse zu den optischen Eigenschaften von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ sollen im Folgenden kurz zusammengefasst werden. Dabei werden zunächst Messungen von undotiertem LaMnO_3 beschrieben, um anschließend auf Spektren an Sr-dotierten Proben einzugehen.

LaMnO_3

Die erste optische Untersuchung an nominal reinem LaMnO_3 wurde von SUBBA RAO *et al.* (1970) durchgeführt. Dabei wurde bei Raumtemperatur die Transmission von polykristallinen Pulverproben im FIR gemessen. Im Bereich von 200 cm^{-1} bis 800 cm^{-1} werden acht Phononen-Banden identifiziert, die zum Teil nur sehr schwach sichtbar sind.

Raman- und IR-Phononenspektren eines LaMnO_3 -Einkristalls in der rhomboedrischen $R\bar{3}c$ -Phase wurden von ABRASHEV *et al.* (1999) aufgenommen. In den bei Raumtemperatur gemessenen Spektren sind deutlich drei Phononengruppen sichtbar, die den drei Hauptmoden der kubischen Mutterstruktur (vgl. Abschnitt 4.3) zugeordnet werden können. Eine detailliertere Struktur wird nicht diskutiert.

Die Phononen der orthorhombischen Struktur wurden mittels Raman- (GRANADO *et al.*, 1998; ILIEV *et al.*, 1998) und IR-Spektroskopie (FEDOROV *et al.*, 1999; PAOLONE *et al.*, 2000) untersucht. In der Arbeit von FEDOROV *et al.* (1999) wird die optische

Dichte einer polykristallinen Probe gemessen und mit einer eigenen gitterdynamischen Berechnung der Phononenfrequenzen verglichen. Die 14 beobachteten Schwingungen werden dabei den berechneten Moden zugeordnet, die jedoch sehr stark von den von SMIRNOVA (1999) vorhergesagten Frequenzen abweichen. Im Bereich von 400 cm^{-1} bis 500 cm^{-1} wird eine breite Schulter beobachtet, die durch fünf Eigenmoden beschrieben wird. SMIRNOVA (1999) erhält für diesen Bereich keine erlaubten Eigenfrequenzen.

PAOLONE *et al.* (2000) bestimmen aus ihren Spektren für einen LaMnO_3 -Einkristall 18 (bei 300 K) bzw. 25 (bei 10 K) verschiedene Phononenfrequenzen. Ein Vergleich mit den beiden gitterdynamischen Rechnungen liefert in beiden Fällen deutliche Abweichungen, so dass keine eindeutige Zuordnung der Schwingungssymmetrien möglich war.

Auch zu den optischen Anregungen von LaMnO_3 im Energiebereich $\geq 100\text{ meV}$ existieren Arbeiten. ARIMA *et al.* (1993) bestimmen aus Reflektivitätsspektren einer polykristallinen Probe eine optische Bandlücke bei 300 K von ca. 1 eV und identifizieren sie als *Charge Transfer* (CT) Typ. Das heißt, der erste Bandübergang findet zwischen dem $\text{O}(2p)$ - und dem $\text{Mn}(3d)$ -Band statt.

In den Spektren von JUNG *et al.* (1997) (Polykristalle, nur Raumtemperatur) wird ein Peak bei 1.89 eV beobachtet, der dem Übergang $e_g^1 \rightarrow e_g^2$ zugeordnet wird. Aufgrund der optischen Auswahlregel $\delta L \neq 0$ ist diese Anregung eigentlich verboten. Wegen einer Mischung der $\text{O}(2p)$ - und $\text{Mn}(3d)$ -Niveaus ist dieses Verbot aber aufgehoben. Aus weiteren Übergängen bei 4.63 eV ($\text{O}(2p) \rightarrow e_g^2$), 7.71 eV ($\text{O}(2p) \rightarrow e_g^1$), 9.35 eV ($\text{O}(2p) \rightarrow \text{La}(5d)$) und 11.1 eV ($e_g^1 \rightarrow \text{Mn}(4s/4p)$) wird ein Schema der energetischen Lage der verschiedenen Bänder (Abbildung 5.10) konstruiert. Auch hier besitzt der Übergang mit der geringsten Anregungsenergie aufgrund der Hybridisierung von $\text{O}(2p)$ und $\text{Mn}(e_g)$ teilweise CT-Charakter, auch wenn der Hauptbeitrag vom Übergang $e_g^1 \rightarrow e_g^2$ stammt.

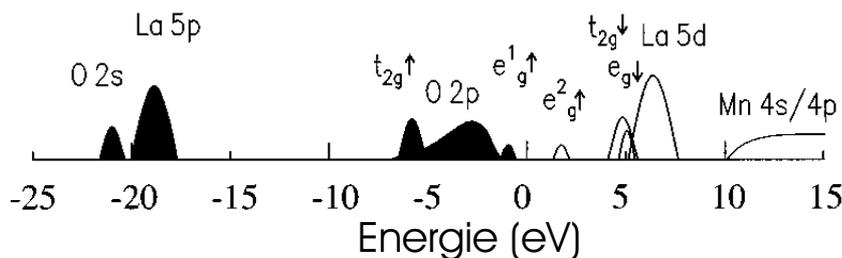


Abbildung 5.10: Schematisches Banddiagramm von LaMnO_3 nach JUNG *et al.* (1997). Die gefüllten bzw. offenen Flächen repräsentieren Valenz- bzw. Leitungsbänder.

QUIJADA *et al.* (2001) beobachten in ihren Messungen an einem LaMnO_3 Einkristall ebenfalls einen Peak bei 2 eV. Die optische Leitfähigkeit am Maximum nimmt zu tie-

fen Temperaturen deutlich zu. Die Autoren deuten dies als intersite $e_g^1 \rightarrow e_g^2$ Übergang, d.h. ein Elektron wird in das e_g^2 -Orbital eines benachbarten Mn^{3+} -Ions angeregt. Die Zunahme in σ zu niedrigeren Temperaturen ergibt sich in diesem Bild einfach aus der Spin-Orientierung der benachbarten Mn-Ionen. In der paramagnetischen Phase existieren im Mittel drei parallel orientierte Mn-Nachbarspins, in der A-Typ AF-Phase dagegen vier. Im Grundzustand ist daher die Wahrscheinlichkeit für den beschriebenen hopping-Prozess um 33% gegenüber der paramagnetischen Hochtemperaturphase erhöht.

Eine andere Interpretation geben TOBE *et al.* (2001). Auch sie finden eine optische Anregung bei etwa 2 eV. Ihr polarisationsabhängigen Messungen zeigen eine Anisotropie der Peakhöhe zwischen $E\parallel ac$ und $E\parallel b$, die auch oberhalb von T_N beobachtet wird. Im Bild der $d-d$ Übergänge ist dies nicht erklärbar, da in der PM Phase keine Asymmetrie in der Spinausrichtung existiert. Erst oberhalb der Jahn-Teller Ordnungstemperatur $T_{OO'} = 780$ K verschwindet der Unterschied in den Spektren für die beiden Polarisationsrichtungen. Nimmt man nun an, dass der 2 eV-Übergang zwischen $O(2p)$ und e_g^2 erfolgt, so stammt die Anisotropie von der richtungsabhängigen Übergangswahrscheinlichkeit aufgrund unterschiedlicher Mn–O-Abstände in der JT-verzerrten O' -Phase. In der unverzerrten O -Phase sind alle Bindungslängen gleich, und die Anisotropie verschwindet. Die 2 eV Bandlücke besitzt daher wohl hauptsächlich $p-d$ -Charakter.

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.3$)

Die Phononenmoden der ferromagnetisch isolierenden O'' -Phase wurden von TAKAZAWA *et al.* (2001) untersucht. Die Temperaturabhängigkeit der Frequenz der *bending*-Mode lässt die Autoren auf eine enge Verknüpfung von orbitaler Ordnung und Veränderung des Mn–O–Mn-Bindungswinkels schließen. Raman-Streuung an niedrig dotierten $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Proben ($x \leq 0.3$) wurde von PODOBEDOV *et al.* (1998a,b) durchgeführt, allerdings ohne die Verbindung zu den verschiedenen strukturellen Phasen im Detail zu analysieren. Die beobachteten Anomalien in der Nähe der magnetischen Ordnungstemperatur deuten auf eine starke Spin-Gitter-Kopplung hin.

Die Temperaturabhängigkeit der optischen Leitfähigkeit einer polykristallinen Probe $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ wurde von JUNG *et al.* (1999) untersucht. Sie beobachten eine Aufspaltung der *bending*-Mode unterhalb von $T_{OO'}$ bei gleichzeitigem Auftauchen von zusätzlichen, schwachen Phononenanregungen. Im MIR finden sie eine Anregung bei 1.5 eV, die fast keine T -Abhängigkeit zeigt. Unterhalb von T_C taucht ein zweiter Peak bei 0.4 eV auf, der mit abnehmender Temperatur stark an spektralem Gewicht gewinnt. Er wird der optischen Absorption eines kleinen Polarons zugeschrieben.

Einkristalle mit den Sr-Konzentrationen $x = 0, 0.1, 0.175$ und 0.3 wurden von OKIMOTO *et al.* (1995, 1997) untersucht. Für isolierendes $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ zeigen die Spektren eine Anregung bei etwa 0.5 eV, die als Interband-Übergang zwischen den JT-aufgespaltenen e_g^1 - und e_g^2 -Niveaus interpretiert wird. Für die ferromagnetisch leitenden

Proben $x = 0.175$ und $x = 0.3$ erscheint oberhalb von T_C eine Anregung bei 1.5 eV bzw. 1.3 eV. Unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur nimmt ihr spektrales Gewicht ab und wird zu deutlich niedrigeren Energien (≤ 1 eV bzw. ≤ 0.5 eV) verlagert. Die Autoren deuten dies als Spin-abhängigen Wechsel von Interband- zu Intra-band-Anregungen zwischen Austausch-aufgespaltenen e_g -Bändern. Im niederenergetischen Bereich ≤ 0.1 eV besteht die optische Leitfähigkeit der leitenden Proben aus einem sehr kleinen, kohärenten Drude- und einem inkohärenten Anteil. Die aus dem Drude-Anteil berechnete effektive Masse $m^* \approx 80 m_e$ stimmt aber nicht mit dem elektronischen Anteil der spezifischen Wärme ($m^* \approx 2-3 m_e$) überein.

Ein Drude-Anteil in der optischen Leitfähigkeit einer $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ Probe wurde auch in den Messungen von TAKENAKA *et al.* (1999, 2000) gefunden. Dabei wurde besonderer Wert auf die Präparation der Probenoberfläche gelegt, die nicht durch Polieren sondern durch Brechen des Einkristalls hergestellt wurde. Ihre Ergebnisse zeigen den Übergang von inkohärenter zu kohärenter Drude-Leitfähigkeit bei etwa 150 K. Der Grundzustand zeigt reines Drude-Verhalten, und damit keine Koexistenz eines weiteren, inkohärenten Beitrags.

Fazit

Zusammenfassend kann die Situation der bisher existierenden Daten zum Phononenspektrum als unbefriedigend bezeichnet werden. Insbesondere der Zusammenhang mit den verschiedenen Kristallstrukturen wurde bisher kaum näher betrachtet. Eine Analyse der Konzentrationsabhängigkeit der Phononenmoden unter Berücksichtigung des komplexen Phasendiagramms steht noch aus. Auch die Frage nach der Existenz eines Drude-Anteils im niederenergetischen Anregungsspektrum ist noch nicht beantwortet.

Im MIR wird die Ursache der beobachteten optischen Übergänge sehr kontrovers diskutiert. Vor allem die Rolle der Sauerstoff $2p$ -Niveaus ist bisher nur wenig beachtet worden. Auch hier kann eine Analyse temperatur- und dotierungsabhängiger optischer Spektren neue Einsichten in die elektronische Struktur der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Reihe bringen.

6 Messergebnisse

Dieses Kapitel zeigt die Ergebnisse der durchgeführten Messungen und ihre Interpretation. Besonderer Wert wird dabei auf die Verbindung zu den einzelnen Bereichen des Phasendiagramms gelegt. Die Entwicklung der verschiedenen Eigenschaften mit der Sr-Konzentration x erschließt neue Zusammenhänge und damit ein breiteres Verständnis der grundlegenden physikalischen Mechanismen.

In einem ersten Abschnitt werden die untersuchten Proben und deren Charakterisierung vorgestellt. Im Anschluss daran finden sich die gemessenen Reflektivitätsspektren. Die daraus berechnete optische Leitfähigkeit wird in den nächsten beiden Teilkapiteln näher diskutiert. Dabei wird zwischen phononischen und elektronischen Eigenschaften unterschieden. Es zeigt sich, dass beide Freiheitsgrade über polaronische Anregungszustände eng miteinander verknüpft sind.

6.1 Proben

In der vorliegenden Arbeit wurden $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Einkristalle mit $x = 0, 0.05, 0.075, 0.125, 0.15, 0.175$ und 0.2 untersucht. Mit diesen Sr-Konzentrationen ist es möglich alle strukturellen, magnetischen und elektrischen Phase des Phasendiagramms im Detail zu betrachten (vgl. Abschnitt 5.1). Im Bereich $x \leq 0.15$ ergibt sich durch das Auftreten der JT-verzerrten O' -Phase die Möglichkeit, Wechselwirkungen von Gitter- und elektronischen Freiheitsgraden zu studieren. Besonders interessant ist dabei der Bereich um $x = 1/8$, da hier zusätzlich in der O'' -Phase orbitale Freiheitsgrade eine wichtige Rolle spielen. Bei Proben mit $x \geq 0.175$ taucht dann mit der rhomboedrischen $R\bar{3}c$ -Phase eine neue strukturelle Modifikation auf. Gleichzeitig ändern sich elektrischen Eigenschaften durch Einsetzen des M-I-Übergangs dramatisch, und durch CMR-Effekte wird dieser Bereich des $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Phasendiagramms für künftige technologische Anwendung besonders interessant.

Für diese Arbeit wurden einkristalline Proben untersucht, die von A. M. Balbashov zur Verfügung gestellt wurden. Bei ihrer Herstellung wurde Mn_2O_3 , CaCO_3 , SrCO_3 und La_2O_3 in Pulverform verwendet. Stöchiometrisch eingewogenen Mengen der Ausgangsmaterialien wurden gemahlen, gemischt und bei 1300°C kalziniert. Anschließend wurde das Pulver erneut gemahlen und daraus unter isostatischem Druck Presslinge mit einer Größe von ca. $8 \times 80 \text{ mm}^3$ erzeugt. Nach einer Wärmebehandlung bei 1400°C wurden daraus schließlich die Einkristalle mit dem Zonenschmelzverfahren

hergestellt. Die Zusammensetzung wurde mittels XRD und EDX überprüft. Nähere Einzelheiten zur Probenherstellung sind bei BALBASHOV *et al.* (1996) zu finden.

Für die optischen Messungen wurden von diesen Einkristall-Stäbchen Scheiben mit einer Dicke von ca. 2 mm abgetrennt. Ihre Oberfläche wurde anschließend mehrfach maschinell poliert. Dabei wurden immer feinere Diamant-Pasten bis zu einer minimalen Korngröße von $6 \mu\text{m}$ verwendet.

6.1.1 Charakterisierung der Proben

Zur Charakterisierung der elektrischen Transporteigenschaften der Proben wurde der DC-Widerstand mit einer Standard-4-Punkt-Methode im Temperaturintervall von 2 K bis 400 K gemessen. Die magnetische DC-Suszeptibilität M/H wurde mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers der Firma Quantum-Design bestimmt. Für Messungen der AC-Suszeptibilität wurde ein konventionelles AC-Suszeptometer von Oxford-Instruments verwendet.

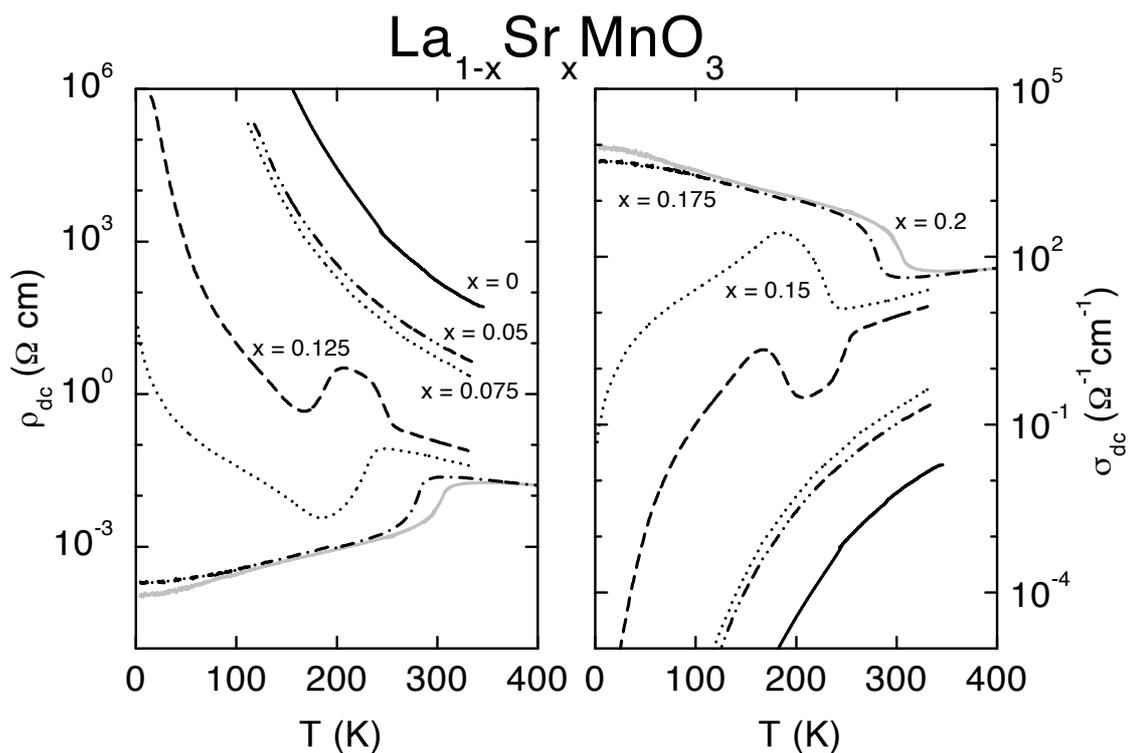


Abbildung 6.1: Elektrischer DC-Widerstand (linkes Teilbild) und Leitfähigkeit (rechtes Teilbild) von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) als Funktion der Temperatur.

In der Abbildung 6.1 ist ρ_{dc} und $\sigma_{dc} = 1/\rho_{dc}$ in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Man erkennt, dass die niedrig dotierten Proben mit $x \leq 0.075$ im gesamten Temperaturbereich isolierendes Verhalten ($d\rho/dT < 0$ bzw. $d\sigma/dT > 0$) zeigen.

Mit dem Auftreten von neuen strukturellen und magnetischen Phasen im mittleren Konzentrationsbereich $x = 0.125$ und $x = 0.15$ zeigt sich ein wesentlich komplexeres Verhalten. In der O -Phase bei hohen Temperaturen steigt ρ zunächst auch mit fallender Temperatur an, bei $x = 0.125$ wird die Steigung beim Übergang in die JT-verzerrte O' -Phase ($T_{OO'} = 250$ K) sogar steiler. Dies ist ein Hinweis auf stärkere strukturelle Unordnung durch die Jahn-Teller Verzerrung. Beide Proben zeigen in einem begrenzten Bereich metallisches Verhalten ($d\rho/dT > 0$, bzw. $d\sigma/dT < 0$). Zu tiefen Temperaturen erscheint dann mit Auftreten der O'' -Phase wieder ein isolierender Bereich.

Die Kristalle mit $x = 0.175$ und $x = 0.2$ zeigen beim Einsetzen der ferromagnetischen Ordnung einen Isolator-Metall Übergang. Bis zu den tiefsten gemessenen Temperaturen bleiben beide Proben metallisch.

Einen genaueren Einblick in die magnetischen Phasen der untersuchten Proben liefern die DC- und AC-Suszeptibilitäten. Die Ergebnisse der DC-Squidmessungen sind in der Abbildung 6.2 dargestellt.

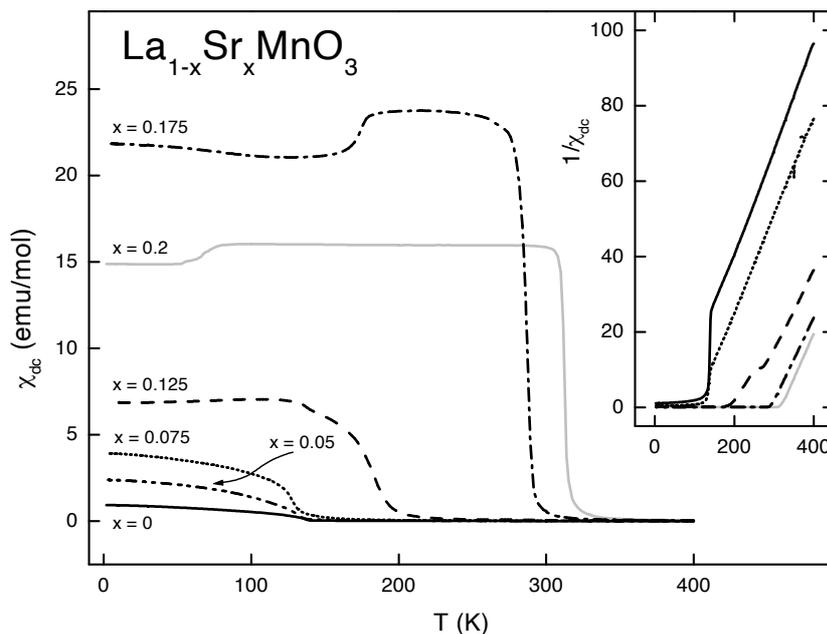


Abbildung 6.2: Magnetische DC-Suszeptibilitäten der untersuchten Proben. Für $x < 0.15$ wurde mit einem äußeren Magnetfeld $H = 1000$ Oe, für $x \geq 0.175$ mit $H = 100$ Oe gemessen. Der Einschub zeigt $1/\chi_{dc}$ als Funktion der Temperatur.

Für Strontium-Konzentrationen $x \leq 0.075$ steigt χ_{dc} unterhalb einer Übergangstemperatur rasch an, ohne bis zu den tiefsten gemessenen Temperaturen in Sättigung überzugehen. Im Inset von Abb. 6.2, in der Auftragung $1/\chi_{dc}$ gegen T , ist zu erkennen, dass die undotierte LaMnO_3 Probe eine negative Curie-Weiss-Temperatur T_{CW} aufweist, entsprechend dem antiferromagnetischen Grundzustand. Die Proben mit $x > 0$ zeigen dagegen positive T_{CW} . Dies deutet eindeutig auf ferromagnetische Komponenten hin. Es bleibt allerdings offen, ob diese von einer gekanteten AF-Phase oder von ferromagnetischen Domänen (Phasenseparation) stammen.

Bei $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ kann man zwei Übergänge bei etwa den gleichen Temperaturen wie in ρ_{dc} identifizieren. Die Sättigung zu tiefen Temperaturen deutet auf einen ferromagnetischen Grundzustand hin. Die magnetische Phasenabfolge ist für $x = 0.125$ daher $\text{PM} \rightarrow \text{CA/PS} \rightarrow \text{FM}$.

Die Proben mit $x = 0.175$ und $x = 0.2$ zeigen unterhalb von T_C ein gesättigtes ferromagnetisches Moment, daß beim Übergang in die orthorhombische Struktur reduziert wird. Es ist keine CA/PS-Phase mehr vorhanden.

In Abbildung 6.3 sind die magnetischen AC-Suszeptibilitäten für den Bereich $0 \leq x \leq 0.2$ dargestellt. Aus dem Verlauf der Kurven lassen sich die verschiedenen magnetischen Phasen zuordnen. Im Bereich kleiner Sr-Konzentrationen ($x \leq 0.075$) signalisiert jeweils ein scharfer Peak den Übergang in die AF- bzw. CA/PS-Phase. Die Néel Temperatur T_N verschiebt sich zu niedrigeren Werten mit steigender Ladungsträgerkonzentration und signalisiert eine deutliche Abschwächung der antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den ferromagnetischen Ebenen. Dieser Effekt ist auf den Rückgang der langreichweitigen Jahn-Teller Verzerrung zurückzuführen, wie auch aus dem starken Abfall der Temperatur des strukturellen Phasenüberganges $T_{OO'}$ mit wachsendem x ersichtlich ist.

Für die Probe mit $x = 0.125$ werden zwei magnetische Übergänge bei 180 K und 140 K sichtbar. Diese Übergänge verschieben sich zu höheren Temperaturen mit steigendem Sr-Gehalt. Für $x = 0.15$ fallen beide Übergänge in einem engen Temperaturbereich zusammen und ergeben ein breites Maximum. Im Fall $x = 0.175$ und $x = 0.2$ deutet ein sehr steiler Anstieg in χ_{ac} bei hohen Temperaturen den Übergang vom Paramagnetismus zum ferromagnetischen Grundzustand an. Der Abfall bei tieferen Temperaturen ist auf den strukturellen Übergang von der rhomboedrischen in die orthorhombische Phase zurückzuführen, analog zu den Ergebnissen der Messungen von χ_{dc} .

Die aus ρ_{dc} , χ_{dc} und χ_{ac} bestimmten Übergangstemperaturen sind in der Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die Werte für die strukturellen Übergangstemperaturen stammen aus PARASKEVOPOULOS (2001).

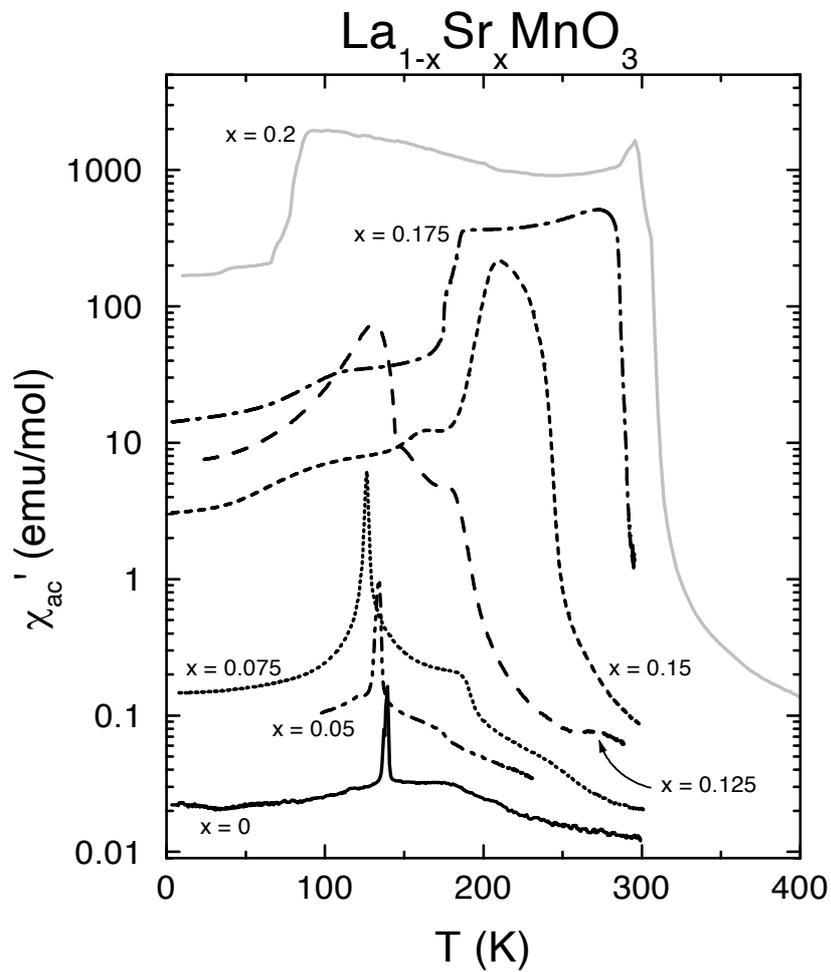


Abbildung 6.3: AC-Suszeptibilitäten von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$).

Tabelle 6.1: Die verschiedenen magnetischen und strukturellen Übergangstemperaturen der untersuchten $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Proben. Alle Temperaturen sind in Kelvin angegeben.

$x =$	0	0.05	0.075	0.125	0.15	0.175	0.2
T_N/T_{CA}	136	130	125	180	230		
T_C				140	190	270	310
T_{RO}	1019	750	640	460	340	180	100
$T_{OO'}$	780	550	400	265	230		
$T_{O'O''}$				140	190		

6.2 Reflektivität

In Abbildung 6.4 ist die gemessene Reflektivität R im gesamten zur Verfügung stehenden Frequenzbereich für die $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Proben ($x = 0, 0.125, 0.175$ und 0.2) aufgetragen. Zur besseren Übersicht werden nur ausgewählte Temperaturen gezeigt, die die generelle T -Abhängigkeit widerspiegeln. In der halblogarithmischen Frequenzskala erkennt man zwei Bereiche: Den Energiebereich der phononischen Anregungen unterhalb etwa 1000 cm^{-1} und den Bereich der elektronischen Übergänge oberhalb davon.

Die beiden Proben LaMnO_3 und $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ (obere Reihe von Abb. 6.4) zeigen über den gesamten Temperaturbereich das typische Verhalten eines Isolators. Die Phononenbanden sind deutlich sichtbar und besitzen nur eine sehr schwache Temperaturabhängigkeit. Die reine Probe zeigt eine ganze Reihe von scharfen Anregungen, während für $x = 0.125$ nur drei Phononengruppen erkennbar sind. Im MIR- und NIR-Bereich steigt für beide Konzentrationen die Reflektivität mit abnehmender Temperatur an. Während R für die undotierte Probe seine charakteristische Form beibehält, beobachtet man für $x = 0.125$ das Herausbilden einer Peak-artigen Struktur bei etwa 3000 cm^{-1} . Ein weiterer optischer Übergang deutet sich für beide Proben bei etwa 30000 cm^{-1} (ca. 4 eV) an.

Im Gegensatz dazu erkennt man in den Spektren für $x = 0.175$ und $x = 0.2$ (untere Reihe von Abb. 6.4) für den Frequenzbereich $\leq 10000 \text{ cm}^{-1}$ eine starke Temperaturabhängigkeit. Im FIR-Bereich ist für $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ bei Raumtemperatur noch deutlich die Phononenstruktur mit drei getrennten Gruppen erkennbar, und zeigt eher isolatorisches Verhalten. Unterhalb von $T_C = 270 \text{ K}$ steigt R sehr stark an, und die Phononenanregungen sind kaum mehr sichtbar. Für die tiefsten Temperaturen nähert sich R immer mehr dem Wert 1 an und zeigt somit metallischen Charakter. Die Reflektivität des $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ Einkristalls ($T_C = 310 \text{ K}$) verhält sich im Temperaturbereich unterhalb von Raumtemperatur sehr ähnlich wie die $x = 0.175$ Probe. Im Grundzustand zeigt sie noch stärker metallischen Charakter, R liegt noch näher an 1. Auch diese Proben lassen bei etwa 30000 cm^{-1} eine weitere Anregung erahnen.

In den folgenden Abschnitten werden die Bereiche der phononischen und elektronischen Anregungen getrennt näher untersucht. Dazu wurde aus der gemessenen Reflektivität R mit Hilfe der Kramers-Kronig-Relation (vgl. Abschnitt 3.3) die optische Leitfähigkeit σ berechnet. Zu tiefen Frequenzen hin wurde dabei für die isolierenden Dotierungen eine konstante Extrapolation benutzt. Die leitenden Proben wurden mit Hilfe der Hagen-Rubens-Formel extrapoliert. Der Hochfrequenzbereich wurde für alle Proben bis zu einer Grenzfrequenz von $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ mit einem Potenzgesetz (Gleichung 3.1) fortgesetzt. Als Exponent wurde dabei $\alpha = 1.5$ gewählt, da damit die gemessenen Daten am glattesten angenähert werden konnten. Oberhalb von $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ wurde R mit $\alpha = 4$ angenähert.

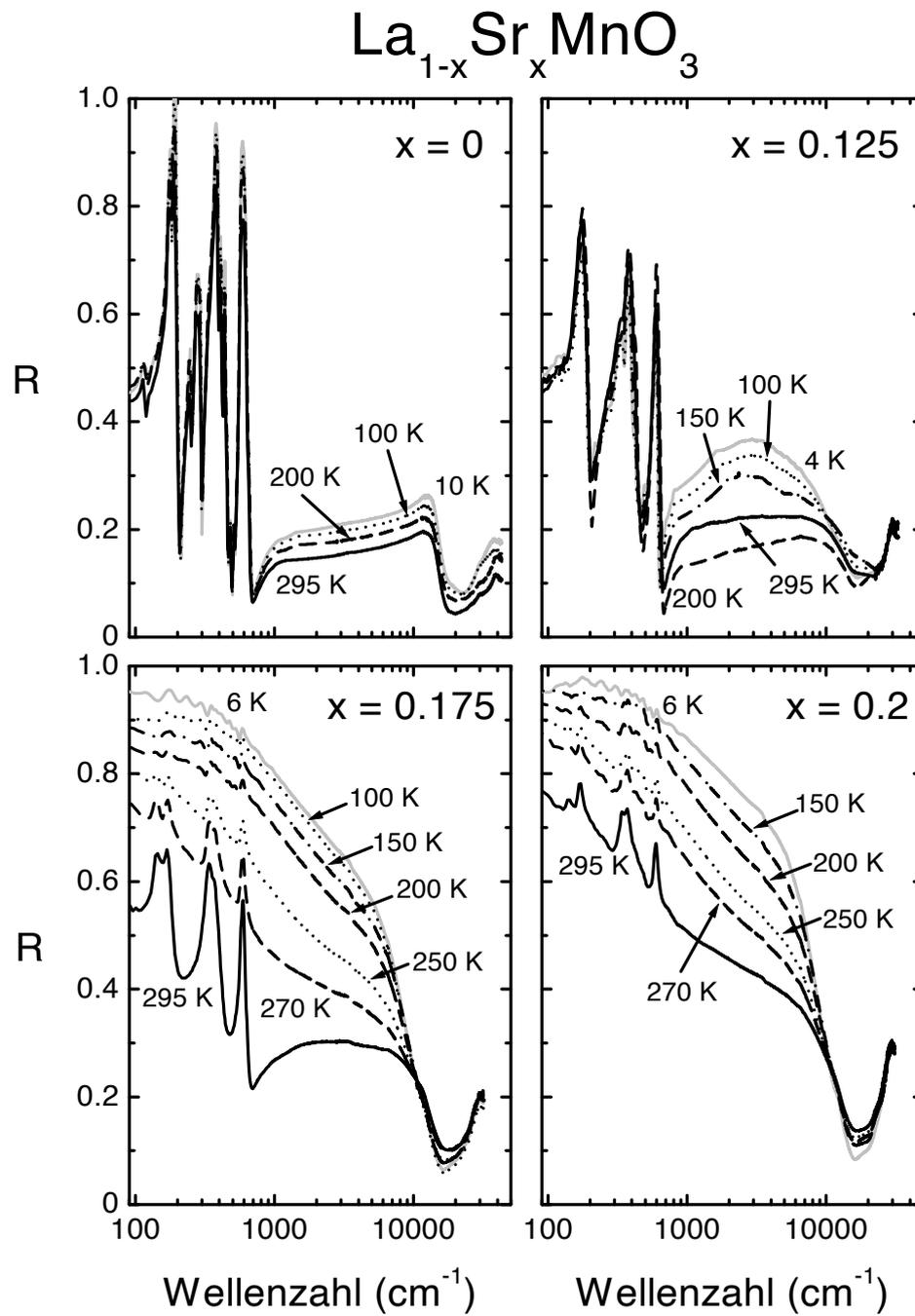


Abbildung 6.4: Gemessene Reflektivität R in der Dotierungsreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$).

6.3 Phononeneigenschaften

6.3.1 Isolierende Proben

Wie in Abschnitt 4.2 dargestellt, überträgt sich die Symmetrie einer Kristallstruktur unmittelbar auf das Phononenspektrum. Neben der Röntgenstrukturanalyse liefert daher die IR-Spektroskopie wichtige Hinweise auf strukturelle Phasen. Für ein Dotierungssystem wie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mit seiner Vielfalt an verschiedenen Gitterstrukturen stellt daher die Analyse der Gitterschwingungen ein wichtiges Werkzeug zur Bestimmung der einzelnen Phasen dar.

LaMnO_3

Unterhalb von $T_{OO'} = 780$ K bildet LaMnO_3 die JT-verzerrte orthorhombische Pnma-Struktur aus. Man erwartet für diese Symmetrie 25 IR-aktive Gitterschwingungen (vgl. Tabelle 4.2). Für jede diese Moden erwartet man in der optischen Leitfähigkeit σ nach dem Lorentz-Modell eine Anregung, deren Halbwertsbreite durch die Dämpfung γ der jeweiligen Schwingung bestimmt ist. In Abbildung 6.5 ist der Realteil von $\hat{\sigma}$ für vier charakteristische Temperaturen aufgetragen.

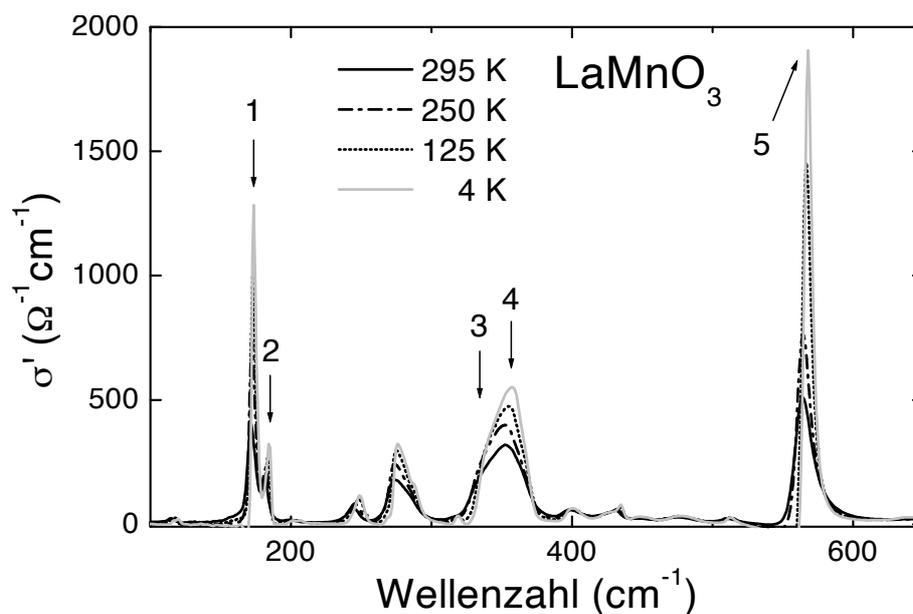


Abbildung 6.5: FIR-Bereich der optischen Leitfähigkeit von LaMnO_3 mit den Phononanregungen. Dargestellt sind vier charakteristische Temperaturen in der PM- und AFM-Phase ($T_N = 136$ K). Die mit Pfeilen markierten Anregungen wurden jeweils mit einem Lorentz-Oszillator angepasst.

Man erkennt wie bereits in der Reflektivität eine große Anzahl von Peaks. Eine genaue Betrachtung liefert bei Raumtemperatur 17 bzw. bei 4 K 20 sichtbare Phononen im Energiebereich zwischen 100 und 650 cm^{-1} . Diese gliedern sich in vier klar getrennten Frequenzbereiche bei etwa 170, 270, 350 und 560 cm^{-1} , in denen die 8 stärksten Anregungen liegen.

In der Arbeit von PAOLONE *et al.* (2000) finden die Autoren für einen undotierten LaMnO_3 Kristall bei Raumtemperatur 18, und bei 10 K 25 Phononenlinien in ihren Spektren. Ein genauer Vergleich mit den hier vorliegenden Daten zeigt, dass sie im Wesentlichen die gleichen Phononenfrequenzen finden (vgl. Tabelle 6.2). In ihrer Analyse mit dem Lorentz-Modell werden nur für mehrere Anregungen zur Anpassung zwei Oszillatoren benutzt, die hier als eine Phononenschwingung gezählt wurden. Die Zahl der Phononenmoden stimmt also sehr gut mit dem für die Pnma-Struktur gruppentheoretisch vorhergesagten Wert überein.

Tabelle 6.2: Eigenfrequenzen der beobachteten Phononenmoden von LaMnO_3 bei 295 K und 4 K in cm^{-1} . Die mit **P** gekennzeichneten Werte stammen aus PAOLONE *et al.* (2000). Die grau hinterlegten Moden wurden in ihrer Temperaturabhängigkeit näher analysiert (vgl. Abb. 6.6).

Osz. Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
4 K	117	119.5		173	184	202	206	249			277		287
P 10 K	116	119.5	162	172	183.5	201	207	245	249	268	275	280	287
295 K	115			171	181	199		244			273		
P 300 K	114			172	181.5	199		245			275	280	287
Osz. Nr.	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	
4 K	319	342	356		400	426	435	449	478	513	566	641	
P 10 K	318	340	352	360	400	426	434	449	478	512	561	640	
295 K	316	335	352		399	425	431	449	477	512	563	641	
P 300 K	315		350	362	400	430		450	475	512	563	640	

Mit abnehmender Temperatur werden die einzelnen Peaks deutlich schmaler und höher. Dies spiegelt die Zunahme der Phononenlebenszeit wider ($\gamma \sim 1/\tau$), da Streuprozesse mit thermischen Phononen mit sinkender Temperatur abnehmen. Dies führt auch dazu, dass Moden, die bei hohen Temperaturen nicht zu unterscheiden sind, nun als getrennte Anregungen sichtbar werden. Die Zahl der Moden wird daher größer.

Um den Einfluss der antiferromagnetischen Ordnung bei $T_N = 136$ K genauer zu untersuchen, wurden die fünf stärksten Anregungen in den σ -Spektren (Pfeile in Abb. 6.5)

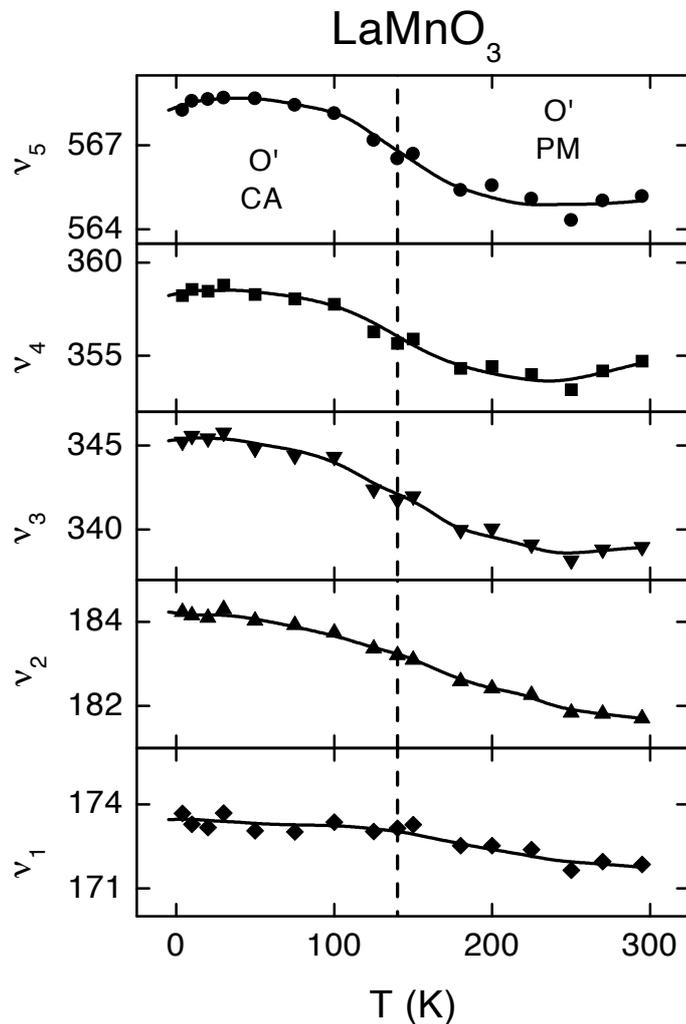


Abbildung 6.6: Temperaturabhängigkeit der Eigenfrequenzen der fünf stärksten Gittermoden von LaMnO_3 (Pfeile in Abb. 6.5). Alle Frequenzen sind in Einheiten von cm^{-1} gegeben, die antiferromagnetische Ordnungstemperatur $T_N = 136 \text{ K}$ ist mit einer gestrichelten Linie dargestellt. Die durchgezogenen Linien dienen der Blickführung.

mit Lorentz-Oszillatoren angepasst. Die Temperaturabhängigkeit der daraus gewonnenen Eigenfrequenzen ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Diese Moden wurden auch deshalb ausgewählt, da sie bei den Frequenzen der drei kubischen Eigenschwingungen liegen, und daher deren Schwingungscharakter besitzen sollten. In dieser Deutung sind ν_1 und ν_2 *external*, ν_3 und ν_4 *bending* und ν_5 *stretching* Moden.

Alle fünf Frequenzen zeigen einen Anstieg zu tieferen Temperaturen hin. Während

aber die beiden niederfrequenten Moden ν_1 und ν_2 einen nahezu linearen Anstieg im gesamten Temperaturbereich zeigen, findet man für die drei anderen, höherfrequenten Moden um T_N eine starke Zunahme. Ihre Eigenfrequenzen variieren ober- und unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur dagegen weniger mit der Temperatur.

Die Ursache für diese Kopplung der Gitterschwingungen mit der magnetischen Ordnung liegt sehr wahrscheinlich in der Struktur der antiferromagnetischen Ordnung. Wie in Abschnitt 5.4 erwähnt, bildet LaMnO_3 eine antiferromagnetische Schichtstruktur aus, die unterschiedliche Mn–O-Bindungslängen besitzt. Da die Moden ν_3, ν_4 und ν_5 eng mit den kubischen *bending* und *stretching* Moden verwandt sind, reagieren sie auf eine Veränderung dieses Abstandes bei T_N . Die *external* Typen ν_1 und ν_2 sind dagegen unbeeinflusst von dieser Veränderung, und zeigen nur das für thermische Kontraktion erwartete lineare Abhängigkeitsgesetz.

Gestützt wird dieses Bild auch durch Neutronenstreuexperimente (HUANG *et al.*, 1997). Die Gitterparameter a und c zeigen bei T_N deutliche Anomalien, während b nahezu linear abnimmt. Dies ist konsistent mit einer Zunahme der Verzerrung der MnO_6 -Oktaeder. Eine Zunahme der damit verknüpften orbitalen Ordnung der Mn $3d$ -Orbitale in der AF-Phase wurde tatsächlich mit Hilfe von resonanter Röntgenstreuung beobachtet (MURAKAMI *et al.*, 1998).

Im undotierten LaMnO_3 existiert daher eine enge Verknüpfung von orbitalen und strukturellen Freiheitsgraden. Die unterhalb von $T_{OO'} = 780$ K einsetzende orbitale Ordnung wird mit dem Einsetzen der antiferromagnetischen Ordnung noch stärker, die Verzerrung der Struktur nimmt zu. Diese strukturellen Änderungen wirken sich deutlich auf die Phononenfrequenzen der Gittermoden aus, die eng mit dem Mn–O-Abstand und Mn–O–Mn-Bindungswinkel verknüpft sind.

$\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{0.925}\text{Sr}_{0.075}\text{MnO}_3$

Ersetzt man einen kleinen Anteil ($x < 0.1$) Lanthan in LaMnO_3 durch Strontium, so bleibt die Struktur unterhalb von Raumtemperatur unverändert (vgl. Abb. 5.1). Die Gittersymmetrie ist immer noch die JT-verzerrte, orthorhombische O' -Phase. Die magnetische Ordnungstemperatur bleibt beinahe unverändert, nur weisen im Grundzustand die beiden ferromagnetischen Untergitter der A -Typ-Struktur eine FM Kantung mit einem Winkel kleiner 180° auf.

Die Phononenspektren für $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{0.925}\text{Sr}_{0.075}\text{MnO}_3$ (Abbildung 6.7) weisen immer noch eine große Anzahl von Anregungspeaks auf. Im Gegensatz zum undotierten LaMnO_3 reichen jedoch zur Modellierung der optischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur bereits 15 Lorentz-Oszillatoren aus (gestrichelte Linie in Abb. 6.7). Die zunehmende Gitterunordnung durch die Dotierung führt zu einem Verschwinden der schwächsten Moden. Gleichzeitig nimmt die Breite der Linien deutlich zu.

Im Vergleich mit der reinen LaMnO_3 Probe (Abbildung 6.8) erkennt man eine graduelle Abnahme der Phononenanzahl. Die Phononenmoden konzentrieren sich auf drei

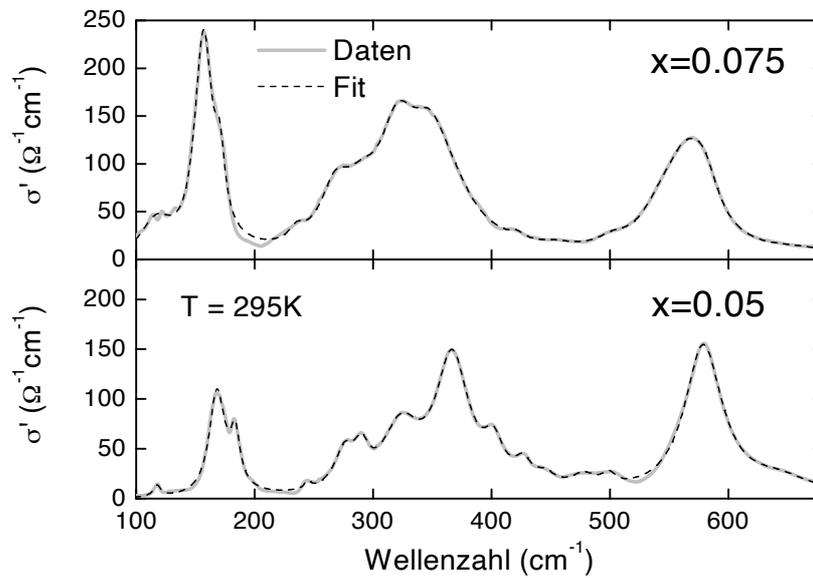


Abbildung 6.7: Frequenzabhängigkeit der optischen Leitfähigkeit von $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ (unteres Teilbild) und $\text{La}_{0.925}\text{Sr}_{0.075}\text{MnO}_3$ (oberes Teilbild) im Bereich der Phononen bei Raumtemperatur. Die gestrichelten Linien zeigen einen Fit mit jeweils 15 Lorentz-Oszillatoren.

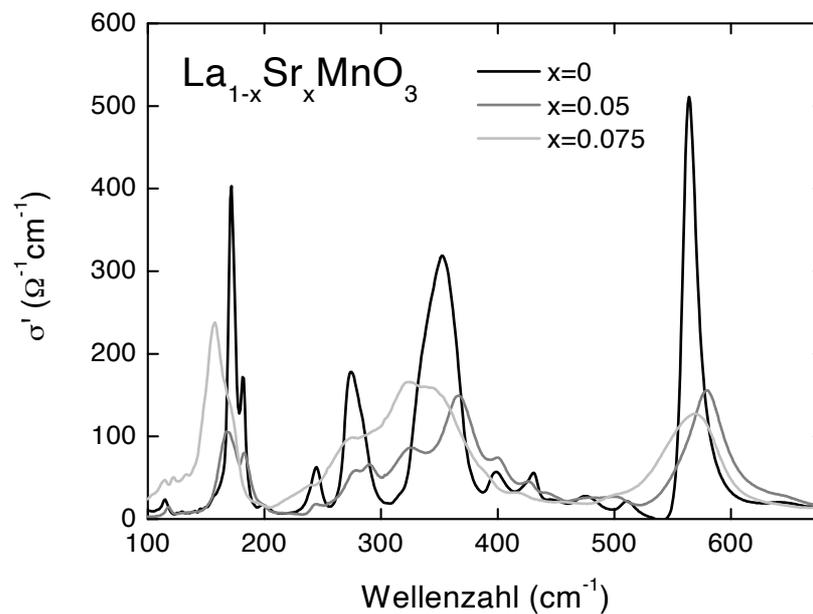


Abbildung 6.8: Vergleich der optischen Leitfähigkeit der niedrig dotierten $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Proben ($x \leq 0.075$) im Phononenbereich.

Gruppen. Mit der Konzentration x nimmt auch der Toleranzfaktor t zu, der ein Maß für die Abweichung von der kubischen Gittersymmetrie ist. Die drei dominanten Phononengruppen dürften daher den kubischen Moden (*external*, *bending* und *stretching*) entsprechen. Das Phononenspektrum ist also eng mit der Symmetrie und Ordnung des Kristallgitters verknüpft.

$x = 0.125$ und 0.15

Im mittleren Konzentrationsbereich $0.1 \leq x \leq 0.17$ tauchen im Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ zwei neue Modifikationen der orthorhombischen Pnma-Struktur auf (vgl. Abb. 5.1). Für Raumtemperatur ist die JT-unverzerrte O -Phase stabil, während der Grundzustand bei tiefen Temperaturen durch die ferromagnetische, pseudokubische O' -Phase gebildet wird. In einem mittleren Temperaturbereich um etwa 200 K bleibt die für niedrigere Konzentrationen dominante JT-verzerrte O' -Phase erhalten, die gleichzeitig eine gekantete ferromagnetische Ordnung aufweist.

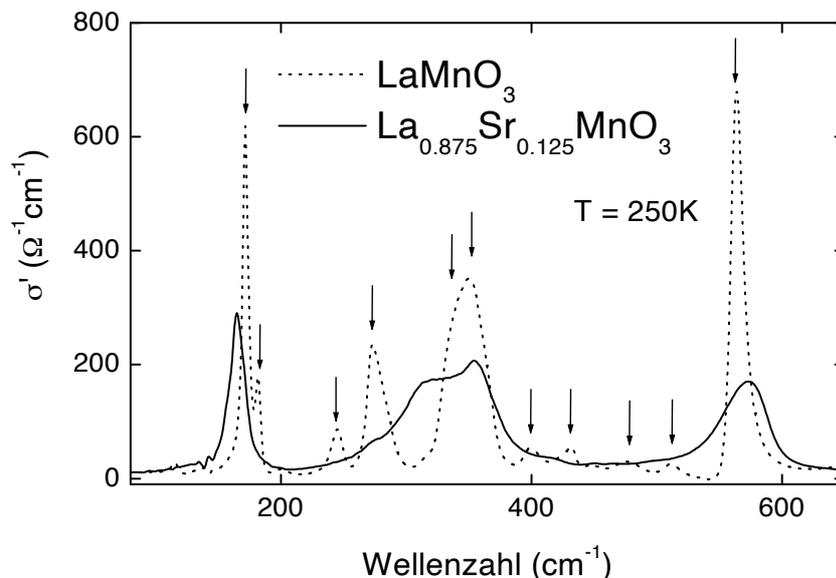


Abbildung 6.9: Vergleich der optischen Phononenmoden von LaMnO_3 (gestrichelte Linie) und $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ (durchgezogene Linie) bei 250 K. Bei dieser Temperatur befinden sich beide Proben in der JT-verzerrten O' -Phase. Die Pfeile deuten die Eigenfrequenzen klar getrennter Moden von LaMnO_3 an.

Ein Vergleich der Phononenmoden von LaMnO_3 und $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ bei 250 K ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Bei dieser Temperatur befinden sich beide Proben in der O' -Phase. Wie schon bei $x = 0.05$ und $x = 0.075$ beobachtet, dominieren in der dotier-

ten Probe drei Phononengruppen. Die mittlere zeigt dabei eine deutliche Doppelstruktur. Die schwächeren Moden in LaMnO_3 sind aufgrund der Unordnung verschwunden oder ausgeschmiert. Gleichzeitig wird die Gittersymmetrie durch die Abnahme der JT-Verzerrung erhöht. Das Phononenspektrum nimmt daher schon deutlich kubische Züge an.

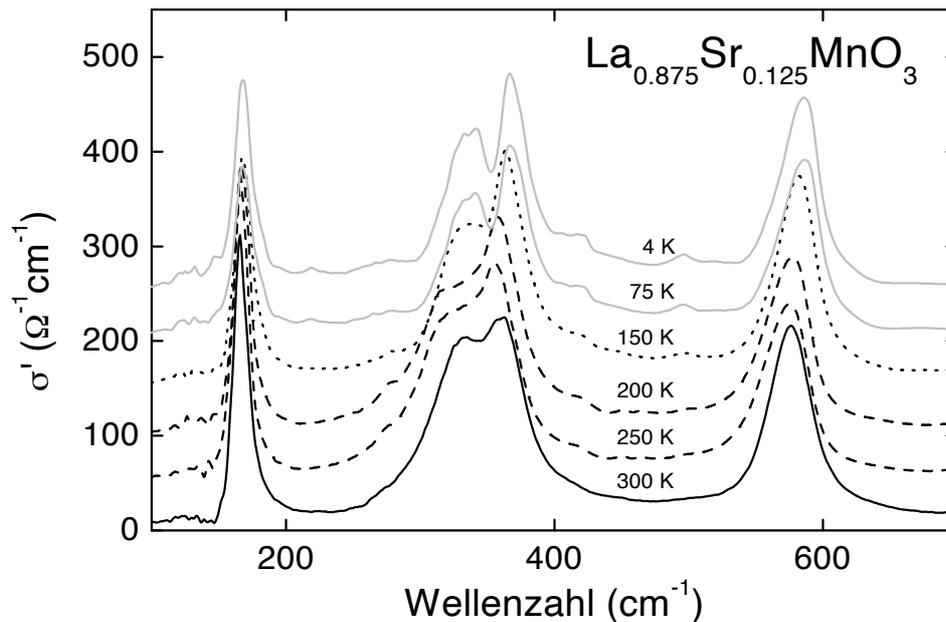


Abbildung 6.10: Phononenmoden von $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ als Funktion der Frequenz für ausgewählte Temperaturen [Durchgezogene Linie: 300 K (O/PM); gestrichelte Linien: 250 K und 200 K (O'/PM); gepunktete Linie: 150 K (O'/CA); durchgezogene graue Linien: 75 K und 4 K (O''/FM)]. Zur besseren Übersicht wurde σ' für jede Temperatur, mit Ausnahme von 300 K, um $50 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ nach oben verschoben.

Die Temperaturabhängigkeit der optischen Leitfähigkeit von $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ ist in Abbildung 6.10 gezeigt. Die Temperaturen mit gleichen strukturellen und magnetischen Phasen sind dabei durch identische Linienstile ausgezeichnet. Die niederfrequente *external* Mode bei etwa 165 cm^{-1} zeigt nur eine sehr schwach Temperaturabhängigkeit. Im mittleren Frequenzbereich zwischen 300 und 400 cm^{-1} nimmt die Aufspaltung der *bending* Schwingung mit abnehmender Temperatur deutlich zu. Gleichzeitig erkennt man auch eine Veränderung der Eigenfrequenzen dieser beiden Phononen, die auch für die hochfrequente ($\nu \approx 580 \text{ cm}^{-1}$) *stretching* Mode beobachtet wird. Zwischen den drei Gruppen tauchen mit abnehmender Temperatur mehrere schwache Anregun-

gen auf. Dies deutet eventuell auf eine Überstruktur in der O'' -Phase aufgrund der orbitalen Ordnung hin. Detaillierte gitterdynamische Rechnungen wären zur Klärung dieses Effektes notwendig.

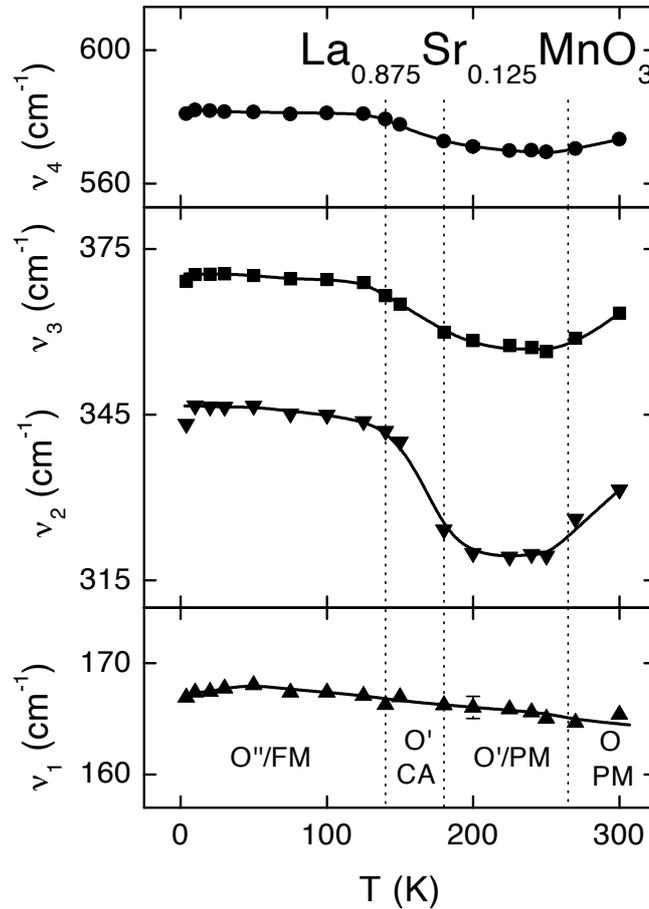


Abbildung 6.11: Temperaturabhängigkeit der dominanten Phononen-Eigenfrequenzen ν_i von $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$. Die Phasengrenzen sind durch vertikale, gestrichelte Linien angedeutet. Die durchgezogenen Linien dienen der Blickführung.

Zur genaueren Auswertung der Verknüpfung der einzelnen Frequenzverschiebungen mit den verschiedenen Phasen wurden die σ' -Spektren mit vier Lorentz-Oszillatoren angenähert. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Abbildung 6.11 gezeigt. ν_1 bezeichnet dabei die Frequenz der *external*, ν_2 und ν_3 die der beiden *bending* und ν_4 die der *stretching* Moden.

Die drei orthorhombische Phasen O , O' und O'' unterscheiden sich hauptsächlich durch unterschiedliche Mn–O-Abstände und Mn–O–Mn-Bindungswinkel. Die JT-verzerrte O' -Struktur ist charakterisiert durch zwei nicht äquivalente Sauerstoff-Plätze mit unterschiedlichen Abständen zum benachbarten Mangan-Ion. In den unverzerrten O - und O'' -Strukturen verschwindet dieser Unterschied nahezu (PINSARD *et al.*, 1997b). In der niederfrequenten *external* Mode schwingt der MnO_6 -Oktaeder als Einheit gegen die kubische La/Sr-Umgebung, und wird daher nicht durch eine Veränderung der internen Ionen-Abstände beeinflusst. ν_1 zeigt daher im Rahmen der Messgenauigkeit nur den normalen, nahezu linearen Anstieg der Eigenfrequenz zu tiefen Temperaturen. An den Phasengrenzen beobachtet man keine Anomalien.

Deutlich erkennbar dagegen sind Veränderungen von ν_2 , ν_3 und ν_4 beim Übergang zwischen den einzelnen Phasen. Dabei zeigt die untere *bending* Mode ν_2 mit Verschiebungen in der Größenordnung von 10% den größten Effekt. Beim Wechsel von O zu O' nehmen die Eigenfrequenzen aller drei Moden ab (*softening*). Die Ursache für diesen Effekt dürfte die Zunahme des Mn–O-Abstandes in der äquatorialen MnO_4 -Ebene (ARGYRIOU *et al.*, 1996; PINSARD *et al.*, 1997a,b) mit der damit verbundenen Abschwächung der Mn–O-Bindung sein.

Ähnlich wie für die reine LaMnO_3 Probe steigen die Eigenfrequenzen beim Übergang von der paramagnetischen in die gekantet antiferromagnetische Phase wieder stark an. Es ist aber unklar, ob dieser Anstieg von der magnetischen Kopplung der Mn-Ionen herrührt, oder ob er ein Vorbote des strukturellen Übergangs von O' nach O'' ist, der gleichzeitig mit der ferromagnetischen und orbitalen Ordnung auftritt. Tatsächlich wird von LEE UND MIN (1997) ein Anstieg der Phononen-Eigenfrequenzen beim Einsetzen der FM-Spinausrichtung auf der Basis einer mean-field Näherung der DE-Wechselwirkung vorhergesagt. Allerdings spielt der DE-Mechanismus dabei eine entscheidende Rolle, der im isolierenden Grundzustand von $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ wohl nur eine untergeordnete Bedeutung hat. Der strukturelle Phasenübergang mit der Änderung der lokalen Symmetrie der MnO_6 -Oktaeder scheint daher die Hauptursache für den beobachteten Frequenzanstieg der *bending* und *stretching* Moden zu sein.

Um diese strukturellen Veränderungen näher zu beleuchten, wurden mit Hilfe von temperaturabhängiger Röntgenstreuung die Gitterparameter des $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ Einkristalls gemessen. Dabei wurde ein Pulverdiffraktometer der Firma Stoe mit einem Stickstoff Kühlaggregat (Typ Cryostream Cooler) von Oxford Instruments verwendet. Die Variation der Gitterparameter mit T ist in Abbildung 6.12 dargestellt. a , $b/\sqrt{2}$ und c sind dabei jeweils das $\sqrt{2}$ -fache ihrer Projektion auf die kubische Einheitszelle (vgl. Gl. 5.1–5.3 auf Seite 39). Ihr Verhältnis zueinander gibt daher auch die Abweichungen von der kubischen Struktur wieder.

Bei Raumtemperatur, in der paramagnetischen O -Phase, sind a und $b/\sqrt{2}$ etwa gleich groß, c ist $\approx 0.6\%$ größer. Die c -Achse nimmt monoton mit sinkender Temperatur ab, während die a - und b -Achse bei $T_{OO'}$ stark voneinander abzuweichen beginnen. In

der O' -Phase gilt $a > c > b/\sqrt{2}$ und die Abweichungen von der kubischen Struktur sind am größten. Eine Rietveld-Analyse von Neutronenstreudaten (ARGYRIOU *et al.*, 1996; PINSARD *et al.*, 1997a,b) ergibt für diese Phase drei stark unterschiedliche Mn–O-Abstände, entsprechend der starken JT-Verzerrung der MnO_6 -Oktaeder. Mit Einsetzen der CA-Ordnung nähern sich a und $b/\sqrt{2}$ wieder stark an. In der ferromagnetischen O'' -Phase differieren die drei Gitterparameter wieder nur um $\approx 0.5\%$, was auf eine deutliche Reduzierung der statischen JT-Verzerrung schließen lässt. Eventuell sind in dieser Phase auch dynamische Verzerrungen vorhanden.

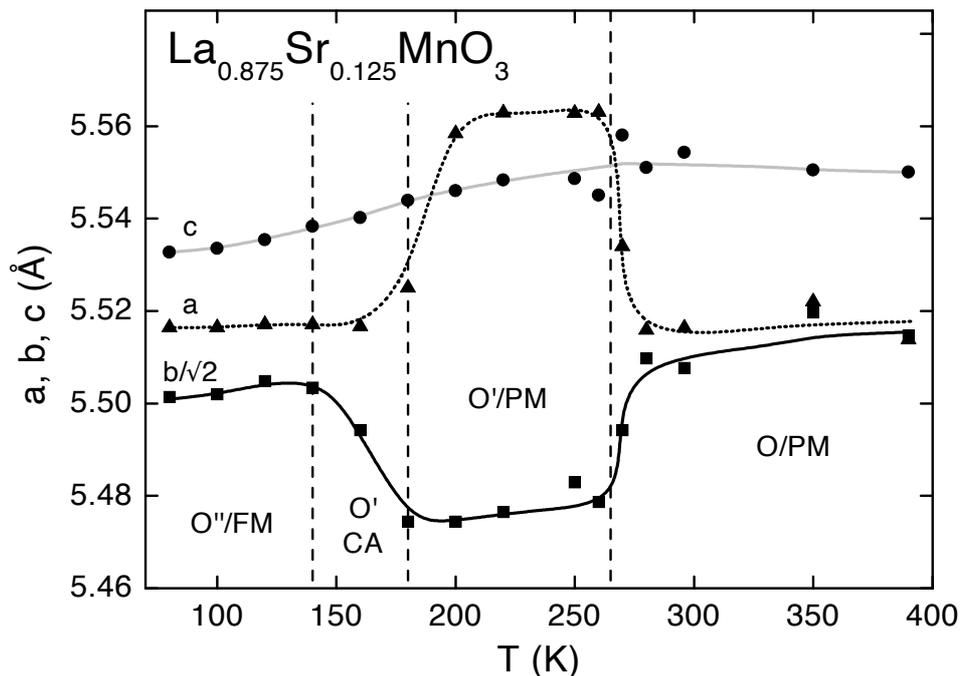


Abbildung 6.12: Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter von $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$. Die Grenzen zwischen den verschiedenen strukturellen und magnetischen Phasen sind durch gestrichelte vertikale Linien angedeutet.

Die strukturellen Parameter der $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ Probe zeigen also starke Änderungen bei den gleichen Temperaturen wie die Eigenfrequenzen der *bending*- und *stretching*-Moden. Die interne Mn–O-Konfiguration ist daher ein bestimmende Parameter für diese beiden Gittermoden. Am magnetischen Übergang $PM \rightarrow CA$ gibt es sowohl in den optischen als auch in den Röntgen-Messungen deutliche Anzeichen für eine Kopplung der strukturellen Freiheitsgrade mit den magnetischen. Messungen der Phononenspektren im Magnetfeld könnten Aufschluss über die Bedeutung der CA-Phase

liefern. Eine gezielte Variation des Kantungswinkels und deren Rückkopplung auf das Gitter erlaubt möglicherweise auch Einsichten darüber, ob Phasenseparation in dieser Phase eine Rolle spielt.

Die optische Leitfähigkeit von $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ für den FIR-Bereich ist in Abbildung 6.13 gezeigt. Wieder ist die Dominanz der drei kubischen Moden offensichtlich. Ähnlich wie bei der Sr-Konzentration $x = 0.125$ tritt bei tiefen Temperaturen in der O'' -Phase deutlich mehr Struktur in den Spektren auf. Dies könnte ein Hinweis auf eine dynamische JT-Verzerrung in dieser Struktur sein. Andererseits könnte aber auch die orbitale Ordnung für diesen Effekt verantwortlich sein. Mit den optischen Daten alleine ist eine Klärung dieser Frage nicht möglich.

Die Aufspaltung der *bending* Mode ist deutlich geringer als für $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$. Dies ist ein Zeichen dafür, dass der Toleranzfaktor für $x = 0.15$ zugenommen hat, und dass die orthorhombischen Abweichungen von der kubischen Symmetrie kleiner geworden sind.

Die drei Hauptmoden wurden wieder mit Lorentz-Oszillatoren angepasst. Die Ergebnisse für die Eigenfrequenzen sind in Abbildung 6.14 aufgetragen. Die *external* Mode zeigt den schon bekannten linearen Anstieg zu tiefen Temperaturen. Bei den beiden anderen Schwingungstypen ist an der magnetischen Phasengrenze $\text{PM} \rightarrow \text{FM}$ eine deutliche Änderung in der Schwingungsfrequenz zu beobachten. Während aber bei der *stretching* Mode ν abnimmt, erkennt man für die *bending* Mode eine Zunahme der Eigenfrequenz. Ähnlich wie beim reinen LaMnO_3 scheint also hier eine starke Kopplung zwischen Gitter und magnetischen Moment vorzuliegen. Offensichtlich wirkt sich dies aber unterschiedlich auf die Mn–O-Bindungslängen und Mn–O–Mn-Bindungswinkel aus. Die vom Abstand der Atome bestimmte *stretching* Mode wird weicher, die vom Winkel dominierte *bending* Mode härter. Strukturell wird eine ähnliche Entwicklung für eine $x = 0.165$ Probe beobachtet (DABROWSKI *et al.*, 1999). Am ferromagnetischen Übergang nimmt der mittlere Mn–O-Abstand leicht zu ($\approx 0.003 \text{ \AA}$), während der Bindungswinkel um etwa 0.4° abnimmt. Erklärt wird dies durch die Zunahme des metallischen Charakters der Mn–O-Bindung unterhalb von T_C . Zusätzliche Ladungsträger schirmen die Ionenrümpfe ab, und sorgen so für die beobachteten strukturellen Veränderungen.

Am eigentlichen strukturellen Phasenübergang $O \rightarrow O''$ treten keine weiteren Anomalien auf. Dies zeigt die enge Verwandtschaft dieser beiden Strukturen. Sowohl Bindungswinkel als auch Bindungslängen scheinen zwischen beiden Phasen kontinuierlich zu variieren.

Einschränkend ist zu erwähnen, dass die Natur des magnetischen Übergangs für $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ noch nicht eindeutig geklärt ist. Die Existenz einer gekantet antiferromagnetischen oder phasenseparierten Struktur im Temperaturbereich zwischen 230 und 190 K kann nicht ausgeschlossen werden. In den Suszeptibilitätsmessungen (Abbildung 6.3 auf Seite 53) beobachtet man in diesem Temperaturbereich nur ein brei-

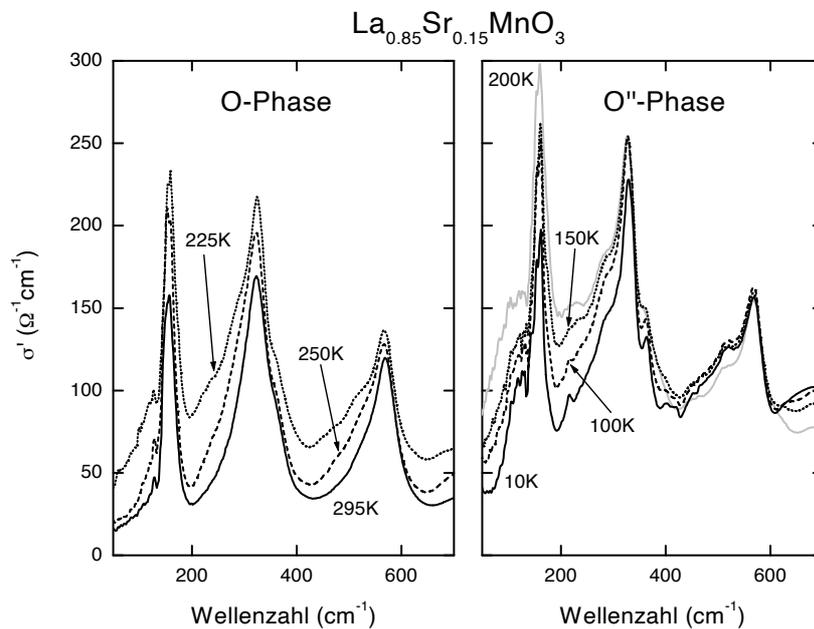
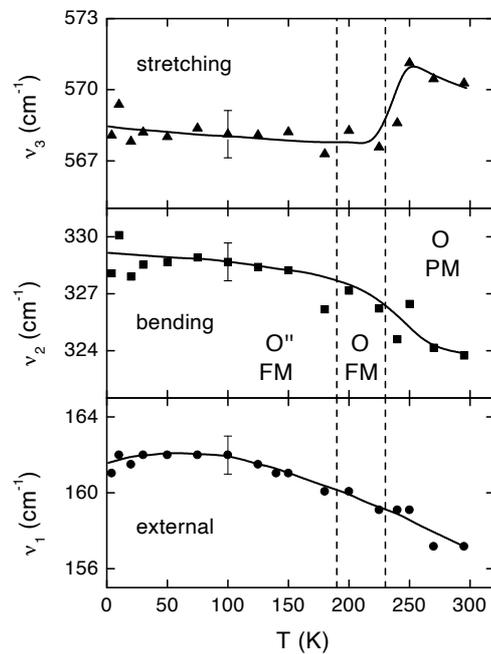


Abbildung 6.13: Optische Leitfähigkeit von $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ im Bereich der Phononen-Anregungen. Das linke bzw. rechte Teilbild zeigt die Spektren für Temperaturen in der O- bzw. O''-Phase.

Abbildung 6.14: T -Abhängigkeit der Oszillatorfrequenzen der drei Hauptphononen-Moden von $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$. Die *bending*- und die *stretching*-Mode zeigen beim Übergang von der PM- in die FM-Phase (gestrichelte Linie) Anomalien, die *external*-Mode nicht. Die durchgezogenen Linien dienen der Blickführung.



tes Maximum. Der Widerstand (Abb. 6.1) zeigt metallisches Verhalten, was mit ferromagnetischem Doppelaustausch konsistent wäre. Magnetische Neutronenstreuung könnte hier für mehr Klarheit sorgen. Die beobachteten Verschiebungen der Phononen-Eigenfrequenzen unterscheiden sich aber deutlich von der $x = 0.125$ Probe, für die die CA/PS Phase gesichert scheint. Anhand der optischen Messungen liegt es daher nahe, dass für die Konzentration $x = 0.15$ keine CA/PS-Phase mehr auftritt.

6.3.2 metallische Proben

Etwa ab einer Sr-Konzentration von $x = 0.16$ ändert sich bei Raumtemperatur die Gittersymmetrie von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ von orthorhombisch zu rhomboedrisch. Für die Raumgruppe $R\bar{3}c$ erwartet man nur noch 8 IR-aktive Phononenmoden (ABRASHEV *et al.*, 1999). Mit abnehmender Temperatur tritt gleichzeitig mit der ferromagnetischen Ordnung ein Isolator-Metall-Übergang auf. Der Grundzustand wird im Bereich $0.165 \leq x \leq 0.21$ von einer ferromagnetisch metallischen Phase gebildet, die wieder die orthorhombische Pnma-Symmetrie aufweist.

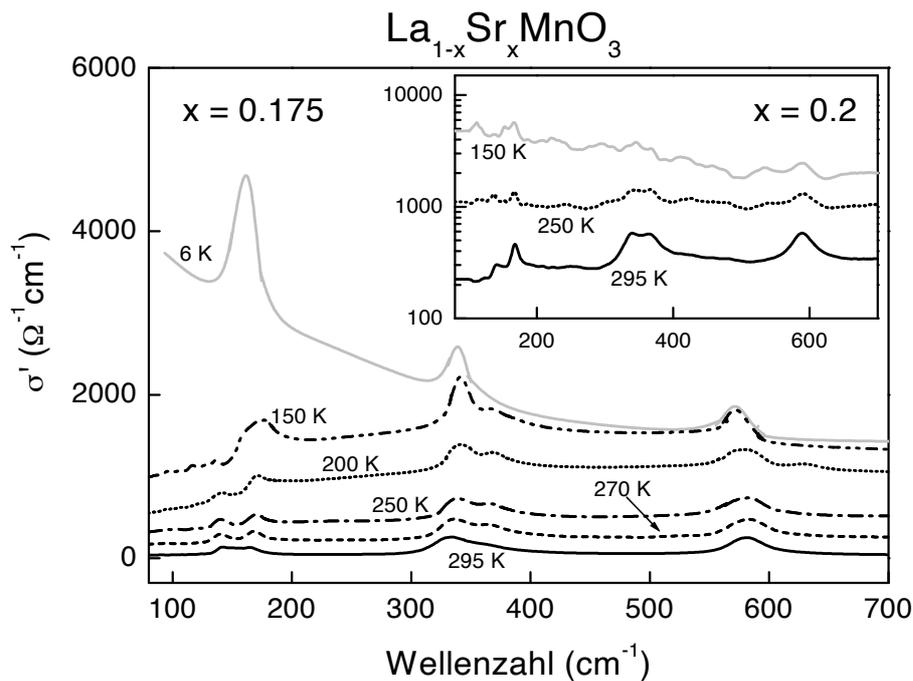


Abbildung 6.15: Optische Leitfähigkeit von $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ im Bereich der Phononen für ausgewählte Temperaturen. Der Inset zeigt die Leitfähigkeit von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ in halblogarithmischer Darstellung für $T \geq 150$ K.

Abbildung 6.15 zeigt die optische Leitfähigkeit für die Konzentrationen $x = 0.175$ und $x = 0.2$. Bei Raumtemperatur erkennt man noch die Phononenstruktur, die ausschließlich von den drei kubischen Moden dominiert wird. Der Toleranzfaktor ist für diese Konzentrationen schon sehr nahe an 1 ($t > 0.96$, TÖPFER UND GOODENOUGH (1997)), die Einheitszelle weist immer weniger Abweichungen von der kubischen Symmetrie auf. Mit abnehmender Temperatur steigt σ rasch an. Die thermische Versmälnerung ist noch sichtbar, aber die einzelnen Anregungen werden zunehmend vom elektronischen Untergrund überdeckt. Insbesondere für $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ kann man unterhalb von etwa 200 K kaum noch die einzelnen Phononen erkennen. Eine Auswertung mit Lorentz-Oszillatoren ist daher mit sehr großen Fehlern behaftet, und deshalb wurde hier darauf verzichtet.

Durch die hohen σ -Werte wird auch eine eventuell vorhandene Feinstruktur im Phononenspektrum verdeckt. Der Übergang zur orthorhombischen Gittersymmetrie ($x = 0.175$: $T_{RO} = 180$ K; $x = 0.2$: $T_{RO} = 100$ K), in der die Zahl der erlaubten Gitterschwingungen deutlich größer ist, ist in den Spektren nicht zu erkennen.

In dünnen Filmen ist die elektronische Abschirmung der Phononenmoden deutlich reduziert. Ihre Struktur ist wesentlich besser zu erkennen. In der rhomboedrischen Phase von $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ sind hier alle erlaubten 8 Moden sichtbar (HARTINGER, 2002).

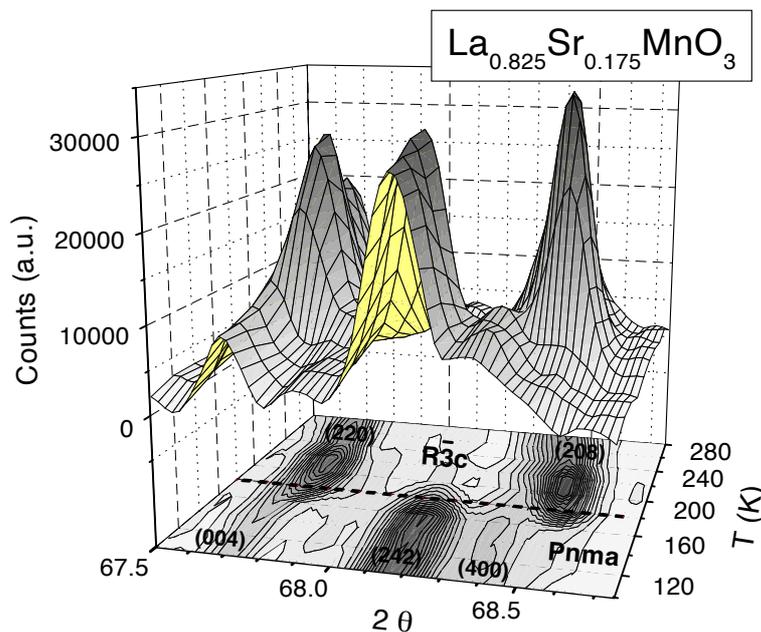


Abbildung 6.16: Änderung der Gittersymmetrie von $R\bar{3}c$ auf $Pnma$ für $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ im Röntgenspektrum am Beispiel des (220)- und (208)-Reflexes der $R\bar{3}c$ -Struktur.

Der strukturelle Übergang $R\bar{3}c \rightarrow Pnma$ ist im Röntgenspektrum deutlich sichtbar. In Abbildung 6.16 ist die Intensität des (220)- und (208)-Reflexes der $R\bar{3}c$ -Struktur für $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ temperaturabhängig aufgetragen.

Bei etwa 180 K ändert sich die Gittersymmetrie, und aus den zwei rhomboedrischen Reflexen werden die drei orthorhombischen (004)-, (242)- und (400)-Reflexe. Eine einfache Bragg-Auswertung liefert die Gitterparameter für die beiden Symmetrien. Zum besseren Vergleich wurden diese jeweils auf die kubische Einheitszelle umgerechnet (Gl. 5.1–5.5). In Bild 6.17 ist der mittlere kubische Gitterparameter \bar{a}_{kub} und das Volumen der kubischen Einheitszelle als Funktion der Temperatur aufgetragen.

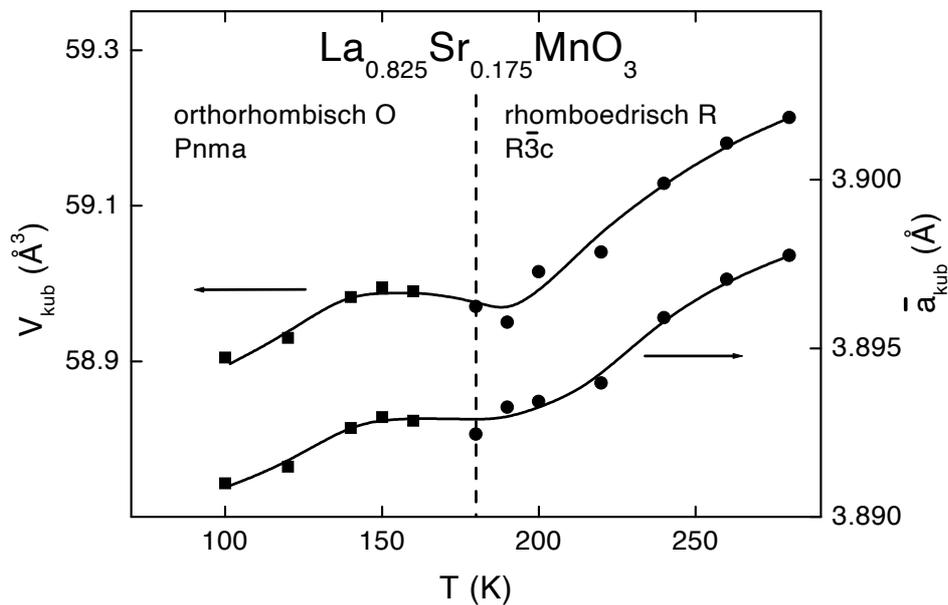


Abbildung 6.17: Temperaturabhängigkeit des auf die kubische Einheitszelle normierten Volumens V_{kub} (linke Achse) und des mittleren kubischen Gitterparameters \bar{a}_{kub} (rechte Achse) von $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$. An der Phasengrenze rhomboedrisch-orthorhombisch (gestrichelte Linie) ist deutlich eine Anomalie zu erkennen.

Beide Größen nehmen zunächst mit abnehmender Temperatur nahezu linear ab, entsprechend der thermischen Kontraktion des Kristalls. Um $T_{RO} \approx 180$ K erkennt man deutliche Abweichungen von diesem Verhalten, sowohl \bar{a}_{kub} als auch V_{kub} zeigen ein konstantes Plateau. Für $T \leq 150$ K ergibt sich wieder eine lineare Abnahme.

Ein analoges Verhalten wird auch für die Konzentration $x = 0.185$ beobachtet (DABROWSKI *et al.*, 1999). Die Mn–O-Bindungslänge der Mn–O–Mn-Bindungswinkel zeigen

dabei ganz ähnliche T -Abhängigkeiten. Es ist daher zu erwarten, dass die Phononenfrequenzen der *bending* und *stretching* Moden in gleicher Weise auf die Änderung der Gittersymmetrie reagieren. In Messungen an dünnen $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ Filmen sollte dieser Effekt beobachtbar sein.

6.4 Dynamische Leitfähigkeit

Die optische Leitfähigkeit im niederfrequenten Phononenbereich wird wie gesehen zu großen Teilen von den strukturellen Eigenschaften des Systems bestimmt. Im Energiebereich oberhalb davon ($E > 100$ meV) ist der dominante Faktor die elektronische Struktur. Neben Intra- und Interbandübergängen liegen auch Anregungen polaronischer Bindungszustände in diesem Energiebereich. Aufgrund deren starker Gitterkopplung sind auch hier Einflüsse der verschiedenen Gitterstrukturen zu erwarten. Im folgenden Abschnitt soll nun dieser Frequenzbereich genauer untersucht werden. Dabei wird wieder versucht, Verknüpfungen mit dem Phasendiagramm herzustellen.

6.4.1 LaMnO_3

Die undotierte LaMnO_3 Muttersubstanz befindet sich unterhalb von 780 K immer in der JT-verzerrten O' -Phase. Der DC-Widerstand (Abb. 6.1) steigt bis zu den tiefsten gemessenen Temperaturen an, und zeigt somit im gesamten Temperaturbereich isolierendes Verhalten. Weder die DC- noch die AC-Leitfähigkeit bis 1 GHz zeigt Signaturen des antiferromagnetischen Übergangs bei 140 K (SEEGER *et al.*, 1999). Für die elektronische Struktur sind daher nur geringe Temperaturabhängigkeiten zu erwarten.

Im Bild 6.18 ist der Realteil von $\hat{\sigma}$ zwischen etwa 1 und 5 eV aufgetragen. Bei etwa 1.6 eV ist eine scharfe Anregung zu erkennen. Mit abnehmender Temperatur nimmt ihr Maximalwert fast um einen Faktor 2 zu. Die Frequenzlage des Maximums (Inset von Abb. 6.18) zeigt bei etwa 180 K eine stufenartige Zunahme um $\approx 2.3\%$. Zu höheren Energien deutet sich ein weiterer Übergang bei etwa 5 eV an. Leider reicht der zur Verfügung stehende Frequenzbereich nicht aus, um diese Anregung vollständig zu erfassen. Überraschenderweise zeigt σ für diese hohen Energien immer noch eine starke Temperaturabhängigkeit.

Wie bereits erwähnt (Abschnitt 5.6), ist die Natur der durch Dotierung erzeugten Löcher in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ immer noch eine offene Frage. Lange Zeit wurde von einem Wechsel der Mangan-Ionisation von Mn^{3+} auf Mn^{4+} beim Ersetzen von La^{3+} durch Sr^{2+} ausgegangen. Neuere Messungen (JU *et al.*, 1997; KOIDE *et al.*, 2001; PARK *et al.*, 1996) geben aber klare Hinweise auf einen starken $O(2p)$ -Charakter der induzierten Lochzustände.

Detaillierte Untersuchungen zur elektronischen Konfiguration von LaMnO_3 wurden von SAITOH *et al.* (1995) durchgeführt. Auf der Basis von Photoemissions- und

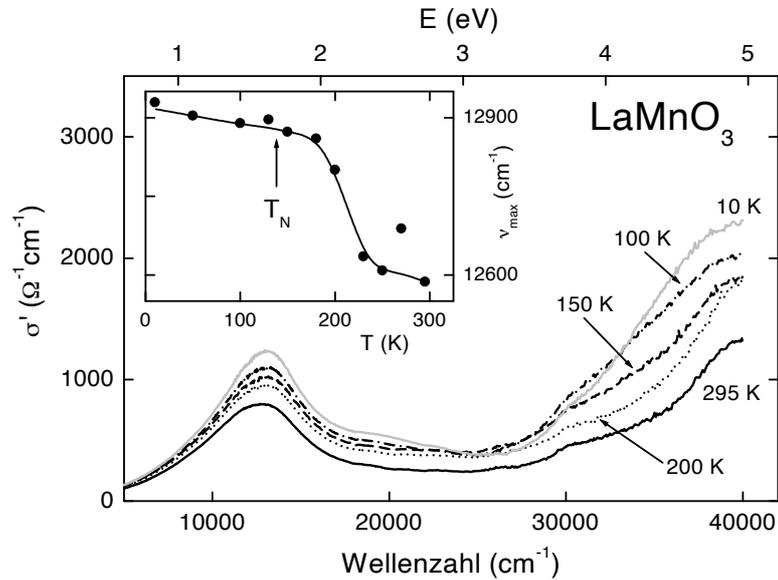


Abbildung 6.18: Optische Leitfähigkeit von LaMnO_3 für Energien > 1 eV. Der Inset zeigt die Temperaturabhängigkeit des Übergangs bei etwa 1.5 eV.

Röntgenabsorptions-Spektroskopie bestimmen sie mit Hilfe eines *cluster* Modells den Grundzustand. Dieser besteht demnach zu $\sim 50\%$ aus d^4 , zu $\sim 40\%$ aus $d^5\bar{L}$ und zu $\sim 10\%$ aus $d^6\bar{L}^2$. \bar{L} bezeichnet dabei einen $O(2p)$ -Lochzustand. Für die p - d Ladungstransfer-Energie erhalten sie den Wert $\Delta_{\text{eff}} = 1.8$ eV, für die d - d Coulomb-Wechselwirkung $U_{\text{eff}} = 6.8$ eV. LaMnO_3 wird daher zu den CT-Isolatoren gerechnet. Durch Sr^{2+} -Dotierung ins System gebrachte Löcher haben daher hauptsächlich p -Charakter.

Für die optische Leitfähigkeit hat dies wichtige Konsequenzen. Der Ursprung der 1.6 eV Anregung hängt entscheidend davon ab. Ein Übergang $e_g^1 \rightarrow e_g^2$ ist einerseits *on-site* wegen der Dipol-Auswahlregeln optisch verboten, und somit nur für einen e^- -Transfer zwischen benachbarten Mn-Ionen möglich (*inter-site* Übergang). Andererseits müsste er aufgrund der starken Hundschen Kopplung eine starke Abhängigkeit von der Ausrichtung der d -Spins besitzen. In der magnetisch geordneten Phase sollte der Übergang deutlich mehr Intensität zeigen. Experimentell nimmt aber die Höhe der Anregung kontinuierlich mit abnehmender Temperatur ohne Anomalie bei T_N zu.

Für einen Übergang $O(2p) \rightarrow e_g^2$ sprechen auch Messungen zur Polarisationsabhängigkeit dieser Anregung (TOBE *et al.*, 2001). Die beobachtete Anisotropie verschwindet erst oberhalb von $T_{OO'}$. Im paramagnetischen Bereich zwischen T_N und $T_{OO'}$ existiert dagegen eine starke Richtungsabhängigkeit für diesen Übergang. Die magnetische Isotropie der PM-Phase liefert für einen d - d Übergang keine Erklärung der beobachteten Anisotropie.

Auch die Natur der 5 eV Anregung ist bisher nicht eindeutig geklärt. Sie könnte vom Übergang $O(2p) \rightarrow e_{g\downarrow}$ oder von $e_g^1 \rightarrow e_g^2$ stammen. Im zweiten Fall würde die starke $p-d$ Hybridisierung die optischen Auswahlregeln aufheben, und der Übergang wäre erlaubt. Messungen zur Polarisations- und Magnetfeldabhängigkeit wären zur Klärung dieser Frage hilfreich.

6.4.2 $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$

Mit dem Ersetzen von La^{3+} durch Sr^{2+} in der Dotierungsreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ werden dem elektronischen System Elektronen entzogen. Dies führt einerseits zu einem graduellen Wechsel der antiferromagnetischen Struktur. Nach einer gekanteten AF-Phase wird für $x \geq 0.1$ der ferromagnetische Grundzustand bevorzugt. Andererseits besitzen diese Lochzustände auch eine gewisse Mobilität, die für kleine Konzentrationen $x < 0.17$ noch nicht zu metallischer Leitfähigkeit führt. Aber es existieren klare Hinweise auf Hüpfleitfähigkeit dieser Ladungsträger (SEEGER *et al.*, 1999). Ihre polaronischen Bindungszustände bewirken auch neue Anregungszustände in der optischen Leitfähigkeit.

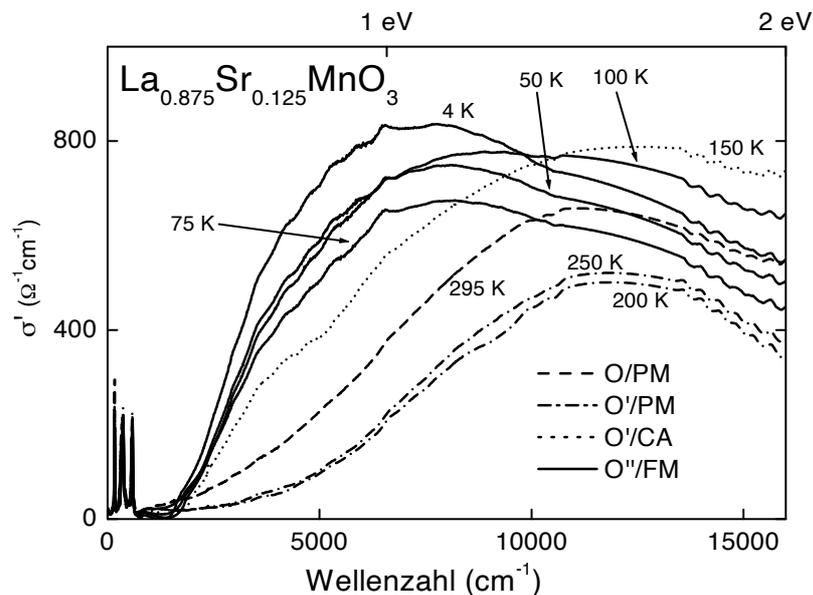


Abbildung 6.19: Frequenzabhängigkeit der optischen Leitfähigkeit von $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ für verschiedene Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 4 K. Die verschiedenen Phasen sind durch gleiche Linienstile ausgezeichnet.

Für die Konzentration $x = 1/8$ ist in Abbildung 6.19 die Frequenzabhängigkeit von σ für ausgewählte Temperaturen gezeigt. Bei 295 K, in der nicht JT-verzerrten O -Phase, ist wieder eine Anregung bei etwa 1.4 eV sichtbar. Nach dem Übergang in die statisch JT-verzerrte O' -Phase bei 265 K ist die Höhe dieses Übergangs zwar leicht reduziert, seine Lage bleibt aber bei der gleichen Frequenz. Dies spricht gegen eine $e_g^1 \rightarrow e_g^2$ Natur dieser Anregung, da in der O -Phase die e_g -Niveaus entartet sind. Allerdings könnten dynamische JT-Verzerrungen auf der Zeitskala der optischen Prozesse quasi-statisch erscheinen, und diese Entartung aufheben. Lokale JT-Effekte wurden bis zu Sr-Konzentrationen $x \approx 0.4$ auch experimentell nachgewiesen (LOUCA *et al.*, 1997). Für die Dotierung $x = 0.13$ wurde auch gezeigt (XIONG *et al.*, 1999), dass in allen Phasen die MnO_6 -Oktaeder Verzerrungen aufweisen. Nur das Verhältnis von kohärenten zu inkohärenten Störungen ändert sich in den O -, O' - und O'' -Phasen.

In der ferromagnetischen O'' -Phase wandert spektrales Gewicht zu niedrigeren Frequenzen, und ein zweiter asymmetrischer Peak taucht bei etwa 1 eV auf und bildet mit der 1.4 eV Anregung eine Doppelstruktur. Dieser neue optische Prozess ist in der undotierten LaMnO_3 Probe nicht sichtbar, und ist offensichtlich auf die vorhandenen Lochzustände zurückzuführen. Die ferromagnetische Spin-Ausrichtung bewirkt über DE-artige Wechselwirkungen eine gewisse Mobilität der Löcher. Sehr wahrscheinlich handelt es sich daher um inkohärente Anregungszustände dieser polaronisch ans Gitter gebundenen Ladungsträger. Für kleine Polaronen ist die Bindungsenergie etwa die halbe Energie des Anregungsmaximums (EMIN, 1993) und liegt daher bei etwa 0.5 eV.

In Bild 6.20 ist die Temperaturabhängigkeit der bei 1 eV gemessenen Leitfähigkeit mit dem spektralen Gewicht N_{eff} , das aus einer Integration von σ von 0.1 bis 2 eV erhalten wurde, verglichen. N_{eff} ist ein direktes Maß für die kinetische Energie der mobilen Ladungsträger. Beide Größen zeigen deutliche Anomalien an den strukturellen und magnetischen Phasengrenzen, ganz ähnlich wie die Eigenfrequenzen der *bending* und *stretching* Moden (Abb. 6.11). Dies deutet auf eine starke Kopplung der elektronischen mit den strukturellen Eigenschaften hin. Die Werte von $\sigma_{1\text{ eV}}$ und N_{eff} sind in der eigentlich isolierenden O'' -Phase erhöht, und weisen auf den polaronischen Charakter des Ladungstransports hin.

Die experimentellen Ergebnisse von Abb. 6.19 zeigen qualitativ den von MILLIS *et al.* (1996a,b,c) berechneten Verlauf. Eine wichtige Rolle in diesem Modell spielt die starke Elektron-Phonon Kopplung. In einer dynamischen *mean-field* Näherung wird die Bindung der Ladungsträger über den JT-Effekt an die Gitterschwingungen modelliert. Die Rechnungen ergeben einen Peak in σ , der mit abnehmender Temperatur in der Intensität zunimmt und zu tieferen Frequenzen schiebt. Es liegt daher nahe, anzunehmen, dass das System auch im Grundzustand bei tiefen Temperaturen durch quasi-statische JT-Verzerrungen gekennzeichnet ist. Allerdings ist dabei zu beachten, dass in diesem Modell die komplizierte Struktur der O'' -Phase mit ihrer orbitalen und/oder Ladungsordnung nicht berücksichtigt wird.

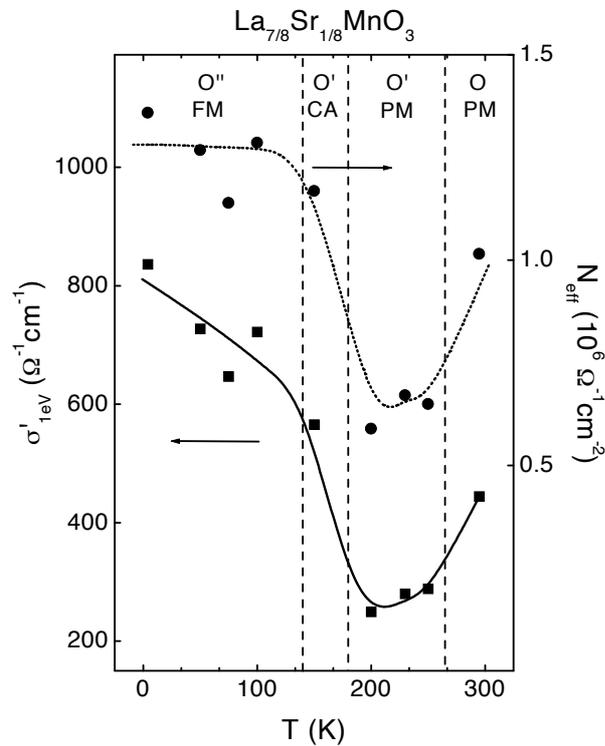


Abbildung 6.20: Temperaturabhängigkeit der optischen Leitfähigkeit σ bei 1 eV (Quadrate, linke Skala) und N_{eff} (Kreise, rechte Skala) von $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$. Die verschiedenen Phasen sind durch vertikale gestrichelte Linien abgegrenzt, die durchgezogenen Linien dienen der Blickführung.

Bei $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ ist die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der optischen Leitfähigkeit stark durch die Hüpfprozesse der lokalisierten Löcher geprägt. Das Fehlen einer Drude-Signatur im niederfrequenten Bereich (vgl. Abb. 6.10) und die isolierende DC-Leitfähigkeit sind weitere Hinweise auf den polaronischen Ursprung der 1 eV Anregung. In der O'' -Phase ist σ stark durch die Signatur kleiner Polaronen geprägt. Die Elektron-Phonon Kopplung ist dabei stark genug, die Polaronen in diesem Konzentrationsbereich zu lokalisieren. Bei zunehmender Löcherkonzentration wird diese Lokalisierung mehr und mehr aufgehoben, bis sie am Isolator-Metall-Übergang verschwindet. Im folgenden Abschnitt wird dies näher für die Konzentrationen $x = 0.175$ und 0.2 untersucht.

6.4.3 $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

Die optische Leitfähigkeit von $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ für Energien bis 4 eV ist in Bild 6.21 dargestellt. Oberhalb von $T_C = 270$ K ist das Spektrum wieder dominiert von zwei Anregungen. Während sich die höherenergetische am Rande des Messbereichs nur noch andeutet, liegt die andere bei etwa 1.35 eV. Bei Raumtemperatur, in der paramagnetisch isolierenden R -Phase, ähnelt das Spektrum sehr der Leitfähigkeit der $x = 1/8$ Dotie-

nung in der isolierenden O-Phase. Die 1.35 eV Anregung entspricht daher wieder dem Übergang $O(2p) \rightarrow e_g^2$. Ihre Anregungsenergie ist gegenüber der undotierten LaMnO_3 Probe wegen leichter Verschiebungen der Bandenergien etwas erniedrigt.

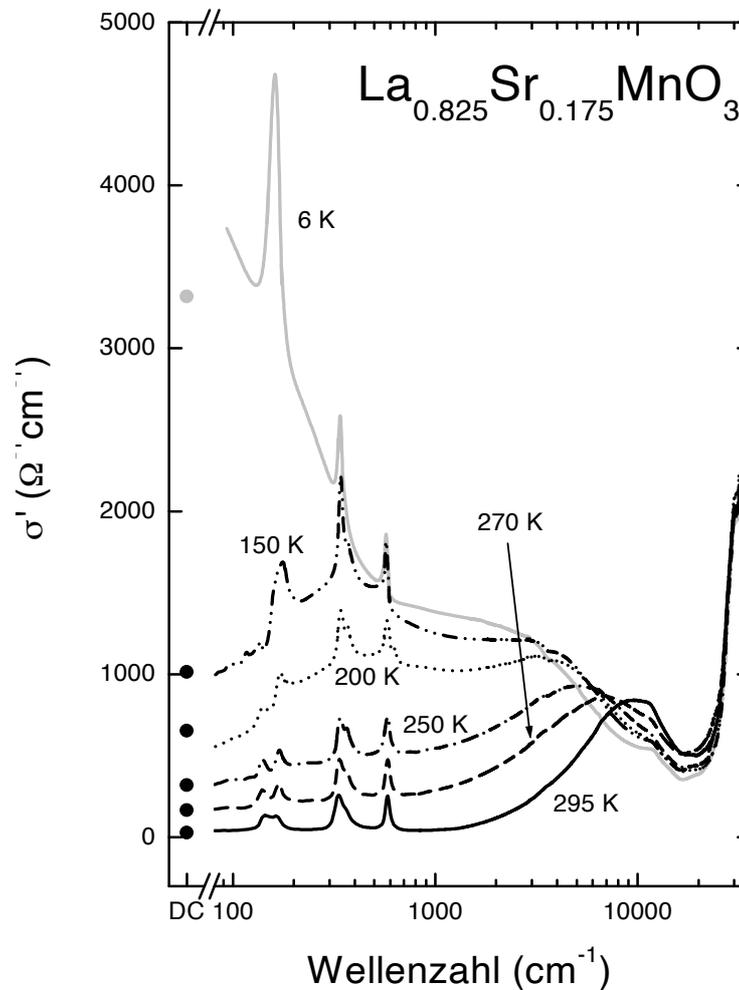


Abbildung 6.21: Optische Leitfähigkeit von $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ bis 4 eV in einer halblogarithmischen Skala. Die DC-Leitfähigkeit ist am linken Rand jeweils als gefüllter Kreis eingezeichnet.

In der ferromagnetisch geordneten und leitenden Phase nimmt ihr spektrales Gewicht mehr und mehr ab, und mit sinkender Temperatur wächst wieder eine zweite Anregung bei niedrigeren Frequenzen heraus. Dieser polaronische Prozess nimmt an

Intensität zu und wandert für kleine Temperaturen zu niedrigeren Energien. Ursache dafür ist die zunehmende Ausdehnung der Polaronen. Während sie zunächst an die dynamische Verzerrung eines einzelnen MnO_6 -Oktaeders gebunden sind, wächst ihre Größe zu tiefen Temperaturen hin auf etwa drei Mn-Plätze an (LOUCA UND EGAMI, 1999; LOUCA *et al.*, 1997). Die Ladungsdynamik entkoppelt damit in der leitenden Phase zunehmend von der dynamischen Gitterverzerrung.

Gleichzeitig beobachtet man auch im niederfrequenten Phononenbereich eine Zunahme von σ , die gut mit den Ergebnissen der DC-Messung (Kreise in Abb. 6.21) übereinstimmt. Damit unterscheidet sich die $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ Probe deutlich von den isolierenden Proben mit kleineren Sr-Konzentrationen. Im niederfrequenten Bereich zeigt die optische Leitfähigkeit deutlich metallischeren Charakter. Allerdings ist in der R-Phase die Leitfähigkeit immer noch durch inkohärenten polaronischen Ladungstransport dominiert, ein kohärenter Drude-Anteil wird nicht beobachtet.

Erst unterhalb von etwa 150 K, in der O-Phase, entwickelt sich zusätzlich zur polaronischen Anregung eine Drude-artige Komponente in Frequenzbereich $< 500 \text{ cm}^{-1}$. In Abbildung 6.22 wurde die Leitfähigkeit bei 6 K durch das Drude-Modell (Gl. 3.2) angepasst. Um die polaronische Anregung zu berücksichtigen, wurde zusätzlich ein Lorentz-Term ($\Delta\varepsilon = 126$; $\omega_0 = 2039 \text{ cm}^{-1}$; $\gamma = 7181 \text{ cm}^{-1}$) mit einbezogen.

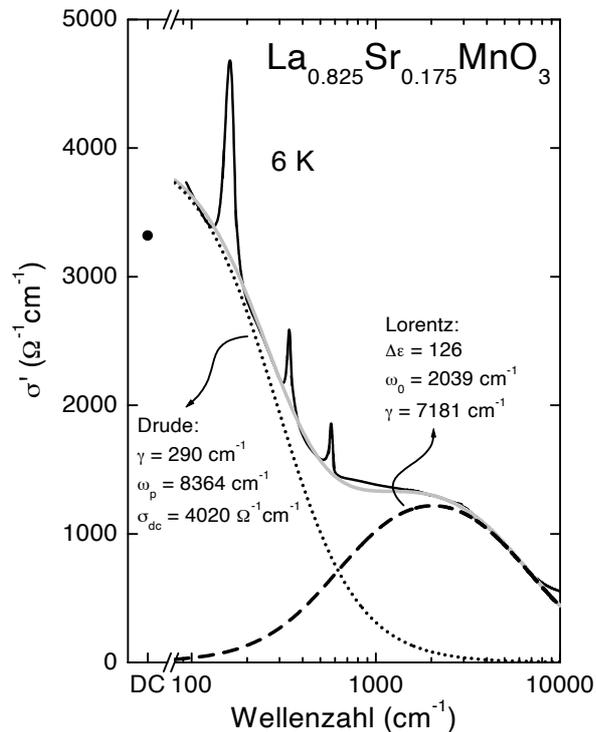


Abbildung 6.22: Anpassung der optischen Leitfähigkeit von $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ bei 6 K mit einem Drude- (gepunktete Linie) und einem Lorentz-Term (gestrichelte Linie). Die Summe ist als durchgezogene graue Kurve dargestellt.

Für die Drude-Parameter ergibt sich daraus $\gamma = 290 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_p = 8364 \text{ cm}^{-1}$. Dies entspricht einer mittleren Relaxationszeit von $\tau = 1.8 \times 10^{-14} \text{ s}$. Mit einer aus Bandrechnungen für die orthorhombische Struktur berechneten Fermi-Geschwindigkeit $v_f = 2.2 \times 10^7 \text{ cm/s}$ (SINGH UND PICKETT, 1998) erhält man eine mittlere freie Weglänge von $l \approx 40 \text{ \AA}$. Dieser geringe Wert ist charakteristisch für die leitende Phase von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, die man daher als *schlechtes* Metall bezeichnen kann.

Im Bild 6.23 wird die optische Leitfähigkeit für $x = 0.2$ gezeigt. Ihre Temperaturabhängigkeit ist sehr ähnlich zur Dotierung $x = 0.175$. Die $\text{O}(2p) \rightarrow e_g^1$ Übergangsenergie ist noch etwas mehr reduziert. Ein Vergleich dieser Anregung für die Dotierungen $x = 0, 0.125, 0.175$ und 0.2 (Abbildung 6.24) zeigt, dass sie für undotiertes LaMnO_3 bei etwa 1.6 eV liegt. Bei den dotierten Proben ist der Übergang um etwa 0.2 eV zu niedrigeren Energien verschoben. Mit zunehmender Löcherkonzentration nimmt also der Abstand zwischen dem Sauerstoff p - und dem Mangan d -Niveau ab. Dabei spielt si-

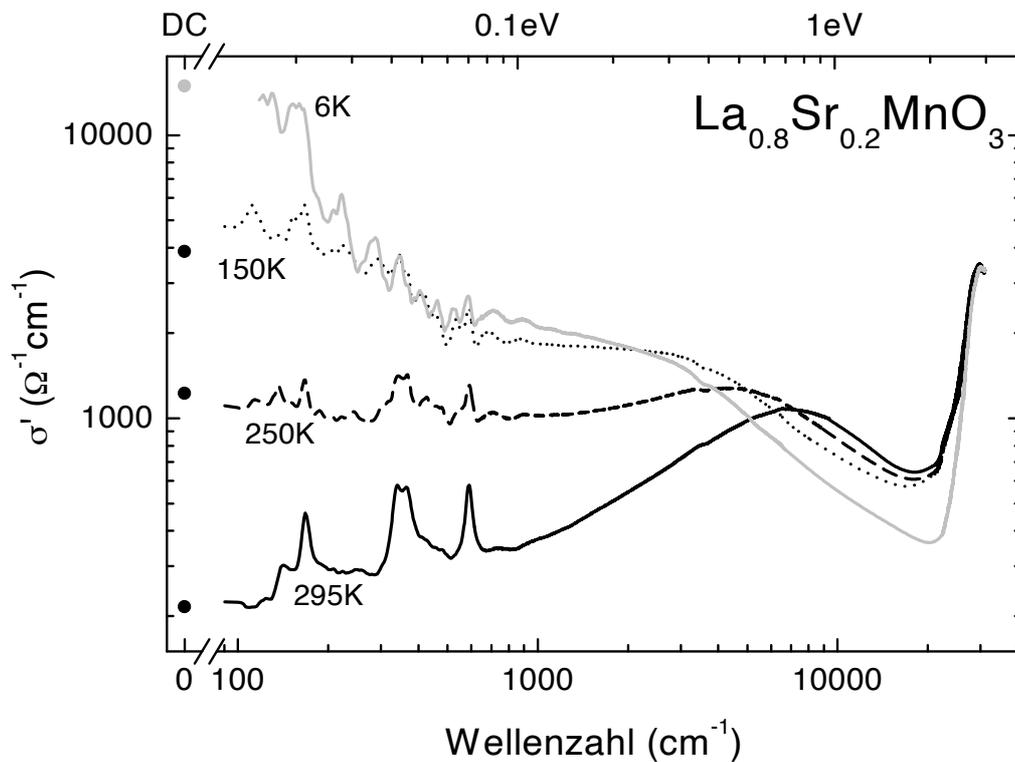


Abbildung 6.23: Optische Leitfähigkeit von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ im gesamten Frequenzbereich. Die wellige Struktur der Spektren im Bereich $< 1000 \text{ cm}^{-1}$ für kleine T entsteht durch das Messrauschen. Die Kramers-Kronig Analyse verstärkt dies bei gut leitenden Proben in den σ -Kurven.

cherlich auch die Kristallstruktur eine wichtige Rolle. Während sich die reine Probe bei Raumtemperatur in der O' -Phase befindet, bilden die anderen Konzentrationen die O - ($x = 0.125$) bzw. die R -Phase ($x = 0.175$ und 0.2) aus. In der statisch JT-verzerrten O' -Struktur ist also der Bandabstand und damit die Energielücke am größten. Eine Bandstrukturrechnung, die den Einfluss der Gittersymmetrie berücksichtigt, steht noch aus und sollte diesen Punkt näher beleuchten können.

Die polaronische Signatur bei $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (Abb. 6.23) verschiebt sich wieder mit kleineren Temperaturen rasch zu geringeren Energien. Bei 6 K ist wieder ein kohärenter Drude-Anteil in σ vorhanden. Eventuell besteht ein Zusammenhang mit dem Übergang in die orthorhombische Struktur, der sich mit den vorliegenden Ergebnissen nicht eindeutig nachweisen lässt. Strukturelle Untersuchungen zu tieferen Temperaturen sind dafür unbedingt erforderlich.

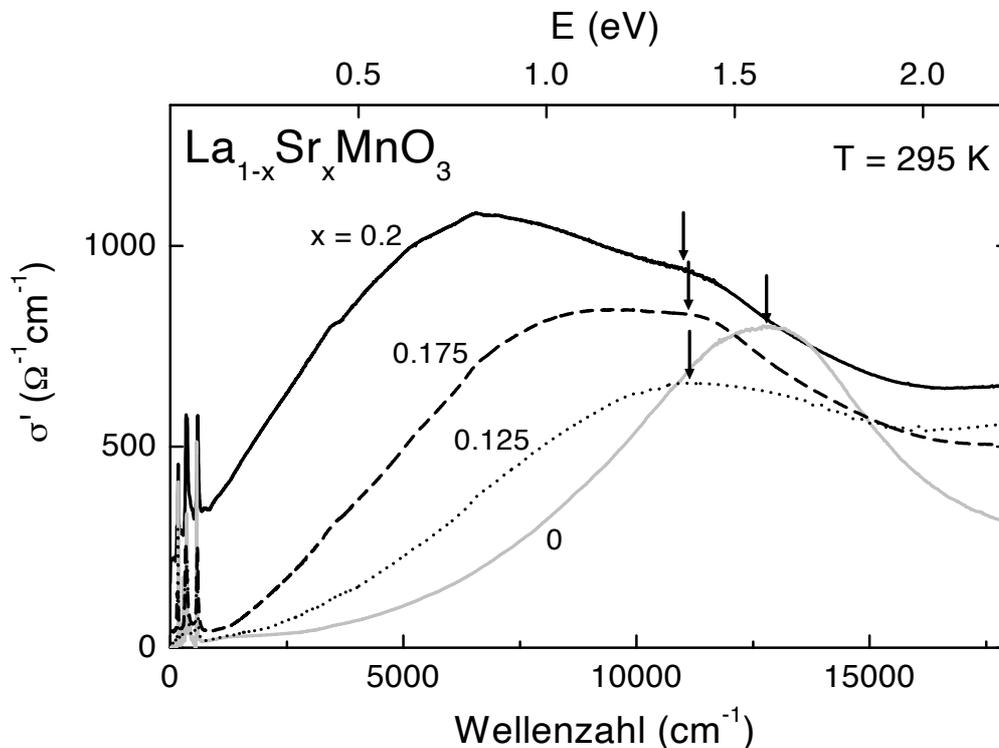


Abbildung 6.24: Vergleich der optischen Leitfähigkeit für $x = 0, 0.125, 0.175$ und 0.2 bei Raumtemperatur. Die Pfeile deuten die Lage des $O(2p) \rightarrow e_g^2$ Übergangs an.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Dotierungssystem $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ findet man für $x < 0.3$ eine große Vielfalt struktureller, magnetischer und elektronischer Phasen. Die Bandbreite reicht dabei von paramagnetisch isolierenden bis hin zu ferromagnetisch metallischen Bereichen. Dazwischen liegt ein exotisches Gebiet, in dem Ferromagnetismus, Ladungs- und/oder orbitale Ordnung mit isolierendem Verhalten gepaart sind. Übergelagert ist dabei ein subtiler Wechsel der Gittersymmetrie, der eng mit einer lokalen Verzerrung der wichtigsten Strukturbausteine, den MnO_6 -Oktaedern, verbunden ist.

Ziel dieser Arbeit war es, diese verschiedenen Phasen mit Hilfe von optischer Spektroskopie genauer zu charakterisieren. Mit ihrem breiten Spektrum an Anregungsenergien erweist sie sich als effektives Werkzeug für diesen Zweck. Die niederenergetischen Phononenbanden reagieren sehr empfindlich auf Änderungen der Gittersymmetrie und -verzerrung. Intra- und Interbandübergänge sind ein Spiegelbild der elektronischen Struktur. Als Resultat entsteht ein umfassender Gesamteindruck der physikalischen Gegebenheiten der untersuchten Dotierungsreihe.

In der undotierten Muttersubstanz LaMnO_3 weist das Phononenspektrum eindeutig orthorhombische Symmetrie auf. Mit abnehmender Temperatur ist der Verschiebung der Phononenfrequenzen durch thermische Kontraktion am magnetischen Phasenübergang eine Anomalie überlagert. Diese Kopplung von Magnetismus und Gitter ist durch die antiferromagnetische Schichtstruktur bedingt, die zu einer Anisotropie der Mn–O-Abstände führt.

Bei kleinen Sr-Anteilen beobachtet man eine graduelle Abnahme der Anzahl der Phononenanregungen. Zunehmende Unordnung führt zu einer Unterdrückung der schwächeren Moden und zu einer Verbreiterung der sichtbaren Phononenbanden. An Stelle der orthorhombischen Feinstruktur dominieren die drei kubischen Hauptbanden. Damit erweist sich die kubische Einheitszelle als zentraler Bestandteil der verschiedenen Strukturmodifikationen. Weiterführende gitterdynamische Berechnungen, die den Effekt der Dotierung mit berücksichtigen, könnten diesen Sachverhalt näher beleuchten.

$\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ durchläuft beim Abkühlen von Raumtemperatur drei Phasenübergänge. Die damit verbundene konfigurable Änderung der MnO_6 -Oktaeder wirkt sich unmittelbar auf die Eigenfrequenzen der darauf sensitiven *bending* und *stretching* Moden aus. Damit wird es möglich, den einzelnen Phasen ihre lokale MnO_6 -Geometrie zuzuweisen. Ein Magnon-Phonon-Kopplung existiert möglicherweise auch hier.

Bei den metallisch leitenden Konzentrationen $x = 0.175$ und $x = 0.2$ wird die Phononenstruktur aufgrund von Abschirmungseffekten durch die Ladungsträger überdeckt. Die kubischen Banden sind zu erkennen, aber Aussagen über Details sind nicht mehr möglich. In dünnen Schichten ist diese Abschirmung reduziert, und Einzelheiten im Schwingungsspektrum lassen sich erkennen (HARTINGER, 2002).

Korrelationseffekte konnten auch für die elektronischen Übergänge nachgewiesen werden. In LaMnO_3 kann die Anregung bei 1.5 eV mit einem Ladungstransfer von $\text{O}(2p) \rightarrow e_g^2$ identifiziert werden. Ein $d-d$ -Charakter ist durch optische Auswahlregeln eher unwahrscheinlich, Messungen der optischen Anisotropie von TOBE *et al.* (2001) unterstützen diese Interpretation. Auch hier könnten magnetfeldabhängige Messungen mehr Information liefern.

Auf der Basis dieser Erkenntnisse ergibt sich eine modifizierte elektronische Struktur in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Etwa 1 eV unterhalb der Fermi-Kante wird das Valenzband von den $\text{O}(2p)$ -Zuständen gebildet. LaMnO_3 ist den *charge transfer* Isolatoren zuzuordnen. Durch Sr^{2+} -Dotierung erzeugte Lochzustände haben daher p -Charakter. Problematisch erscheint dadurch zunächst, wie sich das mit einer theoretischen Beschreibung in einem Ein-Band-Modell verbinden lässt, auf dem viele erfolgreiche theoretische Arbeiten aufbauen. Ein viel versprechender Ansatz ist die Bildung eines Zhang-Rice-Singletts (ZHANG UND RICE, 1988), ähnlich wie in den Hochtemperatur-Supraleitern. Das Sauerstoff-Loch bildet mit dem zentralen Mangan-Ion aufgrund der starken Hybridisierung einen lokalen Spin-Singlett-Zustand. Seine Bewegung kann mit einem effektiven Ein-Band-Hamiltonian beschrieben werden, was dem Hubbard-Modell für den Grenzfall starker Coulomb-Abstoßung U entspricht. Berechnungen der optischen Leitfähigkeit in diesem Bild wurden bereits angedacht (KOPP, 2002) und sind für die Zukunft geplant.

Die dotierten Löcher werden polaronisch in statischen oder dynamischen JT-Verzerrungen gebunden. Diese neuartigen Zustände sind in Form einer niederenergetischen Anregung in der optischen Leitfähigkeit sichtbar. In den isolierenden Dotierungen bleibt ihre Bindungsenergie bei etwa 0.5 eV. Für $x \geq 0.175$ nimmt diese Energie mit sinkender Temperatur mehr und mehr ab, und ihre Mobilität nimmt zu. Dies ist konsistent mit der Beobachtung, dass die Ausdehnung der Polaronen unterhalb von T_C zunimmt. Eine Zunahme der inkohärenten *hopping*-Anteile der DC-Leitfähigkeit ist die Folge.

Im Grundzustand der leitenden Proben wurde zusätzlich eine kohärenter Drude-Anteil in σ beobachtet. Eine Abschätzung der mittleren freien Weglänge liefert $l \approx 40 \text{ \AA}$. Dies charakterisiert die leitende Phase als eher schlechtes Metall. Möglicherweise ist die Bildung dieser kohärenten Tieftemperaturphase mit dem strukturellen Übergang von rhomboedrischer zu orthorhombischer Symmetrie verknüpft. Detaillierte Untersuchungen in diese Richtung wären wünschenswert.

Die in dieser Arbeit präsentierten Messungen und deren Analysen konnten einige Aspekte des Phasendiagramms näher beleuchten. Allerdings mussten auch einige Fragen offen gelassen werden. Eine apparative Weiterentwicklung in den nächsten Jahren dürfte noch weitere Erkenntnisse liefern. So sollten z. B. Messungen an LaMnO_3 in einem externen Magnetfeld und zu Temperaturen oberhalb von $T_{OO'}$, bei der die JT-Verzerrungen verschwinden, nähere Auskunft über die Art der Kopplung von magnetischen und strukturellen Freiheitsgraden geben. Auch die Entwicklung der ferromagnetisch isolierenden Phase in einem externen Magnetfeld könnte die Verknüpfung von Magnetismus und Struktur erhellen.

Abschließend sollte festgestellt werden, dass die physikalischen Eigenschaften der Dotierungsreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ sicherlich nicht im Detail verstanden sind. Doch die große Anzahl der Veröffentlichungen in den letzten Jahren zeugt vom wachen Interesse vieler Arbeitsgruppen. Die Zukunft wird zeigen, welche neuartigen und verblüffenden Phänomene noch aufgedeckt werden können.

Literaturverzeichnis

- Abrashev, M. V., A. P. Litvinchuk, M. N. Iliev, R. L. Meng, V. N. Popov, V. G. Ivanov, R. A. Chakalov und C. Thomsen: Comparative study of optical phonons in the rhombohedrally distorted perovskites LaAlO_3 and LaMnO_3 .
Phys. Rev. B **59**, 4146 (1999).
- Anderson, P. W.: Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction.
Phys. Rev. **79**, 350 (1950).
- Anderson, P. W. und H. Hasegawa: Considerations on double exchange.
Phys. Rev. **100**, 675 (1955).
- Argyriou, D. N., J. F. Mitchell, C. D. Potter, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen und S. D. Bader: Lattice effects and magnetic order in the canted ferromagnetic insulator $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_{3+\delta}$.
Phys. Rev. Lett. **76**, 3826 (1996).
- Arima, T., Y. Tokura und J. B. Torrance: Variation of optical gaps in perovskite-type $3d$ transition-metal oxides.
Phys. Rev. B **48**, 17 006 (1993).
- Balbashov, A. M., S. G. Karabashev, Y. M. Mukovskiy und S. A. Zverkov: Growth and giant magnetoresistance effect in La–Ca–Mn–O and La–Sr–Mn–O single crystals.
J. Cryst. Growth **167**, 365 (1996).
- Balcells, L., A. E. Carrillo, B. Martínez, F. Sandiumenge und J. Fontcuberta: Room temperature magnetoresistive sensor based on thick films manganese perovskite.
J. Magn. Magn. Mater. **221**, 224 (2000).
- Bell, R. J.: *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*.
Academic Press, New York (1972).
- Bogush, A. K., V. I. Pavlov und L. V. Balyko: Structural phase transitions in the $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$ system.
Cryst. Res. Technol. **18**, 589 (1983).

- Chahara, K., T. Ohno, M. Kasai, Y. Kanke und Y. Kozono: Magnetoresistance effect of $\text{La}_{0.72}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_z/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{La}_{0.72}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_z$ trilayered films.
Appl. Phys. Lett. **62**, 780 (1993a).
- Chahara, K., T. Ohno, M. Kasai und Y. Kozono: Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure.
Appl. Phys. Lett. **63**, 1990 (1993b).
- Couzi, M. und P. V. Huong: Spectres infrarouges des perovskites de terres rares LZO_3 ($Z = \text{Al, Cr, Fe, Co}$).
J. Chim. Phys. **69**, 1339 (1972).
- Dabrowski, B., X. Xiong, Z. Bukowski, R. Dybziński, P. W. Klamut, J. E. Siewenie, O. Chmaissem, J. Shaffer, C. W. Kimball, J. D. Jorgensen und S. Short: Structure-properties phase diagram for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$).
Phys. Rev. B **60**, 7006 (1999).
- Dagotto, E., T. Hotta und A. Moreo: Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation.
Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
- de Gennes, P.-G.: Effects of double exchange in magnetic crystals.
Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
- Dressel, M. und G. Grüner: *Electrodynamics of Solids*.
Cambridge University Press, Cambridge (2002).
- Emin, D.: Optical properties of large and small polarons and bipolarons.
Phys. Rev. B **48**, 13 691 (1993).
- Endoh, Y., K. Hirota, S. Ishihara, S. Okamoto, Y. Murakami, A. Nishizawa, T. Fukuda, H. Kimura, H. Nojiri, K. Kaneko und S. Maekawa: Transition between two ferromagnetic states driven by orbital ordering in $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$.
Phys. Rev. Lett. **82**, 4328 (1999).
- Fedorov, I., J. Lorenzana, P. Dore, G. De Marzi, P. Maselli, P. Calvani, S.-W. Cheong, S. Koval und R. Migoni: Infrared-active phonons of LaMnO_3 and CaMnO_3 .
Phys. Rev. B **60**, 11 875 (1999).
- Giacomo, P.: The Michelson interferometer.
Mikrochim. Acta **III**, 19 (1987).
- Goodenough, J. B.: Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites $[\text{La}, \text{M}(\text{II})]\text{MnO}_3$.
Phys. Rev. **100**, 564 (1955).

- Goodenough, J. B. und J. M. Longo: *Crystallographic and magnetic properties of perovskite and perovskite-related compounds*, Bd. 4, Teil a (Gruppe III) von *Landolt-Börnstein – Neue Serie*, Kap. 3, S. 126–314.
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1970).
- Granado, E., N. O. Moreno, A. García, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, S. B. Oseroff, J. J. Neumeier, K. J. McClellan, S.-W. Cheong und Y. Tokura: Phonon Raman scattering in $R_{1-x}A_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($R=\text{La,Pr}$; $A=\text{Ca,Sr}$).
Phys. Rev. B **58**, 11 435 (1998).
- Griffiths, P. R. und J. A. de Haseth: *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Bd. 83 von *Chemical Analysis*.
John Wiley & Sons, New York (1986).
- Günzler, H. und H. M. Heise: *IR-Spektroskopie*.
VCH, Weinheim (1996).
- Hartinger, C.: *Optische Studien an dünnen Manganat-Filmen*.
Dissertation, Universität Augsburg (2002).
- Huang, Q., A. Santoro, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers, J. L. Peng und R. L. Greene: Structure and magnetic order in undoped lanthanum manganite.
Phys. Rev. B **55**, 14 987 (1997).
- Iliev, M. N., M. V. Abrashev, H.-G. Lee, V. N. Popov, Y. Y. Sun, C. Thomsen, R. L. Meng und C. W. Chu: Raman spectroscopy of orthorhombic perovskitelike YMnO_3 and LaMnO_3 .
Phys. Rev. B **57**, 2872 (1998).
- Ipatova, I. P., A. A. Maradudin und R. F. Wallis: Temperature dependence of the width of the fundamental lattice-vibration absorption peak in ionic crystals. II. Approximate numerical results.
Phys. Rev. **155**, 882 (1967).
- Jin, S., T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh und L. H. Chen: Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films.
Science **264**, 413 (1994).
- Jonker, G. H. und J. H. van Santen: Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure.
Physica **16**, 337 (1950).
- Ju, H. L., H.-C. Sohn und K. M. Krishnan: Evidence for O_{2p} hole-driven conductivity in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.7$) and $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_z$ thin films.

- Phys. Rev. Lett.* **79**, 3230 (1997).
- Jung, J. H., K. H. Kim, D. J. Eom, T. W. Noh, E. J. Choi, J. Yu, Y. S. Kwon und Y. Chung: Determination of electronic band structures of CaMnO_3 and LaMnO_3 using optical-conductivity analyses.
Phys. Rev. B **55**, 15 489 (1997).
- Jung, J. H., K. H. Kim, H. J. Lee, J. S. Ahn, N. J. Hur, T. W. Noh, M. S. Kim und J.-G. Park: Optical investigations of $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$.
Phys. Rev. B **59**, 3793 (1999).
- Kanamori, J.: Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals.
J. Phys. Chem. Solids **10**, 87 (1959).
- Kawano, H., R. Kajimoto, M. Kubota und H. Yoshizawa: Ferromagnetism-induced reentrant structural transition and phase diagram of the lightly doped insulator $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.175$).
Phys. Rev. B **53**, R14 709 (1996).
- Koide, T., H. Miyauchi, J. Okamoto, T. Shidara, T. Sekine, T. Saitoh, A. Fujimori, H. Fukutani, M. Takano und Y. Takeda: Close correlation between the magnetic moments, lattice distortions, and hybridization in LaMnO_3 and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$: Doping-dependent magnetic circular x-ray dichroism study.
Phys. Rev. Lett. **87**, 246404 (2001).
- Kopp, T.: (2002).
Private Mitteilung.
- Kramers, H. A.: *Nature* **117**, 775 (1926).
- Kramers, H. A.: L'interaction entre les atomes magnétogènes dans un cristal paramagnétique.
Physica **1**, 182 (1934).
- Kronig, R.: On the theory of dispersion of x-rays.
J. Opt. Soc. Am. **12**, 547 (1926).
- Kubo, K. und N. Ohata: A quantum theory of double exchange.
J. Phys. Soc. Jpn. **33**, 21 (1972).
- Lee, J. D. und B. I. Min: Polaron transport and lattice dynamics in colossal-magnetoresistance manganites.
Phys. Rev. B **55**, 12 454 (1997).

- Li, J. Q.: Structural properties of the perovskite manganites.
J. Appl. Phys. **90**, 637 (2001).
- Louca, D. und T. Egami: Local lattice distortions in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ studied by pulsed neutron scattering.
Phys. Rev. B **59**, 6193 (1999).
- Louca, D., T. Egami, E. L. Brosha, H. Röder und A. R. Bishop: Local Jahn-Teller distortion in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ observed by pulsed neutron diffraction.
Phys. Rev. B **56**, R8475 (1997).
- Maradudin, A. A. und R. F. Wallis: Lattice anharmonicity and optical absorption in polar crystals. II. Classical treatment in the linear approximation.
Phys. Rev. **123**, 777 (1961).
- Marezio, M., J. P. Remeika und P. D. Dernier: The crystal chemistry of the rare earth orthoferrites.
Acta Crystallogr. Sect. B **26**, 2008 (1970).
- Millis, A. J., P. B. Littlewood und B. I. Shraiman: Double exchange alone does not explain the resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.
Phys. Rev. Lett. **74**, 5144 (1995).
- Millis, A. J., R. Mueller und B. I. Shraiman: Fermi-liquid-to-polaron crossover. I. General results.
Phys. Rev. B **54**, 5389 (1996a).
- Millis, A. J., R. Mueller und B. I. Shraiman: Fermi-liquid-to-polaron crossover. II. Double exchange and the physics of colossal magnetoresistance.
Phys. Rev. B **54**, 5405 (1996b).
- Millis, A. J., B. I. Shraiman und R. Mueller: Dynamic Jahn-Teller effect and colossal magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.
Phys. Rev. Lett. **77**, 175 (1996c).
- Mitchell, J. F., D. N. Argyriou, C. D. Potter, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen und S. D. Bader: Structural phase diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$: Relationship to magnetic and transport properties.
Phys. Rev. B **54**, 6172 (1996).
- Murakami, Y., J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota und Y. Endoh: Resonant x-ray scattering from orbital ordering in LaMnO_3 .
Phys. Rev. Lett. **81**, 582 (1998).

- Okimoto, Y., T. Katsufuji, T. Ishikawa, A. Urushibara, T. Arima und Y. Tokura: Anomalous variation of optical spectra with spin polarization in double-exchange ferromagnet: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.
Phys. Rev. Lett. **75**, 109 (1995).
- Okimoto, Y., T. Katsufuji, T. Ishikawa, T. Arima und Y. Tokura: Variation of electronic structure in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) as investigated by optical conductivity spectra.
Phys. Rev. B **55**, 4206 (1997).
- Paolone, A., P. Roy, A. Pimenov, A. Loidl, O. K. Mel'nikov und A. Y. Shapiro: Infrared phonon spectrum of pure and doped LaMnO_3 .
Phys. Rev. B **61**, 11 255 (2000).
- Paraskevopoulos, M.: *Wechselwirkung und Ordnung mikroskopischer Freiheitsgrade in Perovskitoxiden*.
Dissertation, Universität Augsburg (2001).
- Paraskevopoulos, M., F. Mayr, C. Hartinger, A. Pimenov, J. Hemberger, P. Lunkenheimer, A. Loidl, A. A. Mukhin, V. Y. Ivanov und A. M. Balbashov: The phase diagram and optical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for $x \leq 0.2$.
J. Magn. Magn. Mater. **211**, 118 (2000a).
- Paraskevopoulos, M., F. Mayr, J. Hemberger, A. Loidl, R. Heichele, D. Maurer, V. Müller, A. A. Mukhin und A. M. Balbashov: Magnetic properties and the phase diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for $x \leq 0.2$.
J. Phys.: Condens. Matter **12**, 3993 (2000b).
- Park, J.-H., C. T. Chen, S.-W. Cheong, W. Bao, G. Meigs, V. Chakarian und Y. U. Idzerda: Electronic aspects of the ferromagnetic transition in manganese perovskites.
Phys. Rev. Lett. **76**, 4215 (1996).
- Pinsard, L., J. Rodríguez-Carvajal, A. H. Moudden, A. Anane, A. Revcolevschi und C. Dupas: Jahn-Teller effect and ferromagnetic ordering in $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$: A reentrant behavior.
Physica B **234-236**, 856 (1997a).
- Pinsard, L., J. Rodríguez-Carvajal und A. Revcolevschi: Structural phase diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for low Sr doping.
J. Alloys Compounds **262-263**, 152 (1997b).
- Podobedov, V. B., A. Weber, D. B. Romero, J. P. Rice und H. D. Drew: Effect of structural and magnetic transitions in $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($M=\text{Sr, Ca}$) single crystals in Raman scattering.

- Phys. Rev. B* **58**, 43 (1998a).
- Podobedov, V. B., A. Weber, D. B. Romero, J. P. Rice und H. D. Drew: Raman scattering in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ single crystals ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$).
Solid State Commun. **105**, 589 (1998b).
- Quijada, M. A., J. R. Simpson, L. Vasiliu-Doloc, J. W. Lynn, H. D. Drew, Y. M. Mukovskii und S. G. Karabashev: Temperature dependence of low-lying electronic excitations of LaMnO_3 .
Phys. Rev. B **64**, 224426 (2001).
- Rousseau, D. L., R. P. Bauman und S. P. S. Porto: Normal mode determination in crystals.
J. Raman Spectrosc. **10**, 253 (1981).
- Saitoh, T., A. E. Bocquet, T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda und M. Takano: Electronic structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ studied by photoemission and x-ray-absorption spectroscopy.
Phys. Rev. B **51**, 13 942 (1995).
- Saitoh, T., D. S. Dessau, Y. Moritomo, T. Kimura, Y. Tokura und N. Hamada: Temperature-dependent pseudogaps in colossal magnetoresistive oxides.
Phys. Rev. B **62**, 1039 (2000).
- Sakurai, T. und T. Satō: Temperature dependence of vibrational spectra in calcite by means of emissivity measurement.
Phys. Rev. B **4**, 583 (1971).
- Searle, C. W. und S. T. Wang: Studies of the ionic ferromagnet $(\text{LaPb})\text{MnO}_3$. V. Electric transport and ferromagnetic properties.
Can. J. Phys. **48**, 2023 (1970).
- Seeger, A., P. Lunkenheimer, J. Hemberger, A. A. Mukhin, V. Y. Ivanov, A. M. Balbashev und A. Loidl: Charge carrier localization in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ investigated by ac conductivity measurements.
J. Phys.: Condens. Matter **11**, 3273 (1999).
- Shannon, R. D.: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.
Acta Crystallogr. Sect. A **32**, 751 (1976).
- Singh, D. J. und W. E. Pickett: Pseudogaps, Jahn-Teller distortions, and magnetic order in manganite perovskites.
Phys. Rev. B **57**, 88 (1998).

- Smirnova, I. S.: Normal modes of the LaMnO_3 Pnma phase: comparison with La_2CuO_4 Cmca phase.
Physica B **262**, 247 (1999).
- Subba Rao, G. V., C. N. R. Rao und J. R. Ferraro: Infrared and electronic spectra of rare earth perovskites: Ortho-chromites, -manganites and -ferrites.
Appl. Spectrosc. **24**, 436 (1970).
- Takazawa, A., H. Nojiri, K. Nagasaka, K. Hirota und Y. Endoh: Investigation of phonon anomaly in the orbital order state of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 1/8$).
J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 902 (2001).
- Takenaka, K., Y. Sawaki und S. Sugai: Incoherent-to-coherent crossover of optical spectra in $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$: Temperature-dependent reflectivity spectra measured on cleaved surfaces.
Phys. Rev. B **60**, 13 011 (1999).
- Takenaka, K., Y. Sawaki, R. Shiozaki und S. Sugai: Electronic structure of the double-exchange ferromagnet $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ studied by optical reflectivity.
Phys. Rev. B **62**, 13 864 (2000).
- Thomas, M. E., S. K. Andersson, R. M. Sova und R. I. Joseph: Frequency and temperature dependence of the refractive index of sapphire.
Infrared Phys. & Technol. **39**, 235 (1998).
- Tobe, K., T. Kimura, Y. Okimoto und Y. Tokura: Anisotropic optical spectra in a detwinned LaMnO_3 crystal.
Phys. Rev. B **64**, 184421 (2001).
- Tokura, Y. und Y. Tomioka: Colossal magnetoresistive manganites.
J. Magn. Magn. Mater. **200**, 1 (1999).
- Tokura, Y., A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido und N. Furukawa: Giant magnetotransport phenomena in filling-controlled Kondo lattice system: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.
J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3931 (1994).
- Toll, J. S.: Causality and the dispersion relation: Logical foundations.
Phys. Rev. **104**, 1760 (1956).
- Töpfer, J. und J. B. Goodenough: $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ revisited.
J. Solid State Chem. **130**, 117 (1997).

- Uhlenbruck, S., R. Teipen, R. Klingeler, B. Büchner, O. Friedt, M. Hücker, H. Kierspel, T. Niemöller, L. Pinsard, A. Revcolevschi und R. Gross: Interplay between charge order, magnetism, and structure in $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$.
Phys. Rev. Lett. **82**, 185 (1999).
- Urushibara, A., Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido und Y. Tokura: Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.
Phys. Rev. B **51**, 14 103 (1995).
- van Santen, J. H. und G. H. Jonker: Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure.
Physica **16**, 599 (1950).
- von Helmolt, R., J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz und K. Samwer: Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic films.
Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993).
- Wallis, R. F. und A. A. Maradudin: Lattice anharmonicity and optical absorption in polar crystals. III. Quantum mechanical treatment in the linear approximation.
Phys. Rev. **125**, 1277 (1962).
- Wollan, E. O. und W. C. Koehler: Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds $[(1-x)\text{La},x\text{Ca}]\text{MnO}_3$.
Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
- Wooten, F.: *Optical Properties of Solids*.
Academic Press, San Diego (1972).
- Xiong, X., B. Dabrowski, O. Chmaissem, Z. Bukowski, S. Kolesnik, R. Dybzinski, C. W. Kimball und J. D. Jorgensen: Correlation between coherent Jahn-Teller distortion and magnetic spin orientation in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.
Phys. Rev. B **60**, 10 186 (1999).
- Yamada, Y., O. Hino, S. Nohdo, R. Kanao, T. Inami und S. Katano: Polaron ordering in low-doping $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.
Phys. Rev. Lett. **77**, 904 (1996).
- Zener, C.: Interaction between the d -shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure.
Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
- Zhang, F. C. und T. M. Rice: Effective Hamiltonian for the superconducting Cu oxides.
Phys. Rev. B **37**, 3759 (1988).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Prof. Dr. A. Loidl für die Themenstellung und seine zur Eigeninitiative ermunternde Betreuung;
- Prof. Dr. R. Claessen für die Übernahme des Zweitgutachtens;
- Dipl.-Phys. Christine Hartinger für ihre unbeschreibliche Hilfe. Ohne sie wäre diese Arbeit nie fertig geworden!
- Meinen Kollegen, Dr. Jo Hemberger, Dr. Hans-Albrecht Krug von Nidda, Dipl. Phys. Klaus Pucher, Dipl. Phys. Veronika Fritsch, Dipl. Phys. Robert Wehn, Dipl. Phys. Christian Kegler und Dipl. Phys. Monika Heinrich, für das angenehme Arbeitsklima und ihre immer offenen Ohren für so manches Problem;
- Den Mitarbeiterinnen des Probenlabors, Dana Vieweg, Monika Müller und Anna Pimenova, für ihre nie endende Geduld beim Polieren der Spiegel und Proben;
- Dipl. Ing. Thomas Wiedenmann für die große Hilfestellung bei der Planung und Umsetzung so mancher Idee zum experimentellen Aufbau;
- Allen Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt für die gelungene Verwirklichung dieser Pläne;
- Den ehemaligen Kollegen aus der Arbeitsgruppe, Dr. Georg Knebel, Dr. Manuel Brando, Dr. Wilfried Trinkl, Dr. Michael Ohl, Dr. Ulrich Schneider, Dr. Robert Brand und Dr. Michael Nicklas, für ihre Unterstützung in Augsburg und aus der Ferne. Gäbe es noch keine e-mail, man hätte sie erfinden müssen;
- Prof. Dr. M. Dressel für die Einführung in die Methodik der FT-Spektroskopie;
- Allen Mitgliedern des EPV-Teams für viele schöne Stunden auf dem Fußballplatz;
- Meinen Eltern und Geschwistern für ihre moralische Rückendeckung.

Sollte ich jemanden vergessen haben, so ist diese nur meiner Nachlässigkeit zuzuschreiben, und in keiner Weise Absicht!

Lebenslauf

Name: Franz Thomas Mayr

Geburtsdatum, -ort: 21. Januar 1969 in Aichach

Staatsangehörigkeit: Deutsch

Grundschule: 1975 bis 1979 an der Volksschule Adelzhausen/Tödtenried

Hauptschule: 1979 bis 1980 an der Volksschule Sielenbach

Gymnasium: 1980 bis 1989 am Deutschherren-Gymnasium in Aichach

Wehrdienst: Juni 1989 bis August 1990

Studium: November 1990 bis August 1996
Thema der Diplomarbeit :
Variation der Spin-Fluktuationseigenschaften von UAl_2 mit Hilfe von Dotierungsexperimenten

Promotion: Seit November 1996 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Experimentalphysik V am Institut für Physik der Universität Augsburg

