Elektrische und magnetische Ordnung hexagonaler Manganite

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

des Fachbereichs Physik der Universität Dortmund

vorgelegt von

Thomas Lottermoser

Dortmund 2002

Vom Fachbereich Physik der Universität Dortmund als Dissertation angenommen

Tag der mündlichen Prüfung: 26. April 2002

Prodekan:	Prof. Dr. E. Reya
Erster Gutachter:	Prof. Dr. D. Fröhlich
Zweiter Gutachter:	PrivDoz. Dr. R. Valentí
Vertreter der promovierten	
wissenschaftlichen Mitarbeiter:	Dr. K. Wacker

"... denke ich an die Spiele meiner Kindheit,
an den dunklen und doch so leuchtenden Park,
den wir mit Göttern bevölkerten,
und an das Reich ohne Grenzen,
das wir aus diesem Quadratkilometer
niemals gänzlich durchforschten Landes schufen...
... muß man einsehen,
daß man diese Unendlichkeit nie wieder finden wird.
Es reicht nicht aus, wieder in den Park zu treten;
man müßte in das Spiel selbst zurückfinden können."

Antoine de Saint-Exupéry

"... man muss noch Chaos in sich haben, um einen tanzenden Stern gebären zu können." *Friedrich Wilhelm Nietzsche*

"Our wills and fates do so contrary run That our devices still are overthrown; Our thoughts are ours, their ends none of our own." *William Shakespeare*

Inhaltsverzeichnis

Ei	nleit	ung		1
1	Hex	agona	le Manganite $RMnO_3$	9
	1.1	Allgen	neine Eigenschaften	9
		1.1.1	Orthorhombische Manganite	10
		1.1.2	Hexagonale Manganite	11
	1.2	Krista	lline und ferroelektrische Ordnung	14
		1.2.1	Ferroelektrizität	14
		1.2.2	Kristallstruktur	18
		1.2.3	Elektrische Ordnung	19
	1.3	Magne	etische Ordnung	23
		1.3.1	Trianguläre Spinordnungen in Antiferromagneten	23
		1.3.2	Ordnung der Mn^{3+} -Ionen	25
		1.3.3	Ordnung der Seltenerdionen	29
	1.4	Ferroe	elektromagnetische Ordnung	30
		1.4.1	Ferroelektromagnetismus	30
		1.4.2	Ferroelektromagnetische Domänen	32
		1.4.3	Ferroelektromagnetische Kristalle	33
		1.4.4	Ferroelektromagnetische Ordnung der Manganite	34
	1.5	Optisc	che Eigenschaften	36
2	Erz	eugung	g der zweiten Harmonischen in hexagonalen Manganiten	39
	2.1	Nichtl	ineare Optik	39
		2.1.1	Lösung der Wellengleichung	41
	2.2	Nichtl	ineare Suszeptibilitäten	43
		2.2.1	Abhängigkeit von der Symmetrie	43
		2.2.2	Abhängigkeit vom Ordnungsparameter	44
		2.2.3	Bedeutung der Phase der nichtlinearen Suszeptibilität	45
		2.2.4	Experimentelle Anmerkungen	46
	2.3	SH-Be	eiträge in hexagonalen Manganiten	48

		2.3.1	Beiträge zur nichtlinearen Suszeptibilität	48
		2.3.2	Berechnung der Suszeptibilitäten und Quellterme	50
		2.3.3	Identifikation einzelner Beiträge	54
		2.3.4	Visualisierung von Domänenstrukturen	56
3	Exp	oerimei	ntelle Techniken	59
	3.1	Spektr	coskopie der zweiten Harmonischen	61
		3.1.1	Messung der Polarisationsabhängigkeit	61
		3.1.2	Messung der Temperaturabhängigkeit	62
		3.1.3	Signaldetektion	62
	3.2	Nichtli	ineare Phasenmessung und Topographie	64
		3.2.1	Prinzip der Phasenmessung	65
		3.2.2	Kohärenz von Licht	67
		3.2.3	Experimentelle Realisierung	71
		3.2.4	Charakterisierung des Aufbaus	74
4	Nic	htlinea	r-optische Spektroskopie an hexagonalen Manganiten	83
	4.1	SH-Be	eiträge induziert durch die elektrische Ordnung	83
	4.2	SH-Be	eiträge induziert durch die magnetische Ordnung	86
		4.2.1	Messungen an $YMnO_3$ und $ErMnO_3$	86
		4.2.2	Nachweis einer bilinearen Kopplung der Ordnungsparameter $\hat{\mathcal{P}}$ und $\hat{\ell}$) 88
		4.2.3	SH-Spektren der R MnO ₃ -Verbindungen	88
	4.3	Mikros	skopisches Modell	91
	4.4	Magne	etische Phasenübergänge	92
		4.4.1	Reorientierungsübergänge der Mn^{3+} -Spinordnung	92
		4.4.2	Spinwinkeltopographie	98
		4.4.3	Photomagnetischer Effekt	104
		4.4.4	Tieftemperatur- und Magnetfeld-Phasenübergang	107
	4.5	Phase	ndiagramm der R MnO ₃ -Verbindungen	109
5	Dor	nänent	copographie an hexagonalen Manganiten	111
	5.1	Ferroe	lektrische Domänen	112
		5.1.1	Ausrichtung ferroelektrischer Domänen im elektrischen Feld $\ .$	113
		5.1.2	Modell zur SH-Erzeugung in Ferroelektrika	115
	5.2	Ferroe	lektromagnetische Domänen	123
		5.2.1	Experimenteller Nachweis einer Kopplung der elektrischen und magnetischen Ordnung	126
		5.2.2	<i>E</i> -Feld induzierter α - β -Übergang in HoMnO ₃	129

Zusammenfassung

\mathbf{A}	INF	INITY-/NORMA-Lasersystem	135	
	A.1	Aufbau	136	
		A.1.1 Pumplaser	136	
		A.1.2 Optisch-parametrischer Oszillator	138	
	A.2	Spektrale Eigenschaften	139	
	A.3	Propagationseffekte	139	
в	Prä	paration, Halterung und Orientierung der Proben	143	
	B.1	Präparation	143	
	B.2	Halterung	143	
	B.3	Orientierung	144	
		B.3.1 Laue-Verfahren	144	
		B.3.2 Nichtlineare Optik	147	
С	Prä	parative und experimentelle Techniken zur Untersuchung ferroelek-	-	
	trise	cher Domänen	149	
	C.1	Präparation transparenter Elektroden	149	
		C.1.1 Indiumzinnoxid (ITO) $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	149	
		C.1.2 Herstellung von ITO-Elektroden	150	
	C.2	Kontaktierung und Halterung der Proben im Kryostaten	150	
	C.3	Prüfung der ITO-Elektroden	151	
	C.4 Abkühlung der Proben im elektrischen Feld			

Abbildungsverzeichnis

1.1	Ferroelektrische Hysterese	17
1.2	Kristallstruktur der hexagonalen Manganite in der paraelektrischen Phase .	20
1.3	Kristallstruktur der hexagonalen Manganite in der ferroelektrischen Phase	21
1.4	Sauerstoff-Umgebung der \mathbb{R}^{3+} - und Mn ³⁺ -Ionen	22
1.5	Spinfrustration im triangulären Gitter	24
1.6	Mögliche Ordnungen der M n^{3+}-Spins der hexagonalen Manganite $\ \ .\ .\ .$	26
1.7	Schematische Darstellung ferroelektromagnetischer Domänen \hdots	33
1.8	Energienive auschema des ${\rm Mn^{3+}}\mbox{-}{\rm Ions}$ in den Manganiten	36
1.9	Lineares Absorptions spektrum von ${\rm ErMnO}_3$	37
2.1	Domänentopographie mit externer und interner Referenz	58
3.1	Experimenteller Aufbau	60
3.2	Prinzipieller Aufbau zur nichtlinearen Phasenmessung	65
3.3	Interferogramm zur Bestimmung nichtlinearer Phasen	66
3.4	Nichtlineare Phasenmessung mit einem Soleil-Babinet-Kompensator $\ . \ . \ .$	72
3.5	Polarisationsprojektion mit einem Analysator	73
3.6	Einfluß der räumlichen Kohärenz auf die Messung von Phasen $\ . \ . \ .$.	76
3.7	Verlust räumlicher Kohärenz	77
3.8	Verlust zeitlicher Kohärenz	78
3.9	Abbildungsqualität in Abhängigkeit der Position der Referenz	80
4.1	Temperaturabhängigkeit des SH-Spektrums des $\chi_{zyy}(i)$ -Beitrags in YMnO ₃	84
4.2	i-Tensor-Beiträge zur zweiten Harmonischen in $YMnO_3$	85
4.3	c-Tensor-Beiträge zur zweiten Harmonischen in $\rm YMnO_3$ und $\rm ErMnO_3$	87
4.4	Nachweis eines elektrischen Dipolbeitrags $ec{S}^{ED}(\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell})$	89
4.5	c-Tensor-Beiträge zur zweiten Harmonischen in den hexagonalen Manganiten	90
4.6	Theoretische Beschreibung der magnetisch induzierten zweiten Harmoni- schen in den hexagonalen Manganiten	93
4.7	Temperaturabhängige Phasenübergänge in $HoMnO_3$, $ScMnO_3$ und $LuMnO_3$	94
4.8	Ortsabhängige Phasenübergänge und Orientierungsdomänen in ${\rm HoMnO}_3~$.	95

4.9	Ortsabhängige magnetische Phasenübergänge in $ScMnO_3$	97
4.10	Ortsaufgelöste Spektroskopie in $ScMnO_3$	99
4.11	Ortsaufgelöste Temperaturabhängigkeit der zweiten Harmonischen	100
4.12	Spinwinkel-Topographie in $ScMnO_3$	102
4.13	Spinwinkel-Topographie in $HoMnO_3$	102
4.14	Temperaturabhängigkeit des mittleren Spinwinkels in $ScMnO_3$	103
4.15	Photomagnetischer Effekt in $ScMnO_3$	105
4.16	Photomagnetischer Effekt und magnetische Domänenstruktur	106
4.17	Tieftemperatur-Phasenübergang in $HoMnO_3$	107
4.18	Temperatur-Magnetfeld-Phasendiagramm der Mn^{3+} -Ordnung in Ho MnO_3	108
4.19	Phasendiagramm der Ordnung der Mn ³⁺ -Ionen	110
5.1	Abbildung ferroelektrischer Domänen	112
5.2	Ausrichtung ferroelektrischer Domänen im elektrischen Feld $\ \ldots \ \ldots \ \ldots$	113
5.3	Nachweis von 180°-Domänen	114
5.4	Modelle zur Verteilung ferroelektrischer 180°-Domänen $\ .$	116
5.5	Abhängigkeit der SH-Intensität und Phase von der Dicke einer Domäne .	117
5.6	SH-Intensitätsprofil einer Domänenwand	119
5.7	Abbildung ferroelektrischer Domänenwände	120
5.8	Abhängigkeit der SH-Intensität von der Breite einer Domäne	120
5.9	Abhängigkeit der SH-Intensität und Phase von der relativen Dicke zweier	
	Domänen	122
5.10	Spektrale Abhängigkeit der Phasendifferenz zwischen zwei Domänen	124
5.11	Ferroelektromagnetische Domänen in $YMnO_3$	125
5.12	Nachweis ferroelektromagnetischer Domänen in $YMnO_3$	127
5.13	Spin-Umkehr an einer ferroelektrischen Domänenwand	128
5.14	α - β -Übergang in HoMnO ₃	129
A.1	Aufbau des Lasersystems	137
A.2	Spektrale Eigenschaften des optisch parametrischen Oszillators	140
A.3	Intensitätsprofile der Idlerstrahlung des OPOs	141
B.1	Befestigung einer Probe im Kryostaten	144
B.2	Methoden zur Orientierung eines Kristalls	146
C.1	Ferroelektrische Hysterese in $HoMnO_3$	151

Tabellenverzeichnis

1.1	Gitterkonstanten, Koerzitivfeldstärken und Übergangstemperaturen hexa-	10
	gonaler Manganite	12
1.2	Kristallsymmetrien der hexagonalen Manganite	19
1.3	Mögliche Orientierungen der Spins der Mn^{3+} -Ionen	27
1.4	Symmetrien der antiferromagnetischen Ordnung der Mn ³⁺ -Ionen	28
2.1	Antiferromagnetische Ordnungsparameter der hexagonalen Manganite	48
2.2	Beiträge zur nichtlinearen Suszeptibilität in Abhängigkeit der Ordnungs-	
	parameter	49
2.3	Komponenten der nichtlinearen Suszeptibilitätstensoren	51
2.4	Beiträge zu den nichtlinearen Quelltermen (I) \hdots	52
2.5	Beiträge zu den nichtlinearen Quelltermen (II)	52
2.6	Unterscheidung der α -Modelle anhand der Polarisationsabhängigkeit der	
	zweiten Harmonischen	55
2.7	Nachweis eines ferroelektromagnetischen Beitrags zur zweiten Harmonischen	55
2.8	Unterscheidung durch die antiferromagnetische Ordnung induzierter magnetischer Dipol- und elektrischer Quadrupolbeiträge	56
2.9	Abhängigkeit der Interferenzterme vom Ordnungsparameter	57
5.1	Rotationsabhängigkeit der Ordnungsparameter und des Wellenvektors 1	124

Einleitung

Ordnung ist das Gegenteil von Chaos und Symmetrie das Gegenteil von Asymmetrie. Diese beiden fälschlicherweise oftmals im gleichen Sinne gebrauchten Gegensatzpaare bilden eine der Grundlagen zur Beschreibung der Natur sowohl aus der Sicht der Kunst und Geisteswissenschaft als auch aus der der Naturwissenschaft. Unter diesem Blickwinkel betrachtet, scheint in der Natur auf den ersten Blick das Chaos oder die Unordnung der vorherrschende Zustand zu sein: Auf keiner Wiese wird man Grashalme, an keinem Himmel wird man Wolkenformationen finden, die den Gesetzen von Symmetrie und Ordnung folgen. Dieses Vorherrschen des Chaos war auch schon den Menschen des frühen Altertums bewußt und floß in ihr Weltbild ein. So existierte nach dem Schöpfungsmythos des antiken Griechenlands zunächst nur das Xáoç, aus dem $\Gamma \alpha \tilde{\iota} \alpha$, die Erde, entstand [Hes78]. Geht man jetzt einen Schritt weiter, weg von einer rein statischen Beschreibung des Ist-Zustandes, und betrachtet die zeitliche Entwicklung seiner Umgebung, zeigt bereits die Alltagserfahrung, daß die Unordnung ohne einen Eingriff von Außen noch stetig zunimmt. In der Physik wird dies durch den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, das Gesetz über das Anwachsen der Entropie, beschrieben. Der von R. Clausius 1865 [Cla65] geprägte Begriff der Entropie (von dem griechischen $\tau \rho \sigma \pi \sigma \varsigma =$ Wendung) ist, sehr vereinfacht ausgedrückt, nichts anderes als ein physikalisches Maß für die Unordnung. Eine der unmittelbaren und anschaulich faßbaren Folgen dieses Gesetzes ist die Festlegung einer eindeutigen Zeitrichtung und der damit verbundene Verlust der Zeitumkehrsymmetrie: Alles in der Natur ist einem Alterungs- und Zerfallsprozeß unterworfen. Dem entgegen wirkt das Eingreifen des Menschen in seine Umwelt. Jeder gestalterische und schöpferische Prozeß zielt letztlich auf die Schaffung von Ordnung ab, sei er künstlerischer, technischer oder wissenschaftlicher Art.

Neben dem Ordnung schaffenden Eingreifen in seine Umwelt versucht der Mensch, in allem eine tiefer liegende Ordnung zu erkennen und diese dann in Form von Regeln und Gesetzen zu beschreiben. Dies stellt die Grundlage wissenschaftlichen Arbeitens dar, welches sich in fast ununterbrochener Form von den Philosophen der Antike bis zum heutigen Tag findet. In den letzten Jahrzehnten führte dies mit der Chaostheorie zur Entstehung eines neuen Wissenschaftszweiges im Grenzgebiet von Mathematik, Physik und Biologie, der sich mit der Erforschung der Gesetze des Chaos selbst beschäftigt.

Doch so weit braucht man im allgemeinen nicht zu gehen. Einfache Beispiele dafür, daß auch in der Natur Ordnung existiert, finden sich bei einem genaueren Blick auf seine Umwelt zuhauf, etwa im Wuchs von Pflanzen oder dem Körperbau von Tieren, die Rotations- und Spiegelsymmetrie aufweisen. Seit alters her bekannte Beispiele sind im Großen die regelmäßigen Bahnen der Gestirne und im Kleinen die äußere Gestalt vieler Mineralien. In der Wissenschaft, und hierbei speziell in der Physik, hat sich das Konzept der Klassifizierung nach Symmetrien als eines der erfolgreichsten Verfahren zur Auffindung fundamentaler Gesetzmäßigkeiten erwiesen. Beispiele hierfür sind die Ableitung der Erhaltungssätze von Energie und Impuls aus den Symmetrieeigenschaften von Zeit und Raum [Lan70b] oder die systematische Beschreibung der Bausteine der Materie, angefangen beim Mendelejewschen Periodensystem der Elemente bis hin zu den Quark- und Leptonenfamilien sowie den Feldquanten der fundamentalen Wechselwirkungen.

Formen langreichweitiger Ordnung in Festkörpern

Von den obigen Beispielen für Symmetrie und Ordnung sind es die Mineralien oder allgemeiner die Kristalle, mit denen sich der Festkörperphysiker in der Hauptsache beschäftigt. Ein Kristall besteht aus einer regelmäßigen, gitterartigen Anordnung elementarer Bausteine, was schon seit Jahrhunderten vermutet worden war. Hinweise darauf gab ihre regelmäßige äußere Form, die sowohl natürlich als auch künstlich gewachsene Kristalle zeigen. Diese Regelmäßigkeit wurde als Abbild der inneren geordneten Struktur der Kristalle gedeutet. Doch erst 1912 zeigte Max von Laue in seiner Arbeit über "Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen" die Gültigkeit dieser Annahme [Lau12]. Eine Systematisierung der verschiedenen kristallinen Ordnungen erfolgt anhand ihrer Invarianz gegenüber diskreten Symmetrieoperationen. Darunter versteht man zunächst die Inversion und die n-zählige Drehung (n = 1, 2, 3, 4, 6), aus denen sich eine System von 32 sogenannten Punktgruppen ableiten läßt. Schließt man auch die Translationssymmetrie mit ein, erweitert sich Zahl der Symmetriegruppen auf die 230 Raumgruppen [Blo71]. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Symmetrie eines Kristalls und seinen makroskopischen physikalischen Eigenschaften wird durch das Neumannsche Prinzip hergestellt, welches besagt, daß die Symmetriegruppe eines Kristalls vollständig in den Symmetriegruppen seiner verschiedenen Eigenschaften enthalten sein muß [Voi66].

Das Bild einer perfekten, sich einheitlich über den gesamten Kristall erstreckenden Ordnung ist nur eine Idealisierung. Reale Kristalle weisen eine Vielzahl von Störungen des Kristallgitters auf. Die Verunreinigung mit Fremdatomen oder Fehlstellen führt zu einer Verzerrung ihrer Struktur. Andererseits kann die Abweichung vom Idealfall schon im Wachstum des Kristalls ihre Ursache haben. Erwächst der Kristall aus verschieden zueinander orientierten Keimen, erhält man eine polykristalline Struktur: der Kristall läßt sich in Kristallite mit einer beliebigen Orientierung ihrer Gitter zueinander aufteilen. Ist die Orientierung nicht zufällig, spricht man von Verzwilligung [Blo71]. Ein solcher Kristall läßt sich wieder durch die Anwendung des Symmetriekonzeptes beschreiben. Einzelne Kristallite, die auch als Domänen bezeichnet werden, lassen sich durch die Anwendung von Symmetrieoperationen ineinander überführen. Für eine weitergehende mathematische Beschreibung führt man das Konzept des Ordnungsparameters ein. Dies ist eine im allgemeinen tensorielle Größe, die die Symmetrieeigenschaften des Kristalls beschreibt. Er ist invariant gegenüber den Symmetrieoperationen der einzelnen Domäne und non-invariant gegenüber den Operationen, die eine Domäne in die andere überführen [Zhe90].

Neben der rein geometrischen Ordnung der Atome im Kristall weisen zahlreiche Kristalle weitere Ordnungszustände auf, die auf Eigenschaften der den Kristall bildenden Atome oder Moleküle beruhen. Darunter fallen Phänomene wie die magnetische und elektrische Ordnung sowie die Ladungs- und Orbitalordnung. All diesen Ordnungsphänomenen ist eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit gemeinsam. Erst unterhalb einer bestimmten Ordnungstemperatur kommt es zu einer spontanen langreichweitigen Ordnung, die sich über den gesamten Kristall erstreckt. Die zusätzliche Ordnung führt zu einer Symmetriebrechung und damit zu einer Erniedrigung der Symmetrie des Gesamtsystems. Analog zur rein kristallinen Ordnung ist auch in diesen Fällen die Ausbildung von Domänen typisch. Oft beobachtet man in einem Festkörper nicht nur das Auftreten einer, sondern eine Koexistenz verschiedener Ordnungsformen. Es rücken in diesem Zusammenhang vor allen Dingen Materialien mit einer gemeinsamen magnetischen und elektrischen Ordnung in den letzten Jahren wieder mehr und mehr in das Blickfeld aktueller Forschung [Sch94, Hil00]. Dabei gilt das Interesse neben der Klärung der physikalischen Grundlagen derartiger Systeme auch der Suche nach technischen Anwendungen unter Ausnutzung ihrer einzigartigen Eigenschaften [Fre75].

Die magnetische Ordnung beruht auf der kollektiven Ausrichtung der magnetischen Momente der Kristallatome. Dabei unterscheidet man einerseits zwischen einer ferromagnetischen Ordnung, bei der sich die einzelnen magnetischen Momente so ausrichten, daß sich eine makroskopische Magnetisierung ausbildet, und andererseits einer antiferromagnetischen Ordnung, bei der sich die magnetischen Momente exakt kompensieren. Tritt nur eine unvollständige Kompensation auf, spricht man von Ferrimagnetismus [Kit96].

Eine erste phänomenologische Beschreibung für das spontane Auftreten einer magnetischen Ordnung gab Weiss im Jahr 1907 [Wei07] durch die Einführung eines Austauschbzw. Molekularfeldes. Eine Erklärung auf der Grundlage der Quantenmechanik erfolgte durch Heisenberg 1928 [Hei28]. Dabei wurde zunächst nur die Existenz einer ferromagnetischen Ordnung betrachtet. Das Auftreten einer antiferromagnetischen Ordnung wurde erst in den dreißiger Jahren von Néel postuliert und nachgewiesen [Née36].

Die Existenz ferromagnetischer Domänen wurde ebenfalls 1907 von Weiss postuliert [Wei07]. Der erste Nachweis gelang Barkhausen 1919 an Eisen [Bar19]. Antiferromagnetische Domänen wurden erst 1953 von Néel vorhergesagt [Née53] und 1960 experimentell an Nickeloxid nachgewiesen [Sla60, Rot60].

Besitzt ein Kristall unterhalb einer bestimmten Temperatur auch ohne ein von außen angelegtes elektrisches Feld eine makroskopische elektrische Polarisation, befindet er sich in einem elektrischen Ordnungszustand, der, analog zum Ferromagnetismus, als *ferroelektrisch* bezeichnet wird. Ursache der Ferroelektrizität ist eine spontane Verschiebung positiver und negativer Ionen im Kristall und der damit verbundenen Bildung permanenter elektrischer Dipole. Ist die Ordnung dergestalt, daß es zu einer vollständigen Kompensation der einzelnen Dipole kommt, spricht man von Antiferroelektrizität [Kit96, Str98].

Effekte, die auf eine ferroelektrische Ordnung hindeuteten, wurden erstmals an Seignette-Salz beobachtet [Poc94, Val21]. Jedoch wurde erst durch Nachweis ähnlicher Phänomene an anderen Substanzen wie zum Beispiel KDP (KH₂PO₄) [Bus35, Bus38] und BaTiO₃ [Hip46] deutlich, daß es sich dabei um einen neuartigen, grundlegenden Effekt handelte. Erste Ansätze für theoretische Erklärungsversuche, die auf der Analogie zum Ferromagnetismus beruhten, entstanden in den 1930er Jahren [Kob30, Fow35, Mue40]. Damit verbunden war auch die Vorhersage ferroelektrischer Domänen [Mue35]. Deren direkter Nachweis erfolgte erstmals 1944 an KDP [Zwi44] und vier Jahre darauf an BaTiO₃ [Mat48a, Mat48b]. Eine systematische Untersuchung der komplexen Domänenstrukturen in BaTiO₃ wurde erstmals von Forsbergh 1949 durchgeführt[For49].

Weiterführende Theorien zur Ferroelektrizität, beruhend auf thermodynamischen Modellen struktureller Phasenübergänge, sowie erste Ansätze einer mikroskopischen Theorie stammen von Ginzburg, Devonshire, Slater, Cochran und anderen. Übersichten hierüber finden sich in [Kän57, Smo72, Str98]. Eine Darstellung des aktuellen Standes der Forschung gibt [Coh00].

Eine erste theoretische Betrachtung über das Phänomen der Antiferroelektrizität stammt von Kittel aus dem Jahr 1951 [Kit51]. Der erste Nachweis erfolgte kurz darauf an PbZrO₃ [Shi51]. Antiferroelektrische Domänen in PbZrO₃ wurden erstmalig drei Jahre später in optischen Experimenten unter Ausnutzung der Doppelbrechung beobachtet [Jon55].

Nachdem sich im Verlauf der fünfziger Jahre ein grundlegendes Verständnis der verschiedenen Formen magnetischer und elektrischer Ordnungen entwickelt hatte, begann am Ende des Jahrzehnts auf Anregung von Smolenskii und Ioffe [Smo58] eine gezielte Suche nach Substanzen, die eine Koexistenz beider Ordnungen besitzen. Ausgehend von ferroelektrischen Kristallen mit Perowskitstruktur gelang durch Hinzufügen paramagnetischer Fe³⁺-Ionen die Synthese ferroelektrischer Antiferromagnete. Die beiden ersten Beispiele hierfür waren Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃ und Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ [Bok62]. Das erste Material mit ferroelektrisch-ferrimagnetischer Ordnung war die feste Lösung (1-x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃ xPb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃ [Smo61]. 1966 gelang erstmals der Nachweis einer ferroelektrischferromagnetischen Ordnung in Ni₃B₇O₁₃I [Asc66]. Bis heute sind insgesamt mehr als 80 verschiedene *Ferroelektromagnete* bekannt, die das gesamte mögliche Spektrum an Kombinationen elektrischer und magnetischer Ordnung aufweisen [Ven94]. Die überwiegende Anzahl der Ferroelektromagnete ist künstlicher Art, lediglich zwei natürliche Kristalle sind bisher bekannt [Smo82].

Erste Ansätze für eine theoretische Beschreibung ferroelektromagnetischer Materialien beruhen auf der Landauschen Theorie zu Phasenübergängen 2. Ordnung [Smo62, Ned62, Mit62]. Dabei beschränkten sich die Untersuchungen zunächst auf ferromagnetischferroelektrische Kristalle. Eine Verallgemeinerung auf beliebige Kombinationen elektrischer und magnetischer Ordnungen ist nur eingeschränkt möglich [Ned65b]. Eine Übersicht der bisher untersuchten Fälle findet sich in [Smo82]. Aus den Theorien folgen Vorhersagen für eine Vielzahl verschiedener magnetoelektrischer Effekte, die auf der Wechselwirkung der magnetischen und elektrischen Eigenschaften beruhen. Ein markantes Beispiel ist die gleichzeitige Umorientierung der spontanen elektrischen Feld in Ni₃B₇O₁₃I [Asc66].

Bisher nur theoretisch untersucht wurde in diesem Zusammenhang die Frage, ob in einem Ferroelektromagneten eine langreichweitige ferroelektromagnetische Ordnung auftreten kann und man das Bild einer simplen Koexistenz der magnetischen und elektrischen Ordnung aufgeben muß. In einem in diesem Sinne ferroelektromagnetisch geordneten Kristall wären die Orientierungen der magnetischen Momente und der elektrischen Polarisation nicht mehr unabhängig voneinander. Unter ferroelektromagnetischen Domänen würde man in diesem Fall Bereiche mit einer bestimmten Ausrichtung der magnetischen Momente und der elektrischen Polarisation zueinander verstehen. Die Untersuchung derartiger Kopplungen und der erstmalige experimentelle Nachweis ferroelektromagnetischer Domänen soll im Rahmen dieser Arbeit am Beispiel des ferroelektrischen Antiferromagneten YMnO₃ geführt werden.

5

YMnO₃ gehört zur Klasse der hexagonalen Manganite RMnO₃. Hierzu zählen auch $ScMnO_3$ und $InMnO_3$ sowie die Seltenerdmanganite mit R = Ho, Er, Tm, Yb, Lu, dieerstmals 1963 von Yakel synthetisiert wurden [Yak63]. Noch im gleichen Jahr wurden ihre ferroelektrischen [Ber63a] und antiferromagnetischen [Ber63c, Ber63d] Eigenschaften nachgewiesen. Trotzdem die hexagonalen Manganite damit eindeutig zur Klasse der Ferroelektromagnete gehören, beschränkten sich die bisherigen Untersuchungen entweder allein auf ihre elektrischen oder magnetischen Eigenschaften. Dabei stand insbesondere das Interesse an der Klärung der genauen antiferromagnetischen Ordnung im Mittelpunkt experimenteller [Koe64, Koe65, Frö99b, Leu00, Muñ00] und theoretischer [Ber63c, Ber64, Ned65a, Ned65c, Sik86] Untersuchungen. Experimente, die auf das Auftreten einer magnetoelektrischen Kopplung in $YMnO_3$ hindeuten, konnten bisher noch nicht bestätigt werden und werden widersprüchlich interpretiert [Hua97, Tom01, Kat01]. Untersuchungen bezüglich der möglichen Existenz ferroelektromagnetischer Domänen existieren bislang nicht. Experimentelle Untersuchungen zur Domänenstruktur beschränkten sich bisher auf die separate Untersuchung ferroelektrischer [Saf67, Ole75] oder antiferromagnetischer Domänen [Fie98a, Fie98b].

Experimentelle Methoden zur Untersuchung langreichweitiger Ordnungen

Schon seit der ersten Arbeit von Laue bis heute hat sich die Röntgenstreuung als Standardmethode zur Bestimmung kristalliner Strukturen und Symmetrien etabliert [AN01]. Daneben entstand in der Mitte der 1930er Jahre kurz nach der Entdeckung des Neutrons die Idee, daß auch dieses geeignet wären für kristallographische Streuexperimente. Die experimentelle Überprüfung gelang schon 1936 [Hj36]. Da ein Neutron einen Spin und damit ein magnetisches Moment besitzt, ist es prinzipiell in der Lage, mit den magnetischen Momenten der Atome eines Kristalls in Wechselwirkung zu treten. Darauf beruht das Prinzip der magnetischen Neutronenstreuung [Blo36]. Der Nachweis, daß diese Methode zur Bestimmung magnetischer Ordnungen geeignet ist, gelang Shull und Smart 1949 mit dem direkten Nachweis einer antiferromagnetischen Ordnung in Manganoxid [Shu49]. Eine gute Übersicht der diversen Möglichkeiten und Einsatzgebiete der Untersuchung magnetischer Ordnungen mittels Neutronenstreuung findet sich in [Bac75].

Neutronen und Röntgenstrahlen stellen sich heute als zwei sich ergänzende Methoden zur Untersuchung verschiedenster struktureller und magnetischer Eigenschaften der Materie dar. Dies fängt an bei der reinen Bestimmung kristalliner und magnetischer Symmetrien und reicht bis zur Untersuchung mikroskopischer und makroskopischer Eigenschaften von Festkörpern [Vet93, Bar93].

Trotzdem gibt es in diesem Forschungsgebiet einen Bedarf an ergänzenden Untersuchungsmethoden. Dies ist nicht nur in dem hohen experimentellen Aufwand begründet, den die Forschung mit einer Neutronen- oder Synchrotronquelle mit sich bringt, sondern ergibt sich auch durch eine Reihe physikalischer Einschränkungen. So ist zum Beispiel die genaue Bestimmung der magnetischen Symmetrie nicht immer eindeutig, wie der Fall der hexagonalen Manganite zeigt [Bac75]. Daneben gibt es bei der Untersuchung mit Neutronen Probleme hinsichtlich der Verfügbarkeit geeigneter Proben. Hinreichend große Einkristalle (in der Größenordnung eines Kubikzentimeters) stehen oft nicht zur Verfügung und die Verwendung pulverförmiger Proben bedeutet eine experimentelle Einschränkung und kann zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen. Daneben gibt es im Bereich der Domänentopographie Einschränkungen hinsichtlich der Auflösung und Belichtungszeit. Eine Untersuchung dynamischer Prozesse in der Zeitskala einiger Femto- oder Pikosekunden ist aufgrund der geringen zeitlichen Auflösung gänzlich unmöglich.

Als ergänzende Technik haben sich in den vergangenen Jahrzehnten die verschiedenen Methoden der nichtlinearen Optik etabliert. Die Frage, ob es in einem Material zu einer nichtlinearen optischen Wechselwirkung zwischen den eingestrahlten Lichtwellen und der Materie kommen kann, ist direkt an die Symmetrie des Materials gebunden [She84]. Von daher bietet sich die nichtlineare Optik als experimentelle Methode bei der Untersuchung der Symmetrie und Struktur von Materie an. Der erste experimentell nachgewiesene nichtlineare optische Effekt war die Erzeugung der zweiten Harmonischen (eng*lisch:* second harmonic generation (SHG)) in Quarz durch Franken *et al.* 1961 [Fra61]. Schon in den folgenden Jahren wurden die Möglichkeiten dieser neuen Technik hinsichtlich der Untersuchung struktureller Eigenschaften der Materie erkannt. 1964 untersuchte Miller erstmals ferroelektrische Domänen in BaTiO₃ [Mil64] und 1972 gelang die erste direkte Abbildung ferroelektrischer Domänen in Triglycerinsulfat (TGS) [Dol73] mittels der Erzeugung der zweiten Harmonischen. Die Möglichkeit der Untersuchung ferroelektrischer Phasenübergänge wurde an verschiedenen Materialien demonstriert [San85, Ues89]. In den letzten Jahren konnte durch die Entwicklung der nichtlinear-optischen Mikroskopie die optische Auflösungsgrenze in Topographieuntersuchungen auf den Bereich $< 1 \ \mu m$ gesenkt werden [Ues95, Flö98]. Eines der Hauptanwendungsgebiete dieser Technik ist die Untersuchung der Domänenstruktur periodisch gepolter ferroelektrischer Kristalle, die unter Ausnutzung der Quasiphasenanpassung (englisch: quasi-phase-matching (QPM)) [Arm62] zur Wellenlängenkonversion in modernen Lasersystemen eingesetzt werden.

Die Anwendung der nichtlinearen Optik zur Untersuchung magnetischer Eigenschaften hatte ihren Ausgangspunkt mit ersten Untersuchungen zum magneto-optischen Kerreffekt zu Anfang der neunziger Jahre [Pan89, Hüb89, Rei91]. In der Folge wurde diese Methode zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der verschiedensten Materialien wie Metallen [Ben99], magnetischen Filmen [Pav97, Pet99] und Mehrfachschichtsystemen [Koo95, Wu00] benutzt. Neben der Ausdehnung auf unterschiedliche Materialien wurden in den letzten Jahren auch neue nichtlinear-optische Untersuchungstechniken entwickelt. Beispiele sind zeitaufgelöste Messungen unter Verwendung von Ultrakurzpuls-Lasern [Reg00], die Topographie und Mikroskopie magnetischer Domänen [Fie95, Kir97] oder Symmetrieuntersuchungen mit polarisationsabhängigen SHG-Reflexionsexperimenten [Gri01, Fie01]. Eine gute Übersicht der verschiedenen Aspekte auf diesem Gebiet findet sich in [Ben98].

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist es, die Möglichkeiten der nichtlinearen Optik zur Untersuchung gekoppelter Ordnungsstrukturen und Phasenübergänge in vielfach geordneten kristallinen Materialien zu nutzen. Als experimentelle Techniken werden hierzu die sich einander ergänzenden Methoden der polarisations- und temperaturabhängigen Spektroskopie und die Domänentopographie mittels der Erzeugung der optischen zweiten Harmonischen eingesetzt. Angewendet werden diese Techniken auf die ferroelektromagnetischen $RMnO_3$ -Verbindungen. Diese bieten durch ihre simultane komplexe elektrische und magnetische Ordnung und das Auftreten verschiedener magnetischer Umordnungsprozesse vielfältige Ansatzpunkte, um die Möglichkeiten der nichtlinear-optischen Techniken zu demonstrieren. Den Schwerpunkt bildet dabei die Ermittlung eines vollständigen magnetischen Phasendiagramms aller ferroelektromagnetischen $RMnO_3$ -Verbindungen und die Untersuchung einer Kopplung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften mit der Zielsetzung, die Existenz ferroelektromagnetischer Domänen nachzuweisen.

Gliederung

Kapitel 1 beschäftigt sich mit den Eigenschaften der ferroelektromagnetischen Manganite. Nach einem allgemeinen Überblick über die verschiedenen Manganitverbindungen wird im folgenden näher auf die kristalline Struktur, die ferroelektrischen und magnetischen Eigenschaften sowie das Phänomen der ferroelektromagnetischen Kopplung eingegangen. Abschließend werden die optischen Eigenschaften der Manganite beschrieben.

Im zweiten Kapitel werden zunächst die Grundlagen der nichtlinearen Optik im allgemeinen und der Erzeugung der zweiten Harmonischen im besonderen erläutert. Der Schwerpunkt des Kapitels liegt in der Diskussion der verschiedenen Beiträge zur zweiten Harmonischen in den hexagonalen Manganiten. Es werden weiterhin die Experimente beschrieben, die zu einer eindeutigen Identifikation der durch die magnetische und elektrische Ordnung induzierten Beiträge zur zweiten Harmonischen, der Bestimmung der magnetischen Ordnung sowie zur Klärung des Ursprungs dieser Beiträge erforderlich sind.

Im dritten Kapitel werden die experimentellen Techniken, die im Rahmen dieser Arbeit angewendet und zum Teil neu entwickelt wurden, beschrieben. Der erste Teil des Kapitels beschäftigt sich mit der nichtlinearen optischen Spektroskopie und den damit verbundenen Problemen der Bestimmung der Polarisations- und Temperaturabhängigkeit der zweiten Harmonischen und den verschiedenen Varianten der Signaldetektion. Im folgenden wird auf die Messung von Phasen in der nichtlinearen Optik eingegangen und eine neue Methode zur Bestimmung derselben vorgestellt. Der abschließende Teil widmet sich der Domänentopographie. Dabei liegt der Schwerpunkt neben der Problematik der rein optischen Abbildung in der Vorstellung eines Verfahrens zur phasensensitiven Topographie. Dieses baut auf der zuvor beschriebenen Methode der Phasenmessung auf und erlaubt erstmalig die Verwendung transversal vielmodiger, im Strahlprofil inhomogener Laserquellen in Topographieexperimenten unter Benutzung eines externen Referenzkristalls.

Die Kapitel vier und fünf beschäftigen sich mit den Ergebnissen, die in den durchgeführten Spektroskopie- und Topographieexperimenten gefunden wurden. Im Mittelpunkt steht dabei neben der magnetischen Strukturbestimmung der erstmalige experimentelle Nachweis ferroelektromagnetischer Domänen in den RMnO₃-Verbindungen.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und Bewertung der experimentellen Ergebnisse sowie einem Ausblick auf weitere Untersuchungen.

Die Anhänge gehen nochmals im Detail auf verschiedene Aspekte der experimentellen Techniken ein. Anhang A beschäftigt sich mit dem im Rahmen dieser Arbeit zur Anwendung gekommenen Lasersystem. Anhang B beschreibt die Orientierung von Proben, d. h. die Bestimmung der Kristallachsen mit Hilfe der zweiten Harmonischen. In Anhang C wird die Präparation transparenter Elektroden aus Indiumzinnoxid (ITO), wie sie zur Untersuchung der ferroelektrischen Eigenschaften benötigt werden, beschrieben.

Kapitel 1

Hexagonale Manganite $RMnO_3$

1.1 Allgemeine Eigenschaften

Tertiäre Oxide der Form ABO_3 (mit A als einem Alkali-, Übergangs-, Seltenerd- oder Halbmetallion und B als Übergangsmetallion) existieren in einer Vielzahl verschiedener Kristallstrukturen, wie der kubischen und orthorhombischen Perowskitstruktur oder der hexagonalen Struktur. Dabei treten einige dieser Verbindungen in mehreren kristallinen Strukturen auf oder zeigen eine Reihe temperaturabhängiger struktureller Phasenübergänge [Coe99]. Ein Beispiel hierfür ist das bekannte BaTiO₃. Es tritt sowohl in einer hexagonalen als auch in einer perowskitartigen Struktur auf und zeigt in der letzteren Form Phasenübergänge von der idealen kubischen Perowskitstruktur über eine tetragonale und eine orthorhombische bis zu einer rhomboedrischen Phase [Bur48, Jon62].

Neben den vielfältigen kristallinen Ordnungsformen zeigen ABO_3 -Kristalle auch ein breites Spektrum langreichweitiger magnetischer und elektrischer Ordnungen. Dazu kommen weitere interessante Eigenschaften wie Supraleitung und diversen Formen der Magnetowiderstandsänderung, die ein hohes Potential für technische Anwendungen besitzen.

Eine interessante Gruppe von Substanzen aus der Klasse der ABO_3 -Verbindungen sind die Seltenerdmanganite $RMnO_3$ und einige andere mit ihnen strukturgleiche Manganitverbindungen. Sie lassen sich anhand ihrer jeweiligen Kristallstruktur in zwei Klassen einteilen, in die der orthorhombisch verzerrten Perowskite und in die der hexagonalen Manganite. Erstere weisen allein eine antiferromagnetische Ordnung der Mn³⁺-Ionen auf. Dagegen gehören die hexagonalen Manganite zu den sogenannten *Ferroelektromagneten*. Unterhalb einer Ordnungstemperatur von $T_C \approx 600 - 1000$ K ist das Kristallgitter ferroelektrisch verzerrt. Unterhalb einer zweiten Ordnungstemperatur $T_N \approx 70 - 130$ K tritt eine antiferromagnetische Ordnung des Mn³⁺-Untergitters hinzu.

Die Frage, ob für eine gegebene ABO_3 -Verbindung die orthorhombische oder hexagonale Struktur den stabilen Zustand bildet, kann in erster Näherung nach rein geometrischen Kriterien untersucht werden [Gia94]. Der bestimmende Faktor hierbei ist das Verhältnis der Radien r_i der den Kristall aufbauenden Ionen. Als Maß für die Stabilität kann der von Goldschmidt eingeführte Toleranzfaktor t herangezogen werden [Gol58]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}.$$
 (1.1)

Für die ideale kubische Perowskitstruktur ergibt sich ein Wert von t = 1. Mit kleiner werdendem t nimmt die Wahrscheinlichkeit für eine strukturelle Änderung zu. Dies führt bei kleinen Abweichungen zunächst zu einer orthorhombischen Verzerrung der kubischen Struktur. Bei größeren Abweichungen erfolgen Übergänge zur Illmenit-, zur Korund- oder zur hexagonalen Struktur [Gia94]. Sehr gut beobachten läßt sich dieser Effekt für die Reihe der Manganite RMnO₃ mit einem dreiwertigen Ion R^{3+} aus der Reihe der seltenen Erden. Innerhalb dieser Reihe verkleinert sich der Radius des Seltenerdions mit zunehmender Ordnungszahl. Für R = La - Dy ist die orthorhombisch verzerrte Perowskitstruktur stabil. Für die Elemente ab Ho ist unter Normalbedingungen eine stabile orthorhombische Phase nicht mehr möglich, und die Kristalle bilden eine hexagonale Struktur aus.

1.1.1 Orthorhombische Manganite

Die orthorhombischen Manganite RMnO₃ mit einem Seltenerdion aus der Reihe R = La - Dy wurden erstmals Mitte der 1950er Jahre untersucht [Yak55, Ber56]. Der Grundbaustein der Perowskitstruktur, deren Bezeichnung sich von dem Mineral Perowskit (CaTiO₃) ableitet, sind BO_3 Gruppen. Dabei befindet sich das B-Kation im Zentrum eines aus sechs Sauerstoffliganden gebildeten Oktaeders. Acht dieser Oktaeder ordnen sich an den Ecken eines Kubus an, in dessen Zentrum sich das A-Kation befindet, das infolgedessen von zwölf Sauerstoffanionen umgeben ist, die sich auf den Kanten des Kubus befinden. Im Fall der orthorhombischen Manganite sind die MnO₃-Oktaeder aufgrund eines starken Jahn-Teller-Effekts entlang ihrer Symmetrieachse verzerrt und gleichzeitig gegeneinander verkippt. Dies führt insgesamt zu einer orthorhombisch verzerrten Kristallstruktur. Die Koordination des Seltenerdions reduziert sich von zwölf auf neun. Die Einheitszelle (Raumgruppe Pbnm) ist gegenüber der idealen Perowskitstruktur vervierfacht. Bei tiefen Temperaturen ordnen sich die magnetischen Momente der Mn³⁺-Ionen in der ab-Ebene ferromagnetisch, während benachbarte ab-Ebenen entlang der c-Achse sich zueinander antiferromagnetisch ordnen. Dies führt zu einer antiferromagnetischen Ordnung des Mn³⁺-Untergitters (Raumgruppe P<u>n</u>m<u>a</u>) [Wol55, LB78]. Die Néel-Temperatur beträgt in Abhängigkeit des Seltenerdions $T_N \approx 2-130$ K [Pau70].

Geht man von den reinen Seltenerdmanganiten über zu gemischt valenten Verbindungen der Form $R_{1-x}A_x$ MnO₃, wobei A ein Erdalkaliion ist, führt dies zu einer Vielzahl neuartiger physikalischer Eigenschaften. Neben einer Änderung von der antiferromagnetischen zu einer zum Beispiel ferromagnetischen Ordnung tritt die Ladungsordnung der Mn³⁺/Mn⁴⁺-Ionen in Substanzen wie La_{1-x}Sr_xMnO₃ und Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ hinzu. Darüber hinaus kann eine Änderung des Anteils x der Erdalkaliionen zu einem Isolator-Metall-Übergang führen [Tok96]. Übergänge von der isolierenden in die metallische Phase (und umgekehrt) lassen sich nicht nur durch strukturelle Änderungen erreichen, sondern auch durch Temperaturänderung, Anlegen eines äußeren Magnetfeldes [Tom96] oder optische Anregung induzieren [Miy97, Fie99].

Die Widerstandsänderung, die mit dem magnetfeldinduzierten Isolator-Metall-Übergang einhergeht, erstreckt sich über bis zu zwölf Größenordnungen. Es handelt sich hierbei um die bislang größten gemessenen Magnetowiderstandsänderungen. Als Bezeichnung für diesen Effekt hat sich in den letzten Jahren der Begriff "kolossaler Magnetowiderstand" (*englisch:* colossal magnetoresistance (CMR)) eingebürgert [Jin94]. Der CMR- Effekt gehört damit zu einer Gruppe weiterer Magnetowiderstandseffekte. Zu diesen gehört etwa auch der (schwächere) "Riesenmagnetowiderstand" (*englisch:* giant magnetoresistance (GMR)) [O'H00]. Dieser besitzt inzwischen eine große technische Bedeutung und kommt insbesondere in verschiedenen Bereichen der Computertechnologie zur Anwendung. So beruhen etwa die Schreib-/Leseköpfe moderner Festplattenspeicher auf dem GMR-Effekt. Daneben bilden GMR-Materialien die Grundlage neuartiger nichtflüchtiger magnetischer Speicherbausteine, welche als MRAMs (*englisch:* magnetic random access memory) bezeichnet werden.

1.1.2 Hexagonale Manganite

Zu der Gruppe der hexagonalen Manganite gehören neben den Seltenerdmanganiten RMnO₃ mit R = Ho, Er, Tm, Yb und Lu auch die Verbindungen YMnO₃, ScMnO₃ und InMnO₃. Erstmals synthetisiert und hinsichtlich ihrer kristallinen Struktur untersucht wurden die hexagonalen Manganite 1963 von Yakel *et al.* [Yak63]. Die Manganite mit R = Sc und In wurden erst später entdeckt [Nor65, Gia92]. Im Gegensatz zu den Sauerstoffoktaedern im Fall der orthorhombischen Struktur sind die Grundbausteine der hexagonalen Manganite tetraedrische Sauerstoff-Bipyramiden mit einem Mn³⁺-Ion in ihrem Zentrum. Die Frage der Stabilität der hexagonalen gegenüber der orthorhombischen Struktur läßt sich letztlich allein auf die Größe des R^{3+} -Ions zurückführen [Fil01].

Bei Raumtemperatur ist das Kristallgitter aller hexagonalen Manganite entlang der hexagonalen Achse ferroelektrisch verzerrt (s. Abbildung 1.3). Bei tiefen Temperaturen ($T \approx 100 \text{ K}$) tritt eine antiferromagnetische Ordnung der Mn³⁺-Ionen auf. Dabei wird die durch die trianguläre Anordnung der Mn³⁺-Ionen in der hexagonalen Ebene bedingte Spinfrustration durch eine antiferromagnetische 120°-Spinanordnung in der xy-Ebene überwunden ([Bac75] und Abbildung 1.6). Eine Ausnahme bildet einzig InMnO₃, welches keine langreichweitige magnetische Ordnung aufweist [Gre95]. Neben den Mn³⁺-Ionen besitzen auch die Seltenerdionen in den Verbindungen mit R = Ho, Er, Tm und Yb ein magnetisches Moment. Bei Temperaturen in der Größenordnung von 5 K kann auch hier eine langreichweitige magnetische Ordnung beobachtet werden [Pau70, Iwa98a, Fie02a, Fie02b]. Eine Übersicht einiger wichtiger kristallographischer Daten sowie der bekannten ferroelektrischen und magnetischen Übergangstemperaturen findet sich in Tabelle 1.1.

Aufgrund der Koexistenz einer elektrischen und magnetischen Ordnung gehören die hexagonalen Manganite zur Gruppe der Ferroelektromagnete. Hinsichtlich ihrer ungewöhnlichen hexagonalen Kristallstruktur und der vergleichsweise großen Differenz der elektrischen und magnetischen Übergangstemperatur in der Größenordnung einiger hundert Kelvin unterscheiden sie sich jedoch deutlich von den meisten anderen Vertretern dieser Materialklasse [Smo82, Ven94].

Es existieren keine natürlich gewachsenen hexagonalen Manganitkristalle. Die künstliche Herstellung hochreiner $RMnO_3$ -Einkristalle ist nicht trivial. Problematisch ist insbesondere die Vermeidung der Bildung von Mn_3O_4 , was zur Ausbildung eines ferromagnetischen Moments für Temperaturen $T < T_C \approx 43$ K führt [Ber64, Ber65]. Mittlerweile ist es möglich, Kristalle mit einem Anteil von Verunreinigungen < 0, 1 % herzustellen [Tom01]. Ausgangsmaterialien für die Züchtung von $RMnO_3$ sind R_2O_3 und MnO_2 . Polykristallines $RMnO_3$ -Pulver läßt sich durch Erhitzen eines Gemisches dieser beiden Ausgangsstoffe in

Substanz	a (Å)	c (Å)	$E_C \; (kV/cm)$	T_C (K)	T_N (K)	T_{SE} (K)
$ScMnO_3$	$5,83338(4)^a$	$11,16862(9)^a$?	?	130^{i}	
YMnO ₃	$6,1553(3)^a$	$11,4026(8)^a$	17^{f}	935^{g}	80^{j}	
InMnO ₃	$5,8685(9)^b$	$11,465(3)^b$?	?		
HoMnO ₃	$6,136^{c}$	$11, 42^{c}$	28^f	875^{f}	76^k	$5, 3^{m}$
ErMnO ₃	$6,1121(5)^d$	$11,4200(14)^d$	34^{f}	835^{f}	79^k	$4, 6^{m}$
${\rm TmMnO_3}$	$6,062^{c}$	$11,40^{c}$?	$> 573^{h}$	86^k	$4, 9^{m}$
YbMnO ₃	$6,0584(6)^e$	$11,3561(7)^e$	34^{f}	995^{f}	$87, 3^{l}$	5^m
LuMnO ₃	$6,038^{n}$	$11,361^{n}$?	$> 573^{h}$	91^k	

Tabelle 1.1: Gitterkonstanten, Koerzitivfeldstärken und Übergangstemperaturen hexagonaler Manganite. Die Angaben für die Gitterkonstanten sind den jeweils aktuellsten Veröffentlichungen entnommen und beziehen sich auf die ferroelektrische Phase bei Raumtemperatur. Die Werte der Curie-Temperaturen T_C sind nur unter Vorbehalt zu betrachten. Es finden sich zum Teil Abweichungen von einigen hundert Kelvin in der Literatur. Zu beachten ist, daß InMnO₃ keine magnetische Ordnung aufweist. (Referenzen a = [Muñ00], b = [Gre95], c = [Yak63], d = [Ake01b], e = [Ake01d],<math>f = [Coe66], g = [Ism65], h = [Ber63a], i = [Bie99], j = [Pau70], k = [Koe64], l = [Kri69],<math>m = [Iwa98a], n = [Ake01c])

einem Verhältnis von 1:2 Mol herstellen. Der Kristallisationsprozeß erstreckt sich über einen Zeitraum von einigen Tagen bei einer Temperatur von T > 1000 °C. $RMnO_3$ -Pulver läßt sich im Zonenschmelzverfahren zu einkristallinen Stäben von bis zu 3 cm Länge und 0,5 cm Durchmesser verarbeiten [Kat01]. Eine direkte Methode zur Züchtung von Einkristallen ist das Schmelzflußverfahren [Wan72], bei dem zu den oben genannten Ausgangsstoffen Wismutoxid als Flußmittel hinzugefügt wird. Jedoch erhält man lediglich Plättchen mit einer Dicke von einigen hundert Mikrometern und einem Durchmesser von wenigen Millimetern [Yak63]. Des weiteren kann es zur Ausbildung von Oberflächenschichten mit einem hohen Anteil an Wismut kommen, deren Dicke im Bereich einiger Mikrometer liegen kann. Dies kann insbesondere zu einer Veränderung der ferroelektrischen Eigenschaften der Kristalle führen [Lis72].

Die Anwendung eines hydrostatischen Drucks von 30 - 40 kbar bei einer Temperatur T > 1000 °C führt zu einem strukturellen Phasenübergang von der hexagonalen Phase in eine metastabile orthorhombische Phase, die identisch zu der der Manganite mit R = La - Dy ist. Dies konnte an YMnO₃, HoMnO₃ und YbMnO₃ demonstriert werden [Woo73, Ili98]. Darüber hinaus wurden in den letzten Jahren effiziente Verfahren zur direkten Synthese orthorhombischen Yttrium- und Holmiummanganits entwickelt. Diese beruhen auf der Kristallisation der Manganite aus einer wäßrigen Lösung von Yttriumbzw. Holmiumoxid in Zitronensäure bei Temperaturen um 800 °C [Bri97, Bri01].

Analog zu den orthorhombischen Manganiten lassen sich auch gemischt valente hexagonale Manganite herstellen. Dies wurde gezeigt an den Verbindungen $Sc_xLu_{(1-x)}MnO_3$ [Bie02] und $Y_{1-x}Zr_xMnO_3$ [Ake01a]. Die Untersuchungen zielen ab auf ein besseres, grundlegenderes Verständnis der magnetischen Ordnung und der elektronischen Struktur der Manganitverbindungen.

In den letzten fünf bis sechs Jahren hat das Interesse an den hexagonalen Manganiten sehr stark zugenommen. Einer der Hauptgründe dafür ist das erstmalige Wachstum von YMnO₃-Filmen durch Fujimura *et al.* 1996 [Fuj96]. Damit wird YMnO₃ zu einem aussichtsreichen Kandidaten als Basismaterial für die Herstellung neuartiger nichtflüchtiger Speicherbausteine, der FRAMs (*englisch:* ferroelectric random access memory) [Sco00]. In der Folge gelangen eine Reihe weiterer wichtiger Schritte in diese Richtung. Darunter fallen in der Hauptsache das Wachstum von YMnO₃-Filmen direkt auf einer Silizium-Oberfläche [Aok97, Yos98], was hinsichtlich der Kompatibilität zum Herstellungsprozeß anderer Halbleiterbausteine wichtig ist, und die Anfertigung und Charakterisierung komplexer Schichtsysteme auf der Basis von YMnO₃ und Silizium [Yos00].

Neben diesem Bereich der technischen und anwendungsbezogenen Problemstellungen existiert ein zunehmendes Interesse an einem besseren Verständnis der grundlegenden physikalischen Eigenschaften der hexagonalen Manganite. Dieses Interesse umfaßt Untersuchungen zur kristallinen Struktur [Ili97, Ake01e] sowie der thermodynamischen [Sat95, Sat98] wie auch der optischen und elektronischen Eigenschaften [Yi00, Med00, Qia00, Qia01, IS01, Deg01a, Fil01]. Darüber hinaus finden sich einige bisher ungelöste Problemstellungen, die ebenfalls Gegenstand aktueller Forschung sind. Im einzelnen sind hier die folgenden Punkte zu nennen:

- Die Ursache für die ferroelektrische Ordnung sowie die Natur des strukturellen Phasenübergangs von der paraelektrischen Hochtemperaturphase in die ferroelektrische Phase werden noch nicht vollständig verstanden [Abr01, Ake01e].
- Die Spinfrustration der Mn³⁺-Ionen führt zu einer komplexen triangulär en antiferromagnetischen Ordnung. Die schwache Anisotropie der magnetischen Ordnung in den Mn³⁺-Ebenen sowie die geringe Wechselwirkung zwischen den Ebenen führen zu Instabilitäten und Umorientierungen der magnetischen Ordnung. In den Verbindungen, in denen das Seltenerdion ein magnetisches Moment besitzt, tritt dessen Wechselwirkung mit dem Mn³⁺-Untergitter hinzu. Diese hohe Anzahl an Freiheitsgraden und Wechselwirkungen erschwert ein genaues Verständnis der magnetischen Ordnung [Muñ00, Tom01, Fie02a, Sug01].
- Die Existenz einer ferroelektromagnetischen Wechselwirkung und mithin einer Kopplung des elektrischen und magnetischen Ordnungsparameters konnte bisher nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden [Hil00]. Erste experimentelle Hinweise auf die Existenz einer solchen Wechselwirkung werden widersprüchlich interpretiert [Hua97, Tom01, Kat01].

Der Schwerpunkt der experimentellen Untersuchungen, die Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind, liegt auf den beiden letztgenannten Punkten. Hierbei stehen insbesondere die Fragen nach der Ordnung/Umordnung des Mn³⁺-Untergitters und der Kopplung der Ordnungsparameter im Mittelpunkt.

1.2 Kristalline und ferroelektrische Ordnung

1.2.1 Ferroelektrizität

Legt man ein elektrisches Feld an ein Dielektrikum an, induziert dieses eine Ladungsverschiebung und somit ein Dipolmoment was in der Ausbildung einer elektrischen Polarisation resultiert. Daneben existieren Materialien, welche immer, auch ohne äußeres elektrisches Feld, polarisiert sind. Diese werden, aus historischen Gründen, als *Pyroelektrika*¹ bezeichnet. Die elektrische Polarisation eines Pyroelektrikums existiert im gesamten Temperaturbereich bis zur Schmelztemperatur des Materials. Die Ausrichtung der Polarisation läßt sich durch ein äußeres Feld endlicher Größe nicht ändern.

Ein Sonderfall der Pyroelektrika sind die Ferroelektrika. Die permanente elektrische Polarisation eines Ferroelektrikums ist die Folge eines strukturellen Phasenübergangs. Oberhalb einer Übergangstemperatur T_C , der Curietemperatur, verhält sich ein Ferroelektrikum wie ein normales Dielektrikum. Die Substanz befindet sich in ihrer paraelektrischen Phase. Bei T_C führt die strukturelle Änderung zur Ausbildung eines spontanen Dipolmoments. Es entsteht eine langreichweitig geordnete Struktur zueinander parallel ausgerichteter Dipolmomente, so daß die Summe über alle Dipole zu einer makroskopischen Polarisation führt. Darüber hinaus gibt es die Möglichkeit einer langreichweitigen Ordnung, bei der sich spontan eine antiparallele Ausrichtung benachbarter Dipole ausbildet. In diesem Fall spricht man von Antiferroelektrizität [Str98].

Ferroelektrische Kristalle lassen sich anhand der Charakteristik des Phasenübergangs in verschiedene Klassen einteilen. Ein Kriterium ist dabei das Auftreten eines Phasenübergangs erster oder zweiter Ordnung. Ein anderes ist die Natur der strukturellen Änderung, durch welche sich die spontane Polarisation ausbildet. Man unterscheidet dabei zwischen den beiden folgenden Arten des Übergangs [Str98]:

1. Verschiebungsübergang:

Unterhalb der Übergangstemperatur verzerrt sich die Einheitszelle durch die relative Verschiebung zweier Untergitter.

2. Ordnungs-Unordnungs-Übergang:

Oberhalb der Übergangstemperatur existieren für eine Atomsorte mehrere mögliche Positionen mit gleicher Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Unterhalb der Übergangstemperatur verschiebt sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zugunsten einer Position.

Der erste Fall ist typisch für Ionenkristalle wie BaTiO₃. Die Verschiebung des O^{2–}-Untergitters führt in diesem Fall zur Ausbildung eines permanenten Dipolmoments. Ordnungs-Unordnungs-Übergänge treten überwiegend in Kristallen mit Wasserstoffbrückenbindungen auf. Es ändert sich hierbei die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des

¹Die Ableitung der Bezeichnung von dem griechischen Wort $\pi \tilde{v} \varrho$ = Feuer geht auf eine Fehlinterpretation experimenteller Beobachtungen zurück. Beim Aufheizen eines Pyroelektrikums mißt man eine Temperaturabhängigkeit der Oberflächenladung. Dabei handelt es sich aber um einen sekundären Effekt. Bei Raumtemperatur lagert sich an der Oberfläche eine neutralisierende Schicht atmosphärischer Ionen an, welche bei einer Erhöhung der Temperatur abdampft. Hinzu kommt eine Änderung der Polarisation aufgrund der thermischen Ausdehnung des Materials. Dies überdeckt den intrinsischen Effekt der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Polarisation [Smo72].

Wasserstoffkerns bezüglich der benachbarten Sauerstoffionen. Beispiele hierfür sind KDP und Triglyzinsulfat (TGS).

Ein weiteres Unterscheidungskriterium für Ferroelektrika ist die Anzahl der möglichen Orientierungen der spontanen Polarisation \vec{P}_S . Man unterscheidet zwischen einachsigen und vielachsigen Ferroelektrika. In ersteren existiert eine ausgezeichnete Kristallrichtung, zu der sich die Polarisation parallel oder antiparallel ausrichten kann. Dies entspricht zwei möglichen Polarisationsrichtungen in Abhängigkeit des Vorzeichens der Polarisation.

Symmetrie und Ordnungsparameter

Der Ubergang in die ferroelektrische Phase ist verbunden mit einer Erniedrigung der Symmetrie des Kristalls. Die Ursache hierfür ist das Auftreten der spontanen Polarisation und die damit verbundene Symmetriebrechung. Die Symmetrie in der ferroelektrischen Phase ergibt sich aus der Anwendung der Prinzipien von Neumann und Curie [Pau86]:

Neumann: Die Menge der Symmetrieelemente eines Körpers \mathcal{G}_K ist immer maximal gleich oder eine Teilmenge der Menge der Symmetrieelemente \mathcal{G}_E seiner physikalischen Eigenschaften:

$$\mathcal{G}_E \supseteq \mathcal{G}_K. \tag{1.2}$$

Curie: Ein Körper unter der Einwirkung einer physikalischen Größe F besitzt diejenige Menge an Symmetrieelementen \mathcal{G}_{KF} , die sich als Schnittmenge der Symmetrieelemente \mathcal{G}_K des Körpers ohne deren Einwirkung und der Menge \mathcal{G}_F der physikalischen Größe ohne den Kristall ergibt:

$$\mathcal{G}_{KF} = \mathcal{G}_K \cap \mathcal{G}_F. \tag{1.3}$$

Da die spontane Polarisation \vec{P}_S die Punktsymmetrie ∞ m besitzt, folgt direkt aus dem Neumannschen Prinzip, daß von den insgesamt 32 kristallinen Punktgruppen nur diejenigen Ferroelektrizität erlauben, die eine Untergruppe von ∞ m sind. Dabei handelt es sich um insgesamt zehn Gruppen, die als polare Gruppen bezeichnet werden:

1, 2, 3, 4, 6, m, mm2, 3m, 4mm, 6mm.

Dagegen ergibt sich im konkreten Fall die jeweilige Punktgruppe nach dem Curieschen Prinzip als gemeinsame Untergruppe von ∞ m und der Symmetriegruppe des Kristalls in der paraelektrischen Phase.

Als Ordnungsparameter $\hat{\mathcal{P}}$ zur Beschreibung des ferroelektrischen Phasenübergangs und der ferroelektrischen Ordnung wird üblicherweise die ferroelektrische Polarisation \vec{P}_S gewählt. In einigen Fällen ist es hinreichend, nur eine geeignete ihrer Komponenten zu benutzen [Str98]. Hinsichtlich seiner Symmetrieeigenschaften muß der Ordnungsparameter die Bedingung erfüllen, daß er invariant ist unter allen Symmetrieoperationen des Kristalls in der ferroelektrischen Phase und nicht invariant gegenüber den Operationen, die er durch den Phasenübergang verliert. Die Anzahl der möglichen äquivalenten Richtungen $N_{\hat{\mathcal{P}}}$ des Ordnungsparameters ergibt sich aus den Ordnungen der Punktgruppe in der paraelektrischen (n_{PE}) und der ferroelektrischen Phase (n_{FE}) [Son74]:

$$N_{\hat{\mathcal{P}}} = \frac{n_{PE}}{n_{FE}}.\tag{1.4}$$

Domänen und Hysterese

Unterhalb der Curietemperatur kann der Ordnungsparameter mit gleicher Wahrscheinlichkeit jede der äquivalenten Richtungen annehmen. Das resultiert in einem Zerfall des Ferroelektrikums in Domänen, d. h. in Bereiche mit unterschiedlicher Orientierung von $\hat{\mathcal{P}}$. Als Folge der Gleichverteilung der Orientierungen von $\hat{\mathcal{P}}$ erscheint der Kristall hinsichtlich seiner makroskopischen Symmetrie äquivalent zu seiner paraelektrischen Phase. Unter Anwendung des Neumannschen Prinzips folgt daraus, daß auf einer makroskopischen Längenskala seine physikalischen Eigenschaften denen des paraelektrischen Kristalls entsprechen. Die wesentliche Konsequenz dieser Aussage ist, daß der makroskopische Kristall keine Polarisation aufweist.

Aus energetischer Sicht ist die Bildung eines mehrdomänigen Zustandes günstig. Die spontane Polarisation ist Quelle eines elektrischen Feldes, dessen Betrag die Gesamtenergie des Kristalls erhöht. Im eindomänigen Fall ist der Beitrag dieser elektrostatischen Feldenergie maximal. Für den Idealfall einer homogenen Verteilung verschiedener Domänen ist dieser Energiebeitrag nahezu Null. Die Gesamtenergiebilanz wird verschlechtert, d. h. erhöht, durch die Energie, die in den Domänenwänden, den Übergangsbereichen zwischen zwei Domänen, gespeichert ist. Der Hauptbeitrag zur Wandenergie ist die Wechselwirkungsenergie bedingt durch nichtparallele Orientierung der Polarisation in zwei benachbarten Domänen. Darüber hinaus treten an den Domänengrenzen starke elastische Deformationen auf, die zu einer zusätzlichen Erhöhung der Wandenergie führen.

Der einfachste Fall einer Domänenwand tritt in einachsigen Ferroelektrika auf. Es sind zwei Domänen möglich, die sich durch das Vorzeichen der spontanen Polarisation unterscheiden und als 180°-Domänen bezeichnet werden. Innerhalb einer 180°-Domänenwand ändern sich lediglich der Betrag und das Vorzeichen der spontanen Polarisation, nicht ihre Orientierung. Aus Berechnungen der Energiebilanz ergibt sich aufgrund der hohen Anisotropie als typische Dicke einer 180°-Wand ein Bereich weniger Gitterkonstanten [Son74]. Ohne ein äußeres elektrisches Feld ist die Domänenstruktur eines Ferroelektrikums stabil. Legt man jedoch ein Feld an, wird das Gleichgewicht gestört. Domänen mit einer Polarisation parallel zur Richtung des elektrischen Feldes vergrößern sich auf Kosten anders orientierter Domänen. In einem idealen Kristall setzt sich dieser Prozeß fort, bis ein eindomäniger Zustand erreicht und das Ferroelektrikum vollständig polarisiert ist. Nach dem Abschalten des äußeren Feldes verharrt der Kristall in diesem Zustand. Die verbleibende spontane Polarisation P_s wird auch als remanente Polarisation bezeichnet. Das Anlegen eines Gegenfeldes führt an der Oberfläche zur Ausbildung von Domänenkeimen mit entgegengesetzter Polarisation. Erreicht das Gegenfeld den Wert der Koerzitivfeldstärke E_c , liegt wieder der gleichverteilte mehrdomänige Zustand mit einer makroskopischen Polarisation der Größe Null vor. Die weitere Erhöhung des Gegenfeldes mündet wiederum in einem eindomänigen Zustand, jedoch mit einer Polarisation umgekehrten Vorzeichens. Trägt man die Polarisation gegen das äußere Feld graphisch auf, erhält man die in Abbildung 1.1 dargestellte signifikante Kurvenform, die allgemein als *Hysterese* bezeichnet wird. Sie zeichnet sich durch einen bistabilen Zustand der Polarisation für den Bereich ohne äußeres Feld aus. Der Hysterese überlagert ist eine lineare Anderung der Polarisation mit dem äußeren Feld. Diese geht auf die Induktion von Dipolmomenten durch das elektrische Feld zurück, wie sie in jedem Dielektrikum auftritt [Str98]. Zur experimentellen Untersuchung der Hysterese eignet sich eine Brückenschaltung nach Sawyer und Tower [Saw30].



Abbildung 1.1: Ferroelektrische Hysterese. Im mehrdomänigen Ausgangszustand ist die Polarisation P des Ferroelektrikums gleich Null. Die Erhöhung des externen Feldes E führt zu einer Änderung der Polarisation entsprechend der Neukurve OB. Eine weitere Erhöhung des Feldes bis E_m führt zu einem linearen Anstieg der Polarisation. Bei abgeschaltetem Feld verbleibt die spontane Polarisation P_s . Das Anlegen eines Gegenfeldes E_c führt zurück zu einem mehrdomänigen Zustand mit P =0. Eine weitere Erhöhung führt wieder zu einem eindomänigen Zustand mit umgekehrter Polarisationsrichtung (L) [Str98].

Thermodynamische und dynamische Theorie

Eine phänomenologische Beschreibung der Ferroelektrizität kann aus Landaus thermodynamischer Theorie des Phasenübergangs abgeleitet werden [Lan70c]. Dies wurde unabhängig von Ginzburg und Devonshire 1949 gezeigt [Gin49, Dev49]. Ausgangspunkt ist die Entwicklung der freien Energie nach Potenzen von $\hat{\mathcal{P}}$. Dieser Ansatz erlaubt eine Beschreibung von Phasenübergängen sowohl erster als auch zweiter Ordnung. Er läßt sich anwenden auf ein- und vielachsige Ferroelektrika. Man erhält hieraus eine theoretische Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation, der dielektrischen Konstanten, der Wärmekapazität sowie ein Modell der ferroelektrischen Hysterese [Str98]. Eine dynamische Theorie der Ferroelektrizität, die auf der Dynamik der Gitterschwingungen beruht, wurde 1960 von Cochran entwickelt [Coc60, Coc61]. Im Gegensatz zu einer akustischen Eigenschwingung bewegen sich im Falle einer optischen Eigenschwingung benachbarte Ionen in entgegengesetzte Richtungen. Diese gegenphasige Bewegung führt zur Induktion eines Dipolmomentes, wenn die Ionen unterschiedliche Ladungen tragen. Im Grenzfall $k \to 0$ kann man eine optische Schwingung als Verschiebung des Anionen-Untergitters gegen das Kationen-Untergitter auffassen. Cochran konnte zeigen, daß für ein Ferroelektrikum oberhalb der Curietemperatur T_C die Frequenz ω_T einer transversal optischen Mode entsprechend

$$\omega_T^2 \propto T - T_C \tag{1.5}$$

an der Curietemperatur verschwindet. Dies führt zu einer Instabilität des Kristalls und mithin zum Übergang in die ferroelektrische Phase. Eine solche Mode wird als ferroelektrische oder "weiche" Mode (*englisch:* soft mode) bezeichnet. Die atypische Temperaturabhängigkeit der Frequenz geht zurück auf eine Kompensation der kurzreichweitigen elastischen Rückstellkräfte der Gitteratome und der langreichweitigen Coulombkräfte am Curiepunkt [Son74]. Anschaulich läßt sich das Verschwinden einer Schwingungsmode als ein "Einfrieren" der zugehörigen atomaren Verschiebung verstehen.

1.2.2 Kristallstruktur

In der Hochtemperaturphase wird die Kristallstruktur der hexagonalen Manganite beschrieben durch die zentrosymmetrische Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Punktgruppe 6/mmm). Dies konnte für YMnO₃ mittels Röntgenstreuung gezeigt werden [Luk74]. Die Einheitszelle beinhaltet zwei Formeleinheiten. Die Gitterkonstanten betragen im Falle von YMnO₃ a' = 3,61 Å und c' = 11,39 Å [Luk74]. Die Einheitszelle ist aufgebaut aus zwei identischen Halbzellen, die durch eine 60°-Rotation um die hexagonale Achse mit anschließender Verschiebung um c'/2 entlang der z'-Achse ineinander überführt werden können. Jede Halbzelle beinhaltet eine Mn-O-Ebene bei z' = 0 und eine Ebene mit R-Ionen bei z' = c'/4. Ober- und unterhalb der letzteren liegen Ebenen mit Sauerstoffionen in einem Abstand von $\approx 0,085c'$ (s. Abbildung 1.2 und [Ili97]). Die Mn³⁺ Ionen besitzen eine ungewöhnliche fünffache Koordination und befinden sich im Zentrum von Sauerstoff-Bipyramiden mit der lokalen Symmetrie 6m2. Die R-Ionen sind achtfach koordiniert und befinden sich in der Mitte zwischen zwei Sauerstoff-Tetraedern. Diese sind entlang der z'-Richtung angeordnet und um diese gegeneinander um 60° verdreht. Die Kristallstruktur ist identisch mit der einiger Aluminate $RAlO_3$ (R = Y, Eu, Gd, Th, Dy, Ho, Er) [Ber63b]. Während die Kristallstruktur der Aluminate stabil ist, durchlaufen die Manganite einen strukturellen Phasenübergang in eine inkommensurable Phase mit der Symmetrie $P6_3/mcm$ (Punktgruppe 6/mmm). Die Übergangstemperatur T_S wurde bisher nur für $YMnO_3$ bestimmt. Sie beträgt ungefähr 1273 K [Luk74].

Der Übergang in die inkommensurable Phase führt zu einer strukturellen Änderungen der Einheitszelle, die im wesentlichen auf Verschiebungen der Sauerstoffionen zurückgehen (s. Abbildung. 1.3 und [Ake01e]):

- Die Ionen auf den 2(b)-Positionen verschieben sich entlang der z'-Achse und die Ionen auf den 4(f)-Positionen innerhalb der hexagonalen Ebene entlang einer der drei äquivalenten y'-Achsen. Dies hebt jeweils die Entartung der Sauerstoffpositionen auf und man kann insgesamt vier unabhängige Positionen unterscheiden.
- Die Verschiebung der Sauerstoffionen führt insgesamt zu einer Pseudorotation der Sauerstoff-Bipyramiden um das zentrale Manganion mit einer Rotationsachse parallel zu einer der Basiskanten der Bipyramide (s. Abbildung 1.4). Gleichzeitig verschiebt sich das zentrale Manganion parallel zum Sauerstoffion auf der 6(c)-Position (s. Abbildung 1.3). Insgesamt wird hierdurch die lokale Punktsymmetrie der Manganionen von 6m2 auf m erniedrigt.
- Die Verschiebung der Sauerstoffionen auf den 4(f)-Positionen in der hexagonalen Ebene führt zu einer Pseudorotation der Sauerstoff-Tetraeder um die zentralen R^{3+} -Ionen (s. Abbildung 1.4).
- Die Koordinierung der *R*-Ionen ändert sich von einer achtzähligen zu einer siebenzähligen Koordination. Die Bindungslängen der Sauerstoffionen ober- und unterhalb eines *R*-Ions ändern sich von jeweils ≈ 2.9 Åzu ≈ 2.4 Åbzw. ≈ 3.3 Å (s. Abbildung 1.4). Gleichzeitig wird die Entartung der Positionen der *R*³⁺-Ionen aufgehoben. Die Verschiebung der Ionen auf den 2(a)-Positionen ist antiparallel zur Verschiebung der Ionen auf den 4(b)-Positionen [Ake01b].

Die Anderung der Sauerstoffumgebung der R-Ionen führt zur Ausbildung permanenter, einander entgegengesetzter elektrischer Dipolmomente für die Ionen auf den 2(a)- und (4b)-Positionen. Da letztere doppelt so häufig besetzt sind, verbleibt in der Summe ein resultierendes Gesamtdipolmoment pro Einheitszelle [Ake01b].

Das Auftreten einer elektrischen Polarisation der Einheitszelle bricht die Inversionssymmetrie. Gleichzeitig verdreifacht sich das Volumen der Einheitszelle und die Anzahl der Formeleinheiten pro Einheitszelle erhöht sich auf sechs [Luk74]. Der allgemeinen Definition folgend, ändern sich die Ausrichtungen der Kristallachsen in der hexagonalen Ebene [Hah87]: $x' \rightarrow -y$ und $y' \rightarrow x$ (vergleiche auch die Anmerkungen zu den Abbildungen 1.2 und 1.3). Die Gitterkonstanten ändern sich gegenüber der Hochtemperaturphase zu $a = \sqrt{3}a'$ und c = c'. Die Einheitszelle entspricht damit zwar prinzipiell der ferroelektrischen Einheitszelle, jedoch ist die Symmetrie des gesamten Kristalls trotzdem höher, da Betrag und Richtung der Gitterverzerrung statistisch verteilt sind. Der Kristall ist somit nicht langreichweitig ferroelektrisch geordnet und kann (in einem statistischen Sinn) als inversionssymmetrisch betrachtet werden [Luk74].

1.2.3 Elektrische Ordnung

Bei einer weiteren Temperaturerniedrigung stellt sich eine langreichweitige Ordnung der permanenten Dipole ein und die Kristalle werden für $T < T_C$ ferroelektrisch². Durch die langreichweitige Ordnung geht die makroskopische Inversionssymmetrie verloren und die Symmetrie wird erniedrigt auf P6₃cmbzw. 6mm (s. Tabelle 1.2). Die Symmetrie der

	Hochtemperatur	Inkommensurabel	Ferroelektrisch
Phase	$T > T_S$	$T_C < T < T_S$	$T < T_C$
Raumgruppe	$P6_3/mmc$	$P6_3/mcm$	$P6_3cm$
Punktgruppe	6/mmm		6mm
Punktoperationen $1, \pm 6_z, \pm 3_z, 2_z, 6(2_{\perp}), \overline{1}, \pm \overline{6}_z, \pm \overline{3}_z, \overline{2}_z, 6(\overline{2}_{\perp})$			$1,\pm 6_z,\pm 3_z,2_z,6(\overline{2}_{\perp})$

Tabelle 1.2: Kristallsymmetrien der hexagonalen Manganite. Aufgeführt sind die Raum- und Punktgruppensymmetrien der hexagonalen Manganite in den drei kristallinen Phasen. Die Punktsymmetrien der Hochtemperaturphase und der inkommensurablen Phase sind gleich. Beim Übergang in die ferroelektrische Phase halbiert sich die Anzahl der erlaubten Punktsymmetrieoperationen. Die Notation der Symmetrieoperationen erfolgt gemäß [Bir66]. Zu beachten ist, daß in allen Phasen die angegebenen Punktsymmetrieoperationen auch in Kombination mit der Zeitumkehroperation \hat{T} gültig sind. Dementsprechend ist die Anzahl der erlaubten Operationen eigentlich doppelt so hoch.

ferroelektrischen Phase wurde zuerst von Yakel für Lu MnO_3 anhand von Röntgenstrukturuntersuchungen bestimmt [Yak63]. Dieses Ergebnis wurde inzwischen für alle Vertreter der hexagonalen Manganite bestätigt. Ansätze, die Struktur den Raumgruppen

²Aufgrund der zuvor beschriebenen antiparallelen Ausrichtung der Dipolmomente auf den 2(a)- und 4(b)-Positionen muß man eigentlich von einer *ferrielektrischen* Ordnung sprechen [Ake01b].



Abbildung 1.2: Kristallstruktur der hexagonalen Manganite in der paraelektrischen Phase. Der linke Teil des Bildes zeigt eine perspektivische Darstellung der kristallinen Einheitszelle mit der Symmetrie P6₃/mmc. Die primitive Einheitszelle nimmt nur ein Drittel des Volumens ein und ist in der Draufsicht im rechten Teil des Bildes durch eine stärkere Linie hervorgehoben. Die Atompositionen ergeben sich aus den Angaben in [Yak63] und [Ili97]. In eckigen Klammern sind die Atompositionen in Wyckoff-Notation angegeben [Hah87]. Die Koordinatenachsen wurden der allgemeinen Konvention entsprechend so gewählt, daß die x'-Achse senkrecht zur Spiegelebene m und die y'-Achse senkrecht zur Gleitspiegelebene c liegt. Die z'-Achse liegt parallel zur sechszähligen Symmetrieachse [Hah87].

 $P6_3/mcm$ oder P3c1 zuzuordnen, konnten experimentell widerlegt werden [Gre95]. Die Daten bezüglich Gitterkonstanten, Atompositionen, Bindungslängen und ähnlicher Strukturdaten variieren dagegen und sind noch immer Gegenstand der aktuellen Forschung. Die Angaben der Gitterkonstanten in Tabelle 1.1 stammen aus möglichst aktuellen Untersuchungen. Ein Überblick über den aktuellen Stand findet sich in [Ake01e] und den dort aufgeführten Literaturstellen. Zusätzlich zum ferroelektrischen Phasenübergang wurden für YMnO₃ und YbMnO₃ diskontinuierliche Änderungen der Gitterkonstanten bei Temperaturen von 600 K bzw. 850 K beobachtet [Ism65]. Es ist jedoch keine Änderung der Kristallsymmetrie oder der ferroelektrischen Eigenschaften mit diesen Änderungen verbunden. Katsufuji *et al.* konnten mittels Elektronenbeugung und hochauflösenden Abbildungen der Gitterstruktur eine trianguläre Überstruktur nachweisen [Kat01]. Diese läßt sich auf die oben beschriebene Verschiebung der Manganionen beim Übergang in die ferroelektrische Phase zurückführen.



Abbildung 1.3: Kristallstruktur der hexagonalen Manganite in der ferroelektrischen Phase. Der linke Teil des Bildes zeigt eine perspektivische Darstellung der ferroelektrisch verzerrten Einheitszelle mit der Symmetrie P6₃cm. Der rechte Teil zeigt eine Draufsicht, wobei die Einheitszelle durch eine stärkere Linie hervorgehoben ist. Gegenüber der paraelektrischen Phase ändert sich die Bezeichnung der Kristallachsen. Die *x*-Achse liegt senkrecht zur Gleitspiegelebene c und die *y*-Achse senkrecht zur Spiegelebene m. Das Volumen der Einheitszelle ist gegenüber der paraelektrischen Phase um einen Faktor drei erhöht. Die ferroelektrische Verzerrung hebt die Entartung der Positionen der R^{3+} - und O^{2-} -Ionen auf [Ili97]. Die Angabe der Atompositionen erfolgt nach der Wyckoff-Notation [Hah87].

Die Ferroelektrizität der hexagonalen Manganite wurde zunächst von Bertaut 1963 an $ErMnO_3$ anhand von Messungen der ferroelektrischen Hysterese nachgewiesen [Ber63a] und kurz danach von Bokov und Smolenskii an YMnO₃ und YbMnO₃ bestätigt [Bok64, Smo64b]. Beim Übergang in die ferroelektrische Phase handelt es sich um einen Verschiebungsübergang. Jedoch ist bis jetzt nicht eindeutig geklärt, ob ein Übergang erster oder zweiter Ordnung vorliegt. Messungen der Temperaturabhängigkeit der Größe der Gitterkonstanten mittels Röntgenbeugung, die auf einen Übergang erster Ordnung hindeuteten [Ism65], konnten in späteren Messungen nicht reproduziert werden [Luk74]. Weitestgehend unbestimmt sind bisher auch Angaben der Curietemperaturen. Meßwerte existieren in der Literatur für etwa die Hälfte aller hexagonalen Manganite (s. Tabelle 1.1). Je nach Quelle schwanken die Werte jedoch. Für YMnO₃ finden sich Werte von 913 K [Ism65] und 935 K [Coe66].



Abbildung 1.4: Sauerstoff-Umgebung der \mathbb{R}^{3+} - und \mathbb{Mn}^{3+} -Ionen. Die Abbildung zeigt die Anordnung der Sauerstoffionen in der Umgebung der \mathbb{Mn}^{3+} - und \mathbb{R}^{3+} -Ionen in der paraelektrischen, und ferroelektrischen Phase. Zur übersichtlicheren Darstellung sind die Umgebungen der jeweiligen Kationen leicht gegeneinander verschoben dargestellt. Die gestrichelt gezeichneten und durch Linien verbundenen Sauerstoffionen sind identisch. An der linken Seite sind die Symmetrien der O^{2–}-Ionen in der Wyckoff-Notation angegeben [Hah87]. Die Koordinatenachsen beziehen sich auf die ferroelektrische Einheitszelle. Die Pfeile zeigen die Verschiebungsrichtung der O^{2–}-Ionen auf den 2(b)-Positionen und des \mathbb{R}^{3+} -Ions entlang der z-Achse an. Zusätzlich sind die Rotationsachsen eingezeichnet, die den Pseudorotationen der Sauerstoffionen um die zentralen Kationen entsprechen. (Zur weiteren Erklärung siehe Text.)

Beim Ubergang in die ferroelektrische Phase verringert sich die Anzahl der erlaubten Punktsymmetrieoperationen, unter Vernachlässigung der Zeitumkehroperation \hat{T} , von insgesamt 24 auf 12 (s. Tabelle 1.2)³. Gemäß Gleichung 1.4 existieren damit genau zwei mögliche Orientierungen des ferroelektrischen Ordnungsparameters $\hat{\mathcal{P}}$. Als Ordnungsparameter kann die spontane Polarisation $\vec{P}_S = \pm |\vec{P}_S| \vec{e}_z$ gewählt werden. Die hexagonalen Manganite besitzen demgemäß eine 180°-Domänenstruktur. Zusätzlich lassen sich drei Translationsdomänen unterscheiden [Kat01]. Diese gehen auf den oben beschriebenen Verschiebungsfreiheitsgrad der Sauerstoffionen auf den 4(f)-Positionen beim Phasenübergang aus der paraelektrischen Hochtemperaturphase zurück. Insgesamt erhält man dadurch eine Gesamtzahl von 2 × 3 = 6 möglichen Domänen.

Untersuchungen der ferroelektrischen Domänen wurden bisher nur an $YMnO_3$ durchgeführt. Zur Abbildung der Domänen wurden eine direkte Methode unter Nutzung

³Die Symmetrie eines unmagnetischen Kristalls ist invariant unter Anwendung der Zeitumkehrtransformation \hat{T} . Von daher sind alle gültigen Symmetrieoperationen in diesen Fällen auch in Kombination mit \hat{T} erlaubt. Durch die Hinzunahme von \hat{T} und der mit ihr kombinierten Symmetrieoperationen erhöht sich die Gesamtzahl der Symmetrieoperationen auf 48 bzw. 24 in der para-/ferroelektrischen Phase.

der Rasterelektronenmikroskopie [Ole75] und die indirekte Methode der Anätzung der Kristalloberfläche und der Beobachtung mit einem optischen Mikroskop [Saf67] eingesetzt. Eine direkte, zerstörungsfreie Beobachtung der Domänen mittels linearer optischer Methoden ist nicht möglich, da die Verzerrung der Kristallstruktur proportional dem Quadrat der spontanen Polarisation ist. Aus den Untersuchungen geht hervor, daß die Domänen eine Größe im Bereich eines halben bis einiger weniger Mikrometer besitzen. Daneben wurde in diesem Zusammenhang der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit untersucht. Es zeigte sich für unbehandelte Kristalle eine um einen Faktor vier größere Koerzitivfeldstärke ($E_C = 20 \text{ kv/cm}$) gegenüber Kristallen mit polierten Oberflächen ($E_C = 5 \text{ kv/cm}$). Diese Beobachtung stimmt überein mit anderen Untersuchungen zur Koerzitivfeldstärke (s. Tabelle 1.1 und [Coe66]) und zur spontanen Polarisation [Lis72].

1.3 Magnetische Ordnung

Die langreichweitige Wechselwirkung der magnetischen Momente der Elektronenspins in einem Kristall kann nach Heisenberg durch einen Energiebeitrag der Form

$$\hat{\mathcal{H}} = -2\sum_{i\neq j} J_{ij}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \tag{1.6}$$

beschrieben werden [Hei28]. In diesem nach Heisenberg benannten Modell ist J_{ij} das quantenmechanische Austauschintegral zwischen den Spins \vec{S}_i und \vec{S}_j . Ist der Betrag von J_{ij} positiv, wird eine parallele (ferromagnetische) Ausrichtung der Spins bevorzugt. Ist dagegen $J_{ij} < 0$, wird eine antiparallele (antiferromagnetische) Ausrichtung der Spins begünstigt. Darüber hinaus kann eine Einteilung magnetischer Ordnungen bezüglich der Dimensionalität und Anisotropie des zugrundeliegenden Gitters und der Spins erfolgen. Bezüglich der Spins unterscheidet man für Antiferromagnete die folgenden Fälle:

- *Ising-Antiferromagnete:* Dies ist der Fall höchster Anisotropie. Die Ausrichtung der Spins ist auf eine Dimension beschränkt und erfolgt parallel oder antiparallel zu einer ausgezeichneten Achse des Kristalls (*easy-axis*).
- XY-Antiferromagnete: Die Spins ordnen sich zweidimensional in einer Ebene (easyplane). Tritt eine Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten Ebenen hinzu, spricht man von einer quasi-zweidimensionalen Ordnung.
- Heisenberg-Antiferromagnete: Für den idealen Heisenberg-Antiferromagneten ist die Austauschwechselwirkung vollständig isotrop. Beim Phasenübergang erfolgt der Verlust der magnetischen Kopplung der Spins simultan für alle drei Dimensionen.

1.3.1 Trianguläre Spinordnungen in Antiferromagneten

Ein Antiferromagnet ist im einfachsten Fall aus zwei ferromagnetisch geordneten Spinuntergittern aufgebaut, deren magnetische Momente zueinander antiparallel orientiert sind und sich gegenseitig kompensieren. In einem triangulären Spingitter läßt sich dieser einfache Fall nicht realisieren. Für die gegebene Orientierung eines Spin \vec{S}_1 findet sich eine antiparallele Stellung für Spin \vec{S}_2 , während für den Spin \vec{S}_3 keine antiparallele Stellung bezüglich der *beiden* anderen weder in zwei noch in drei Dimensionen möglich ist (s. Abbildung 1.5 (a)). In einem derartigen Fall spricht man von einer *frustrierten* Anordnung der



Abbildung 1.5: Spinfrustration im triangulären Gitter. Im triangulären Gitter ist eine antiparallele Orientierung dreier Spins zu einer antiferromagnetischen Ordnung nicht möglich (a). In der Ebene kann die Frustration des Gitters im einfachsten Fall durch eine Rotation der Spins um jeweils $\pm 120^{\circ}$ überwunden werden. Dies führt zu Spinordnungen mit positiver (b) und negativer (c) Chiralität [Kaw98].

Spins [Col97]. Der Begriff der Frustration im Zusammenhang mit magnetisch geordneten Systemen mit antiferromagnetischer Wechselwirkung wurde 1977 von Toulouse eingeführt [Tou77]. Geht die Frustration des Spinsystems allein auf die Geometrie oder Topologie des zugrundeliegenden Kristallgitters zurück, spricht man von geometrischer Frustration. Das Auftreten von Frustration ist nicht allein auf trianguläre Gitter beschränkt. Andere Beispiele sind das Kagomegitter oder dreidimensionale, aus Tetraedern aufgebaute Gitterstrukturen. Prinzipiell kann Frustration auch in quadratischen und kubischen Systemen auftreten, wenn man über eine reine Nächste-Nachbar-Wechselwirkung hinausgeht und Wechselwirkung mit übernächsten Nachbarn berücksichtigt [Gre01]. Die Frustration kann überwunden werden durch eine Abweichung der Spinorientierung von der idealen antiparallelen Ausrichtung, die zu einer Kompensation der magnetischen Momente führt. In einigen Systemen ist dies jedoch nicht möglich, was dazu führt, daß ein Phasenübergang zu einer langreichweitigen Ordnung nicht auftritt. Systeme solcher Art bezeichnet man als Spingläser, Spinflüssigkeiten oder Spineis [Gre01].

Im Falle eines triangulären, zweidimensional geordneten Antiferromagneten kann die Frustration durch eine 120°-Rotation benachbarter Spins überwunden werden. Dies führt auf die beiden in den Abbildungen 1.5 (b) und (c) dargestellten Spinordnungen. Diese Anordnungen der Spins stellen den zweifach entarteten Grundzustand eines zweidimensionalen, triangulären Antiferromagneten dar [Kaw98]. Beide Zustände unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Händigkeit bzw. *Chiralität*. Die Chiralität läßt sich ausdrücken durch ein Pseudoskalar der Form [Miy85]:

$$\kappa = \frac{2}{3\sqrt{3}} \sum_{\langle ij \rangle} [\vec{S}_i \times \vec{S}_j]_z \tag{1.7}$$
Führt man die Summe im mathematisch positiven Sinne über alle Spins eines Dreiecks aus, erhält man $\kappa = \pm 1$. Dies entspricht den beiden dargestellten Konfigurationen mit positiver bzw. negativer Chiralität. Die Chiralität stellt einen zusätzlichen Freiheitsgrad neben der dreidimensionalen Ordnung eines magnetisch geordneten Systems dar. Angesichts dessen postulierte Kawamura, daß frustrierte, trianguläre Antiferromagnete eine neue Universalitätsklasse bilden können [Kaw85, Kaw98]. Experimentelle Hinweise auf die Gültigkeit dieses Postulats liefern neue Experimente an CsMnBr₃ [Pla00].

1.3.2 Ordnung der Mn³⁺-Ionen

Die 3d-Elektronen der Mn³⁺-Ionen besitzen einen Spin von S = 2. Unterhalb einer Temperatur von 76 - 130 K (s. Tabelle 1.1) tritt in den hexagonalen Manganiten eine antiferromagnetische Ordnung des Untergitters der Manganionen auf [Koe64, Koe65, Bok64]. Eine Ausnahme bildet einzig $InMnO_3$ [Gre95]. Die magnetische Wechselwirkung erfolgt im wesentlichen in den hexagonalen Ebenen mittels Mn-O-Mn Superaustausch über die den Manganionen benachbarten Sauerstoffionen O(3) bzw. O(4). Die Wechselwirkung zwischen den Manganebenen erfolgt über Mn-O(1)-O(2)-Mn Super-Superaustausch [Ber64]. Letztere ist zwar um etwa zwei Größenordnungen schwächer als die Wechselwirkung innerhalb der Ebene, jedoch für die Existenz einer langreichweitigen Ordnung von essentieller Bedeutung. Betrachtet man die Néeltemperaturen der Manganite, findet man eine tendenzielle Zunahme mit abnehmender Ausdehnung der Einheitszelle in Richtung der z-Achse (s. Tabelle 1.1). ScMnO₃ besitzt die deutlich kleinste Gitterkonstante c und die höchste Néeltemperatur, wohingegen $InMnO_3$ den größten Betrag für c aufweist. Offensichtlich ist der Austausch zwischen den Manganebenen hier zu schwach, als daß sich eine langreichweitige Ordnung, selbst bei sehr tiefen Temperaturen, einstellen könnte. Dagegen existiert auch oberhalb der Néeltemperatur eine kurzreichweitige zweidimensionale Ordnung innerhalb der hexagonalen Ebenen, die sich über den Bereich einiger Gitterkonstanten erstreckt. Dies konnte mittels Neutronenstreuung sowohl für HoMnO₃ [Lon01] als auch für InMnO₃ [Gre95] gezeigt werden.

Aufgrund der triangulären Anordnung der Ionen ist das Mangangitter geometrisch frustriert. Die Spinordnungen, die mit der $P6_3$ cm-Symmetrie des Kristallgitters verträglich sind und die Frustration des Spingitters überwinden, können theoretisch abgeleitet werden. Einerseits existiert hierfür die Möglichkeit eines gruppentheoretischen Ansatzes, der auf der Repräsentationsanalyse nach Bertaut [Ber68, Izy91] beruht. Berechnungen der möglichen Spinordnungen der Manganite auf der Basis der Repräsentationsanalyse finden sich in [Sik86, Muñ00]. Andererseits können die Spinordnungen auf der Grundlage thermodynamischer Überlegungen abgeleitet werden. Letzteres wurde von Nedlin in den sechziger Jahren durchgeführt [Ned65a, Ned65c].

Experimentell wurde die Form der antiferromagnetischen Ordnung mit Hilfe der Neutronenstreuung untersucht. Die ersten Arbeiten hierzu stammen von Bertaut [Ber63c, Ber64, Ber65] und Koehler [Koe64, Koe65]. Arbeiten neueren Datums liegen vor von Bieringer [Bie99, Bie02], Muñoz [Muñ00, Muñ01] und Lonkai [Lon02]. Als Ergebnis der theoretischen und experimentellen Untersuchungen ergibt sich eine Gesamtheit von sechs möglichen planaren Spinordnungen. Es zeigt sich, daß die Spinfrustration durch eine für trianguläre Gitter typische 120°-Rotation benachbarter Spins in der hexagonalen Ebene überwunden wird. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen zwei Modellen, die sich hinsichtlich der relativen Orientierung der Manganspins in den beiden Halbzellen bei z = 0und z = c/2 voneinander unterscheiden (s. Abbildung. 1.6):

- α -Modell: Die Anordnung der Spins bei z = 0 wird durch eine 60°-Rotation mit anschließender Translation um c/2 entlang der z-Achse und der Anwendung der Zeitumkehroperation \hat{T} in die Spinordnung bei z = c/2 überführt. Bedingt durch die Anwendung der Zeitumkehroperation sind die durch diese Operation einander zugeordneten Spins in den beiden Halbzellen antiparallel zueinander orientiert. Die magnetische Kopplung zwischen den Manganebenen ist daher antiferromagnetisch.
- β -Modell: Analog zum α -Modell lassen sich die Spinordnungen in den beiden Halbzellen durch eine 60°-Rotation mit anschließender Translation ineinander transformieren, allerdings ohne die Anwendung der zusätzlichen Zeitumkehroperation. Die Orientierung einander zugeordneter Spins ist somit parallel und die Kopplung zwischen den Ebenen ist *ferromagnetisch*.

Darüber hinaus unterscheidet man für beide Modelle jeweils drei Fälle, die durch den Betrag des Winkels φ_{Spin} , den die Spins mit einer der drei äquivalenten kristallographischen *x*-Achsen einschließen, definiert sind (s. Tabelle 1.3). Die Wahl der Bezugsachse erfolgt entsprechend Abbildung 1.6.

Eine eindeutige Identifizierung der antiferromagnetischen Ordnung mit Hilfe der Neutronenstreuung ist nur bedingt möglich. Eine Analyse der experimentellen Daten liefert für das α_{x} - und β_{y} -Modell bzw. α_{y} - und β_{x} -Modell innerhalb der erlaubten Fehlergrenzen



Abbildung 1.6: Mögliche Ordnungen der Mn³⁺-Spins der hexagonalen Manganite. Dargestellt ist eine Projektion der Mn³⁺-Spins in der Ebene bei z = 0 (geschlossene Pfeile) und bei z = c/2 (offenen Pfeile) auf die Grundfläche der magnetischen Einheitszelle entsprechend Abbildung 1.3. Die Spins in den beiden Ebenen lassen sich im Fall des β -Modell durch eine 60°-Rotation und eine Translation um c/2 ineinander überführen. Beim α -Modell muß zusätzlich die Zeitumkehroperation angewendet werden. Dementsprechend ist die Kopplung einander entsprechender Spins in den beiden Ebenen für das α -Modell antiferromagnetisch und für das β -Modell ferromagnetisch [Ber63c]. Der Winkel φ_{Spin} gibt eine mögliche Abweichung der Spins von der Richtung der kristallographischen x-Achse an. Die Definition des Koordinatensystems erfolgt analog zu Abbildung 1.3.

Modell	α_x	α_y	$\alpha_{ ho}$	β_x	β_y	$eta_{ ho}$
φ_{Spin} [°]	0	90	> 0, < 90	0	90	> 0, < 90

Tabelle 1.3: Mögliche Orientierungen der Spins der Mn^{3+} -Ionen. Die sechs möglichen Modelle der antiferromagnetischen Ordnung. Der Winkel φ_{Spin} bezieht sich auf die kristallographische x-Achse (s. Abbildung 1.6).

jeweils gleich gute Anpassungen der Meßdaten an das jeweilige Modell [Bac75]. Erst mit der Entwicklung neuer Algorithmen zur Analyse der gemessenen Streuquerschnitte scheint eine eindeutige Zuordnung möglichen zu sein [Lon02]. Beruhend auf einer Kombination von Untersuchungen mittels Röntgenbeugung und nichtlinearer Optik konnte von Leute die magnetische Ordnung für die Manganitverbindungen mit R = Y, Ho und Er bestimmt werden. Es konnte gezeigt werden, daß in allen drei Fällen eine antiferromagnetische Ordnung gemäß einem der α -Modelle vorliegt [Leu00].

Für HoMnO₃ und ScMnO₃ konnte gezeigt werden, daß die Ordnung der Mn³⁺-Spins unterhalb der Néeltemperatur nicht stabil ist [Koe64, Bie99, Muñ00, Leu00]. In beiden Fällen tritt eine Reorientierung der Spins auf, wobei die relative Ausrichtung der Spins bei z = 0 und z = c/2 zueinander erhalten bleibt. Das Auftreten einer Reorientierung deutet auf eine geringe Anisotropie der magnetischen Kopplung innerhalb der hexagonalen Ebene hin.

Anzumerken ist, daß das oben beschriebene Konzept der Chiralität auf die hexagonalen Manganite nicht angewendet werden kann. Zwar läßt sich für jede einzelne der trigonalen Einheiten der Mn^{3+} -Ionen die Chiralität bestimmen, jedoch ist die Entartung des chiralen Grundzustandes aufgehoben durch die Symmetrie des Kristallgitters. Der wesentliche Punkt dabei ist die relative Verdrehung der beiden Manganebenen innerhalb der Einheitszelle. Die Chiralität stellt somit keinen zusätzlichen Freiheitsgrad dar.

Symmetrie der magnetischen Ordnung

Die magnetischen Raum- und Punktsymmetrien der sechs Modelle der antiferromagnetischen Ordnung lassen sich, ausgehend von der Kenntnis der Symmetrie der paramagnetischen, kristallinen Einheitszelle unter Berücksichtigung der Zeitumkehrsymmetrie, welche beim Phasenübergang gebrochen wird, ableiten. Tabelle 1.4 führt die jeweiligen magnetischen Raum- und Punktgruppen sowie die erlaubten Punktsymmetrieoperationen auf. Die Bezeichnung der Gruppen erfolgt in der Notation nach [Jos91] bzw. [Bir66].

Bezüglich der Punktgruppennotation ist folgendes zu berücksichtigen: Die hier vorgenommene Unterscheidung der Punktgruppen <u>6mm</u> und <u>6mm</u> ist streng genommen nicht korrekt. Nach der Definition magnetischer Punktgruppen nach Shubnikov [Shu64] sind die Punktgruppen <u>6mm</u> und <u>6mm</u> äquivalent. Dem α_y -Modell müßte aus diesem Grund formal ebenfalls die Punktgruppe <u>6mm</u> zugeordnet werden. Der Grund für die Nichtberücksichtigung des Unterschiedes zwischen den Gruppen <u>6mm</u> und <u>6mm</u> ist, daß bezüglich der Punktsymmetrie die Spiegelebenen senkrecht zur *x*- bzw. *y*-Achse nicht unterscheidbar sind. Es wird in diesem Zusammenhang nur zwischen Spiegelebenen senkrecht und parallel zur Hauptsymmetrieachse, d. h. der *z*-Achse, unterschieden [Bir66]. Eine Unterscheidung zwischen α_x - und α_y -Modell kann von daher nur unter Berücksichtigung der räumlichen

Modell	Raumgruppe	Punktgruppe	Punktoperationen
α_x	P <u>6</u> ₃ c <u>m</u>	<u>6</u> m <u>m</u>	$1, \pm \underline{6}_z, \pm 3_z, \underline{2}_z, 3(\overline{2}_x), 3(\overline{\underline{2}}_y)$
α_y	P <u>63</u> cm	<u>6m</u> m	$1, \pm \underline{6}_z, \pm 3_z, \underline{2}_z, 3(\overline{\underline{2}}_x), 3(\overline{2}_y)$
$\alpha_{ ho}$	P <u>6</u> ₃	<u>6</u>	$1, \pm \underline{6}_z, \pm 3_z, \underline{2}_z$
β_x	P6 ₃ cm	6 <u>mm</u>	$1, \pm 6_z, \pm 3_z, 2_z, 3(\overline{\underline{2}}_x), 3(\overline{\underline{2}}_y)$
β_y	$P6_3 cm$	$6\mathrm{mm}$	$1, \pm 6_z, \pm 3_z, 2_z, 3(\overline{2}_x), 3(\overline{2}_y)$
$\beta_{ ho}$	P63	6	$1, \pm 6_z, \pm 3_z, 2_z$

Tabelle 1.4: Symmetrien der antiferromagnetischen Ordnung der Mn³⁺-Ionen. Aufgeführt sind die Raum- und Punktsymmetrien der antiferromagnetischen Ordnungen nach dem α - und β -Modell. Die Indizes x, y, ρ beziehen sich auf die Orientierung der Spins bezüglich der kristallographischen x-Achse entsprechend der Definition in Tabelle 1.3 und Abbildung 1.6. Abweichend von der Notation nach [Bir66] wird bei der Angabe der Spiegelsymmetrieoperationen zwischen Spiegelungen senkrecht zur x- und y-Achse unterschieden.

Symmetrie erfolgen. Bezogen auf die kristalline Einheitszelle der Manganite ist die Ebene senkrecht zur x-Achse eine Gleitspiegelebene, die Ebene senkrecht zur y-Achse eine einfache Spiegelebene [Hah87]. Darüber hinaus sind die beiden folgenden Punkte zu beachten:

- Betrachtet man allein die Symmetrie des Spinuntergitters der Mn³⁺-Ionen unabhängig vom Kristallgitters, findet man, daß die Inversionssymmetrie nur im Falle der β -, aber *nicht* im Falle der α -Ordnung gebrochen ist. Dies sieht man unmittelbar, wenn man die in Abbildung 1.6 dargestellten Spinordnungen betrachtet. Für das α -Modell befindet sich ein Inversionszentrum im Mittelpunkt eines jeden Hexagons aus Manganionen, in dessen Zentrum sich die 2(a)-Position der Sauerstoffionen befindet (vergleiche dazu die Projektionen der kristallographischen und magnetischen Einheitszellen in den Abbildungen 1.3 und 1.6). Ausgehend von dieser Überlegung erhält man für das α_x -Modell die Raumgruppe P<u>6₃mmc</u> und die Punktgruppe <u>6/mm</u>m für das Spinuntergitter.⁴ Entsprechendes gilt für die Raumund Punktgruppen der anderen α -Modelle.
- Die bisherigen Betrachtungen berücksichtigen nicht die Möglichkeit einer magnetischen Ordnung einer eventuell existierenden schwachen z-Komponente der Manganspins. Bezogen auf die Symmetrie des gesamten Spinsystems würde eine solche Ordnung zu einer Symmetrieerniedrigung führen. Ausnahmen bilden eine zusätzliche antiferromagnetische Kopplung im Falle des α_x -Modells und eine ferromagnetische Kopplung im Falle des β_x -Modells [Leu00]. In diesen beiden Fällen würde ein Beitrag $\langle S_z \rangle \neq 0$ zu einer relativistischen Wechselwirkung vom Typ Dzyaloshinskii-Moriya [Dzy57] zwischen den Spins in den beiden Ebenen führen [Ber63c].

⁴Die Einheitszelle des Spinuntergitters entspricht der kristallinen Einheitszelle in der paraelektrischen Hochtemperaturphase. Dementsprechend ändert sich die Definition der x- und y-Achsen bezüglich der einfachen Spiegelebene m und der Gleitspiegelebene c, was bei der Angabe der Raum- und Punktgruppen berücksichtigt werden muß.

Ordnungsparameter und Domänenstruktur

Der Ordnungsparameter des antiferromagnetischen Phasenübergangs ergibt sich aus einer nichtverschwindenden Linearkombination der Spins der sechs Manganionen in der paramagnetischen Einheitszelle [Ned65c, Pas95, Sa00]. Die explizite Form des Ordnungsparameters resultiert aus der Symmetrie der jeweiligen Spinordnung. Dargestellt werden kann der Ordnungsparameter durch einen axialen c-Tensor $\hat{\ell}$ [Bir66, Sa00]. Der Phasenübergang bricht die Zeitumkehrsymmetrie. Demzufolge halbiert sich die Anzahl der erlaubten Punktsymmetrieoperationen gegenüber der paramagnetischen Phase von insgesamt 24 auf 12 (s. Tabellen 1.2 und 1.4). Nach Gleichung 1.4 besitzt der Ordnungsparameter damit zwei mögliche Orientierungen, die sich nur hinsichtlich seines Vorzeichens unterscheiden. Entsprechend der zwei möglichen Orientierungen von $\hat{\ell}$ erwartet man die Existenz einer 180°-Domänenstruktur.

Obige Uberlegungen berücksichtigen nur den Fall einer Ausrichtung der Spins parallel oder senkrecht zur *x*-Achse. Im Falle des α_{ρ^-} oder β_{ρ} -Modells reduziert sich die Anzahl der Punktsymmetrieoperationen um einen weiteren Faktor zwei. Dies führt auf insgesamt vier unabhängige Orientierungsdomänen, welche sich zusätzlich durch das Vorzeichen des Spinwinkels φ_{Spin} unterscheiden.

Experimentell wurde die antiferromagnetische Domänenstruktur erstmals 1998 untersucht [Fie98a]. Für YMnO₃ konnte eine 180° -Domänenstruktur nachgewiesen werden. Der Nachweis erfolgte durch optische Abbildung mittels nichtlinear-optischer Methoden. Dabei wurde ein bisher nicht erklärter temperaturabhängiger Gedächtniseffekt bezüglich der Größe der Domänen beobachtet.

1.3.3 Ordnung der Seltenerdionen

In den RMnO₃-Verbindungen mit R = Ho, Er, Tm, Yb besitzt das Seltenerdion aufgrund seiner nicht vollständig gefüllten 4f-Schale ein magnetisches Moment. Die Seltenerdionen besetzen in der kristallinen Einheitszelle die Positionen 4(b) und 2(a) mit den lokalen Symmetrien 3 und 3m (s. Abbildungen 1.3 und [Gre95]). Eine magnetische Ordnung der beiden Untergitter der Seltenerdionen wurde erstmals 1970 von Pauthenet nachgewiesen [Pau70]. Die gemessenen Ordnungstemperaturen liegen in einem Bereich um 6 K. Diese Ergebnisse werden bestätigt durch aktuelle Untersuchungen von Kohn [Iwa98a, Iwa98b, Sug01]. Die Ordnungstemperaturen konnten für alle Verbindungen aus Messungen der Dielektrizitätskonstanten bestimmt werden (s. Tabbelle 1.1). Die Ergebnisse zeigen daneben die Existenz zusätzlicher, durch externe Magnetfelder induzierter Phasenübergänge.

Zusätzliche Effekte werden erwartet durch eine Wechselwirkung des Manganuntergitters mit den beiden Untergittern der Seltenerdionen. Untersuchungen neueren Datums zeigen eindeutig einen Einfluß der Seltenerdionen auf die Manganordnung [Deg01b, Fie02a, Fie02b]. Mit Hilfe linearer und nichtlinearer optischer Messungen konnten die Temperatur-Magnetfeld-Phasendiagramme für RMnO₃ mit R = Ho, Er, Tm und Yb bestimmt und ein Modell des Wechselwirkungsmechanismus der Untergitter entwickelt werden.

1.4 Ferroelektromagnetische Ordnung

1.4.1 Ferroelektromagnetismus

Die Äquivalenz elektrischer und magnetischer Felder, wie sie sich begrifflich in dem Ausdruck "elektromagnetisches Feld" und mathematisch-physikalisch in dem relativistischen Feldtensor $F_{\mu\nu}$ zeigt, ist seit dem 19. Jahrhundert bekannt [Lan70a]. 1960 wurde von Dzyaloshinskii eine neue Form der Wechselwirkung elektrischer und magnetischer Felder in Materie postuliert [Dzy60]. Ein an einen Kristall angelegtes externes Magnetfeld \vec{H} sollte eine elektrische Polarisation \vec{P} induzieren, während ein äußeres elektrisches Feld \vec{E} eine Magnetisierung \vec{M} im Kristall induzieren sollte. Nachgewiesen wurde dieser Effekt, der als magnetoelektrischer Effekt bezeichnet wird, noch im gleichen Jahr von Astrov an antiferromagnetischem Cr₂O₃ [Ast60].

Aus einer Entwicklung der freien Enthalpiedichte nach Potenzen des elektrischen und magnetischen Feldes erhält man für die Polarisation und die Magnetisierung [O'D70]:

$$P_i = \epsilon_0 \chi_{ij}^e E_j + \frac{1}{c} \alpha_{ij} H_j \tag{1.8}$$

$$M_i = \chi_{ij}^m H_j + \frac{1}{\mu_0 c} \alpha_{ij} E_j \tag{1.9}$$

Hierbei sind nur Terme berücksichtigt, die linear in den beteiligten Feldern sind. $\hat{\chi}^e$ und $\hat{\chi}^m$ sind die Tensoren der elektrischen bzw. magnetischen Suszeptibilität, während $\hat{\alpha}$ als magnetoelektrischer Tensor bezeichnet wird. Obige Gleichungen beschreiben den *linearen* magnetoelektrischen Effekt. Berücksichtigt man in der Entwicklung Terme höherer Ordnung, führt das auf eine Reihe weiterer Wechselwirkungsphänomenen, wie zum Beispiel den *quadratischen* magnetoelektrischen Effekt [Asc68]. Darüber hinaus werden hierzu oftmals auch andere Effekte gezählt, die sich nicht durch die obigen Gleichungen beschreiben lassen, jedoch unter Einschluß elektrischer und magnetischer Größen stattfinden.

Die Existenz des linearen magnetoelektrischen Effekts in einem Kristall läßt sich nach dem Neumann-Prinzip aus der Symmetrie des Kristalls ableiten. Auf diese Weise kann man zeigen, daß der lineare magnetoelektrische Effekt nur in magnetischen Kristallen auftreten kann, in denen Inversion und Zeitumkehr für sich genommen keine Symmetrieoperationen sind. Dies beschränkt den linearen magnetoelektrischen Effekt auf 58 der 122 magnetischen Punktgruppen [Bir66, Sch73].

Der magnetoelektrische Effekt, wie er durch die Gleichungen 1.8 und 1.9 beschrieben wird, ist die Folge der Wechselwirkung eines äußeren Feldes mit den Atomen eines Kristalls mittels deren elektrischer und magnetischer Eigenschaften. Es handelt sich daher um einen von außen induzierten Effekt. Ende der fünfziger Jahre wurde eine neue Klasse langreichweitig geordneter Materialien zunächst postuliert und bald darauf auch synthetisiert [Smo58, Smo61, Bok62]. Diese zeigen eine Koexistenz einer langreichweitigen elektrischen und magnetischen Ordnung und besitzen das Potential zu einer intrinsischen magnetoelektrischen Wechselwirkung. Als Bezeichnung für diese Materialklasse hat sich heute der Begriff *Ferroelektromagnete*⁵ durchgesetzt [Smo82].

⁵Der Sprachgebrauch in der Literatur ist diesbezüglich nicht einheitlich. Im osteuropäischen Raum findet sich sehr häufig auch die Bezeichnung *Seignette-Magnete*. Dies leitet sich von der dort gebräuchlichen Bezeichnung für Ferroelektrizität (= Seignette-Elektrizität) ab.

Ende der sechziger Jahre wurde das Konzept der Koexistenz langreichweitiger Ordnungen unterschiedlicher physikalischer Natur in Materie von Aizu verallgemeinert [Aiz69, Aiz70b]. Er führte dazu den Begriff *ferroisch* (*englisch:* ferroic) für die Existenz einer beliebigen spontanen langreichweitigen Ordnung in einem Kristall ein. Dies umfaßt neben den bekannten magnetischen und elektrischen Ordnungen auch die *Ferroelastizität* [Aiz70a]. Darunter versteht man das Auftreten einer spontanen elastischen Deformation eines Kristalls. Kristalle, in denen verschiedene Formen langreichweitiger Ordnung koexistieren, werden als Multiferroika (*englisch:* Multi-Ferroics) bezeichnet.

Die Entwicklung einer pänomenologischen Theorie der makroskopischen Eigenschaften von Ferroelektromagnetika kann im Rahmen der Landautheorie der Phasenübergänge zweiter Ordnung erfolgen. Dies wurde für einige Spezialfälle von verschiedenen Autoren gezeigt [Smo62, Ned62, Mit62]. Die Gültigkeit der Ergebnisse beschränkt sich auf ferroelektrisch-ferromagnetische Kristalle mit Übergangstemperaturen, die dicht beieinander liegen. Eine Verallgemeinerung auf alle Formen von Ferroelektromagnetika ist nur bedingt möglich [Ned65b].

Das Interesse an ferroelektromagnetischen Materialien beruht auf der Erwartung einer Wechselwirkung zwischen der elektrischen und magnetischen Ordnung und den daraus zu erwartenden neuartigen physikalischen Effekten und deren Anwendungen. Smolenskii konnte bereits 1962 zeigen, daß in Ferroelektromagnetika die internen elektrischen und magnetischen Felder zur Existenz eines magnetoelektrischen Effektes entsprechend der Definition in den Gleichungen 1.8 und 1.9 auch in Abwesenheit externer Felder führen können [Smo62]. In Abgrenzung zum induzierten linearen magnetoelektrischen Effekt wird dieser als *spontaner* linearer magnetoelektrischer Effekt bezeichnet [Ast69, Smo82]. Der primäre Unterschied zwischen beiden Effekten betrifft die Größe der magnetoelektrischen Wechselwirkungsenergie. Das durch die spontane Polarisation induzierte interne elektrische Feld führt zu einer Wechselwirkung mit dem Spinsystem, die in der Größenordnung der magnetischen Austauschwechselwirkung liegt [Smo82].

Der zugrundeliegende Wechselwirkungsmechanismus ist bisher nicht genau bekannt. Als mögliche Erklärungen schlug Smolenskii eine elastische Wechselwirkung durch Magnetound Elektrostriktion bei Änderung der magnetischen bzw. elektrischen Ordnung oder eine Beeinflussung des magnetischen Austausches durch eine Änderung der Ladungsdichteverteilung beim ferroelektrischen Phasenübergang vor. Mikroskopisch läßt sich dies auf eine Änderung der Spin-Bahn-Aufspaltung, der magnetischen Anisotropie und der Magnetostriktion durch die Aufspaltung und Verschiebung elektronischer Niveaus, induziert durch die ferroelektrische Ordnung, zurückführen [Smo64a].

Neben der Existenz eines spontanen magnetoelektrischen Effekts werden eine Reihe weiterer Effekte vorhergesagt, die auf der Koexistenz elektrischer und magnetischer Ordnung beruhen. Eine Übersicht dazu findet sich in [Smo82]. Es werden insgesamt siebzehn verschiedene Effekte aufgeführt. Diese betreffen Anomalien im Temperaturverhalten der elektrischen, magnetischen und magnetoelektrischen Konstanten, die Induktion von Phasenübergängen und Verschiebung von Übergangstemperaturen, die Existenz und Anregung gekoppelter ferroelektromagnetischer Wellen, Spinwellen und magnetoelektrische Frequenzverdopplung. Aus diesen Effekten resultiert eine Vielzahl potentieller technischer Anwendungen in den Bereichen Optik, Elektronik und Datenspeicherung [Fre75]. Der größte Teil der für Ferroelektromagnete postulierten Effekte konnte bisher experimentell nicht bestätigt werden [Smo82]. Der erste und bisher am intensivsten untersuchte Effekt ist das Auftreten einer ferroelektromagnetischen Hysterese in Nickel-Jod-Borazit (Ni₃B₇O₁₃I). Dieser Ferroelektromagnet ist ferroelektrisch und antiferromagnetisch mit einem schwach ferromagnetischen Moment unterhalb einer gemeinsamen Übergangstemperatur $T_E = T_M = 64$ K [Asc66]. In der ferroelektromagnetischen Phase beobachtet man eine Kopplung der Orientierung von elektrischer Polarisation und Magnetisierung [Kov72]. Diese ist nachweisbar durch Messung einer ferroelektromagnetischen Hysterese, d. h. die Änderung der Polarisation in Abhängigkeit eines äußeren Magnetfeldes zeigt eine Hysterese. Dieser Effekt beruht auf einer gekoppelten Reorientierung der Magnetisierungs- und Polarisationsrichtung in einem äußeren magnetischen oder elektrischen Feld.

1.4.2 Ferroelektromagnetische Domänen

Magnetische und elektrische Domänen sind definiert als die Bereiche eines Kristalls, die eine einheitliche Orientierung des jeweiligen Ordnungsparameters besitzen. Nach der herkömmlichen Vorstellung erfolgt die Ausrichtung der magnetischen und elektrischen Ordnungsparameter in einem Ferroelektrikum beim Übergang in die ferroelektromagnetische Tieftemperaturphase unabhängig voneinander. Betrachtet man zum Beispiel ein Ferroelektrikum, das eine zusätzliche magnetisch geordnete Tieftemperaturphase besitzt, ergibt sich nach dieser Vorstellung eine von der elektrischen in ihrer Größe, Form und Orientierung völlig unabhängige magnetische Domänenstruktur (s. Abbildung 1.7).

Statt elektrische und magnetische Domänen in der ferroelektromagnetischen Tieftemperaturphase als getrennt anzusehen, kann man auch die Struktur betrachten, die sich aus deren Überlagerung ergibt. Dies führt auf den Begriff der *ferroelektromagnetischen Domänen*. Analog zu den bekannten elektrischen und magnetischen Domänen seien ferroelektromagnetische Domänen definiert durch den konstanten Betrag des Produktes $\hat{\mathcal{P}}^n \hat{\ell}^m$ des elektrischen und magnetischen Ordnungsparameters. Der Begriff soll hier jedoch nicht soweit gefaßt werden, daß $\hat{\mathcal{P}}^n \hat{\ell}^m$ als neuer Ordnungsparameter im Sinne der Definition in Abschnitt 1.2.1 verstanden werden soll.

Für den in Abbildung 1.7 dargestellten Ferroelektromagneten führt diese Definition auf die im rechten Teil des Bildes dargestellte Domänenstruktur. Die ferroelektromagnetischen Domänen ergeben sich hier als die Bereiche, in denen das Produkt $\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell}$ einen konstanten Wert besitzt.

Der Begriff der ferroelektromagnetischen Domäne bleibt jedoch ein rein künstlicher Begriff, wenn nicht eine physikalische Kopplung, die die Unabhängigkeit der elektrischen und magnetischen Domänenstruktur aufhebt, vorhanden ist. Als ein Beispiel kann man das im vorherigen Abschnitt beschriebene Nickel-Jod-Borazit auffassen. Aufgrund der magnetoelektrischen Kopplung zwischen der elektrischen Polarisation und der Magnetisierung ändert sich mit der elektrischen auch die magnetische Domänenstruktur in einem äußeren Feld. Beide Domänenstrukturen koexistieren nicht unabhängig voneinander, sondern sind durch die magnetoelektrische Wechselwirkung aneinander gekoppelt. Eine Beschreibung der Domänenstruktur gemäß der obigen Definitionen ferroelektromagnetischer Domänen erscheint hier als eine logische Konsequenz.



Abbildung 1.7: Schematische Darstellung ferroelektromagnetischer Domänen. Der linke Teil des Bildes zeigt die elektrische Domänenstruktur ($\propto \hat{\mathcal{P}}$) eines Ferroelektromagneten unterhalb der Ordnungstemperatur T_1 . Unterhalb von T_2 tritt die magnetische Ordnung hinzu ($\propto \hat{\ell}$). Aus der Überlagerung der elektrischen und magnetischen Domänenstruktur ergibt sich die ferroelektromagnetische Domänenstruktur. In jeder ferroelektromagnetischen Domäne ist das Produkt $\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell}$ konstant.

1.4.3 Ferroelektromagnetische Kristalle

Die bis heute bekannten ferroelektromagnetischen Kristalle lassen sich anhand ihrer kristallinen Symmetrie und chemischen Zusammensetzung grob in vier Klassen einteilen [Smo82, Ven87, Ven94, Sch94]:

- 1. Die größte Klasse bilden Kristalle oder feste Lösungen vom Typ $A(B_I, B_{II}, ...)$ O₃ mit Perowskitstruktur. Diese werden, ausgehend von ferroelektrischen ABO_3 -Kristallen, durch gezielten Einbau magnetischer Ionen auf der *B*-Position synthetisiert. Ein Beispiel hierfür ist die feste Lösung (1 - x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃ — xPb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃, die erste Verbindung mit ferroelektrisch-ferrimagnetischer Ordnung [Smo61].
- 2. Die zweite Klasse von Verbindungen sind Borazite der Form $M_3B_7O_{13}X$. Die Positionen M und X werden von bivalenten Metallionen bzw. Halogenionen besetzt. Borazite sind ferroelektrisch-antiferromagnetisch und in einzelnen Fällen schwach ferromagnetisch. Zu dieser Gruppe von Verbindungen gehört das oben beschriebene Nickel-Jod-Borazit sowie die beiden einzigen in der Natur vorkommenden Ferroelektromagnete Chambersit und Kongolit [Smo82].
- 3. Verbindungen vom Typ $BaMeF_4$ mit Me = Mn, Fe, Co, Ni sind oftmals pyroelektrisch und weisen Übergänge in antiferromagnetisch oder schwach ferromagnetisch geordnete Phasen auf. Zusätzlich werden auch antiferroelektrische und ferroelastische Phasenübergänge beobachtet [Smo82].
- 4. Die vierte größere Gruppe von Verbindungen bilden die ferroelektrischantiferromagnetischen hexagonalen Manganite, auf deren ferroelektromagnetische Eigenschaften Abschnitt 1.4.4 genauer eingeht.

Von den bisher bekannten Ferroelektromagnetika weist der überwiegende Teil eine ferroelektrisch-antiferromagnetische (evtl. schwach ferromagnetische) Ordnung auf, was einer umfangreichen technischen Nutzung im Weg steht. Gesucht werden Verbindungen mit ferroelektrisch-ferromagnetischer Ordnung, deren Übergangstemperaturen im Bereich der Raumtemperatur oder deutlich darüber liegen. Ausgangspunkt für die Synthese neuer Ferroelektromagnetika sind in der Regel Ferroelektrika, in deren Kristallstruktur gezielt magnetische Ionen eingebaut werden. Daneben gibt es eine große Zahl magnetischer Substanzen, die bisher nicht auf ihre potentiellen ferroelektrischen Eigenschaften hin überprüft wurden [Ven87]. Mit ein Grund für die relativ geringe Zahl bisher bekannter Ferroelektromagnetika ist, daß bis heute genaue Kenntnisse über die strukturellen, elektronischen und chemischen Voraussetzungen fehlen und viele der bisher bekannten Voraussetzungen für eine entweder magnetische oder elektrische Ordnung einander ausschließen [Hil00].

1.4.4 Ferroelektromagnetische Ordnung der Manganite

Obwohl die ferroelektrischen und antiferromagnetischen Eigenschaften der hexagonalen Manganite schon seit vierzig Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen sind und sie somit zu den ersten bekannten Ferroelektromagneten gehören, sind spezielle Eigenschaften, die auf diese Koexistenz zurückgehen, bisher nicht bekannt. Gegen die Existenz magnetoelektrischer Kopplungseffekte sprechen im wesentlichen zwei Punkte: (i) Die Übergangstemperaturen T_C und T_N liegen in der Größenordnung 800 K auseinander. (ii) Das Auftreten eines (spontanen) linearen magnetoelektrischen Effekts ist, bedingt durch die magnetische Symmetrie, verboten [Bir66, Sch73], wenn man für die antiferromagnetische Ordnung das α -Modell zugrunde legt [Leu00]. Damit ist die Beschreibung einer magnetoelektrischen Wechselwirkung im Rahmen der Landautheorie, wie sie oben dargestellt wurde, nicht möglich.

Jedoch wurden von verschiedenen Gruppen Messungen veröffentlicht, die ein anomales Temperaturverhalten der dielektrischen Konstanten zeigen. Die Ergebnisse stammen aus temperaturabhängigen Messungen der induzierten Polarisation in elektrischen Wechselfeldern und zeigen eine deutliche Anomalie an der Néeltemperatur [Hua97, Iwa98a, Tom01, Kat01]. Dieser Effekt wurde als Folge des linearen magnetoelektrischen Effektes für Ferroelektromagnetika vorhergesagt [Smo62]. Als Ursache der beobachteten Anomalie werden verschiedene makroskopische und mikroskopische Mechanismen vorgeschlagen:

- Huang et al. [Hua97] interpretieren die beobachtete Anomalie als linearen magnetoelektrischen Effekt. Dabei wird nicht berücksichtigt, daß dieser, wie oben ausgeführt, symmetriebedingt nicht erlaubt ist. Darüber hinaus schlagen sie ein makroskopisches Modell zur Klärung des Wechselwirkungsmechanismus vor: Die antiferromagnetische Ordnung bedingt eine Verzerrung des Kristallgitters beim Durchschreiten der Néeltemperatur. Dies wird als magnetostriktiver Effekt bezeichnet. Durch die Gitterverzerrung ändert sich der Betrag der elektrischen Polarisation sprunghaft, was sich in Form einer Änderung der Dielektrizitätskonstanten zeigt.
- Die magnetische Ordnung beeinflußt die Mobilität der ferroelektrischen Domänenwände und damit die Messung der Dielektrizitätskonstanten [Tom01]. Messungen der Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke zeigen jedoch einen drastischen

Anstieg für tiefe Temperaturen [Coe66]. Von daher kann eine Änderung der spontanen Polarisation und das Auftreten von Wandverschiebungen der ferroelektrischen Domänen ausgeschlossen werden.

• Messungen der dielektrischen Konstanten in Abhängigkeit der Richtung des angelegten elektrischen Feldes zeigen ein ausgeprägtes anisotropes Verhalten. Eine Anomalie wird nicht für Felder entlang der kristallinen z-Achse beobachtet. Dies schließt eine Wechselwirkung mit der ferroelektrischen Polarisation weitestgehend aus und impliziert einen Einfluß allein durch die magnetische Wechselwirkung in der hexagonalen Ebene. Setzt man voraus, daß der führende Beitrag zur dielektrischen Konstanten allein durch die elektronische Anregung gegeben ist, kann das Auftreten der beobachteten Anomalie mittels eines einfachen mikroskopischen Modells auf die Erhöhung der Anregungsenergie des 3*d*-Grundzustandes der Manganionen durch die antiferromagnetische Kopplung unterhalb von T_N zurückgeführt werden [Kat01].

Das von Katsufuji *et al.* aufgestellte Modell kann als die bisher physikalisch fundierteste und wahrscheinlichste Erklärung angesehen werden. Es ist kein Modell, das auf eine lineare magnetoelektrische Wechselwirkung zurückgeht. Dagegen läßt es die Möglichkeit eines magnetoelektrischen Effektes höherer Ordnung offen. Zu einer Klärung könnten Messungen in statischen Magnetfeldern durchgeführt werden, um den Nachweis einer Kopplung der Form $P(\omega) \propto E(\omega)H_0$ zu führen.

Ausgehend von der paraelektrisch-paramagnetischen Hochtemperaturphase reduziert sich durch Brechung der Inversion und der Zeitumkehr die Zahl der erlaubten Punktsymmetrieoperationen von 48 auf 12 in der ferroelektromagnetischen Phase.⁶ Die ferroelektrischen und antiferromagnetischen Ordnungsparameter $\hat{\mathcal{P}}$ und $\hat{\ell}$ besitzen jeweils zwei Zustände, die sich hinsichtlich ihres Vorzeichens unterscheiden. Hieraus ergeben sich vier mögliche Kombinationen von elektrischen und magnetischen Domänen. Berücksichtigt man weiterhin die Möglichkeit dreier kristallographischer Translationsdomänen und zweier Orientierungsdomänen für eine Spinordnung mit $\varphi_{Spin} \neq 0$, erhält man bis zu $2 \times 3 \times 4 = 24$ unterschiedliche Domänen. Eine weitere Erhöhung der Domänenzahl ergibt sich unter Berücksichtigung der magnetischen Ordnung der R^{3+} -Ionen. Dies zeigt exemplarisch die hochkomplexe elektrische und magnetische Struktur der hexagonalen Manganite.

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist eine Untersuchung der Domänenstrukturen, die sich allein aus der Kombination der elektrischen und magnetischen 180°-Domänen ergeben. Jede dieser Kombinationen läßt sich durch die Vorzeichen der Ordnungsparameter $\hat{\mathcal{P}}$ und $\hat{\ell}$ kennzeichnen: $(\hat{\mathcal{P}}, \hat{\ell}) = (+, +), (+, -), (-, -), (-, +)$. Die Frage, ob eine Kopplung zwischen den Orientierungen der beiden Ordnungsparameter auftritt, so daß es möglich ist, im Sinne der im vorherigen Abschnitt gemachten Definition, von der Existenz ferroelektromagnetischer Domänen zu sprechen, wurde bisher nicht näher untersucht. Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse bezüglich der Domänenstruktur sind Gegenstand des Kapitels 5.

⁶Unter alleiniger Berücksichtigung einer antiferromagnetischen Ordnung mit $\varphi_{Spin} = 0^{\circ}$ oder 90°.

1.5 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften der hexagonalen Manganite waren in den vergangenen Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [Med00, Yi00, Qia00, Qia01, Deg01a, Fil01]. Wesentlicher Faktor zu ihrem Verständnis ist eine genaue Kenntnis der elektronischen Struktur der Mn³⁺-Ionen. Abbildung 1.8 zeigt im rechten Teil das Energieniveauschema



Abbildung 1.8: Energieniveauschema des Mn^{3+} -Ions in den Manganiten. Der rechte Teil der Abbildung zeigt die Niveauaufspaltung des ${}^{5}D$ -Zustandes des Manganions in den hexagonalen Manganiten. Angegeben sind Symmetriebezeichnungen und die das Niveau bildenden *d*-Orbitale. Der linke Teil zeigt im Vergleich dazu die Situation in den orthorhombischen Manganiten [Deg01a].

des Manganions in den hexagonalen Manganiten. Im linken ist zum Vergleich die Situation in den orthorhombischen Manganiten dargestellt. Im Falle des freien Manganions befinden sich die vier 3*d*-Elektronen im ⁵*D*-Grundzustand mit L = 2 und S = 2. Das Kristallfeld der das Mn³⁺-Ion umgebenden Sauerstoff-Bipyramiden mit der lokalen Symmetrie $\overline{6}m2$ führt zu einer Aufspaltung des ⁵*D*- in einen ⁵ Γ_1 -Grundzustand und zwei angeregten, jeweils zweifach entarteten ⁵ Γ_5 - und ⁵ Γ_6 -Zuständen. Die ferroelektrische Verzerrung erniedrigt die lokale Symmetrie auf m. Dies hebt die Entartung der beiden angeregten Niveaus auf [Deg01a]. Die Aufspaltung zwischen den beiden angeregten Zuständen und dem Grundzustand beträgt etwa 1,6 eV bzw. 2,6 eV. Oberhalb 3 eV existiert ein Ladungs-Transfer-Übergang von O(2*p*) nach Mn(3*d*).

Im Vergleich zu den hexagonalen Manganiten ist der ${}^{5}D$ -Grundzustand des Manganions in den orthorhombischen Manganiten aufgespalten in zwei zweifach entartete Niveaus. Aufgrund des Jahn-Teller-Effekts ist die Entartung des Grundzustands aufgehoben. Dies führt gleichzeitig zur Verzerrung des das Mn³⁺-Ion umgebenden Sauerstoffoktaeders [Coe99].

Filippetti und Hill konnten zeigen [Fil01], daß in den hexagonalen Manganiten das $d_{3z^2-r^2}$ -Orbital des ${}^5\Gamma_1$ -Grundzustands des Mn³⁺-Ions nur schwach besetzt ist. Dies führt zu einer Hybridisierung dieses Orbitals mit den p_z -Orbitalen der in z-Richtung benachbarten Sauerstoffionen auf den 6(c)-Positionen, was letztlich zu der Verschiebung der Sauerstoffionen und dem ferroelektrisch verzerrten Kristallgitter führt. Dabei ist zu beachten, daß die Unterbesetzung des $d_{3z^2-r^2}$ -Orbitals eine direkte Folge der Spinpolarisation der Mn³⁺-Ionen in der xy-Ebene ist (die auch ohne langreichweitige Ordnung oberhalb von T_N existiert). Die Stabilität der hexagonalen gegenüber der orthorhombischen Kristallstruktur führen die Autoren allein auf die Größe der R^{3+} -Ionen zurück.

Das optische Spektrum wurde erstmals 1969 untersucht [Kri69]. Abbildung 1.9 zeigt das lineare Absorptionsspektrum von ErMnO₃ bei T = 40 K. Typisches Kennzeichen für alle Manganite ist die bei $\approx 1,57$ eV einsetzende Absorptionskante, die auf die ${}^{5}\Gamma_{1} \rightarrow {}^{5}\Gamma_{5}$ -Übergänge der Mn³⁺-Ionen zurückgeht. Zu höheren Temperaturen hin verschiebt sie sich zu niedrigeren Energien und liegt bei Raumtemperatur etwa bei 1,3 eV [Leu00]. Infolgedessen sind Manganitkristalle im sichtbaren Spektralbereich nicht transparent, sondern erscheinen schwarz.

In den Manganiten, in denen R ein Seltenerdion ist, können Übergänge innerhalb der 4f-Niveaus der R^{3+} -Ionen angeregt werden. Diese Anregung führt zu zusätzlichen Linien im Absorptionsspektrum. Im Falle des Erbiummanganits beobachtet man Übergänge vom ${}^{4}I_{15/2}$ -Grundzustand in die ${}^{4}I_{11/2}$ - und ${}^{4}I_{9/2}$ -Zustände des Er $^{3+}$ -Ions [Die68]. Im Kristallfeld ist die Entartung dieser Niveaus aufgehoben. In dem hier abgebildeten Spektrum sind jedoch nicht alle entsprechenden Linien aufgelöst.



Abbildung 1.9: Lineares Absorptionsspektrum von ErMnO₃. Die Abbildung zeigt exemplarisch für die hexagonalen Manganite ein Absorptionsspektrum von ErMnO₃. Der starke Anstieg der Absorption bei 1,6 eV findet sich in dieser Form in allen Manganiten. Es handelt sich dabei um den ${}^{5}\Gamma_{1} \rightarrow {}^{5}\Gamma_{5}$ -Übergang des Manganions. Die zusätzlichen Absorptionslinien bei 1,28 eV und 1,57 eV gehen auf Übergänge in den $4f^{11}$ -Niveaus der Erbiumionen zurück [Die68].

Kapitel 2

Erzeugung der zweiten Harmonischen in hexagonalen Manganiten

Das einfachste Modell zur Beschreibung der Wechselwirkung von Licht und Materie läßt sich wie folgt formulieren: Die Materie ist aufgebaut aus Atomen, die man als elektrische Dipole beschreiben kann, die wiederum durch das elektromagnetische Wellenfeld des Lichts zu einer harmonischen Schwingung angeregt werden. Dabei wird eine elektrische Polarisation induziert, welche als Quelle einer neuen Lichtwelle dient. Der Prozeß setzt sich rekursiv fort und resultiert in der Propagation des Lichts durch die Materie. Der Zusammenhang zwischen anregender Lichtwelle $\vec{E}(\omega)$ und induzierter Polarisation $\vec{P}(\omega)$ wird als linear angenommen und kann beschrieben werden durch

$$P_i(\omega) = \epsilon_0 \sum_{j=1}^3 \chi_{ij}^{(1)}(\omega) E_j(\omega).$$
(2.1)

Polarisation und Lichtwelle sind verknüpft über die Suszeptibilität $\hat{\chi}^{(1)}(\omega)$. Diese ist ein Tensor zweiter Stufe, dessen Komponenten sich nach dem Prinzip von Neumann aus der Symmetrie des angeregten Festkörpers ergeben und dessen Betrag im allgemeinen von der Frequenz ω der Lichtwelle abhängt.

Dieses einfache Modell stellt eine hinreichende Grundlage dar, um den größten Teil der aus der Alltagserfahrung bekannten und viele darüber hinaus gehende Phänomene der Wechselwirkung von Licht und Materie zu beschreiben. Darunter fallen Effekte wie Reflexion, Brechung und Interferenz, Dichroismus und optische Aktivität sowie Absorption, Dispersion und Streuung von Licht [Bor80].

2.1 Nichtlineare Optik

Mit der Entwicklung des ersten Lasers durch Maiman 1960 [Mai60a, Mai60b] stand erstmalig eine Lichtquelle zur Verfügung, mit der sich Lichtwellen mit einer Feldstärke in der Größenordnung von $10^6 - 10^7$ V/m erzeugen ließen. Bei der Wechselwirkung solcher Lichtwellen mit Materie ist die obige harmonische Näherung nicht mehr gültig und in der Beziehung zwischen Polarisation und Feld müssen anharmonische Beiträge mit berücksichtigt werden. Aus einer Reihenentwicklung der Polarisation nach Potenzen des elektrischen Feldes erhält man [She84]:

$$P_{i} = \underbrace{\epsilon_{0} \sum_{j=1}^{3} \chi_{ij}^{(1)} E_{j}}_{P_{i}^{L}} + \underbrace{\epsilon_{0} \sum_{j,k=1}^{3} \chi_{ijk}^{(2)} E_{j} E_{k} + \epsilon_{0} \sum_{j,k,l=1}^{3} \chi_{ijkl}^{(3)} E_{j} E_{k} E_{l} + \dots}_{P_{i}^{NL}}$$
(2.2)

Der lineare Anteil \vec{P}^L entspricht Gleichung 2.1, während \vec{P}^{NL} den nichtlinearen Anteil zur Polarisation beschreibt. Die Suszeptibilitäten $\hat{\chi}^{(n)}$ sind Tensoren (n+1)ter Stufe, deren Beträge mit dem Quadrat der Feinstrukturkonstanten $\alpha = e^2/(2hc\epsilon_0) \approx 1/137$ skalieren. Der nichtlineare Anteil führt zur Anregung einer Polarisationsoberwelle der Frequenz ω , die sich aus einer beliebigen Kombination $\omega = \pm \omega_1 \pm \omega_2 \pm \ldots$ der Frequenzen ω_i der eingestrahlten Felder \vec{E}_i ergibt. In Abhängigkeit von der Anzahl der beteiligten Felder und der Ordnung n der Suszeptibilität unterteilt man die verschiedenen nichtlinearen Prozesse in $\hat{\chi}^{(2)}$ -, $\hat{\chi}^{(3)}$ -, ... Effekte. Beispiele hierfür sind die Summen- und Differenzfrequenzerzeugung mit zwei bzw. drei Photonen. Liegt der Sonderfall vor, daß die Frequenzen aller eingestrahlten Felder gleich sind, spricht man von der Erzeugung der zweiten, dritten, ... Harmonischen¹ [Boy92]. Die Erzeugung der zweiten Harmonischen stellt den einfachsten Fall eines nichtlinearen optischen Effektes dar. Eine Lichtwelle der Frequenz ω generiert eine Oberwelle der doppelten Frequenz $\omega_{SH} = 2\omega$. Dieser Effekt konnte als erster experimentell nachgewiesen werden. Franken et al. konnten 1961 zeigen, daß ein Quarzkristall, der mit einem Rubinlaser bestrahlt wird, nicht nur dessen rotes Licht transmittiert, sondern zusätzlich ultraviolettes Licht emittiert [Fra61].

Geht man über von der klassischen Beschreibung im Wellenbild des Lichts zur quantenmechanischen Beschreibung und der Verwendung des Teilchenbildes, kann die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie dargestellt werden als Absorptions- und Emissionsprozeß von Photonen. Grundlage der linearen Optik sind sogenannte Einphotonenprozesse: Ein Atom absorbiert ein Photon der Energie $\hbar\omega$ unter Anregung eines Elektrons vom Grundzustand $|g\rangle$ in einen energetisch höheren Zustand $|f\rangle$. Unter Emission eines Photons gleicher Energie relaxiert das Elektron zurück in den Grundzustand. Bei nichtlinearen optischen Effekten handelt es sich dagegen um Mehrphotonenprozesse. Der Übergang von $|g\rangle$ nach $|f\rangle$ erfolgt unter Beteiligung von *n* Photonen, wobei die Energiedifferenz ΔE_{fq} zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand sich aus einer beliebigen Kombination der Energien $\hbar\omega_i$ der Photonen unter Einhaltung des Energieerhaltungssatzes ergibt. Der Spezialfall der Erzeugung der zweiten Harmonischen kann als Zweiphotonenprozeß beschrieben werden: Die Anregung von $|f\rangle$ erfolgt durch Absorption zweier Photonen der Energie $\hbar\omega$, der Übergang zurück in den Grundzustand erfolgt unter Emission eines Photons der Energie $\Delta E_{fg} = \hbar \omega_{SH} = 2\hbar \omega$. Die Erzeugung der zweiten Harmonischen zählt zu den kohärenten nichtlinearen Prozessen, d. h. das emittierte Photon besitzt eine durch den Impulserhaltungssatz bestimmte Richtung seines Wellenvektors \vec{k} und seine Polarisation ist durch den angeregten Zustand gegeben. Demgegenüber unterscheidet man inkohärente Prozesse, wie etwa die Zweiphotonenlumineszenz.

¹englisch: second harmonic generation (SHG), third harmonic generation (THG), ...

Die Übergangswahrscheinlichkeit w_{fg} für einen nichtlinearen Prozeß läßt sich mit Hilfe der zeitabhängigen Störungsrechnung berechnen. Die Anregung des Endzustandes $|f\rangle$ erfolgt über die Anregung von Zwischenzuständen $|i\rangle$, bei denen es sich um reale Eigenzustände des angeregten Systems handelt. Aus der Übergangswahrscheinlichkeit lassen sich die nichtlinearen Suszeptibilitäten $\hat{\chi}^{(n)}$ berechnen. Für den Fall der Erzeugung der zweiten Harmonischen erhält man die Beziehung [Lou83]:

$$\hat{\chi}(2\omega) \propto \sum_{i,f} \frac{\langle g | \hat{H}_{WW}(\hbar\omega_{SH}) | f \rangle \langle f | \hat{H}_{WW}(\hbar\omega) | i \rangle \langle i | \hat{H}_{WW}(\hbar\omega) | g \rangle}{(E_f - E_g - \hbar\omega_{SH})(E_i - E_g - \hbar\omega)}.$$
(2.3)

Die Wechselwirkung des eingestrahlten Lichtfeldes mit dem angeregten Elektronensystem wird beschrieben durch den Wechselwirkungsoperator \hat{H}_{WW} , der proportional zum Produkt aus Impuls \vec{p} der Elektronen und dem Vektorpotential $\vec{A} = \sum_{\vec{k}} \vec{A}_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} + c.c.$ des eingestrahlten Lichtfeldes ist. Für einen kristallinen Festkörper ist die Lichtwellenlänge $\lambda \sim |\vec{k}|^{-1}$ groß gegenüber der Gitterkonstanten *a*. Dementsprechend läßt sich die Exponentialfunktion in \vec{A} nach Potenzen von $\vec{k}\vec{r}$ entwickeln: $\exp(i\vec{k}\vec{r}) \simeq 1 + i\vec{k}\vec{r} + ...$ Berücksichtigt man nur Terme bis zur ersten Ordnung, erhält man für den Wechselwirkungsoperator \hat{H}_{WW} eine Multipolentwicklung mit den folgenden Beiträgen [Lou83]:

$$\hat{H}_{WW} = \hat{H}_{ED} + \hat{H}_{MD} + \hat{H}_{EQ}$$
 (2.4)

Führender Beitrag in der Entwicklung ist der elektrische Dipolbeitrag H_{ED} . Ist dieser nicht aufgrund der Symmetrie des betrachteten Systems oder des angeregten elektronischen Übergangs verboten, können der magnetische Dipol- (MD) und der elektrische Quadrupolbeitrag (EQ), die beide Beiträge erster Ordnung und ungefähr um einen Faktor α kleiner sind, vernachlässigt werden [Fie96].

2.1.1 Lösung der Wellengleichung

Die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in Materie wird durch eine inhomogene Wellengleichung für das elektrische Feld \vec{E} beschrieben. Ausgangspunkt zur Herleitung der Wellengleichung sind die Maxwellgleichungen für die elektrischen und magnetischen Felder in Materie. Für die Ausbreitung einer nichtlinearen Welle erhält man die inhomogene Wellengleichung [She84]:

$$\left(\triangle - \frac{\hat{\epsilon}}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) \vec{E} = \vec{S}^{NL}$$
(2.5)

Hierbei ist $\hat{\epsilon}$ der Dielektrizitätstensor und c die Vakuumlichtgeschwindigkeit. \vec{S}^{NL} ist der nichtlineare Quellterm der Wellengleichung. Berücksichtigt man in der Herleitung der Wellengleichung nur elektrische und magnetische Dipol- sowie elektrische Quadrupolbeiträge, erhält man für den nichtlinearen Quellterm:

$$\vec{S}^{NL} = \vec{S}^{ED} + \vec{S}^{MD} + \vec{S}^{EQ}$$

$$= \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}^{NL}}{\partial t^2} + \mu_0 \left(\vec{\nabla} \times \frac{\partial \vec{M}^{NL}}{\partial t} \right) - \mu_0 \left(\vec{\nabla} \frac{\partial^2 \hat{Q}^{NL}}{\partial t^2} \right).$$
(2.6)

 \vec{P}^{NL} ist der nichtlineare Beitrag zur Polarisation \vec{P} gemäß der Entwicklung in Gleichung 2.2. Analog sind \vec{M}^{NL} und \hat{Q}^{NL} die nichtlinearen Beiträge zu der Magnetisierung \vec{M} und dem elektrischen Quadrupolmoment \hat{Q} . Für einen nichtlinearen Prozeß erhält man die speziellen Lösungen für die angeregten Oberwellen aus der inhomogenen Wellengleichung durch geeignete Näherungen und unter Berücksichtigung der entsprechenden Randbedingungen. Ausführliche Darstellungen der Lösungen zu einigen Spezialfällen finden sich in [Köh91, PL93]. Als Beispiel wird hier der Fall der Erzeugung der zweiten Harmonischen in einem für die anregende Grundwelle transparenten Kristall betrachtet. Die Absorptionslänge für die zweite Harmonische soll dagegen deutlich kleiner als die Dicke des Kristalls sein. Man erhält dann für die Intensität I der erzeugten Oberwelle:

$$I(2\omega) \propto \frac{1}{(2k(2\omega))^2} \frac{|\vec{S}^{NL}(2\omega)|^2}{(\alpha(2\omega))^2 + (\Delta k)^2} \propto |\vec{S}^{NL}(2\omega)|^2.$$
(2.7)

 $\alpha(2\omega)$ ist die Absorptionskonstante des Kristalls bei der Frequenz der Oberwelle. $k(2\omega)$ ist die Wellenzahl der Oberwelle. $\Delta k = |2\vec{k}(\omega) - \vec{k}(2\omega)|$ ist die Phasenfehlanpassung zwischen der homogenen und inhomogenen Lösung der Wellengleichung [Arm62]. Der wesentliche Beitrag ist das Betragsquadrat des nichtlinearen Quellterms $|\vec{S}^{NL}(2\omega)|^2$.

Die einzelnen Beiträge zu \vec{S}^{NL} erhält man aus einer Entwicklung von \vec{P} , \vec{M} und \hat{Q} nach Potenzen des eingestrahlten elektromagnetischen Feldes (\vec{E}, \vec{H}) , wie sie in Gleichung 2.2 exemplarisch für die Entwicklung der elektrische Polarisation nach Potenzen von \vec{E} dargestellt ist. Im hier betrachteten Fall werden jeweils nur die führenden nichtlinearen Beiträge, die quadratisch in \vec{E} sind, berücksichtigt. Allgemeinere Analysen unter Einschluß weiterer Beiträge zur zweiten Harmonischen findet sich in [Per63] und [Fie96]. Im einzelnen erhält man die folgenden Beiträge:

Elektrischer Dipol :
$$P_i(2\omega) = \epsilon_0 \sum_{j,k=1}^3 \chi_{ijk}^{ED}(2\omega) E_j(\omega) E_k(\omega)$$
 (2.8)

Magnetischer Dipol :
$$M_i(2\omega) = \frac{c}{\epsilon_0 n(\omega)} \sum_{j,k=1}^3 \chi^{MD}_{ijk}(2\omega) E_j(\omega) E_k(\omega)$$
 (2.9)

Elektrischer Quadrupol :
$$Q_{ij}(2\omega) = \frac{\epsilon_0 c}{2i\omega n(\omega)} \sum_{k,l=1}^3 \chi^{EQ}_{ijkl}(2\omega) E_k(\omega) E_l(\omega)$$
 (2.10)

Hierbei ist $n(\omega)$ der Brechungsindex des Kristalls bei der Grundwellenfrequenz ω . Durch Einsetzen der Gleichungen 2.8 bis 2.10 in Gleichung 2.6 erhält man den nichtlinearen Quellterm. $\hat{\chi}^{ED}(2\omega)$, $\hat{\chi}^{MD}(2\omega)$ und $\hat{\chi}^{EQ}(2\omega)$ sind die nichtlinearen Suszeptibilitätstensoren. Mikroskopisch werden die Suszeptibilitätstensoren mit Hilfe der Gleichung 2.3 berechnet. Eine Bestimmung der makroskopischen Eigenschaften der Suszeptibilitätstensoren kann anhand von Symmetriebetrachtungen und, in Systemen mit einer langreichweitigen Ordnung, nach einem auf dem Konzept der Landautheorie von Phasenübergängen aufbauenden Mechanismus erfolgen, was Gegenstand des folgenden Abschnitts ist.

2.2 Nichtlineare Suszeptibilitäten

2.2.1 Abhängigkeit von der Symmetrie

Ein physikalischer Prozeß kann nach dem Prinzip beschrieben werden, daß eine bestimmte Ursache, vermittelt über eine spezifische Eigenschaft eines physikalischen Systems, eine Wirkung hervorruft. Ursache, Eigenschaft und Wirkung können durch mathematische Größen ausgedrückt werden, die, im einfachsten Fall, über eine lineare Gleichung miteinander verknüpft werden können:

$$Wirkung = Eigenschaft \cdot Ursache. \tag{2.11}$$

In der Regel besitzen physikalische Systeme und Größen eine ausgeprägte Richtungsabhängigkeit, sie sind anisotrop. Dem Prinzip von Neumann folgend, muß sich die Anisotropie, die die Symmetrie des Systems mitbestimmt, in den physikalischen Eigenschaften widerspiegeln. Von daher ist es im allgemeinen nicht möglich, diese Größen durch Skalare auszudrücken, sondern man benutzt mehrdimensionale Größen, die man als Tensoren bezeichnet, zu ihrer mathematischen Darstellung. Die Eigenschaften eines Systems werden durch Materialtensoren, Ursache und Wirkung durch sogenannte Feldtensoren beschrieben. Die nichtlineare Suszeptibilität $\hat{\chi}$ ist dieser Definition folgend ein Materialtensor.

Grundsätzlich unterscheidet man Tensoren $\hat{d}^{(n)}$ nach ihrem Transformationsverhalten bezüglich der Paritätsoperationen der räumlichen Inversion \hat{I} und der Zeitumkehr \hat{T} , deren Eigenzustände die Eigenwerte +1 und -1 besitzen. Hinsichtlich der räumlichen Inversion erfolgt eine Unterscheidung zwischen *axialen* und *polaren* Tensoren. Dabei gelten die folgenden Beziehungen für Tensoren (n+1)ter Stufe [Bir66]:

axial:
$$\hat{I}\hat{d}^{(n)}(\vec{r},t) = +(-1)^n \hat{d}^{(n)}(-\vec{r},t)$$
 (2.12)

polar:
$$\hat{I}\hat{d}^{(n)}(\vec{r},t) = -(-1)^n \hat{d}^{(n)}(-\vec{r},t).$$
 (2.13)

Die Konsequenz hieraus ist, daß polare Tensoren ungerader Stufe und axiale Tensoren gerader Stufe in inversionssymmetrischen Systemen Null sind. Des weiteren erkennt man, daß das Produkt zweier polarer oder axialer Tensoren sich wie ein polarer und das Produkt eines polaren mit einem axialen Tensor sich wie ein axialer Tensor verhalten muß.

Für die nichtlinearen Suszeptibilitäten im Fall der Erzeugung der zweiten Harmonischen, die durch die Gleichungen 2.8 bis 2.10 für die verschiedenen Multipolbeiträge definiert sind, ergeben sich daraus unterschiedliche Konsequenzen. Für den elektrischen Dipolbeitrag ist die Suszeptibilität ein polarer Tensor dritter Stufe. Sie sind nur in nichtinversions-symmetrischen Systemen erlaubt. Dagegen erhält man im Fall des magnetischen Dipolund elektrischen Quadrupolbeitrags einen axialen Tensor dritter Stufe bzw. polaren Tensor vierter Stufe. Sie sind bezüglich der Inversionssymmetrie grundsätzlich immer erlaubt. Hinsichtlich der Zeitumkehroperation \hat{T} unterscheidet man zwischen *i-Tensoren* und *c-Tensoren*. Erstere sind invariant gegenüber der Zeitumkehroperation (reziproke Tensoren), letztere dagegen sind noninvariant (nichtreziproke Tensoren). Unter Anwendung von \hat{T} ändern sie ihr Vorzeichen. Dementsprechend gilt [Bir66]:

i-Tensor:
$$\hat{T}\hat{d}^{(n)}(\vec{r},t) = +\hat{d}^{(n)}(\vec{r},-t)$$
 (2.14)

c-Tensor:
$$\hat{T}\hat{d}^{(n)}(\vec{r},t) = -\hat{d}^{(n)}(\vec{r},-t).$$
 (2.15)

Hieraus folgt für das Transformationsverhalten des Produkts zweier Tensoren: Das Produkt aus zwei i- bzw. c-Tensoren verhält sich wie ein i-Tensor, während das Produkt aus einem i- und einem c-Tensor wie ein c-Tensor transformiert.

Das Konzept der i- und c-Tensoren bzw. der Zeitumkehr ist insbesondere bei der Behandlung von magnetischen Phänomenen von Bedeutung. Das magnetische Moment kann man sich nach dem klassischen Bild als durch einen Kreisstrom induziert vorstellen. Die Umkehrung der Zeitrichtung entspricht in diesem Bild der Umkehr der Stromrichtung, also des Drehsinns des Kreisstroms. Dies ist äquivalent zu einer Inversion der Richtung des magnetischen Moments oder, anders ausgedrückt, der Wirkung der Zeitumkehroperation \hat{T} auf den Tensor des magnetischen Moments, wie sie durch Gleichung 2.15 gegeben ist. Größen wie das magnetische Moment $\vec{\mu}$, das magnetische Feld \vec{H} und die Magnetisierung \vec{M} sind von daher c-Tensoren. Das hier beschriebene Konzept der Zeitumkehr verliert seine Gültigkeit bei der Betrachtung dissipativer Prozesse. Die Erhöhung der Entropie gibt hier eine explizite Zeitrichtung vor. Eine Umkehrung der Zeitrichtung wäre dann unphysikalisch.

Neben dem Transformationsverhalten gegenüber der räumlichen und der zeitlichen Inversion muß für die Bestimmung der Struktur eines Materialtensors das Verhalten seiner einzelnen Komponenten gegenüber *allen* erlaubten Symmetrieoperationen des betrachteten Systems berücksichtigt werden. Im Falle der nichtlinearen Optik ist es dabei meistens hinreichend, sich allein auf die Punktsymmetrieoperationen zu beschränken und Translationssymmetrien zu vernachlässigen. Nur die Komponenten eines Tensors können von Null verschieden sein, die gegenüber der Anwendung aller erlaubten Symmetrieoperationen invariant sind [Bir66]. Im Umkehrschluß bedeutet dies, daß, wenn anhand experimentell gewonnener Daten die exakte Struktur des Materialtensors bekannt ist, die Symmetrie des untersuchten Systems bestimmt werden kann.

2.2.2 Abhängigkeit vom Ordnungsparameter

In Kristallen mit langreichweitiger elektrischer oder magnetischer Ordnung kann die nichtlineare Suszeptibilität anhand der Symmetrie der ungeordneten Hochtemperaturphase und der Symmetrie des Ordnungsparameters abgeleitet werden. Hierzu entwickelt man die Suszeptibilität gemäß einer Landau-Ginzburg-Entwicklung nach Potenzen des Ordnungsparameters. Wenn $\hat{\chi}(T < T_O)$ die Suszeptibilität unterhalb der Ordnungstemperatur T_O und $\hat{\mathcal{O}}$ der zugehörige Ordnungsparameter ist, erhält man folgende Entwicklung [Sa00]:

$$\hat{\chi}(T < T_O) = \hat{\chi}_0(T > T_O) + \hat{\chi}_1(T > T_O)\hat{\mathcal{O}} + \hat{\chi}_2(T > T_O)\hat{\mathcal{O}}\hat{\mathcal{O}} + \dots$$
(2.16)

Hierbei sind die Entwicklungskoeffizienten $\hat{\chi}_i(T > T_O)$ Tensoren, deren Komponenten sich aus der Symmetrie des Kristalls in der Hochtemperaturphase ergeben.

Geht man von einfach geordneten Kristallen zu Systemen mit koexistierenden Ordnungen über, in denen mehrere Phasenübergänge durchlaufen werden, muß die obige eindimensionale Entwicklung zu einer mehrdimensionalen Entwicklung nach allen Ordnungsparametern erweitert werden. Dies ergibt sich aus der Bedingung, daß die Entwicklungskoeffizienten $\hat{\chi}_i(T > T_O)$ im gesamten Temperaturbereich oberhalb von T_O existieren müssen, auch wenn weitere Phasenübergänge für $T > T_O$ existieren [Sa00].

Betrachtet man einen Ferroelektromagneten, erhält man die nichtlineare Suszeptibilität aus einer zweidimensionalen Entwicklung nach den Ordnungsparametern $\hat{\ell}$ und $\hat{\mathcal{P}}$. Für

einen Ferroelektromagneten, dessen Übergang in die elektrisch geordnete Phase bei einer Temperatur T_{el} oberhalb der Übergangstemperatur T_{mag} des Übergangs in die magnetisch geordnete Phase liegt, erhält man die folgende Entwicklung, wenn maximal nur Beiträge zweiter Ordnung berücksichtigt werden:

$$\hat{\chi}(T < T_{mag}) = \hat{\chi}_{0}(T > T_{mag}) + \hat{\chi}_{1}(T > T_{mag})\hat{\ell} + \hat{\chi}_{2}(T > T_{mag})\hat{\ell}\hat{\ell} + \dots$$

$$= \hat{\chi}_{00}(T > T_{el}) + \hat{\chi}_{01}(T > T_{el})\hat{\mathcal{P}} + \hat{\chi}_{02}(T > T_{el})\hat{\mathcal{P}}\hat{\mathcal{P}} + \dots$$

$$+ \hat{\chi}_{10}(T > T_{el})\hat{\ell} + \hat{\chi}_{11}(T > T_{el})\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell} + \hat{\chi}_{12}(T > T_{el})\hat{\mathcal{P}}\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell} + \dots$$

$$+ \hat{\chi}_{20}(T > T_{el})\hat{\ell}\hat{\ell} + \hat{\chi}_{21}(T > T_{el})\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell}\hat{\ell} + \hat{\chi}_{22}(T > T_{el})\hat{\mathcal{P}}\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell}\hat{\ell} + \dots$$

$$\vdots \qquad (2.17)$$

Die einzelnen Terme in der Entwicklung unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von den Ordnungsparametern $\hat{\ell}$ und $\hat{\mathcal{P}}$. Es finden sich drei verschiedene Arten von Beiträgen:

- 1. Beiträge nullter Ordnung, die unabhängig von ℓ und \mathcal{P} sind. Diese Beiträge liefern im gesamten Temperaturbereich einen von den langreichweitigen Ordnungen unabhängigen Hintergrundbeitrag zum nichtlinearen Signal.
- 2. Beiträge erster und zweiter Ordnung, die allein von $\hat{\ell}$ oder $\hat{\mathcal{P}}$ abhängig sind und nur unterhalb der jeweiligen Ordnungstemperatur zum nichtlinearen Signal beitragen.
- 3. Beiträge höherer Ordnung, die sowohl von $\hat{\ell}$ als auch von $\hat{\mathcal{P}}$ abhängen und allein in der ferroelektromagnetischen Tieftemperaturphase existieren.

2.2.3 Bedeutung der Phase der nichtlinearen Suszeptibilität

Im allgemeinen sind die einzelnen Komponenten des nichtlinearen Suszeptibilitätstensors komplexe Größen. Von daher lassen sie sich durch ihren Betrag und ihre Phase charakterisieren. In Polardarstellung erhält man für eine einzelne Tensorkomponente:

$$\chi_{ijk\dots} = |\chi_{ijk\dots}|e^{i\psi_{ijk\dots}}.$$
(2.18)

Die Phase $\psi_{ijk...}$ berechnet sich gemäß:

$$\tan \psi_{ijk\dots} = \frac{\mathrm{Im}\chi_{ijk\dots}}{\mathrm{Re}\chi_{ijk\dots}}.$$
(2.19)

Die Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Phase ist insbesondere bei Kristallen mit 180°-Domänenstruktur von Bedeutung. Hier besitzt der Ordnungsparameter zwei mögliche Orientierungen, die sich bezüglich seines Vorzeichens unterscheiden. Bei Beiträgen zur Suszeptibilität, die linear vom Ordnungsparameter abhängen, entspricht eine Umorientierung des Ordnungsparameters einer Änderung der Phase um 180°. Da der nichtlineare Quellterm \vec{S}^{NL} gemäß den Gleichungen 2.6 und 2.8 bis 2.10 linear von der Suszeptibilität abhängt, ändert sich auch die Phase des nichtlinearen Signals um 180°. Dies ermöglicht es, 180°-Domänen anhand der Phase des nichtlinearen Signals zu unterscheiden.

2.2.4 Experimentelle Anmerkungen

Die bisher in diesem Kapitel diskutierten Eigenschaften der nichtlinearen Suszeptibilität, die sich aus Symmetrie und Abhängigkeit vom Ordnungsparameter ergeben, liefern eine Vielzahl experimenteller Ansatzpunkte, die die Untersuchung verschiedener Eigenschaften kristalliner Festkörper erlauben. Dazu gehören unter anderem

- ihre Symmetrie und die Eigenschaften langreichweitiger Ordnungen;
- temperaturabhängige oder durch externe Felder induzierte Phasenübergänge;
- die Topologie von Domänenstrukturen.

Als experimentelle Methode zur Untersuchung der beiden ersten Punkte wird die polarisationsabhängige SH-Spektroskopie angewendet. Die Untersuchung des letzten Punktes ist die Aufgabe der SH-Domänentopographie.

Polarisationsabhängige SH-Spektroskopie

Um mit Hilfe der nichtlinearen Optik die Symmetrie eines Kristalls zu ermitteln, muß experimentell die Struktur des zugehörigen nichtlinearen Suszeptibilitätstensors bestimmt werden. Im Fall der Erzeugung der zweiten Harmonischen wird die Suszeptibilität durch einen Tensor dritter (elektrischer/magnetischer Dipol) oder vierter (elektrischer Quadrupol) Stufe beschrieben. Aufgrund der Vertauschbarkeit der eingestrahlten Felder in den Gleichungen 2.8 bis 2.10 reduziert sich die Anzahl der unabhängigen Tensorkomponenten zunächst von 27 auf 18 bzw. von 81 auf 54.

In der Regel ist die Symmetrie des untersuchten Systems nicht gänzlich unbekannt, sondern beschränkt auf eine geringe Anzahl in Frage kommender Punktgruppen, die aus anderen experimentellen oder theoretischen Untersuchungen bestimmt wurden. Hier ist es hinreichend, allein die Existenz der Komponenten experimentell nachzuweisen, die für jeweils eine der Punktgruppen charakteristisch sind.

Der experimentelle Nachweis einzelner Tensorkomponenten erfolgt mit Hilfe der polarisationsabhängigen Spektroskopie. Aus den Gleichungen 2.8 bis 2.10 und 2.6 erhält man für eine bestimmte Tensorkomponente $\chi_{ijk...}$ die zugehörigen Polarisationsrichtungen der Grund- und Oberwelle. Das ergibt für jede Komponente Auswahlregeln bezüglich der Ausbreitungsrichtung und Polarisation der beteiligten Wellen.

Ändert sich durch einen Phasenübergang die Symmetrie eines Kristalls, führt dies nach Gleichung 2.16 zu neuen Beiträgen zur nichtlinearen Suszeptibilität. Der experimentelle Nachweis eines Phasenübergangs erfolgt demzufolge durch die Bestimmung der Beiträge zur nichtlinearen Suszeptibilität ober- oder unterhalb der Übergangstemperatur. Analog lassen sich auch andere, durch beliebige externe Störungen induzierte Phasenübergänge nachweisen, was die Bestimmung selbst komplexer Phasendiagramme ermöglicht.

Nach Gleichung 2.3 besitzt die nichtlineare Suszeptibilität eine spektrale Abhängigkeit, die bei resonanter Anregung zu einer starken Überhöhung der Intensität des emittierten Signals führt. Die spektrale Abhängigkeit ergibt sich aus der elektronischen Struktur des Kristalls, die auf mikroskopischer Ebene durch dessen Eigenschaften bezüglich Struktur, elektrischer oder magnetischer Ordnung etc. bestimmt ist. Damit eröffnet sich neben der polarisationsabhängigen Untersuchung, die auf den makroskopischen Eigenschaften beruht, durch die nichtlineare Spektroskopie ein weiterer experimenteller Freiheitsgrad, der es erlaubt, auch die mikroskopischen Eigenschaften eines Kristalls zu untersuchen.

Führen verschiedene Beiträge zur nichtlinearen Suszeptibilität auf die gleiche Polarisationsabhängigkeit des nichtlinearen Signals, kann die unterschiedliche spektrale Abhängigkeit der Suszeptibilitäten zur Trennung einzelner Beiträge ausgenutzt werden.

SH-Domänentopographie

Nach den Ausführungen in Abschnitt 2.2.3 lassen sich 180° -Domänen anhand der Phase der nichtlinearen Suszeptibilität unterscheiden. Im Experiment wird die Intensität I des nichtlinearen Signals gemessen. Nach Gleichung 2.7 gilt für diese:

$$I \propto |\vec{E}^{NL}|^2 \propto |\chi_{ijk...}|^2.$$
 (2.20)

Dabei ist $\vec{E}^{NL} \propto \vec{S}^{NL}$ die Amplitude der Signalwelle. Die gemessene Intensität ist demnach lediglich proportional zum Betragsquadrat der Suszeptibilität. Die Information über die Phase geht im allgemeinen verloren. Überlagert man das zu untersuchende Signal mit einem Referenzsignal gleicher Frequenz und Polarisation, erhält man dagegen:

$$I \propto |\vec{E}_{Sig} + \vec{E}_{Ref}|^2 = |\vec{E}_{Sig}|^2 + |\vec{E}_{Ref}|^2 + \underbrace{2|\vec{E}_{Sig}||\vec{E}_{Ref}|\cos(\psi_{Sig} + \psi_{Ref} + \psi_0)}_{\text{Interferenzterm}}.$$
 (2.21)

Zu der Summe der Intensitäten $|\vec{E}_{Sig}|^2$ und $|\vec{E}_{Ref}|^2$ der Signal- und Referenzwelle tritt der Interferenzterm, der unmittelbar von den Phasen ψ_{Sig} und ψ_{Ref} beider Wellen abhängt. ψ_0 ist eine konstante Phase, die durch äußere Parameter des Experiments vorgegeben ist. Aus Gleichung 2.21 läßt sich bei bekannter Phase der Referenzwelle und bekanntem ψ_0 direkt die Phase der Signalwelle bestimmen. Darüber hinaus läßt sich bei konstantem ψ_{Ref} jede Änderung der Phase des Signals durch eine Messung der Gesamtintensität nachweisen.

Domänen führen zu einer ortsabhängigen Änderung der Phase der Signalwelle. Eine ortsaufgelöste Messung der Intensität des Interferenzsignals ermöglicht somit eine direkte Untersuchung der Topologie der Domänenstruktur.

Wie in Abschnitt 2.2.2 dargestellt, kann man in einem Kristall mit einer langreichweitigen Ordnung im allgemeinen verschiedene Beiträge zur nichtlinearen Suszeptibilität erwarten. In diesem Fall kann einer der Beiträge als Referenzsignal dienen. Man spricht dann von einer internen Referenz. Wird das Referenzsignal dagegen in einem zweiten Kristall erzeugt, spricht man von einer externen Referenz.

Für die hier untersuchten Ferroelektromagnete ergeben sich daraus verschiedene Möglichkeiten zur Domänentopographie. Einerseits lassen sich die durch die elektrische oder magnetische Ordnung induzierten Beiträge und die entsprechenden Domänenstrukturen mit Hilfe einer externen Referenz unabhängig voneinander untersuchen. Andererseits ist eine Untersuchung der Domänenstrukturen anhand der Überlagerung der verschiedenen internen Signale möglich. Die Kombination der verschiedenen Experimente ermöglicht die einfache experimentelle Untersuchung möglicher Kopplungen der Ordnungen, die sich, wie in Kapitel 1.4 diskutiert wurde, in der Topologie der Domänenstruktur niederschlagen.

2.3 SH-Beiträge in hexagonalen Manganiten

2.3.1 Beiträge zur nichtlinearen Suszeptibilität

Zur Bestimmung der Beiträge der nichtlinearen Suszeptibilität in den hexagonalen Manganiten führt man die in Abschnitt 2.2.2 diskutierte zweidimensionale Entwicklung nach den Ordnungsparametern $\hat{\ell}$ und $\hat{\mathcal{P}}$ durch. Zusammen mit der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Multipolentwicklung der Suszeptibilität erhält man insgesamt eine dreidimensionale Entwicklung. Die Bezugsphase für die Entwicklung nach $\hat{\ell}$ und $\hat{\mathcal{P}}$ ist die inversionssymmetrische paraelektrische-paramagnetische Hochtemperaturphase (Punktgruppe 6/mmm). Bei der Berechnung der Entwicklungskoeffizienten ist zu beachten, daß man bezüglich des magnetischen Ordnungsparameters zwischen der antiferromagnetischen Ordnung nach dem α - und der nach dem β -Modell unterscheiden muß (s. Tabelle 2.1). Der ferroelektrische Ordnungsparameter $\hat{\mathcal{P}}$ ist durch die spontane Polarisation $\vec{P}_S = (0, 0, P_z)^T$ gegeben, die ein polarer Tensor erster Stufe ist.

OP	PG	Unabhängige Komponenten			
	α -Modell				
$\hat{\ell}_{lpha_x}$	<u>6</u> m <u>m</u>	$(\hat{\ell}_{\alpha_x})_{xxx} = -(\hat{\ell}_{\alpha_x})_{yyx} = -(\hat{\ell}_{\alpha_x})_{yxy} = -(\hat{\ell}_{\alpha_x})_{xyy}$			
$\hat{\ell}_{lpha_y}$	<u>6m</u> m	$(\hat{\ell}_{\alpha_y})_{yyy} = -(\hat{\ell}_{\alpha_y})_{xxy} = -(\hat{\ell}_{\alpha_y})_{xyx} = -(\hat{\ell}_{\alpha_y})_{yxx}$			
$\hat{\ell}_{lpha_{ ho}}$	<u>6</u>	$(\hat{\ell}_{lpha_x})_{ijk} + (\hat{\ell}_{lpha_y})_{ijk}$			
		β -Modell			
$\hat{\ell}_{\beta_x}$	6 <u>mm</u>	$(\hat{\ell}_{eta_x})_{xx} = (\hat{\ell}_{eta_x})_{yy}; (\hat{\ell}_{eta_x})_{zz}$			
$\hat{\ell}_{\beta_y}$	6mm	$(\hat{\ell}_{eta_y})_{xy} = -(\hat{\ell}_{eta_y})_{yx}$			
$\hat{\ell}_{eta ho}$	6	$(\hat{\ell}_{eta_x})_{ij} + (\hat{\ell}_{eta_y})_{ij}$			

Tabelle 2.1: Antiferromagnetische Ordnungsparameter der hexagonalen Manganite. Aus den jeweiligen Punktsymmetrien (PG) ergeben sich die unabhängigen Komponenten $(\hat{\ell})_{ij...}$ der Ordnungsparameter (OP). Für das α -Modell erhält man axiale c-Tensoren dritter Stufe, während sich für das β -Modell axiale c-Tensoren zweiter Stufe ergeben [Sa00, Bir66].

Unter Berücksichtigung der Symmetrieeigenschaften aller relevanter Größen erhält man für die verschiedenen in Abschnitt 2.1.1 erörterten Multipolordnungen die in Tabelle 2.2 aufgeführten Beiträge zur nichtlinearen Suszeptibilität. Im weiteren werden in der hier durchgeführten dreidimensionalen Entwicklung maximal Beiträge zweiter Ordnung berücksichtigt. Somit werden nur die führenden elektrischen Dipolbeiträge erster und zweiter Ordnung in $\hat{\ell}$ und $\hat{\mathcal{P}}$ sowie die magnetischen Dipol- und elektrischen Quadrupolbeiträge erster Ordnung in $\hat{\ell}$ und $\hat{\mathcal{P}}$ berücksichtigt. Im folgenden werden die einzelnen Beiträge entsprechend ihrer Abhängigkeit von den Ordnungsparametern näher diskutiert.

	$\hat{\mathcal{P}}^0$	$\hat{\mathcal{P}}^1$	$\hat{\mathcal{P}}^2$
$\hat{\ell}^0_{\alpha,\beta}$	$\chi^{MD/EQ}(i)$	$\chi^{ED}(i)$	$\chi^{MD/EQ}(i)$
$\hat{\ell}^1_{\alpha}$	$\chi^{MD/EQ}(c)$	$\chi^{ED}(c)$	$\chi^{MD/EQ}(c)$
$\hat{\ell}^1_\beta$	$\chi^{ED}(c)$	$\chi^{MD/EQ}(c)$	$\chi^{ED}(c)$
$\hat{\ell}^2_{\alpha,\beta}$	$\chi^{MD/EQ}(i)$	$\chi^{ED}(i)$	$\chi^{MD/EQ}(i)$

Tabelle 2.2: Beiträge zur nichtlinearen Suszeptibilität in Abhängigkeit der Ordnungsparameter. Aus der Entwicklung der nichtlinearen Suszeptibilität nach dem antiferromagnetischen und ferroelektrischen Ordnungsparameter erhält man die in obiger Tabelle aufgeführten elektrischen und magnetischen Dipol- und elektrischen Quadrupolbeiträge. Für die Beiträge, die linear von $\hat{\ell}$ abhängen, muß zwischen α - und β -Modell unterschieden werden.

Beiträge nullter Ordnung in $\hat{\mathcal{P}}$ und $\hat{\ell} = (\propto \hat{\mathcal{P}}^0 \hat{\ell}^0)$:

Da in der Hochtemperaturphase die Inversionssymmetrie nicht gebrochen ist, erhält man Beiträge, die an keinen der Ordnungsparameter koppeln, nur in Form eines magnetischen Dipol- bzw. elektrischen Quadrupolbeitrags zur Suszeptibilität. Sie werden in der weiteren Betrachtung vernachlässigt, da sie keine Information zu der hier untersuchten elektrischen und magnetischen Ordnung liefern.

Beiträge erster Ordnung in $\hat{\mathcal{P}}$ und $\hat{\ell} = (\propto \hat{\mathcal{P}} \text{ und } \propto \hat{\ell})$:

In erster Ordnung erhält man i- und c-Tensoren, die linear an die ferroelektrische bzw. antiferromagnetische Ordnung koppeln. Für die ferroelektrische Ordnung ergibt sich aus der Brechung der Inversionssymmetrie durch die ferroelektrische Polarisation, daß ein elektrischer Dipolbeitrag erlaubt ist.

Betrachtet man die Spinordnungen in Abbildung 1.6, erkennt man direkt, daß im Fall der α -Ordnung unabhängig vom Betrag des Spinwinkels φ_{Spin} das durch die Manganspins aufgebaute Gitter die Zeitumkehrsymmetrie bricht, aber nicht die Inversionssymmetrie. Entsprechend erhält man nur magnetische Dipol- und elektrische Quadrupolbeiträge zur nichtlinearen Suszeptibilität, die linear von $\hat{\ell}_{\alpha}$ abhängen. Dagegen brechen die Spins in der β -Ordnung sowohl die Zeitumkehr- als auch die Inversionssymmetrie. Ein elektrischer Dipolbeitrag linear in $\hat{\ell}_{\beta}$ ist daher erlaubt.

Beiträge zweiter Ordnung in $\hat{\mathcal{P}}$ und $\hat{\ell} = (\propto \hat{\mathcal{P}}\hat{\ell}, \propto \hat{\mathcal{P}}^2, \propto \hat{\ell}^2)$:

Als einziger elektrischer Dipolbeitrag in zweiter Ordnung existiert ein c-Tensor, der bilinear an die ferroelektrische Ordnung und die antiferromagnetische α -Ordnung koppelt. Dieser ist demnach proportional zur ferroelektromagnetischen Ordnung. Für den Fall der antiferromagnetischen β -Ordnung findet man ferroelektromagnetische Beiträge nur in Form von magnetischen Dipol- und elektrischen Quadrupolbeiträgen. Da sie bezüglich der dreidimensionalen Entwicklung Terme dritter Ordnung sind, werden sie gegenüber den elektrischen Dipolbeiträgen, die linear in $\hat{\mathcal{P}}$ und $\hat{\ell}_{\beta}$ sind, vernachlässigt. Ebenfalls vernachlässigbar sind daher auch die magnetischen Dipol- und elektrischen Quadrupolbeiträge, die quadratisch an die ferroelektrische oder antiferromagnetische Ordnung koppeln und insgesamt von dritter Ordnung sind.

Beiträge höherer Ordnung in $\hat{\mathcal{P}}$ und $\hat{\ell} = (\propto \hat{\mathcal{P}}^2 \hat{\ell}, \propto \hat{\mathcal{P}} \hat{\ell}^2, \propto \hat{\mathcal{P}}^2 \hat{\ell}^2)$:

Hier existieren nur Beiträge, die an die ferroelektromagnetische Ordnung koppeln. Sie lassen sich gegenüber den elektrischen Dipolbeiträgen niedrigerer Ordnung in $\hat{\mathcal{P}}$ und $\hat{\ell}$ vernachlässigen.

2.3.2 Berechnung der Suszeptibilitäten und Quellterme

Aus der Entwicklung der nichtlinearen Suszeptibilität nach den Ordnungsparametern $\hat{\mathcal{P}}$ und $\hat{\ell}$ verbleiben nach obiger Diskussion vier für die Untersuchung der Manganite relevante Beiträge zur zweiten Harmonischen. Die sich aus der Entwicklung ergebenden Komponenten der nichtlinearen Suszeptibilitäten und die resultierenden nichtlinearen Quellterme sind in den Tabellen 2.3 sowie 2.4 und 2.5 zusammengefaßt. Im folgenden werden die verschiedenen Beiträge näher diskutiert.

Ferroelektrische Ordnung: $\propto \hat{\mathcal{P}}$

Der elektrische Dipolbeitrag, der linear in $\hat{\mathcal{P}}$ ist, wird durch folgenden Term beschrieben:

$$\chi_{ijk}^{ED}(T < T_C) = \chi_{ijkz}(T > T_C)P_z.$$
(2.22)

Der Entwicklungskoeffizient $\chi_{ijkz}(T > T_C)$ ist ein polarer i-Tensor vierter Stufe. Für die nichtlineare Suszeptibilität ergeben sich hieraus die insgesamt drei unabhängigen, in Tabelle 2.3 aufgeführten Tensorkomponenten. Aus ihnen läßt sich nach Gleichung 2.8 die nichtlineare Polarisation berechnen:

$$\vec{P}(2\omega) = \epsilon_0 \begin{pmatrix} 2\chi_{xxz}E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2\chi_{xxz}E_y(\omega)E_z(\omega) \\ \chi_{zxx}\left[E_x^2(\omega) + E_y^2(\omega)\right] + \chi_{zzz}E_z^2(\omega) \end{pmatrix}.$$
 (2.23)

Aus Gleichung 2.23 und den daraus nach Gleichung 2.6 berechneten nichtlinearen Quelltermen (s. Tabelle 2.4 bzw. 2.5) folgt unmittelbar, daß die Anregung der zweiten Harmonischen entweder zur Emission eines in z-Richtung polarisierten Signals führt, oder die Anregung nur unter Beteiligung einer in z-Richtung polarisierten Welle erfolgen kann. Die Erzeugung der zweiten Harmonischen ist daher nur möglich, wenn die Richtungen der Wellenvektoren \vec{k} der beteiligten Wellen nicht parallel zur hexagonalen Achse (z-Achse) des Kristalls sind.

Antiferromagnetische Ordnung: $\propto \hat{\ell}$

Hinsichtlich der antiferromagnetischen Ordnung muß zwischen den magnetischen Dipolund elektrischen Quadrupolbeiträgen, die durch eine Mn^{3+} -Spinordnung nach einem der

	Ferroelektrische Ordnung: $\propto \hat{\mathcal{P}}$					
		PG	МО	Erlaubte Tensorkomponenten		
	6mm ED $\chi_{xxz} = \chi_{xzx} = \chi_{yyz} = \chi_{yzy}; \ \chi_{zxx} = \chi_{zyy}; \ \chi_{zzz}$					
	$\textbf{Antiferromagnetische Ordnung:} \propto \hat{\ell}$					
	φ_{Spin} [°]	PG	МО	Erlaubte Tensorkomponenten		
α_x	0	<u>6</u> m <u>m</u>	MD	$\chi_{xxx} = -\chi_{xyy} = -\chi_{yxy} = -\chi_{yyx}$		
α_y	90	<u>6m</u> m	MD	$\chi_{yyy} = -\chi_{yxx} = -\chi_{xxy} = -\chi_{xyx}$		
$\alpha_{ ho}$	> 0, < 90	<u>6</u>	MD	$lpha_x\oplus lpha_y$		
α_x	0	<u>6</u> m <u>m</u>	EQ	$-\chi_{yyyz} = \chi_{xxyz} = \chi_{xyxz} = \chi_{yxxz} = \chi_{yxzx} = \chi_{xyzx} =$ $= \chi_{xxzy} = -\chi_{yyzy}; -\chi_{zyyy} = \chi_{zxxy} = \chi_{zxyx} = \chi_{zyxx};$ $-\chi_{yzyy} = \chi_{yzxx} = \chi_{xzxy} = \chi_{xzyx}$		
$lpha_y$	90	<u>6m</u> m	EQ	$-\chi_{xxxz} = \chi_{yyxz} = \chi_{yxyz} = \chi_{xyyz} = \chi_{xyzy} = \chi_{yxzy} =$ $= \chi_{yyzx} = -\chi_{xxzx}; -\chi_{zxxx} = \chi_{zyyx} = \chi_{zyxy} = \chi_{zxyy};$ $-\chi_{xzxx} = \chi_{xzyy} = \chi_{yzyx} = \chi_{yzxy}$		
$\alpha_{ ho}$	> 0, < 90	<u>6</u>	EQ	$lpha_x\oplus lpha_y$		
β_x	0	6 <u>mm</u>	ED	$\chi_{xyz} = \chi_{xzy} = -\chi_{yxz} = -\chi_{yzx}$		
β_y	90	$6 \mathrm{mm}$	ED	$\chi_{xxz} = \chi_{xzx} = \chi_{yyz} = \chi_{yzy}; \ \chi_{zxx} = \chi_{zyy}; \ \chi_{zzz}$		
$\beta_{ ho}$	> 0, < 90	6	ED	$eta_x \oplus eta_y$		
		Ferre	oelekt	$\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell}$		
	φ_{Spin} [°]	PG	MO	Erlaubte Tensorkomponenten		
α_x	0	<u>6</u> m <u>m</u>	ED	$\chi_{yyy} = -\chi_{yxx} = -\chi_{xxy} = -\chi_{xyx}$		
α_y	90	<u>6m</u> m	ED	$\chi_{xxx} = -\chi_{xyy} = -\chi_{yxy} = -\chi_{yyx}$		
$\alpha_{ ho}$	> 0, < 90	<u>6</u>	ED	$lpha_x\opluslpha_y$		

Tabelle 2.3: Komponenten der nichtlinearen Suszeptibilitätstensoren. Angegeben
sind die erlaubten Komponenten des Suszeptibilitätstensors für die verschiedenen Multipol-
ordnungen (MO), wie sie sich für die unterschiedlichen Abhängigkeiten von den Ordnungs-
parametern und aus der jeweiligen Punktgruppe (PG) ergeben. Bezüglich der magnetischen
Ordnung müssen jeweils die möglichen Orientierungen der Mn ³⁺ -Spins, die sich hinsicht-
lich des Betrages des Spinwinkels φ_{Spin} voneinander unterscheiden, berücksichtigt werden.
Die Schreibweise $A \oplus B$ bedeutet, daß sich die Tensorkomponenten aus der Gesamtheit der
Komponenten für die Ordnungen A und B ergeben.

α		$ec{S}^{ED}(\hat{\mathcal{P}})$	$ec{S}^{MD}(\hat{\ell}_{lpha_x})$	$ec{S}^{EQ}(\hat{\ell}_{lpha_x})$	$ec{S}^{ED}(\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell}_{lpha_x})$
$\vec{k} \parallel \vec{e}$	S_y	$2\chi_{xxz}E_yE_z$			$\chi_{yyy}E_y^2$
$n \mid c_x$	S_z	$\chi_{zxx}E_y^2 + \chi_{zzz}E_z^2$			
$\vec{k} \parallel \vec{e}$	S_x	$2\chi_{xxz}E_xE_z$		$-2\chi_{yyyz}E_xE_z$	
$n_{ }c_y$	S_z	$\chi_{zxx}E_x^2 + \chi_{zzz}E_z^2$	$\chi_{xxx}E_x^2$	$\chi_{zyyy}E_x^2$	
$\vec{k} \parallel \vec{e}$	S_x		$-2\chi_{xxx}E_xE_y$	$-2\chi_{yzyy}E_xE_y$	$-2\chi_{yyy}E_xE_y$
$n_{ }c_{z}$	S_y		$\chi_{xxx} \left(E_y^2 - E_x^2 \right)$	$\chi_{yzyy}\left(E_y^2 - E_x^2\right)$	$\chi_{yyy}\left(E_y^2 - E_x^2\right)$

Tabelle 2.4: Beiträge zu den nichtlinearen Quelltermen (I). Die Tabelle listet die Komponenten der nichtlinearen Quellterme für die ferroelektrische ($\propto \hat{\mathcal{P}}$), antiferromagnetische ($\propto \hat{\ell}$) und ferroelektromagnetische Ordnung ($\propto \hat{\mathcal{P}}\hat{\ell}$) auf. Die Tabelle beschränkt sich auf ausgewählte Richtungen des Wellenvektors \vec{k} parallel zu den Kristallachsen. Berücksichtigt wurde nur die Mn³⁺-Spinordnung nach dem α_x -Modell. Die Komponenten für die anderen möglichen α -Ordnungen ergeben sich analog aus den entsprechenden nichtlinearen Suszeptibilitäten.

β		$ec{S}^{ED}(\hat{\mathcal{P}})$	$\vec{S}^{ED}(\hat{\ell}_{\beta_x})$	$ec{S}^{ED}(\hat{\ell}_{eta_y})$	$ec{S}^{ED}(\hat{\ell}_{eta_{ ho}})$
$\vec{k} \parallel \vec{e}$	S_y	$2\chi_{xxz}E_yE_z$		$2\chi_{xxz}E_yE_z$	$2\chi_{xxz}E_yE_z$
$n c_x$	S_z	$\chi_{zxx}E_y^2 + \chi_{zzz}E_z^2$		$\chi_{zxx}E_y^2 + \chi_{zzz}E_z^2$	$\chi_{zxx}E_y^2 + \chi_{zzz}E_z^2$
$\vec{k} \parallel \vec{e}$	S_x	$2\chi_{xxz}E_xE_z$		$2\chi_{xxz}E_xE_z$	$2\chi_{xxz}E_xE_z$
$n_{ }c_y$	S_z	$\chi_{zxx}E_x^2 + \chi_{zzz}E_z^2$		$\chi_{zxx}E_x^2 + \chi_{zzz}E_z^2$	$\chi_{zxx}E_x^2 + \chi_{zzz}E_z^2$
$\vec{k} \parallel \vec{e}$	S_x				
$n_{\parallel}c_z$	S_y				

Tabelle 2.5: Beiträge zu den nichtlinearen Quelltermen (II). Aufgeführt sind die Komponenten der Quellterme, die sich aus den möglichen antiferromagnetischen Spinordnungen entsprechend den drei β -Modellen ergeben. Zusätzlich sind die Beiträge aufgeführt, die sich aus der ferroelektrischen Ordnung ergeben. Man erkennt, daß sich die ferroelektrischen Beiträge bezüglich der \vec{k} -Richtung der Polarisation nicht von den magnetischen Beiträgen, die sich aus der β_y - und β_{ρ} -Ordnung ergeben, unterscheiden. Dagegen erhält man für die hier betrachteten Fälle keine Beiträge zum nichtlinearen Quellterm, die sich auf eine Spinordnung nach dem β_x -Modell zurückführen lassen.

drei α -Modelle sowie den elektrischen Dipolbeiträgen, die durch eine der möglichen β -Ordnungen induziert werden, unterschieden werden.

Betrachtet man zunächst den elektrischen Dipolbeitrag mit $\hat{\ell}_{\beta}$ als Ordnungsparameter, erhält man den folgenden Entwicklungsterm:

$$\chi_{ijk}^{ED}(T < T_N) = \sum_{l,m=1}^{3} \chi_{ijklm}(T > T_N)(\hat{\ell}_\beta)_{lm}$$
(2.24)

Der Entwicklungskoeffizient $\chi_{ijklm}(T > T_N)$ ist ein axialer i-Tensor fünfter Stufe. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Komponenten der Ordnungsparameter für die verschiedenen β -Modelle (s. Tabelle 2.1) ergeben sich die in Tabelle 2.3 aufgeführten Komponenten der Suszeptibilitätstensoren $\chi_{ijk}^{ED}(T < T_N)$. Aus diesen lassen sich nach Gleichung 2.8 die Beiträge zur nichtlinearen Polarisation berechnen. Für das β_x -Modell bekommt man

$$\vec{P}^{\beta_x}(2\omega) = \epsilon_0 \begin{pmatrix} 2\chi_{xyz} E_y(\omega) E_z(\omega) \\ -2\chi_{xyz} E_x(\omega) E_z(\omega) \\ 0 \end{pmatrix}$$
(2.25)

und für das β_y -Modell

$$\vec{P}^{\beta_y}(2\omega) = \epsilon_0 \begin{pmatrix} 2\chi_{xxz}E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2\chi_{xxz}E_y(\omega)E_z(\omega) \\ \chi_{zxx}\left[E_x^2(\omega) + E_y^2(\omega)\right] + \chi_{zzz}E_z^2(\omega) \end{pmatrix}.$$
 (2.26)

Die nichtlineare Polarisation für das β_{ρ} -Modell erhält man aus der Summe der entsprechenden Beiträge für β_x - und β_y -Modell. Ein Vergleich der nichtlinearen Quellterme in Tabelle 2.5 ergibt, daß eine β_y -Ordnung der Spins auf die gleiche Polarisationsabhängigkeit der zweiten Harmonischen führt wie im Fall des ferroelektrischen Beitrags. Dagegen existieren für eine β_x -Ordnung der Spins für die hier betrachteten Richtungen von \vec{k} keine Beträge zur zweiten Harmonischen.

Aus der α -Ordnung der Manganspins ergeben sich ein magnetischer Dipol- und ein elektrischer Quadrupolbeitrag, die beide linear in $\hat{\ell}_{\alpha}$ sind, und die durch die folgenden Entwicklungsterme gegeben sind:

$$\chi_{ijk}^{MD}(T < T_N) = \sum_{l,m,n=1}^{3} \chi_{ijklmn}(T > T_N)(\hat{\ell}_{\alpha})_{lmn}, \qquad (2.27)$$

$$\chi_{ijkl}^{EQ}(T < T_N) = \sum_{m,n,o=1}^{3} \chi_{ijklmno}(T > T_N)(\hat{\ell}_{\alpha})_{mno}.$$
 (2.28)

Hier sind $\chi_{ijklmn}(T > T_N)$ und $\chi_{ijklmno}(T > T_N)$ polare i-Tensoren sechster bzw. siebter Stufe. Die Komponenten der Ordnungsparameter für die verschiedenen α -Modelle finden sich in Tabelle 2.1. Die sich hieraus ergebenden Komponenten der Suszeptibilitätstensoren $\chi_{ijk}^{MD}(T < T_N)$ und $\chi_{ijkl}^{EQ}(T < T_N)$ sind in Tabelle 2.3 aufgeführt. Daraus lassen sich nach den Gleichungen 2.9 und 2.10 jeweils die nichtlinearen Magnetisierungen bzw. elektrischen Quadrupolmomente berechnen. In Tabelle 2.4 sind die daraus nach Gleichung 2.6 berechneten nichtlinearen Quellterme für das α_x -Modell aufgeführt. Die entsprechenden Beiträge für das α_y -Modell bekommt man durch Vertauschen der Indizes $x \leftrightarrow y$ aus den Beiträgen des α_x -Modells. Für das α_ρ -Modell erhält man die Summe der Beiträge für das α_x - und das α_y -Modell.

Ferroelektromagnetische Ordnung: $\propto \hat{\mathcal{P}}\hat{\ell}$

Die Entwicklung nach den Ordnungsparametern $\hat{\mathcal{P}}$ und $\hat{\ell}_{\alpha}$ ergibt einen Term, der bilinear in beiden Ordnungsparametern ist und die folgende Form besitzt:

$$\chi_{ijk}^{ED}(T < T_N) = \sum_{l,m,n=1}^{3} \chi_{ijklmnz}(T > T_C)(\hat{\ell}_{\alpha})_{lmn} P_z.$$
(2.29)

Der Koeffizient $\chi_{ijklmnz}(T > T_C)$ ist ein axialer i-Tensor siebter Stufe. Analog zur Berechnung der antiferromagnetischen Beiträge muß auch hier die Berechnung der Tensorkomponenten einzeln für jedes der drei möglichen α -Modelle unter Berücksichtigung des jeweiligen antiferromagnetischen Ordnungsparameters erfolgen. Die sich hieraus ergebenden Tensorkomponenten sind in Tabelle 2.3 aufgeführt. Die Beiträge zu den nichtlinearen Quelltermen für eine α_x -Ordnung der Manganspins sind in Tabelle 2.4 aufgelistet. Die Beiträge für die anderen α -Modelle erhält man in gleicher Weise wie im Fall der entsprechenden antiferromagnetischen Beiträge.

Ein Vergleich der nichtlinearen Quellterme in Tabelle 2.4 zeigt, daß sich für den Fall $\dot{k} || \vec{e}_z$ die gleiche Polarisationsabhängigkeit für die antiferromagnetischen und für die ferroelektromagnetischen Beiträge zur zweiten Harmonischen ergibt.

2.3.3 Identifikation einzelner Beiträge

Aus den in den in Abschnitt 2.3.2 abgeleiteten Komponenten der nichtlinearen Suszeptibilitätstensoren und den nichtlinearen Quelltermen lassen sich Auswahlregeln bezüglich der Richtungen der Wellenvektoren und Polarisationen von Grund- und Oberwellen herleiten. Auf der Grundlage dieser Auswahlregeln ist es möglich, die Abhängigkeit der Beiträge zur zweiten Harmonischen von den Ordnungsparametern $\hat{\mathcal{P}}$ und $\hat{\ell}$ und die antiferromagnetische Ordnung der Manganspins experimentell zu bestimmen.

Zunächst soll der Fall betrachtet werden, daß die Richtung des Wellenvektors k parallel zur z-Achse des Kristalls liegt. Aus den in den Tabellen 2.4 und 2.5 aufgeführten nichtlinearen Quelltermen ergibt sich, daß die zweite Harmonische in dieser Konfiguration nur durch eine magnetische Ordnung nach einem der α -Modelle induziert werden kann. Welche der drei möglichen α -Ordnungen vorliegt, kann anhand der jeweiligen Polarisationsabhängigkeit bestimmt werden. Beschränkt man sich auf den Fall, daß die Polarisationen von Grundund Oberwelle parallel zueinander sind, erhält man die Auswahlregeln in Tabelle 2.6.

Modell	$\vec{E}(\omega) \vec{S}(2\omega) \vec{e}_x$	$\vec{E}(\omega) \vec{S}(2\omega) \vec{e}_y$
α_x		\checkmark
$lpha_y$	\checkmark	
$\alpha_{ ho}$	\checkmark	\checkmark

Tabelle 2.6: Unterscheidung der α -Modelle anhand der Polarisationsabhängigkeit der zweiten Harmonischen. Im Fall des α_x -Modells sind nur in y-Richtung, im Fall des α_y -Modells nur in x-Richtung polarisierte Beiträge erlaubt. Liegt eine Spinordnung gemäß dem α_{ρ} -Modell vor, sind beide Beiträge erlaubt.

Notwendige Bedingung für eine Spinordnung gemäß dem α_x -Modell ist demnach ein parallel zur *y*-Achse polarisiertes Signal, während das α_y -Modell ein in *x*-Richtung polarisiertes Signal erfordert. Erhält man für beide Polarisationsrichtungen einen Beitrag, liegt eine Ordnung der Spins entsprechend dem α_{ρ} -Modell vor.

Aus den in Tabelle 2.4 aufgeführten Quelltermen geht hervor, daß für $\vec{k}||\vec{e}_z$ nicht zwischen einem rein durch die antiferromagnetische Ordnung induziertem Signal (MD oder EQ) und einem ferroelektromagnetischen Signal (ED), das bilinear an die ferroelektrische und antiferromagnetische Ordnung koppelt, unterschieden werden kann. Für $\vec{k}||\vec{e}_x$ erhält man dagegen bei Beschränkung auf das α_x -Modell die in Tabelle 2.7 aufgeführten Auswahlregeln.

	$\vec{S}^{ED}(\hat{\mathcal{P}})$	$ec{S}^{ED}(\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell}_{lpha_x})$	$\vec{S}^{MD}(\hat{\ell}_{\alpha_x})$	$\vec{S}^{EQ}(\hat{\ell}_{lpha_x})$
$\vec{k} \vec{e}_x$	\checkmark	\checkmark		
$\vec{k} \vec{e}_z$		\checkmark	\checkmark	\checkmark

Tabelle 2.7: Nachweis eines ferroelektromagnetischen Beitrags zur zweiten Harmonischen. Hier ist zu beachten, daß im Fall des $\vec{S}^{ED}(\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell}_{\alpha_x})$ -Beitrags für beide \vec{k} -Richtungen dieselbe Tensorkomponente beiträgt.

Von den drei möglichen Beiträgen, die an den antiferromagnetischen Ordnungsparameter koppeln, kann einzig der ferroelektromagnetische elektrische Dipolbeitrag in dieser Konfiguration angeregt werden. Ein Vergleich mit Tabelle 2.4 zeigt, daß er sich bezüglich seiner Polarisationsabhängigkeit auch von den bei gleicher \vec{k} -Richtung anregbaren ferroelektrischen Beiträgen unterscheidet.

Der Nachweis eines antiferromagnetischen magnetischen Dipol- oder elektrischen Quadrupolbeitrags kann nur für eine \vec{k} -Richtung parallel zu einer der *y*-Achsen des Kristalls erfolgen. In dieser Konfiguration ergeben sich bezüglich der Polarisation der Oberwelle die Auswahlregeln in Tabelle 2.8. Ein parallel zur *y*-Achse polarisierter antiferromagnetischer Beitrag kann allein auf einen elektrischer Quadrupolbeitrag zurückgeführt werden. Der magnetische Dipolbeitrag tritt dagegen nur in *z*-Polarisation auf. Der Nachweis wird jedoch erschwert durch den ferroelektrischen Beitrag, der die dieselben Polarisationsauswahlregeln besitzt. Eine eindeutige Zuordnung kann daher unter Ausnutzung der spektralen Abhängigkeit der nichtlinearen Suszeptibilitäten und durch temperaturabhängige Messungen ober- und unterhalb der Néeltemperatur erfolgen.

	$\vec{S}^{ED}(\hat{\mathcal{P}})$	$ec{S}^{ED}(\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell}_{lpha_x})$	$ec{S}^{MD}(\hat{\ell}_{lpha_x})$	$ec{S}^{EQ}(\hat{\ell}_{lpha_x})$
S_x	\checkmark			\checkmark
S_z	\checkmark		\checkmark	\checkmark

Tabelle 2.8: Unterscheidung durch die antiferromagnetische Ordnung induzierter magnetischer Dipol- und elektrischer Quadrupolbeiträge. Zu den in x- bzw. y-Richtung polarisierten $\vec{S}^{ED}(\hat{\mathcal{P}})$ - und $\vec{S}^{EQ}(\hat{\ell}_{\alpha_x})$ -Beiträgen tragen hier jeweils unterschiedliche Tensorkomponenten bei (s. Tabelle 2.4).

Wird unterhalb von T_N kein SH-Beitrag bei Einstrahlung der Grundwelle parallel zur z-Achse des Kristalls nachgewiesen, legt dieses eine magnetische Ordnung entsprechend einem der β -Modelle nahe. Auch in diesem Fall wird ein eindeutiger Nachweis der jeweiligen Beiträge durch die gleichzeitig auftretenden ferroelektrischen Beiträge erschwert. Ein Vergleich der Gleichungen 2.23 und 2.26 zeigt, daß sowohl der ferroelektrische als auch der durch die antiferromagnetische β_y -Ordnung induzierte Beitrag die gleiche Polarisationsabhängigkeit besitzen. Aus Gleichung 2.25 und Tabelle 2.5 geht hervor, daß ein durch die β_x -Ordnung induzierter Beitrag nicht bei einer \vec{k} -Richtung parallel zu einer der Achsen des Kristalls angeregt werden kann. Die Einstrahlung der Grundwelle muß daher schräg zu einer der Kristallachsen erfolgen. Aus einer Analyse der Polarisationsabhängigkeiten folgt auch in diesem Fall eine Nichtunterscheidbarkeit von den ferroelektrischen Beiträgen. Die gleiche Problematik ergibt sich für das β_{ρ} -Modell. Auch der Nachweis einer Spinordnung nach dem β -Modell erfordert daher Messungen der spektralen Abhängigkeit der zweiten Harmonischen sowie Messungen ober- und unterhalb der Néeltemperatur.

2.3.4 Visualisierung von Domänenstrukturen

Die in Abschnitt 2.3.2 diskutierten Beiträge zur zweiten Harmonischen in den hexagonalen Manganiten weisen eine lineare oder bilineare Abhängigkeit von den Ordnungsparametern $\hat{\mathcal{P}}$ und $\hat{\ell}$ auf. Nach den Ausführungen in Abschnitt 2.2.4 ist es daher möglich, die Topologie der einzelnen 180°-Domänenstrukturen mittels geeigneter Interferenzexperimente zu untersuchen. Durch die Überlagerung verschiedener Beiträge mit unterschiedlicher Abhängigkeit von den Ordnungsparametern sowie der Hinzunahme einer externen Referenz sind unterhalb der Néeltemperatur insgesamt die in Tabelle 2.9 aufgeführten sechs unterschiedlichen Topographieexperimente denkbar.

Die ferroelektrische Domänenstruktur ($\propto \hat{\mathcal{P}}$) läßt sich durch die Überlagerung des entsprechenden elektrischen Dipolbeitrags mit einer externen Referenz untersuchen. Gleiches gilt für die antiferromagnetische Domänenstruktur ($\propto \hat{\ell}$). Überlagert man die ferroelektrischen und antiferromagnetischen Beiträge miteinander, führt dies zu einer Abhängigkeit des Interferenzterms vom Produkt beider Ordnungsparameter. Als Resultat würde man ein Abbild der in Abschnitt 1.4.2 diskutierten ferroelektromagnetischen Domänenstruktur

SH-F	Beiträge	Abhängigkeit vom
Signal	Referenz	Ordnungsparameter
$\vec{S}(\hat{\mathcal{P}})$	$\vec{S}(1)$	$\propto \hat{\mathcal{P}}$
$\vec{S}(\hat{\ell})$	$\vec{S}(1)$	$\propto \hat{\ell}$
$\vec{S}(\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell})$	$\vec{S}(1)$	$\propto \hat{\mathcal{P}} \hat{\ell}$
$\vec{S}(\hat{\mathcal{P}})$	$ec{S}(\hat{\ell})$	$\propto \hat{\mathcal{P}} \hat{\ell}$
$\vec{S}(\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell})$	$ec{S}(\hat{\ell})$	$\propto \hat{\mathcal{P}} \hat{\ell}^2 \widehat{=} \hat{\mathcal{P}}$
$\vec{S}(\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell})$	$\vec{S}(\hat{\mathcal{P}})$	$\propto \hat{\mathcal{P}}^2 \hat{\ell} \stackrel{_{\frown}}{=} \hat{\ell}$

Tabelle 2.9: Abhängigkeit der Interferenzterme vom Ordnungsparameter. Aufgeführt sind die Abhängigkeiten der Interferenzterme für die sechs denkbaren Topographieexperimente in den hexagonalen Manganiten. Die drei oberen Zeilen zeigen die Abhängigkeit bei einer Überlagerung mit einem externen Referenzsignal $\vec{S}(1)$. Die unteren gelten für die Überlagerung der möglichen internen Beiträge miteinander. Man beachte, daß sich bezüglich der Abhängigkeit der Phase von den Ordnungsparametern nur drei Fälle unterscheiden lassen.

 $(\propto \hat{\mathcal{P}}\hat{\ell})$ erhalten. Das gleiche Resultat ergibt die Überlagerung des ferroelektromagnetischen Beitrags zur zweiten Harmonischen mit einer externen Referenz.

Die Interferenz des ferroelektromagnetischen Beitrags mit den ferroelektrischen und antiferromagnetischen Beiträgen führt zu Abhängigkeiten der Form $\hat{\mathcal{P}}^2 \hat{\ell} \cong \hat{\ell}$ bzw. $\hat{\mathcal{P}} \hat{\ell}^2 \cong \hat{\mathcal{P}}$. $\hat{\mathcal{P}}^2$ und $\hat{\ell}^2$ lassen sich jeweils vernachlässigen, da nur die Vorzeichen der Ordnungsparameter sich für unterschiedliche Domänen voneinander unterscheiden. Die beobachteten Domänenstrukturen würden demnach den antiferromagnetischen bzw. ferroelektrischen Domänen entsprechen.

Abbildung 2.1 veranschaulicht die verschiedenen Topographie experimente in graphischer Form. Als Beispiel dienen die in Abbildung 1.7 abgebildeten Domänenstrukturen. Unterschiedliche Domänen lassen sich in Abhängigkeit von der Orientierung der jeweiligen Ordnungsparameter $\hat{\mathcal{P}}$ und $\hat{\ell}$ aufgrund der unterschiedlichen Intensität des Interferenzsignals voneinander unterscheiden.



Abbildung 2.1: Domänentopographie mit externer und interner Referenz. Die Abbildung veranschaulicht die möglichen Topographieexperimente, die in den hexagonalen Manganiten durchgeführt werden können, anhand der in Abbildung 1.7 dargestellten Domänenstrukturen. Aus den Intensitätsunterschieden im Interferenzbild lassen sich die unterschiedlichen Domänen voneinander unterscheiden. Durch die verschiedenen Experimente lassen sich alle denkbaren Domänenstrukturen identifizieren.

Kapitel 3

Experimentelle Techniken

Die Anforderungen an die experimentellen Techniken ergeben sich direkt aus den Problemstellungen, die im vorherigem Kapitel diskutiert wurden. Für den Bereich der polarisationsabhängigen Spektroskopie konnte zu großen Teilen auf Erfahrungen aus vorangegangenen Arbeiten zurückgegriffen werden [Fie96, Leu00]. Für den Bereich der Domänentopographie wurden dagegen neue Techniken entwickelt.

Abbildung 3.1 zeigt schematisch den verwendeten experimentellen Aufbau. Die zentralen Elemente sind der optisch-parametrische Oszillator (OPO), der als Lichtquelle dient und dessen emittierte Strahlung mit geeigneten Linsen auf die Probe fokussiert wird, eine CCD-Kamera als Detektor sowie die Polarisationsoptik, die aus einer Halbwellenplatte in Kombination mit einem Glan-Taylor-Polarisationsprisma und einem Polarisationsanalysator besteht. Hinzu kommen verschiedene optische Filter zur Unterdrückung von Störsignalen. Da der überwiegende Teil der Experimente nur bei Tieftemperatur durchgeführt werden kann, befindet sich die Probe in einem temperaturgeregelten Kryostaten.

Wird eine hohe spektrale Empfindlichkeit bei der Detektion benötigt, kann die CCD-Kamera in Kombination mit einem Monochromator als hochauflösendes Spektrometer eingesetzt werden. Für phasensensitive Messungen wird ein optisches Element zur Variation der Phasen der nichtlinearen Signale benötigt, wofür ein Soleil-Babinet-Kompensator eingesetzt wird. Für die Domänentopographie mit einem externen Referenzkristall wurde eine achromatische Abbildungsoptik unter Verwendung eines sphärischen Hohlspiegels benutzt. Um die ferroelektrische Domänenstruktur der Manganite untersuchen zu können, ist eine Ausrichtung der Domänen in einem elektrischen Gleichspannungsfeld erforderlich. Hierzu wurde eine Gleichspannungsquelle verwendet, deren Ausgangssignal über geeignete Zuleitungen auch an den Kristall im Kryostaten herangeführt werden konnte.

Um im Experiment eine Synchronisation der einzelnen Komponenten zu gewährleisten, wurde der größte Teil dieser Aufgabe durch den Einsatz von Computern automatisiert. Zu deren Steuerung wurde ein eigenes Programm entwickelt.

In den folgenden Abschnitten wird im einzelnen auf die experimentellen Techniken und deren Umsetzung näher eingegangen. Weiterführende Erläuterungen zu verschiedenen technischen Details finden sich in den Anhängen A bis C.



Abbildung 3.1: Experimenteller Aufbau. Die Abbildung zeigt eine Übersicht des experimentellen Aufbaus, wie er für Spektroskopie, Phasenmessungen und Topographie verwendet werden kann. Die Nutzung des Monochromators ist optional. Alle Geräte, mit Ausnahme des Nd:YAG-Lasers, werden zentral über einen Computer (Meß-PC) gesteuert. Abkürzungen: THG — Frequenzverdreifachung des Nd:YAG-Laser; OPO — Optisch-parametrischer Oszillator; CCD — Digitale Kamera; MC — Monochromator; U₌ — Gleichspannungsquelle; TR — Temperaturregelung des Kryostaten; WP $\lambda/2$ — Halbwellenplatte; K — Glaskeil; PC — Computer.
3.1 Spektroskopie der zweiten Harmonischen

Für Messungen nichtlinearer optischer Effekte benötigt man Laser mit einer Ausgangsleistung in der Größenordnung einiger Megawatt. Hierfür bieten sich gepulste Lasersysteme mit Pulslängen im Bereich einiger Nanosekunden bis zu wenigen Femtosekunden an. Für die nichtlineare optische Spektroskopie benötigt man darüber hinaus ein spektral durchstimmbares System. Da die hier untersuchten Manganite erst in einem Spektralbereich oberhalb ≈ 900 nm transparent sind, benötigt man für Experimente in Transmissionsgeometrie einen Laser, der den Bereich des nahen Infrarot abdecken kann. Hier haben sich in den letzten Jahren OPOs als Lichtquellen etabliert [Fix95].

Das eingesetzte OPO-System NORMA der Firma GWU, mit einem BBO-Kristall als aktivem Medium, deckt einen Spektralbereich von ungefähr 400 nm bis 3 μ m ab. Als Pumplichtquelle wird das frequenzverdreifachte Signal eines Nd:YAG-Lasers vom Typ INFINITY der Firma Coherent verwendet. Es handelt sich dabei um einen Nanosekunden-Puls-Laser mit variabler Pulsfrequenz. Eine Beschreibung des Funktionsprinzips eines OPOs sowie des hier verwendeten Systems im besonderen findet sich in Anhang A.

3.1.1 Messung der Polarisationsabhängigkeit

Die Bestimmung der Komponenten des nichtlinearen Suszeptibilitätstensors $\hat{\chi}$ beruht auf dem Nachweis der angeregten nichtlinearen Signale in Abhängigkeit der Polarisation der Grund- und Oberwelle in bezug auf die Orientierung des untersuchten Kristalls.

Ein OPO liefert linear polarisiertes Licht. Zur Unterdrückung von eventuell nicht oder falsch polarisierten Anteilen wird ein Glan-Taylor-Polarisationsprisma als Polarisationsfilter verwendet. Gleichzeitig dient es zur Festlegung einer Bezugsrichtung im Koordinatensystem des Labors, gegenüber dem die Orientierung der Achsen des untersuchten Kristalls erfolgt. Details zur Technik der Orientierung der Kristalle finden sich in Anhang B.

Zur Einstellung der Polarisation der Grundwelle wird eine Halbwellenplatte benutzt. Um eine gute Qualität der Polarisation über einen großen spektralen Bereich zu erreichen, werden achromatische Verzögerungsplatten verwendet. Diese zeigen über einen Spektralbereich von 700-2500 nm lediglich eine Abweichung von maximal 4 % von der spezifizierten Verzögerung von $\lambda/2$. Zur Unterdrückung von Reflexionsverlusten sind sie zusätzlich mit einer Antireflexbeschichtung versehen.

Zur Analyse der Polarisation der Oberwelle wird ein Polarisator benutzt. Prismenpolarisatoren sind aufgrund ihrer unzureichenden optischen Qualität nur für die Spektroskopie, aber nicht für die Domänentopographie geeignet. Hierzu werden linear polarisierende Polarisationsfolien eingesetzt. Diese unterdrücken falsch polarisierte Anteile in einem Verhältnis von bis zu 1:1000. Dies erwies sich in einigen Spektroskopieexperimenten als nicht hinreichend. In diesen Fällen wurde zusätzlich ein Polarisationsprisma eingesetzt. Die Ansteuerung von Halbwellenplatte und Analysator erfolgt mittels des Steuerungsprogramms, das sowohl die Einstellung diskreter Polarisationsrichtungen als auch die kontinuierliche, synchronisierte Änderung beider Elemente ermöglicht. Dies erlaubt die vollständige Messung der Anisotropie der zweiten Harmonischen, die sich aus der Struktur des Suszeptibilitätstensors ergibt, was als Rotationsanisotropiemessungen bezeichnet wird [Leu00].

3.1.2 Messung der Temperaturabhängigkeit

Die Néeltemperaturen der Manganite liegen in einem Bereich von etwa 70 – 120 K, was zur Untersuchung ihrer magnetischen Eigenschaften den Einsatz eines Kryostaten erfordert. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Ordnung erfordert darüber hinaus einen Kryostaten mit aktiver Temperaturregelung. Hierfür stand ein Helium-Verdampfer-Kryostat zur Verfügung. Der Kristall befindet sich hierbei in einem Strom von Heliumgas, dessen Temperatur über die Stärke des Gasstroms und einen Heizwiderstand geregelt wird. Auf diese Weise kann eine Temperatur von 4, 2–325 K eingestellt werden. Die Stabilität der Temperatur liegt bei 0, 1 K. Um Temperaturen unterhalb 4,2 K zu erreichen, kann der Probenraum des Kryostaten mit flüssigem Helium gefüllt werden. Dieses kann durch Druckerniedrigung in die suprafluide Phase versetzt werden, wodurch Temperaturen bis circa 1,5 K erreichbar sind.

Die Temperatur wird über den Spannungsabfall an einer geeichten Diode gemessen. Diese befindet sich seitlich der Probe im Strom des Heliumgases, so daß ihre Temperatur hinreichend genau mit der des Kristalls übereinstimmt. Zusätzlich muß die Absorption der Grundwelle durch die Probe berücksichtigt werden. Man beobachtet einen deutlichen Einfluß auf die Temperatur der Probe in Abhängigkeit von der Wellenlänge und Pulsfrequenz des Lasers. Bei kritischen Messungen, wie der Bestimmung von Übergangstemperaturen, zeigte sich, daß eine Pulsfrequenz größer 10 Hz zu deutlichen Verschiebungen führte.

Eine weitere kritische Größe ist die Änderungsrate der Temperatur. Diese muß so gewählt werden, daß sich die Probe immer im Temperaturgleichgewicht mit dem umgebenden Heliumgas befindet. Systematische Fehler aufgrund einer zu großen Änderungsrate können durch vergleichende Meßreihen mit ansteigender und abfallender Temperatur nachgewiesen werden. Zu große Änderungsraten führen zu einer scheinbaren Temperaturhysterese. In der Praxis erwiesen sich Werte von 1, 5 - 2 K pro Minute als hinreichend.

Konstruktionsbedingt beträgt der minimale Abstand externer Komponenten von der Probe bei der Verwendung des Verdampferkryostaten einige Zentimeter, was für hochauflösende Topographieexperimente deutlich zu groß ist. Die zulässigen Arbeitsabstände der hierfür eingesetzten Mikroskopobjektive liegen in der Größenordnung von maximal einem Zentimeter. Aus diesem Grund wurde hierfür ein speziell auf dies Anwendungsgebiet hin konzipierter Helium-Durchflußkryostat der Firma Cryovac eingesetzt. Die Abkühlung der Probe erfolgt mittels Wärmeleitung über einen mit Heliumgas gekühlten Wärmetauscher. Mit diesem Kryostaten sind lediglich Temperaturen im Bereich 10–20 K erreichbar. Darüber hinaus verhält sich der Kristall aufgrund des schlechteren Wärmekontakts deutlich empfindlicher gegenüber der Absorption der Laserenergie.

3.1.3 Signaldetektion

Während die Spektroskopie einen Detektor hoher Empfindlichkeit über einen großen Spektralbereich erfordert, benötigt man für die Domänentopographie und andere ortsaufgelöste Untersuchungen einen Detektor mit hoher räumlicher Auflösung. Beide Kriterien werden von einer digitalen CCD-Kamera (*englisch:*: charge coupled device (CCD)) erfüllt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Kamera mit einer Dynamik von 16 Bit der Firma Photometrics verwendet. Die Kamera besitzt einen Silizium-CCD-Chip und kann in einem Spektralbereich von circa 200 nm bis 1000 nm eingesetzt werden. Die Quanteneffizienz, d. h. der Anteil detektierter Photonen, beträgt in diesem Bereich 10-75 %. Zur Unterdrückung thermischen Rauschens wird der CCD-Chip mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

Der CCD-Chip besitzt 1024×256 Pixel mit einer Größe von $26 \times 26 \ \mu m^2$. Zur Abbildung des Signallichts auf die Kamera wurde ein Photoobjektiv mit einer Brennweite von 135 mm und einer Auflösung von ca. 20 μ m eingesetzt. Bei einer vergrößernden Abbildung um das Zwei- bis Vierfache ist daher das Objektiv und nicht die CCD-Kamera der die Auflösung begrenzende Faktor. Um eine höhere Auflösung zu erreichen, standen auch hochauflösende Mikroskopobjektive zur Verfügung.

Um allein die zweite Harmonische nach zuweisen, muß die Kamera gegenüber Streulicht und anderen störenden Signalen abgeschirmt werden. Zur Unterdrückung von Streulicht wird der gesamte Strahlengang zwischen Kryostat und Kamera mit schwarz mattierten Metallrohren abgeschirmt. Optische Filter vor dem Kryostaten und vor der Kamera werden zur Unterdrückung störender Signale eingesetzt, die der Grundwelle und dem zu messenden Signal überlagert sind. Filter vor dem Kryostaten dienen zur Unterdrückung von Licht aus Prozessen höherer Ordnung im OPO [Fie96] und der zweiten Harmonischen, die in optischen Komponenten zwischen OPO und Kryostat erzeugt wird. Für den kurzwelligen Spektralbereich eignen sich Farbglasfilter vom Typ RG715 bis RG1000. Für den langwelligen Bereich werden dünne Silizium- oder Germaniumkristalle verwendet. Vor der Kamera werden Filter eingesetzt, um die durch die Probe transmittierte Grundwelle zu blockieren. In Abhängigkeit vom spektralen Bereich sind hier Farbglasfilter vom Typ BG39 oder KG5 geeignet. Für den langwelligen Spektralbereich wird eine mit destilliertem Wasser gefüllte Küvette aus Quarzglas verwendet.

Um nachzuweisen, daß es sich bei den detektierten Signalen um die zweite Harmonische handelt, kann die CCD-Kamera in Kombination mit einem Monochromator als Spektrometer verwendet werden. Zur Verfügung stand ein Gittermonochromator vom Typ TRIAX550 der Firma Jobin Yvon. Dieser ist ausgestattet mit drei Gittern unterschiedlicher Auflösung. In den Experimenten wurde ein Gitter mit einer Strichzahl von 150 Strichen/mm benutzt. Dieses besitzt bei geringer spektraler Auflösung den Vorteil eines großen freien Spektralbereichs. Bei dem Monochromator handelt es sich um einen sogenannten *Imaging*-Monochromator, der eine korrigierte Abbildungsoptik besitzt, die den Eintrittsspalt des Monochromators verzerrungsfrei auf die CCD-Kamera abbildet. Hierdurch wird eine hohe spektrale Auflösung in der optischen Ebene des Monochromators bei gleichzeitiger guter räumlicher Auflösung in der Richtung senkrecht dazu erreicht. Ziel der Spektroskopie der zweiten Harmonischen ist es, die spektrale Abhängigkeit der nichtlinearen Suszeptibilität zu bestimmen. Die Form der gemessenen Spektren wird jedoch von verschiedenen Faktoren im experimentellen Aufbau beeinflußt:

- Die Pulsenergie des OPO ist nicht konstant und zeigt eine spektrale Abhängigkeit.
- Die optischen Komponenten, insbesondere die verwendeten Filter und der Monochromator, besitzen eine eigene spektrale Charakteristik.
- Die Detektionsempfindlichkeit der Kamera variiert mit der Wellenlänge.
- Die Probe selbst absorbiert zu kürzeren Wellenlängen hin einen Teil der Grundwelle, was zu einer Erniedrigung der Oberwellenintensität führt.

Die spektrale Abhängigkeit des OPOs wird durch eine Referenzmessung der Ausgangsintensität bestimmt. Da nur relative Schwankungen der Intensität von Bedeutung sind, ist es ausreichend, einen geringen Anteil des Lichtes für die Referenzmessung zu nutzen. Dazu wird eine keilförmige Glasplatte in den Strahlengang gestellt und die von ihr reflektierte Intensität gemessen (s. Abbildung 3.1). Zur Messung wird ein pyroelektrischer Detektor mit spektral konstanter Empfindlichkeit benutzt. Vor diesem befindet sich ein Filter desselben Typs, der sich vor dem Kryostaten befindet, so daß dessen Charakteristik in der Referenzmessung mit berücksichtigt wird. Um das Absorptionsverhalten der Probe zu berücksichtigen, kann der Referenzdetektor hinter dem Kryostaten positioniert werden.

Nach Gleichung 2.7 hängt die Intensität $I_S(2\omega)$ der zweiten Harmonischen quadratisch von der Intensität $I_{OPO}^2(\omega)$ der Grundwelle ab. Die auf die Grundwellenintensität normierte Intensität $I_N(2\omega)$ erhält man demnach durch die Beziehung:

$$I_N(2\omega) \propto \frac{I_S(2\omega)}{I_{OPO}^2(\omega)}.$$
(3.1)

Die spektralen Abhängigkeiten aller Komponenten hinter der Probe gehen linear in die gemessene Signalintensität ein. Die Charakteristiken der CCD-Kamera und der verwendeten Filter sind vom jeweiligen Hersteller spezifiziert und können in der Auswertung der gemessenen Daten berücksichtigt werden.

Nicht bekannt ist das genaue Transmissionsverhalten des Monochromators. Um dieses zu bestimmen, wurden für verschiedene Spektralbereiche Eichmessungen durchgeführt. Als Lichtquelle wurde der OPO benutzt, dessen spektrale Intensitätsabhängigkeit in einer parallelen Referenzmessung bestimmt wurde. Aus den Messungen ergeben sich wellenlängenabhängige Eichfaktoren, die linear in die Berechnung der normierten Intensität eingehen und die spektrale Charakteristik des gesamten optischen Aufbaus hinter dem Kryostaten berücksichtigen.

3.2 Nichtlineare Phasenmessung und Topographie

Die nichtlineare, optische Phasenmessung besitzt ein weites Anwendungsspektrum, das neben dem Einsatz in der Topographie magnetischer und elektrischer Domänen [Fie94, Fie95, Ues98], unter anderem auch ihren Einsatz bei der Untersuchung von Oberflächen, Schichten und Filmen [Kem86, Ber92, Sto95] umfaßt. Für den letzten Punkt ist besonders die Möglichkeit von Bedeutung, Beiträge zum nichtlinearen Signal von der Oberfläche und dem Volumen anhand ihrer unterschiedlichen Phase trennen zu können [Ber89]. Neben der praktischen Anwendung zur Untersuchung von Materialeigenschaften steht die Entwicklung neuer Techniken der Phasenmessung im Mittelpunkt, die z. B. einen Einsatz von Femtosekunden-Lasern erlauben [Che98, Vee98].

Der Schwerpunkt in der Anwendung der nichtlinearen Phasenmessung im Rahmen der vorliegenden Arbeit liegt in der Topographie der Domänenstrukturen der hexagonalen Manganite. Wie in Abschnitt 2.3.4 diskutiert wurde, sind hierzu Experimente sowohl mit einer externen Referenz notwendig als auch Messungen, in denen die verschiedenen internen SH-Beiträgen benutzt werden. Aufgrund der geringen räumlichen Ausdehnung insbesondere der ferroelektrischen Domänen, ist eine hohe optische Auflösung erforderlich. Der als Lichtquelle eingesetzte OPO besitzt eine geringe zeitliche und räumliche Kohärenz. Um die daraus resultierenden Probleme zu lösen, war eine Weiterentwicklung bisher bekannter Techniken erforderlich. Darüber hinaus sollte der Aufbau flexibel gegenüber der Verwendung von Signalen unterschiedlicher Intensität und Polarisation sein sowie auch den Einsatz externer elektrischer oder magnetischer Felder erlauben.

3.2.1 Prinzip der Phasenmessung

Die Bestimmung der Phase nichtlinearer Suszeptibilitäten ist, wie in Abschnitt 2.2.4 dargelegt, allein durch die Messung der Intensität der nichtlinearen Oberwelle nicht möglich. Erst durch die Interferenz mit einer Referenzwelle erhält man für das resultierende Signal eine Phasenabhängigkeit. Die Intensität I des Interferenzsignals ist nach Gleichung 2.21 nicht durch die Summe der Einzelintensitäten I_{Sig} und I_{Ref} gegeben, sondern besitzt einen um die Größe des Interferenzterms $2\sqrt{I_{Sig}I_{Ref}}\cos(\psi_{Sig} + \psi_{Ref} + \psi_0)$ abweichenden Wert.

Die Messung der Phase $\psi = \psi_{Sig} + \psi_{Ref} + \psi_0$ kann mit Hilfe der Variation der optischen Weglänge zwischen Probe und Referenz erfolgen [Sto96]. Dazu wird zwischen beiden ein dispersives Element als variabler *Phasenschieber* eingebracht (s. Abbildung 3.2), der eine Phasenverschiebung ψ_{rel} induziert. Trägt man die Intensität des Interferenzsignals als Funktion von ψ_{rel} auf, bekommt man ein dem in Abbildung 3.3 entsprechendes Interferogramm. Den Betrag von ψ , modulo einem ganzzahligen Vielfachen von 360°, erhält man unmittelbar aus der Bedingung $\psi + \psi_{rel} = 0$ für die Lage der Intensitätsmaxima.

Erlaubt der Phasenschieber eine Extrapolation der optischen Weglängendifferenz auf den Wert Null, spricht man von einer *absoluten* Phasenmessung [Sto95]. In diesem Fall ist $\psi = \psi_{Sig} + \psi_{Ref}$ und aus der Kenntnis der Phase der Referenz ergibt sich direkt die Phase der Probensuszeptibilität. Kann die optische Weglängendifferenz nicht auf Null



Abbildung 3.2: Prinzipieller Aufbau zur nichtlinearen Phasenmessung. Durch einen Phasenschieber wird die Phase ψ zwischen den in einer Probe und der Referenz erzeugten parallel zueinander polarisierten nichtlinearen Wellen um den Betrag ψ_{rel} variiert. Das resultierende Interferenzsignal wird mittels eines Detektors aufgenommen. Ein Filter hinter der Referenz unterdrückt die Grundwelle.



Abbildung 3.3: Interferogramm zur Bestimmung nichtlinearer Phasen. Als Funktion der relativen Phasenverschiebung ψ_{rel} erhält man ein Interferogramm, dessen erstes Maximum gerade dem negativen Wert der gesuchten Phase ψ entspricht.

extrapoliert werden, kann man ψ_{Sig} aus einer zusätzlichen Messung bestimmen, in der die Probe durch eine Substanz bekannter Suszeptibilität ersetzt wird. Aus der relativen Verschiebung der so erhaltenen Interferogramme zueinander kann die Phase ψ_{Sig} bestimmt werden, was als *relative* Phasenmessung bezeichnet wird [Kem86, Sto95].

Erste nichtlineare Phasenmessungen wurden 1965 von Chang *et al.*. zur Untersuchung von oberflächeninduzierten Beiträgen zur zweiten Harmonischen an Halbleitern durchgeführt [Cha65]. Probe und Referenz waren in eine Druckzelle eingebaut, was eine Phasenvariation unter Ausnutzung der Druckabhängigkeit der Luftdispersion ermöglichte. Durch die Extrapolation auf den Druck Null war eine absolute Bestimmung der Phase möglich.

Die experimentell einfachste Methode zur absoluten Phasenmessung basiert auf der Änderung des Abstandes zwischen der Probe und der Referenz unter Ausnutzung der Dispersion der Luft. Dies erlaubt eine absolute Bestimmung der Phase anhand einer Extrapolation des Abstandes auf den Wert Null. Problematisch bei dieser Methode sind die erforderlichen großen Verschiebungen der Referenz bzw. der Probe, was in den folgenden Abschnitten näher diskutiert wird. Als Richtgröße für die notwendige Verschiebung dient die *Kohärenzlänge* l_c . Sie ist definiert als die optische Weglänge, die einer Phasenverschiebung von 360° zwischen der Grundwelle und der Oberwelle entspricht. Sie berechnet sich aus der Phasenfehlanpassung Δk zu [Yar89]:

$$l_c = \frac{2\pi}{\Delta k}.\tag{3.2}$$

Im Falle der zweiten Harmonischen ist $\Delta k = |2\vec{k}(\omega) - \vec{k}(2\omega)|$. In Luft liegt l_c aufgrund der geringen Dispersion in der Größenordnung einiger Zentimeter. Für eine Anregungswellenlänge von 1 μ m beträgt $l_c \approx 15$ cm.

Die Kohärenzlänge in Quarz liegt dagegen in einer Größenordnung von etwa 100 μ m. Phasenschieber auf der Basis von Quarzglas lassen sich durch rotierende Platten oder gegeneinander verschiebbare Keile realisieren. Mit diesen Methoden sind jedoch nur relative Phasenmessungen möglich. Eine ausführliche Diskussion der Eigenschaften von verschiedenen Typen Phasenschiebern und ihrer Vor- und Nachteile findet sich in [Sto95]. Als Referenz werden üblicherweise nichtlineare Kristalle mit einer hohen nichtlinearen Suszeptibilität, die bei optischen Wellenlängen transparent sind, gewählt. Geeignete Materialien sind beispielsweise KDP, BBO oder kristalliner Quarz [Dmi99]. Quarz kristallisiert in der Punktgruppe 32. Der Definition von Yariv [Yar89] folgend besitzt die nichtlineare Suszeptibilität die Komponenten:

$$\chi_{xxx} = -\chi_{xyy} = -\chi_{yxy} = -\chi_{yyx}; \ \chi_{xyz} = \chi_{xzy} = -\chi_{yxz} = -\chi_{yzx}$$

Es gilt hierbei $|\chi_{xxx}| \gg |\chi_{xyz}|$ [Mil63], so daß für die Berechnung der nichtlinearen Beiträge allein der durch χ_{xxx} induzierte Anteil berücksichtigt werden muß. Im Falle der zweiten Harmonischen erhält man für die nichtlineare Polarisation:

$$\vec{P}(2\omega) = \epsilon_0 \chi_{xxx} \begin{pmatrix} E_x^2(\omega) - E_y^2(\omega) \\ -2E_x(\omega)E_y(\omega) \\ 0 \end{pmatrix}.$$
(3.3)

Als Referenz können Quarzkristalle mit senkrecht zu jeder beliebigen Achse orientierter Oberfläche verwendet werden. Jedoch muß bei einem senkrecht zur *x*-Achse orientierten Kristall dieser gegen die Propagationsrichtung der Grundwelle verkippt werden, um nach Gleichung 3.3 eine der Tensorkomponenten anregen zu können. Die Intensität der zweiten Harmonischen läßt sich dann als Funktion des Kippwinkels von Null an kontinuierlich erhöhen. Um einen Strahlversatz zu vermeiden, kann der Kristall so präpariert werden, daß die *x*-Achse unter einem kleinen Winkel zur Oberflächennormalen steht.

Daneben läßt sich die SH-Intensität von Quarz unter Ausnutzung der sogenannten *Maker-Fringes* variieren [Mak62]. Als Maker-Fringes bezeichnet man eine Intensitätsmodulation der zweiten Harmonischen in Abhängigkeit der anregenden Wellenlänge und der Dicke des Kristalls infolge der Phasenfehlanpassung (s. Gleichung 2.7).

3.2.2 Kohärenz von Licht

Die bisherige Darstellung der Interferenz stellt eine grobe Vereinfachung dar. So ist Gleichung 2.21 nur unter der idealisierten Annahme gültig, daß die Phasenbeziehung zwischen beiden Wellen sowohl zeitlich als auch räumlich konstant ist und beide somit zueinander vollständig *kohärent* sind [Ber93]. Konventionelle, thermische Lichtquellen sind *inkohärent*, so daß sich für mehrere Lichtquellen als Gesamtintensität die Summe der Einzelintensitäten ergibt.

Die Inkohärenz thermischer Lichtquellen ist eine direkte Folge des Entstehungsprozesses der emittierten Lichtwellen. Als Folge des Übergangs eines Elektrons in einen energetisch niedrigeren Zustand emittiert ein Atom eine Lichtwelle endlicher Länge. Dabei ist weder die zeitliche Abfolge der Emissionsakte pro Atom, noch die Emission der Wellen von räumlich getrennten Atomen korreliert und somit ihre Phasenbeziehung zueinander statistisch verteilt. Nur eine einzelne Welle, die aus einem einzelnen Emissionsakt eines Atoms stammt, ist vollständig kohärent.

Zeitliche Kohärenz

Betrachtet man dagegen die von einem Laser emittierte Strahlung, stellt sich die Situation anders dar. Aufgrund der stimulierten Emission besitzen die emittierten Lichtwellen eine feste Phasenbeziehung zueinander und überlagern sich zu einem einzelnen Wellenzug der Länge L_c , die begrenzt ist durch seine spektrale Breite $\Delta \nu$. Die spektrale Breite ist hier definiert als volle Halbwertsbreite der spektralen Intensitätsverteilung des Lasers. L_c und $\Delta \nu$ sind über eine Fourier-Transformation miteinander verknüpft [Bor80, Man95]. Für den Fall einer lorentzförmigen Intensitätsverteilung gilt dann [Mil88]:

$$L_c \approx \frac{1}{\pi} \frac{c}{\Delta \nu}.\tag{3.4}$$

 L_c bezeichnet man als die Kohärenzlänge des Wellenzugs, die nicht mit der zuvor in Gleichung 3.2 definierten Kohärenzlänge l_c zu verwechseln ist. Die Kohärenzlänge L_c entspricht der maximalen Weglängendifferenz, die zwei Teile eines aufgespaltenen Wellenzugs aufweisen dürfen, um noch miteinander interferieren zu können. Veranschaulichen läßt sich dies am Beispiel des Michelson-Interferometers [Bor80]. Ein in dem Interferometer aufgespaltener Lichtstrahl wird, nachdem die beiden Teilstrahlen unterschiedliche Wege zurückgelegt haben, mit sich selbst überlagert. Solange der Wegunterschied kleiner als die Kohärenzlänge ist, besitzen die beiden Strahlen eine feste Phasenbeziehung und man beobachtet Interferenz.

Über die Lichtgeschwindigkeit c ist die Kohärenzlänge L_c mit der Kohärenzzeit $\tau_c = L_c/c$ verknüpft, welches die Zeit ist, die ein Wellenzug benötigt um die Strecke L_c zurückzulegen. Für einen gepulsten Laser entspricht die Kohärenzzeit τ_c im Idealfall gerade der Pulslänge. In diesem Fall spricht man von einem bandbreitenbegrenzten Laser.

Räumliche Kohärenz

Während die zeitliche Kohärenz eines Lasers durch seine spektrale Breite bestimmt ist, ist die räumliche Kohärenz durch seine transversale Modenstruktur bestimmt. Ein transversal einmodiger Laserstrahl weist über seine gesamte Wellenfront die gleiche Phase auf [Kne95]. Er besitzt demnach eine vollständige räumliche Kohärenz. Ein transversal mehrmodiger Laser dagegen verhält sich näherungsweise wie eine thermische Lichtquelle. Das unterschiedliche Propagationsverhalten einzelner transversaler Moden führt zu deren willkürlicher Überlagerung und damit einem Verlust der räumlichen Kohärenz.

Der Begriff der räumlichen Kohärenz läßt sich am Beispiel des Youngschen Doppelspalt-Experiments veranschaulichen [Bor80]. Zwei mit einem Lichtstrahl beleuchtete Spalte verhalten sich selbst wie zwei Lichtquellen. Besitzen die beiden Teilstrahlen, die auf die Spalte fallen, eine feste Phasenbeziehung zueinander, beobachtet man auf einem Schirm hinter dem Doppelspalt ein Interferenzmuster. Bei fehlender räumlicher Kohärenz beobachtet man dagegen nur einen gleichmäßig beleuchteten Schirm.

Partielle Kohärenz

Vollständige Kohärenz und Inkohärenz sind zwei idealisierte Grenzfälle. Eine reale Lichtquelle besitzt immer eine *partielle* Kohärenz. Für eine elektromagnetische Welle $\vec{E}(\vec{r},t)$, die in der Zeit τ von $\vec{r_1}$ nach $\vec{r_2}$ propagiert, läßt sich die partielle Kohärenz durch die Kohärenzfunktion $\Gamma_{12}(\tau) \equiv \Gamma_{12}(\vec{r_1}, \vec{r_2}, \tau)$ beschreiben¹, die sowohl den Einfluß der zeitlichen als auch der räumlichen Kohärenz berücksichtigt. Aus einer zeitlichen Mittelung erhält man für die Kohärenzfunktion [Har70]:

$$\Gamma_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \tau) = \langle \vec{E}(\vec{r}_1, t+\tau) \vec{E}^*(\vec{r}_2, t) \rangle.$$
(3.5)

Der Grad der partiellen Kohärenz läßt sich durch die Normierung der Kohärenzfunktion auf die Selbstkohärenzfunktionen $\Gamma_{11}(0)$ und $\Gamma_{22}(0)$ der Welle an den Orten $\vec{r_1}$ und $\vec{r_2}$ beschreiben. Der Kohärenzgrad $\gamma_{12}(\tau) \equiv \gamma_{12}(\vec{r_1}, \vec{r_2}, \tau)$ berechnet sich gemäß [Har70]:

$$\gamma_{12}(\tau) = \frac{\Gamma_{12}(\tau)}{\sqrt{\Gamma_{11}(0)\Gamma_{22}(0)}}.$$
(3.6)

Betrachtet man die Interferenz zweier partiell kohärenter Wellen der Intensitäten I_1 und I_2 mit der Phasenverschiebung ψ , errechnet sich die Intensität I des Interferenzsignals unter Berücksichtigung des Kohärenzgrades $\gamma_{12}(\tau)$ in Anlehnung an Gleichung 2.21 wie folgt [Kne95]:

$$I = I_1 + I_2 + 2|\gamma_{12}(\tau)|\sqrt{I_1 I_2}\cos\psi.$$
(3.7)

Für $|\gamma_{12}(\tau)| = 0$ ist *I* allein durch die Summe der Einzelintensitäten gegeben. Dies entspricht dem Fall vollständiger Inkohärenz. Für $|\gamma_{12}(\tau)| = 1$ dagegen erhält man das ideale Interferenzsignal, was dem Fall vollständiger Kohärenz entspricht.

Nichtlineare Optik

Für den Fall der Interferenz zweier nichtlinearer optischer Wellen konnte Berkovic zeigen, daß sich die partielle Kohärenz durch die Einführung zweier Gewichtungsfaktoren α_t und α_r berücksichtigen läßt [Ber91]. α_t beschreibt den Grad an zeitlicher Kohärenz, während der Grad an räumlicher Kohärenz durch α_r beschrieben wird.

Für die Bestimmung des zeitlichen Kohärenzfaktors α_t betrachtet man einen transversal einmodigen Laserpuls ($\alpha_r = 1$) der Frequenz ω und der Kohärenzzeit τ_c , dessen spektrale Intensitätsverteilung durch eine Lorentzverteilung gegeben ist. Die in einer Probe angeregte Oberwelle der Frequenz 2ω besitzt dann näherungsweise eine Kohärenzzeit $\tau'_c \approx \tau_c/2$ [Ber91]. Für eine Wegstrecke *d* in einem Medium mit Brechungsindex $n(\lambda)$ errechnet sich der Laufzeitunterschied δt zwischen Grund- und Oberwelle gemäß

$$\delta t = \frac{d}{c} \left(n(\lambda) - n(2\lambda) \right). \tag{3.8}$$

Den Kohärenzfaktor α_t in Abhängigkeit von δt bekommt man aus einer Fourier-Transformation der lorentzförmigen Intensitätsverteilung der Oberwelle [Ber91, Mil88]:

$$\alpha_t = e^{-\delta t/\tau_c'} \tag{3.9}$$

¹Die Kohärenzfunktion hängt hier nicht von der absoluten Zeit t, sondern nur von der Zeitdifferenz τ ab. Man bezeichnet dies als den stationären Fall. Diese Annahme ist nur gültig für $\tau \ll 1/\Delta\nu$ [Man95]. Bei einem gepulsten Laser ist dies nur für den Fall $\Delta t \gg 1/\Delta\nu$ gerechtfertigt (Δt ist die Pulslänge des Lasers). Die Kohärenzzeit τ_c ist dann viel kleiner als die Pulslänge Δt .

Betrachtet man eine große Anzahl von Laserpulsen, läßt sich α_t anschaulich als der Bruchteil der Pulse interpretieren, der zu einer idealen Interferenz führt. Dagegen erhält man für den Anteil $1 - \alpha_t$ keine Interferenz. Für die Intensität I des Interferenzsignals, gemittelt über alle Pulse, erhält man dann:

$$I = \alpha_t \left(I_{Sig} + I_{Ref} + 2\sqrt{I_{Sig}I_{Ref}}\cos\psi \right) + (1 - \alpha_t) \left(I_{Sig} + I_{Ref} \right)$$
$$= I_{Sig} + I_{Ref} + 2\alpha_t \sqrt{I_{Sig}I_{Ref}}\cos\psi.$$
(3.10)

 I_{Sig} und I_{Ref} sind die Intensitäten der nichtlinearen Beiträge der Probe und der Referenz. Der Einfluß der räumlichen Kohärenz kann durch einen zu Gleichung 3.10 analogen Ausdruck für die Gesamtintensität I beschrieben werden, in dem α_t durch α_r zu ersetzen ist [Ber91]. Dazu betrachtet man einen transversal mehrmodigen gepulsten Laser mit gleichzeitig geringer spektraler Breite, so daß der Einfluß der zeitlichen Kohärenz vernachlässigt werden kann ($\alpha_t = 1$). Jede transversale Mode besitzt eine eigene Phase und ein eigenes Propagationsverhalten. Infolgedessen ist die Änderung der Phase an einem Punkt im Abstand \vec{r} von der Strahlachse unterschiedlich für jede Mode j. Die Intensität $I(\vec{r})$ des Interferenzsignals am Ort \vec{r} ergibt sich aus der Summation der Beiträge aller Moden mit der individuellen Phasenverschiebung $\psi_j(\vec{r})$ und der Mittelung über eine große Anzahl von Pulsen [Ber91]:

$$I(\vec{r}) = I_{Sig}(\vec{r}) + I_{Ref}(\vec{r}) + 2\sum_{j} E_{Sig,j}(\vec{r}) E_{Ref,j}(\vec{r}) \cos \psi_j(\vec{r}).$$
(3.11)

Hier sind $E_{Sig,j}(\vec{r})$ und $E_{Ref,j}(\vec{r})$ die Amplituden der Mode j von Signal- und Referenzwelle. Intuitiv ist klar, daß die Summe über j wiederum eine Kosinusfunktion ergibt, deren Amplitude jedoch aufgrund der zufälligen Verteilung der Werte von $\psi_j(\vec{r})$ kleiner ist als die Summe über die Amplituden aller Beiträge.

Um das gesamte Interferenzsignal zu erhalten, integriert man Gleichung 3.11 über alle Orte \vec{r} . Der Gewichtungsfaktor α_r in der resultierenden Intensitätsfunktion beschreibt die Dephasierung aufgrund der unterschiedlichen Phase der einzelnen transversalen Moden. Für einen einmodigen Laserpuls erhält man $\alpha_r = 1$ und damit vollständige Kohärenz. Mit zunehmender Modenzahl wird α_r kleiner, was einer abnehmenden partiellen Kohärenz entspricht.

Ist die zeitliche Kohärenz des anregenden Laserpulses nicht mehr zu vernachlässigen, muss in Gleichung 3.11 der Interferenzterm analog Gleichung 3.10 mit einem Gewichtungsfaktor α_t multipliziert werden. Für die Intensität des Interferenzsignals erhält man dann mit $\alpha = \alpha_t \alpha_r$ [Ber91]:

$$I = I_{Sig} + I_{Ref} + 2\alpha \sqrt{I_{Sig} I_{Ref}} \cos \psi.$$
(3.12)

Den Betrag des Kohärenzgrades α kann man unmittelbar aus dem gemessenen Interferogramm bestimmen. Dazu definiert man die *Sichtbarkeit V* des Interferogramms, die sich direkt aus der maximalen und minimalen Intensität des Interferogramms ergibt [Har70]:

$$V = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}} = \alpha \frac{2\sqrt{I_{Sig}I_{Ref}}}{I_{Sig} + I_{Ref}}.$$
(3.13)

Für den Fall gleicher Signal- und Referenzintensität gilt gerade $V = \alpha$. Die Größe V beschreibt sehr anschaulich den Übergang von vollständiger Inkohärenz zu vollständiger Kohärenz. Im ersten Fall beobachtet man unabhängig von der Phasenverschiebung ψ immer einer Signal gleicher Helligkeit. Mit dem Anwachsen der Kohärenz tritt eine zunehmende Hell-Dunkel-Modulation auf, bis man für $\alpha = 1$ eine stetige Abfolge totaler Dunkelheit und maximaler Helligkeit erhält.

Als weitere anschauliche Größe läßt sich der Kontrast K einführen. Dieser ist als das Verhältnis maximaler zu minimaler Intensität definiert:

$$K = \frac{I_{max}}{I_{min}}.$$
(3.14)

3.2.3 Experimentelle Realisierung

Der Aufbau für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zur nichtlinearen Phasenmessung und Domänentopographie beinhaltet zwei wesentliche Neuerungen gegenüber den zuvor beschriebenen, bisher bekannten Methoden. Dies betrifft zum einen den Einsatz eines *Soleil-Babinet-Kompensators* [Bor80] als Phasenschieber und zum anderen die Integration einer dispersionsfreien achromatischen Abbildungsoptik zwischen der Probe und der Referenz.

Soleil-Babinet-Kompensator

Ein Soleil-Babinet-Kompensator ist aufgebaut aus drei Quarzkristallen, von denen einer planparallele Oberflächen besitzt, während die beiden anderen keilförmig sind (s. Abbildung 3.4). Die beiden Keile sind zu einer ebenfalls planparallelen Platte zusammengesetzt, deren Dicke durch Verschieben beider Keile gegeneinander variiert werden kann. Da die optischen Achsen der Keile senkrecht auf der optischen Achse des ersten Kristalls stehen, erfahren zwei senkrecht zueinander und jeweils parallel zu den optischen Achsen polarisierte Lichtstrahlen der Wellenlänge λ eine relative Phasenverschiebung

$$\psi_{rel} = \frac{360^{\circ}}{\lambda} (d - d_{eff}) \Delta n.$$
(3.15)

 $\Delta n = n_e - n_o$ ist die Differenz der Brechungsindizes für den außerordentlichen (n_e) und ordentlichen (n_o) Strahl in Quarz. d_{eff} ist die effektive Dicke der beiden Keile und ddie Dicke des planparallelen Kristalls, der als Kompensationskristall bezeichnet wird. Für den Fall $d_{eff} = d$ kompensieren sich gerade die Phasenverschiebungen, die beide Strahlen erfahren. Damit eignet sich der Soleil-Babinet-Kompensator als Phasenschieber für die Messung absoluter Phasen. Da der Soleil-Babinet-Kompensator polarisationsselektiv ist, kann er im Gegensatz zu anderen bekannten Phasenschiebern *hinter* der Probe und der Referenz plaziert werden. Daraus ergibt sich in Abänderung des in Abbildung 3.2 skizzierten Aufbaus der in Abbildung 3.4 dargestellte Aufbau.

Vor dem Kompensator besitzen die in Probe und Referenz angeregten Oberwellen E_{Sig} und E_{Ref} eine Phasenverschiebung ψ , die durch den Kompensator gemäß Gleichung 3.15 um ψ_{rel} vergrößert wird. Im Gegensatz zu anderen Aufbauten zur Phasenmessung wird hier keine relative Phasenverschiebung zwischen Grundwelle und Signalwelle induziert, sondern direkt die relative Phase zwischen beiden Oberwellen variiert.

Die Referenz ist bezüglich Probe und Grundwelle so orientiert, daß E_{Sig} und E_{Ref} senkrecht zueinander polarisiert sind. Senkrecht zueinander polarisierte Lichtwellen sind jedoch nicht interferenzfähig. Daher wird hinter dem Soleil-Babinet-Kompensator ein Polarisationsanalysator benötigt, der die Polarisationen von E_{Sig} und E_{Ref} auf eine gemeinsame Achse projiziert (s. Abbildung 3.5). Anstelle von Gleichung 2.21 bzw. 3.12 erhält man dann in Abhängigkeit des Winkels ϑ zwischen der Polarisationsrichtung der Signalwelle und der Projektionsachse des Analysators für die Intensität des Interferenzsignals:

$$I(\vartheta) = I_{Sig} \cos^2 \vartheta + I_{Ref} \sin^2 \vartheta + \alpha \sqrt{I_{Sig} I_{Ref}} \sin(2\vartheta) \cos(\psi + \psi_{rel}).$$
(3.16)

Dementsprechend ist auch die Sichtbarkeit V eine Funktion des Winkels ϑ und man erhält statt Gleichung 3.13:

$$V(\vartheta) = \frac{\alpha \sqrt{I_{Sig} I_{Ref} \sin(2\vartheta)}}{I_{Sig} \cos^2 \vartheta + I_{Ref} \sin^2 \vartheta}.$$
(3.17)

Der Grad der Sichtbarkeit läßt sich demnach mit Hilfe des Analysators über den gesamten durch den Kohärenzgrad α begrenzten Bereich kontinuierlich variieren. Damit ist es möglich, den Kohärenzgrad auch bei unterschiedlicher Signal- und Referenzintensität direkt zu messen. Unabhängig davon ist für viele Anwendungen eine hohe Sichtbarkeit nicht notwendig. Für die reine Phasenmessung ist ein Wert von $V \approx 0,3$ ausreichend



Abbildung 3.4: Nichtlineare Phasenmessung mit einem Soleil-Babinet-Kompensator. In Abänderung des in Abbildung 3.2 gezeigten Aufbaus befindet sich der Soleil-Babinet-Kompensator als Phasenschieber hinter der Probe *und* der Referenz. Die nichtlinearen Signal- und Referenzwellen sind senkrecht zueinander polarisiert. Da der Kompensator aus kristallinem Quarz besteht, muß die Grundwelle durch ein Filter vor dem Kompensator unterdrückt werden, um die Erzeugung weiterer nichtlinearer Oberwellen zu vermeiden. Die optischen Achsen (A) der beiden Keilplatten des Kompensators stehen senkrecht auf der optischen Achse des Kompensationskristalls. Die Phasenverschiebung wird durch eine Verschiebung der hinteren Keilplatte erreicht.



Abbildung 3.5: Polarisationsprojektion mit einem Analysator. Der Analysator projiziert die Polarisationen der senkrecht zueinander polarisierten Wellen E_{Sig} und E_{Reg} auf eine gemeinsame Achse. Die Amplituden der Wellen reduzieren sich auf $E'_{Sig} = E_{Sig} \cos \vartheta$ bzw. $E'_{Ref} = E_{Ref} \sin \vartheta$.

und bei der Domänentopographie erhält man mit einer Sichtbarkeit von $V \approx 0, 5$, was einem Kontrast K = 3 entspricht, Bilder mit einer hinreichenden optischen Qualität. Bei sehr niedrigen Signalintensitäten kann durch eine entsprechende Wahl des Winkels ϑ die Gesamtintensität des Interferenzsignals mit Hilfe eines starken Referenzsignals erhöht werden. Dies hat im Experiment einerseits den Vorteil eines besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses, andererseits hat es den praktischen Vorteil einer verkürzten Meßzeit.

Da sich die relative Phasenverschiebung ψ_{rel} mit Hilfe des Soleil-Babinet-Kompensators nach der Erzeugung von Signal- und Referenzwelle einstellen läßt, ist der Kompensator auch als Phasenschieber in Experimenten unter Verwendung einer internen Referenz einsetzbar. Damit ist er grundsätzlich für den Einsatz in allen in Abschnitt 2.3.4 diskutierten Experimenten zur Untersuchung von Domänenstrukturen geeignet.

Strahlabbildung

Verwendet man einen Soleil-Babinet-Kompensator als Phasenschieber, können die Probe und die externe Referenz unmittelbar hintereinander gestellt werden. Entsprechend gering sind die Auswirkungen des Verlusts der zeitlichen und räumlichen Kohärenz als Folge der Strahlpropagation.

Die Positionierung der Referenz unmittelbar hinter der Probe erweist sich bei der Durchführung vieler Experimente als nicht praktikabel, da sie oft zu einer Einschränkung der experimentellen Freiheitsgrade führt. So verliert man beispielsweise bei Tieftemperaturexperimenten durch den Einbau von Probe *und* Referenz in den Kryostaten die Möglichkeit zur unabhängigen Manipulation der beiden, was sich durch die Konstruktion spezieller Probenhalter nur unzureichend ausgleichen läßt. An die Probe angelegte elektrische oder magnetische Felder können sich auch auf die Referenz auswirken und so das Ergebnis der Messung verfälschen. Es ist daher ein Aufbau erforderlich, der bei vollständiger Erhaltung der Kohärenz eine Positionierung der Probe in einem so großen Abstand ermöglicht, daß keine Einschränkungen der experimentellen Freiheitsgrade auftreten.

Vergleicht man den Einfluß des zeitlichen und räumlichen Kohärenzverlustes bei einer Vergrößerung des Abstandes zwischen Probe und Referenz auf das Interferenzsignal, so

ist bei geringen Distanzen der zeitliche Kohärenzverlust zu vernachlässigen. Für das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte OPO-System liegt die spektrale Linienbreite in der Größenordnung von 1 meV. Das entspricht nach Gleichung 3.4 einer Kohärenzlänge von $\approx 0,4$ mm bzw. einer Kohärenzzeit von $\approx 1,4$ ps. In Luft entspricht dies nach Gleichung 3.8 für eine Grundwelle mit $\lambda = 1 \ \mu$ m einer Wegstrecke von fast 100 m, die die Grundwelle und die in der Probe angeregte Oberwelle unter Beibehaltung vollständiger zeitlicher Kohärenz zurücklegen können.

Der Einfluß des Verlusts der räumlichen Kohärenz macht sich dagegen schon auf einer Längenskala von wenigen Millimetern bemerkbar, wie die Interferogramme in Abbildung 3.6 verdeutlichen. Ursache hierfür ist die große Anzahl transversaler Moden des OPO, deren unterschiedliches Propagationsverhalten die räumliche Kohärenz zerstört.

Mit Hilfe einer optischen Abbildung ist es jedoch möglich, die Wellenfront eines Laserstrahls auf einen beliebigen Ort abzubilden und damit zu rekonstruieren. Der Einbau einer solchen Abbildungsoptik zwischen der Probe und der Referenz führt somit zu einer vollständigen räumlichen Kohärenz der Grund- und Oberwelle am Ort der Referenz. Die Voraussetzung hierfür ist, daß die Abbildung achromatisch ist, so daß Grund- und Oberwelle am gleichen Ort abgebildet werden.

Die achromatische Abbildung wurde hier mittels eines sphärischen Hohlspiegels realisiert (s. Abbildung 3.1), der die Grund- und Oberwelle am Ort der Probe im Maßstab 1:1 auf die Referenz abbildet. Zusätzlich wird der Strahlengang mittels zweier Planspiegel gefaltet. Dies dient der Minimierung des Reflexionswinkels an dem Hohlspiegel und damit der Reduktion von Abbildungsfehlern.

3.2.4 Charakterisierung des Aufbaus

Um die Eignung des zuvor beschriebenen Aufbaus zu testen, wurden seine Eigenschaften in bezug auf die zeitliche und räumliche Kohärenz sowie die erreichbare optische Abbildungsqualität untersucht. Um den erreichbaren Grad an räumlicher bzw. zeitlicher Kohärenz zu bestimmen, wurden Phasenmessungen an Quarzkristallen durchgeführt. Anstelle der Probe wurde ein 100 μ m dicker, senkrecht zur z-Achse orientierter Quarz benutzt. Der Referenzkristall war 500 μ m dick und senkrecht zur y-Achse orientiert. Die Kristalle wurden so zueinander orientiert, daß man nach Gleichung 3.3 senkrecht zueinander polarisierte SH-Signale erhielt. Die optische Abbildungsqualität wurde mit einem YMnO₃-Kristall als Probe untersucht. Als Referenz wurde ein 1 mm dicker Quarzkristall verwendet, der so präpariert war, daß seine x-Achse einen Winkel von $\approx 3^{\circ}$ mit der Oberflächennormalen einschloß. Der Winkel wurde so gewählt, daß die SH-Intensitäten von Probe und Referenz in der gleichen Größenordnung liegen.

Für die Abbildung der Probe auf den Referenzquarz wurde ein Hohlspiegel mit einer Brennweite f = 30 cm und einem Durchmesser von 30 mm benutzt. Entsprechend einer Abbildung im Maßstab 1:1 betrug der Abstand zwischen Probe und Referenz 1,2 m.

Räumliche Kohärenz

Transversale Lasermoden verschiedener Ordnung besitzen ein unterschiedliches Propagationsverhalten. Ursache ist die mit zunehmender Ordnung ansteigende Divergenz der Transversalmoden [Sve89]. Dies führt, wie zuvor beschrieben, schon nach kurzen Distanzen zu einem Verlust der räumlichen Kohärenz. Darüber hinaus hängt die Divergenz und damit das Propagationsverhalten auch von der Wellenlänge ab [Sve89]. In den hier betrachteten Interferenzexperimenten führt dies bei freier Propagation der Grundwelle und der in der Probe angeregten Oberwelle dazu, daß am Ort der Referenz die räumliche Korrelation der Phasen beider Wellen verloren gegangen ist. Damit beobachtet man nicht nur eine Reduktion der Sichtbarkeit des gemessenen Interferogramms, sondern auch eine scheinbare ortsabhängige Variation der gemessenen Phasenverschiebung zwischen den in Probe und Referenz angeregten Oberwellen.

Verdeutlicht wird dieser Effekt durch die in Abbildung 3.6 dargestellten Interferogramme, die mit Hilfe zweier Quarzkristalle aufgenommen wurden. Diagramm (a) zeigt drei Interferogramme, die auf verschiedenen Bereichen, verteilt über den Querschnitt des Laserstrahls, aufgenommen wurden. Der Abstand zwischen den beiden Quarzkristallen betrug d = 1 mm. Aus den Messungen ergibt sich eine ortsabhängige Variation der Phase von ungefähr 15°. Vergrößert man den Abstand auf d = 13 mm, erhöht sich die maximale Phasendifferenz auf etwa 90°. Dieser Wert liegt deutlich oberhalb dessen, was im Rahmen einer ortsaufgelösten Phasenmessung, wie sie die Experimente zur Domänentopographie darstellen, akzeptabel ist.

Die zu erwartende Reduktion der Sichtbarkeit wird durch einen Vergleich beider Diagramme deutlich. Die Amplituden der beiden Oberwellen wurden mit dem Analysator so einander angeglichen, daß sich nach Gleichung 3.13 der Kohärenzgrad direkt aus der Sichtbarkeit V ermitteln läßt. Im Mittel über alle Interferogramme in Diagramm (a) ergibt sich ein Kohärenzgrad von $\alpha_r \geq 0, 97$. Eine Vergrößerung des Abstandes auf d = 13 mm führt zu einer Verminderung des Kohärenzgrades auf bis zu $\alpha_r \approx 0, 5$. Der Kontrast reduziert sich von K > 65 auf K = 3.

Die Abhängigkeit des Kohärenzverlustes vom relativen Abstand d der beiden Kristalle zeigt Abbildung 3.7. Gemittelt über den gesamten Querschnitt des Laserstrahls ergibt sich eine Reduktion des Kohärenzgrades von 0,99 auf 0,85 bei einer Verschiebung der Referenz um 20 mm. Über einen Bereich von etwa 1-2 mm ist der Kohärenzgrad annähernd konstant und fällt dann mit zunehmender Verschiebung des Referenzkristalls ab. Dieses Verhalten läßt sich in guter Näherung durch eine Gaußkurve beschreiben, wie eine entsprechende Anpassung an die gemessenen Werte zeigt.

Die Rekonstruktion der Wellenfronten durch die 1:1-Abbildung der Probe auf die Referenz sollte zu einem vergleichbar hohen Kohärenzgrad führen, als würden Probe und Referenz aufeinander positioniert. Eine Verschiebung der Referenz aus der Bildebene sollte zu einem Kohärenzverlust führen, der äquivalent ist zum zuvor betrachteten Fall.

Dies wird durch die entsprechenden Meßdaten in Abbildung 3.7 bestätigt. Befindet sich der Referenzkristall am Ort des Bildes der Probe, liegt die Abweichung des Kohärenzgrades gegenüber dem Fall ohne Abbildung nur bei etwa 1 %, was im Rahmen der Meßungenauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen liegt. Verschiebt man den Kristall aus der Bildebene, ergibt sich die gleiche funktionale Abhängigkeit für den Kohärenzverlust.

Die Messungen zeigen die völlige Äquivalenz der Phasenmessung mit und ohne Abbildung der Wellenfronten. Aus den gemessenen Werten für den Kohärenzgrad ergibt sich eine Rekonstruktion der Wellenfronten zu annähernd 100 %.

Zeitliche Kohärenz

Zeitliche Kohärenzverluste können in erster Näherung vernachlässigt werden, wenn die Grundwelle und die in der Probe erzeugte Oberwelle bis zum Ort der Referenz nur durch Luft laufen. Befindet sich jedoch die Probe z. B. in einem Kryostaten, ist diese Annahme nicht mehr gültig.

Die Fenster der hier eingesetzten Kryostaten bestehen aus Quarzglas (Heraeus, Suprasil 1). Die Dispersion von Quarzglas ist für optische Wellenlängen um etwa vier Größenordnungen stärker als die der Luft [Mal65]. Für ein 1 mm dickes Quarzglasfenster erhält man bei einer Wellenlänge von 1 μ m eine zeitliche Verzögerung zwischen Grundwelle und zweiter Harmonischer von etwa 0,04 ps. Bei einem Kryostaten mit insgesamt 6 mm dicken Fenstern kann die resultierende Verzögerung nicht mehr gegenüber der oben abgeschätzten Kohärenzzeit des OPO vernachlässigt werden.

Abbildung 3.8 zeigt den Verlust der zeitlichen Kohärenz als Funktion der Verzögerung δt für die beiden Betriebsmodi des OPO (s. Anhang A). Die zeitliche Verzögerung wurde durch die Plazierung von Quarzglasfenster verschiedener Dicke zwischen Proben- und Referenzquarz erreicht. Bei der Berechnung von δt wurden die von Grund- und Signalwelle



Abbildung 3.6: Einfluß der räumlichen Kohärenz auf die Messung von Phasen. Die Diagramme zeigen jeweils drei simultan gemessene Interferogramme, die in verschiedenen Bereichen der verwendeten Quarzkristalle aufgenommen wurden. In Bild (a) betrug der Abstand zwischen beiden Quarzkristallen 1 mm, in Bild (b) 13 mm. Die Differenzen in den gemessenen Phasen erhöhen sich aufgrund des Verlusts der räumlichen Kohärenz von ca. 15° auf über 90°. Daneben beobachtet man einen deutlichen Rückgang des Kontrastes.



Abbildung 3.7: Verlust räumlicher Kohärenz. Die Verschiebung der Referenz führt Verlust räumlichen zum der Kohärenz. Dies ist unabhängig davon, ob sich der Referenzquarz unmittelbar hinter dem Signalquarz (graue Punkte) oder am Ort seines Bildes (schwarze Punkte) befindet. Der maximale Kohärenzgrad ist in beiden Fällen nahezu identisch. Die Meßpunkte lassen sich in guter Näherung mit einer Gaußkurve (durchgezogene anpassen. Die grauen Linie) Punkte für d < 0 wurden durch Spiegelung in d = 0 erhalten.

durchlaufene Luftstrecke von 1,2 m zwischen Proben- und Referenzquarz sowie die durch den Referenzquarz ($d = 500 \ \mu m$) induzierte Verzögerung mit berücksichtigt. Der Referenzquarz wurde exakt in der Bildebene des Hohlspiegels plaziert, um eine Verfälschung der Messung durch den räumlichen Kohärenzverlust auszuschließen.

Für den schmalbandigen geseedeten OPO nimmt der Kohärenzgrad α_t gemäß Gleichung 3.9 exponentiell ab. Dies entspricht der Annahme, daß sich die spektrale Intensitätsverteilung des geseedeten OPO durch eine Lorentzverteilung beschreiben läßt. Aus einer Anpassung an die Meßdaten ergibt sich eine Kohärenzzeit von $\tau'_c = 2,18$ ps für die zweite Harmonische bzw. von $\tau_c = 4,36$ ps für die Grundwelle.

Im Fall des breitbandigen nicht geseedeten OPO entspricht die Intensitätsverteilung einer Gaußverteilung. Da die Fourier-Transformierte einer Gaußfunktion wieder eine Gaußfunktion ist, erhält man anstelle von Gleichung 3.9 für α_t :

$$\alpha_t = e^{-\delta t^2 / 2\tau_c^2} \tag{3.18}$$

Die Kohärenzzeit τ'_c ist definiert als die Standardabweichung σ der Gaußverteilung. Mit der spektralen Linienbreite $\Delta \nu'$ der Oberwelle ist τ'_c analog zu Gleichung 3.4 über die Beziehung

$$\tau_c' \Delta \nu' \approx \frac{1}{2\pi} \tag{3.19}$$

verknüpft [Bor80]. $\Delta \nu'$ entspricht hier ebenfalls der Standardabweichung σ , die man aus der vollen Halbwertsbreite der Gaußverteilung durch Division durch $2\sqrt{2 \ln 2}$ erhält.

Die Anpassung von Gleichung 3.18 an die gemessenen Daten liefert eine Kohärenzzeit von $\tau'_c = 0, 14$ ps. Der Umrechnungsfaktor zwischen τ'_c und τ_c beträgt für Wellen mit gaußförmiger Intensitätsverteilung $\sqrt{2}$ anstelle von 2 im Falle einer Lorentzverteilung. Damit erhält man für die Kohärenzzeit der Grundwelle $\tau_c = 0, 2$ ps.

Vergleicht man die gemessenen Kohärenzzeiten mit den Werten, die sich aus den spektralen Breiten des OPO errechnen (s. Anhang A), findet man ungefähr eine Abweichung



Abbildung 3.8: Verlust zeitlicher Kohärenz. Dargestellt ist der Verlust der zeitlichen Kohärenz in Abhängigkeit der zeitlichen Verzögerung zwischen Grund- und Oberwelle für den nicht geseedeten (graue Punkte) und geseedeten (schwarze Punkte) OPO. Die Verzögerung δt wurde mit Hilfe von Quarzglasfenstern unterschiedlicher Dicke, die zwischen Signal- und Referenzquarz plaziert wurden, erzielt. Die Wellenlänge der Oberwelle betrug etwa 1020 nm. Entsprechend der spektralen Intensitätsverteilungen der OPO-Strahlung lassen sich die Daten für den nicht geseedeten OPO unter der Annahme einer Gaußverteilung (gestrichelte Kurve) anpassen. Für den geseedeten OPO führt dagegen die Annahme einer Lorentzverteilung zur besten Anpassung (durchgezogene Kurve).

um einen Faktor fünf. Für den nicht geseedeten OPO liegt die spektrale Breite bei etwa 1,5 meV, was einer Kohärenzzeit von $\tau_c \approx 1$ ps entspricht. Für den geseedeten OPO mit einer Breite von 50 μ eV erwartet man eine Kohärenzzeit von $\tau_c \approx 26$ ps.

Der Grund für die Abweichung konnte bisher nicht geklärt werden. Die sehr gute qualitative Übereinstimmung der Modellvorstellung bezüglich der Linienform und der daraus folgenden Abnahme der zeitlichen Kohärenz wird durch die in Abbildung 3.8 dargestellten Anpassungen bestätigt. Versuche, die Ergebnisse für den nicht geseedeten OPO durch einen exponentiellen Abfall zu beschreiben bzw. im Fall des geseedeten OPO eine Gaußverteilung anzunehmen, sind mit den Messungen nicht verträglich.

Von Berkovic wurde vorgeschlagen, die Abweichung durch eine Störung der transversalen Modenverteilung im Quarz zu erklären [Ber91]. Dies widerspricht jedoch obigen Untersuchungen zur räumlichen Kohärenz, die eine Rekonstruktion der Wellenfronten von nahezu 100 % durch die Abbildung der Grund- und Oberwellen auf die Referenz zeigen. Auch würde man dann den gleichen funktionalen Zusammenhang zwischen Glasdicke und Kohärenzverlust für den geseedeten und nicht geseedeten OPO erwarten.

Abbildungsqualität

Nach Abbe hängt der minimale, durch Beugung begrenzte Abstand s zweier Punkte, die sich mit Hilfe einer optischen Abbildung noch auflösen lassen, allein von der Wellenlänge λ und der numerischen Apertur A ab [Ber93]. Es gilt dann:

$$s \propto \frac{\lambda}{A}$$
 (3.20)

Die numerische Apertur ist definiert als das Produkt $A \equiv n \sin \phi$ des Brechungsindexes mit dem Sinus des halben Öffnungswinkels des auf die abbildende Optik einfallenden Lichtbündels. Der Proportionalitätsfaktor liegt in der Größenordnung von 1 und hängt von der Wahl des Kriteriums ab, nachdem zwei Punkte noch als aufgelöst gelten [Ber93]. Für die hier realisierte 1 : 1-Abbildung mit einem sphärischen Hohlspiegel (f = 30 cm, Durchmesser 3 cm) erhält man für eine Wellenlänge von 500 nm und $n \approx 1$ eine Auflösung von $s \approx 20 \ \mu$ m. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie der für ein Photoobjektiv, wie es hier zur Abbildung auf die als Detektor eingesetzte CCD-Kamera benutzt wird (s. Abschnitt 3.1.3).

Neben der beugungsbedingten Begrenzung der Auflösung muß der Einfluß der geometrischen Abbildungsfehler (Aberration) eines sphärischen Hohlspiegels berücksichtigt werden [Son57]. Die Größe der geometrischen Abbildungsfehler hängt im wesentlichen von den Eigenschaften des Spiegels (Brennweite, Durchmesser) und dem Abstand h des abgebildeten Objekts von der optischen Achse des Aufbaus ab. Um den Wert von h möglichst zu minimieren, wurde der Strahlengang einmal gefaltet (s. Abbildung 3.1). Dadurch läßt sich ein minimaler Einfallswinkel von $1, 0^{\circ} - 1, 5^{\circ}$ auf dem Hohlspiegel erreichen, was einem maximalen Wert von $h \approx 16$ mm entspricht. Für diese Geometrie kann man mittels einer numerischen Simulation der Aberration zeigen, daß diese etwa in der gleichen Größenordnung liegt wie die beugungsbegrenzte Auflösung [Kal01].

Um die optischen Abbildungseigenschaften des Aufbaus zu testen, wurde die Domänenstruktur eines YMnO₃-Kristalls unterhalb der Néeltemperatur abgebildet. Dabei wurden verschiedene Fälle untersucht, die sich durch die Position der Referenz bezüglich der Bildebene des Hohlspiegels unterschieden. Abbildung 3.9 (a) zeigt den optimalen Fall, bei dem sich die Referenz exakt in der Bildebene befindet. Die Domänen erscheinen aufgrund ihrer unterschiedlichen Phasenabhängigkeit in dem Interferenzbild als Bereiche unterschiedlicher Helligkeit. Der Kontrast zwischen zwei Domänen liegt bei maximal 1 : 50, was einer Sichtbarkeit von 0, 96 entspricht. Berücksichtigt man, daß sich die Probe im Kryostaten (Fensterdicke 6 mm) befand, zeigt ein Vergleich mit Abbildung 3.8, daß dies genau der zu erwartende Wert für den geseedeten OPO ist.

Am Rand der Probe beobachtet man eine teilweise deutliche Abnahme des Kontrastes. Dies ist eine Folge der inhomogenen Intensitätsverteilung des geseedeten OPO (vergleiche Abbildung A.3). Im Randbereich weist der OPO-Strahl nicht geseedete Anteile mit höherer spektraler Breite und damit geringerer zeitlicher Kohärenz auf. Nach Abbildung 3.8 würde man einen Kontrast von etwa 1 : 2 bis 1 : 3 erwarten, was in guter Übereinstimmung mit den aus dem Bild ermittelten Werten liegt.

Die optische Qualität der Abbildung kann anhand der Bildschärfe beurteilt werden. Als Kriterium für die Auflösung kann man die Breite des Übergangsbereichs zwischen zwei



Abbildung 3.9: Abbildungsqualität in Abhängigkeit der Position der Referenz. Die Bilder zeigen die Domänenstruktur eines YMnO₃-Kristalls bei einer Temperatur von 6 K. Die Bilder wurden mit dem geseedeten OPO bei einer Energie von 2, 46 eV aufgenommen. Die Position des Referenzkristalls relativ zur Bildebene des Hohlspiegels betrug (a) 0 cm, (b) 1 cm, (c) 10 cm und (d) 17 cm. Neben der Verschlechterung des Kontrastes von etwa 1 : 50 (a) auf unter 1 : 2 (d) ist eine deutliche Abnahme der Abbildungsqualität mit zunehmendem Abstand zu beobachten. Die in den Bildern sichtbaren hellen und dunklen Ringe im Randbereich der Probe sind eine Folge von Fabry-Perot-Interferenzen innerhalb der Probe. Der dargestellte Ausschnitt der Probe hat eine Breite von ca. 1,5 mm.

Domänen heranziehen, was einer Kanten Unschärfe entspricht. In Mittel ergibt sich ein Wert von 25 μ m, was genau in der zu erwartenden Größenordnung liegt.

In Abbildung 3.9 (b) ist der Fall dargestellt, daß sich die Referenz 1 cm hinter der Bildebene des Hohlspiegels befindet. Dies ist vergleichbar mit dem Fall, daß sich die Referenz zusammen mit der Probe im Kryostaten befindet. Der Kontrast zwischen zwei Domänen reduziert sich hier auf 1 : 20, was einer Sichtbarkeit von 0,9 entspricht. Ein Vergleich mit Abbildung 3.7 zeigt, daß dies auf den Verlust der räumlichen Kohärenz zurückzuführen ist. Bei einer Verschiebung von 1 cm erwartet man eine Reduzierung des Kohärenzgrades von etwa 7 %.

Daneben erkennt man ansatzweise eine größere Unschärfe des Bildes, die in den Bildern (c) und (d), bei denen die Referenz um 10 cm bzw. 17 cm aus der Bildebene verschoben wurde, noch wesentlich deutlicher zutage tritt. Die beiden letzteren Fälle entsprechen in etwa

der Situation, daß sich die Referenz außerhalb des Kryostaten befindet. Darüber hinaus erkennt man für diese Fälle in den jeweiligen Bildern eine deutliche Inhomogenität der Helligkeitsverteilung und des Kontrastes, der aufgrund der fehlenden räumlichen Kohärenz im günstigsten Fall noch maximal 1 : 8 (c) bzw. 1 : 2 (d) beträgt.

Die drastische Abnahme der Abbildungsqualität mit zunehmender Verschiebung der Referenz ist im wesentlichen ein Beugungseffekt. Der Referenzkristall wirkt aufgrund seines geringen Durchmessers (< 1 cm) als Blende und schränkt, wenn er aus der Bildebene verschoben wird, die numerische Apertur zunehmend ein, was nach Gleichung 3.20 zu einer Reduzierung der optischen Auflösung führt. Daneben kommt es zu einer unterschiedlichen Ausleuchtung von Probe und Quarzkristall durch die Grundwelle aufgrund der Verschiebung der Referenz. Dies führt zu einer stärkeren Fokussierung der Grundwelle am Ort der Referenz und damit zu einer erhöhten SH-Intensität im mittleren Bereich des Bildes.

Der unmittelbare Vergleich der Bilder (a) - (d) in Abbildung 3.9 verdeutlicht die Vorteile des gewählten Aufbaus in sehr klarer Weise. Bezüglich des erzielbaren Kontrastes ist der Aufbau nur durch den zeitlichen Kohärenzverlust aufgrund der Kryostatenfenster begrenzt, während der räumliche Kohärenzverlust vollständig kompensiert werden kann. Die Abbildungsqualität wird durch den Hohlspiegel nicht zusätzlich reduziert.

Eine Verbesserung der Auflösung könnte man durch den Einsatz eines Toroidspiegels mit großer numerischer Apertur erzielen. Ein Toroidspiegel ist gegenüber einem sphärischen Hohlspiegel speziell für die Abbildung von Objekten, die nicht auf der optischen Achse liegen, korrigiert.

Eine Kompensation des zeitlichen Kohärenzverlustes ist prinzipiell möglich durch den Einsatz eines stark dispersiven, doppelbrechenden Kristalls hinter der Referenz. Unter Ausnutzung der unterschiedlichen Dispersion von ordentlichem und außerordentlichem Strahl läßt sich die zeitliche Verzögerung zwischen den beiden Oberwellen ausgleichen. Um beispielsweise eine Verzögerung von $\delta t = 0, 1$ ps mit Hilfe eines Quarzkristalls zu kompensieren, benötigt man bei einer Wellenlänge von 500 nm einen ≈ 2 mm dicken Kristall. Statt eines einzelnen Kristalls, der nur bei einer bestimmten Wellenlänge und Verzögerungszeit einsetzbar ist, kann auch ein in hoher Ordnung arbeitender Soleil-Babinet-Kompensator verwendet werden, mit dem unabhängig von der jeweiligen Wellenlänge unterschiedliche Verzögerungszeiten kompensiert werden können.

Kapitel 4

Nichtlinear-optische Spektroskopie an hexagonalen Manganiten

"Door meten tot weten."¹

Nach den Ausführungen in Kapitel 2 erwartet man für die hexagonalen Manganite Beiträge zur zweiten Harmonischen, die sowohl durch die elektrische als auch durch die magnetische Ordnung induziert sind. Während letztere nur unterhalb der Néeltemperatur existieren, lassen sich erstere auch oberhalb T_N nachweisen. Anhand ihrer unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten sowie der diskutierten Polarisationsauswahlregeln lassen sich die verschiedenen Beiträge identifizieren.

4.1 SH-Beiträge induziert durch die elektrische Ordnung

Aus den in Tabelle 2.4 aufgeführten Polarisationsabhängigkeiten der nichtlinearen Quellterme folgt, daß man Beiträge zur zweiten Harmonischen, die an die elektrische Ordnung gekoppelt sind ($\vec{S}^{ED} \propto \hat{\mathcal{P}}$), nur nachweisen kann, wenn die Grundwelle nicht parallel zur kristallinen z-Achse eingestrahlt wird. Abbildung 4.1 zeigt für einen YMnO₃-Kristall SH-Spektren, die man bei Einstrahlung der Grundwelle entlang einer der x-Achsen erhält. Die Polarisation der Grundwelle wurde parallel zur y-Achse eingestellt. Nachgewiesen wurde der parallel zur z-Achse polarisierte Anteil der zweiten Harmonischen.

Die beiden dargestellten Spektren wurden bei T = 6 K ($< T_N$) und T = 80 K ($> T_N$) gemessen. Ein Vergleich der beiden Spektren zeigt keine prinzipiellen Unterschiede oder Hinweise, die auf einen zusätzlichen, nur unterhalb der Néeltemperatur existierenden SH-Beitrag hindeuten. Die Abnahme des Signals im höherenergetischen Bereich des Spektrums ist eine Folge der temperaturabhängigen Verschiebung der Absorptionskante der ${}^5\Gamma_1 \rightarrow {}^5\Gamma_5$ -Übergänge der Mn³⁺-Ionen [Leu00].

Aus der Ähnlichkeit der Spektren ober- und unterhalb von T_N läßt sich direkt darauf schließen, daß es sich hier allein um das Spektrum der χ_{zyy} -Komponente des $\hat{\chi}^{ED}(i)$ -Tensors, also der an die ferroelektrische Ordnung gekoppelten Suszeptibilität, handelt.

¹nach Heike Kamerlingh-Onnes, *deutsch*: "Durch Messen zum Wissen."



Abbildung 4.1: Temperaturabhängigkeit des SH-Spektrums des $\chi_{zyy}(i)$ -Beitrags in YMnO₃. Die beiden Spektren wurden oberhalb (grau) und unterhalb (schwarz) der Néeltemperatur von YMnO₃ gemessen. Die spektrale Abhängigkeit ist in beiden Fällen gleich. Die geringere Intensität des oberhalb von T_N gemessenen Spektrums im Bereich höherer Energien ist eine Folge der mit steigender Temperatur zunehmenden Absorption der Grundwelle in diesem Spektralbereich.

Abbildung 4.2 zeigt die SH-Spektren für eine YMnO₃-Probe mit senkrecht zu einer y-Achse orientierter Oberfläche. Die Polarisation der Grundwelle und die Stellung des Polarisationsanalysators wurden jeweils so eingestellt, daß die Spektren der drei unabhängigen Komponenten des $\hat{\chi}^{ED}(i)$ -Tensors ($\chi_{zxx}, \chi_{xxz}, \chi_{zzz}$) gemessen werden konnten (s. Tabelle 2.4). Die Spektren wurden im Bereich der ${}^{5}\Gamma_{5}$ - und ${}^{5}\Gamma_{6}$ -Resonanzen bei $E_{SH} = 1, 2-2, 9$ eV (s. Abbildung 1.8) aufgenommen. Für alle Komponenten findet man Beiträge, die sowohl im Bereich der ${}^{5}\Gamma_{5}$ -Resonanz bei $\approx 1, 6$ eV als auch der ${}^{5}\Gamma_{6}$ -Resonanz bei $\approx 2, 6$ eV liegen. Dominierend ist die ${}^{5}\Gamma_{6}$ -Resonanz der χ_{zxx} -Komponente bei 2, 7 eV, die gegenüber den anderen Beiträgen um etwa eine Größenordnung stärker ist. Ein Vergleich mit Abbildung 4.1 zeigt die zu erwartende gleiche spektrale Abhängigkeit der χ_{zxx} und χ_{zyy} -Komponenten. Vergleichende Messungen oberhalb von T_N zeigen auch hier dieselbe spektrale Abhängigkeit für alle drei Konfigurationen. Damit ist es gerechtfertigt, die in Abbildung 4.2 gezeigten Spektren allein auf die Kopplung an die ferroelektrische Ordnung zurückzuführen und den drei unabhängigen Komponenten von $\hat{\chi}^{ED}(i)$ zuzuordnen.

Dies wird auch bestätigt durch die in Abbildung 4.2 gezeigte Rotationsanisotropiemessung. Bei $E_{SH} = 2,65$ eV erhält man eine zweizählige Rosette, die sich durch eine Funktion $\propto \cos^6 \varphi$ beschreiben läßt und die erwartete zweizählige Symmetrie widerspiegelt. Hier ist φ der Winkel zwischen der z-Achse des Kristalls und der Polarisation der Grundwelle $\vec{E}(\omega)$, die kontinuierlich von 0° bis 360° gedreht wird. Die \cos^6 -Abhängigkeit ergibt sich unmittelbar aus Gleichung 2.23. Vernachlässigt man die bei der betrachteten SH-Energie vom Betrag her viel kleineren Beiträge der χ_{xxz} - und χ_{zzz} -Komponenten, erhält man, wenn die Grundwelle durch $\vec{E}(\omega) = E_0(\omega)(\cos \varphi, 0, \sin \varphi)^T$ gegeben ist und die Projektion der zweiten Harmonischen auf die Durchlaßrichtung des Analysators unter dem Winkel $\varphi + 90^\circ$ nachgewiesen wird, für die Intensität $I(2\omega)$ des SH-Signals:

$$I(2\omega) \propto |\vec{P}(2\omega)|^2 \propto |\chi_{zxx}|^2 \cos^6 \varphi.$$
(4.1)

Eine genauere Analyse der in Abbildung 4.2 dargestellten SH-Spektren zeigt eine Verschiebung der beiden Resonanzen im Spektrum der χ_{zxx} -Komponente zu höheren Energien um etwa 0,2 eV gegenüber den entsprechenden Resonanzen in den Spektren der



Abbildung 4.2: i-Tensor-Beiträge zur zweiten Harmonischen in YMnO₃. Die Diagramme zeigen die spektralen Abhängigkeiten der χ_{xxz} , χ_{zzz} und χ_{zxx} -Komponenten des $\hat{\chi}^{ED}(i)$ -Tensors bei T = 6 K. Die Spektren wurden an einer Probe mit senkrecht zur Oberfläche liegender y-Achse gemessen. Dominierender Beitrag ist die χ_{zxx} -Komponente im Bereich der ⁵ Γ_6 -Resonanz. Die bei $E_{SH} = 2,65$ eV gemessene Rotationsanisotropie spiegelt die zweizählige Polarisationsabhängigkeit des χ_{zxx} -Beitrags wider.

 χ_{xxz} - und χ_{zzz} -Komponenten. Die Energiedifferenz ist die Folge der Aufspaltung der ${}^{5}\Gamma_{5}$ - und ${}^{5}\Gamma_{6}$ -Niveaus aufgrund der ferroelektrischen Verzerrung in jeweils zwei Niveaus (s. Abschnitt 1.5). Die Resonanzen im Spektrum der χ_{zxx} -Komponente lassen sich den ${}^{5}\Gamma_{1}({}^{5}\Gamma_{1}) \rightarrow {}^{5}\Gamma_{1}({}^{5}\Gamma_{5})$ - und ${}^{5}\Gamma_{1}({}^{5}\Gamma_{1}) \rightarrow {}^{5}\Gamma_{1}({}^{5}\Gamma_{6})$ -Übergängen zuordnen. Die Resonanzen in den beiden anderen Spektren entsprechen den ${}^{5}\Gamma_{1}({}^{5}\Gamma_{1}) \rightarrow {}^{5}\Gamma_{2}({}^{5}\Gamma_{5})$ - und ${}^{5}\Gamma_{1}({}^{5}\Gamma_{1}) \rightarrow {}^{5}\Gamma_{2}({}^{5}\Gamma_{6})$ -Übergängen (s. Abbildung 1.8). Diese Zuordnung kann anhand der relativen Stärke der gemessenen Signale getroffen werden. Die Übergänge in die ${}^{5}\Gamma_{1}({}^{5}\Gamma_{5})$ bzw. $5\Gamma_{1}({}^{5}\Gamma_{6})$ -Niveaus sind sowohl als elektrische Dipolübergänge mit einem als auch zwei Photonen erlaubt, während die anderen Übergänge in elektrischer Dipolnäherung verboten sind und nur über die Beimischung zusätzlicher Beiträge in Folge der niedrigen lokalen Symmetrie der Mn³⁺-Ionen erlaubt sind [Deg01a].

Vergleichsmessungen der i-Tensor-Beiträge zur zweiten Harmonischen im Spektralbereich oberhalb von 2,0 eV in den anderen $RMnO_3$ -Verbindungen zeigen keine signifikanten Unterschiede gegenüber den für YMnO₃ gemessenen Spektren. Die spektrale Abhängigkeit der i-Tensor-Beiträge ist unabhängig von der Art der R^{3+} -Ionen.

4.2 SH-Beiträge induziert durch die magnetische Ordnung

Wie in Kapitel 2 diskutiert wurde, erlaubt die antiferromagnetische Ordnung der Mn³⁺-Spins unterhalb von T_N zusätzliche c-Tensor-Beiträge zur nichtlinearen Suszeptibilität. Diese können einen rein antiferromagnetischen Charakter ($\propto \hat{\ell}$) haben oder bilinear an die ferroelektromagnetische Ordnung ($\propto \hat{\mathcal{P}}\hat{\ell}$) gekoppelt sein. Die Identifikation der einzelnen Beiträge kann anhand ihrer jeweiligen Polarisationsabhängigkeiten erfolgen, was gleichzeitig eine Bestimmung der vorliegenden antiferromagnetischen Ordnung erlaubt.

4.2.1 Messungen an YMnO₃ und ErMnO₃

Abbildung 4.3 zeigt SH-Beiträge in YMnO₃ und ErMnO₃ unterhalb der jeweiligen Néeltemperatur (T = 6 K) im Spektralbereich zwischen 1, 6 - 2, 9 eV. Die Grundwelle wurde parallel zur z-Achse der Kristalle eingestrahlt. Um eine Aussage über die Polarisationsrichtung der Wellen relativ zu den kristallinen Achsen machen zu können, wurden beide Proben zuvor mit Hilfe einer Röntgenanalyse nach Laue orientiert (s. Anhang B und [Leu00]). Für YMnO₃ erhält man einen SH-Beitrag S_y bei einer Polarisation der Grundwelle parallel zu einer der drei y-Achsen des Kristalls. Die hexagonale Symmetrie der Manganite spiegelt sich in der gezeigten Rotationsanisotropiemessung wider, die sich durch eine Funktion $I(2\omega) \propto \sin^2 3\varphi$ beschreiben läßt, wobei φ in diesem Fall der Winkel zwischen der Polarisationsrichtung der Grundwelle und einer x-Achsen des Kristalls ist. Der Polarisationsanalysator wird parallel zur Polarisation der Grundwelle eingestellt.

Die Ankopplung des SH-Beitrags an die magnetische Ordnung folgt aus der im linken Teil der Abbildung dargestellten Temperaturabhängigkeit des SH-Signals. Bei der Néeltemperatur von $T_N = 73,5$ K geht die Intensität des SH-Signals auf Null zurück. Die Temperaturabhängigkeit der zweiten Harmonischen läßt sich durch eine Funktion $I(2\omega) \propto (1 - T/T_N)^{2\beta}$ beschreiben. Aus einer Anpassung der Funktion an die Meßdaten



Abbildung 4.3: c-Tensor-Beiträge zur zweiten Harmonischen in YMnO₃ und ErMnO₃. Bei Einstrahlung der Grundwelle parallel zur z-Achse erhält man für YMnO₃ und ErMnO₃ die abgebildeten SH-Spektren. Die im linken Teil dargestellten Temperaturabhängigkeiten zeigen, daß die Signale nur unterhalb der Néeltemperatur nachweisbar sind und damit an die magnetische Ordnung gekoppelt sind. Die Rotationsanisotropiemessungen entsprechen der sechszähligen Symmetrie der hexagonalen Manganite. Für YMnO₃ trägt nur die S_y -Komponente des nichtlinearen Quellterms bei, während man für ErMnO₃ nur einen S_x -Beitrag nachweisen kann. Dies läßt direkt auf eine α_x - bzw. α_y -Ordnung der Mn³⁺-Spins in den jeweiligen Substanzen schließen.

erhält man für den kritischen Exponenten des antiferromagnetischen Ordnungsparameters $\hat{\ell}$ einen Wert von $\beta = 0,365 \pm 0,001$.

Aus der Polarisationsabhängigkeit folgt nach den Auswahlregeln in Tabelle 2.6 direkt, daß die antiferromagnetische Ordnung der Spins der Mn³⁺-Ionen in YMnO₃ gemäß dem α_x -Modell (Punktgruppe <u>6mm</u>) mit einem Spinwinkel $\varphi_{Spin} = 0^{\circ}$ bezüglich der kristallinen x-Achse erfolgt.

Für $ErMnO_3$ erhält man dagegen ein SH-Signal nur für die um 90° gedrehten Polarisationsrichtungen. Dies ergibt sich aus einem Vergleich der Rotationsanisotropien für YMnO₃ und $ErMnO_3$. Für letzteres ist die sechszählige Rosette um 90° gedreht und man erhält parallel zu den *x*-Achsen des Kristalls polarisierte SH-Signale. Gemäß den Auswahlregeln in Tabelle 2.6 entspricht dies einer Ausrichtung der Spins der Mn³⁺-Ionen entlang der *y*-Achsen und damit einem Spinwinkel von $\varphi_{Spin} = 90^{\circ}$. In ErMnO₃ existiert eine antiferromagnetische Ordnung der Mn³⁺-Spins nach dem α_y -Modell (Punktgruppe <u>6m</u>m). Aus der Temperaturabhängigkeit des SH-Signals ergibt sich eine Néeltemperatur für ErMnO₃ von $T_N = 78, 6$ K.

Ein qualitativer Vergleich der spektralen Abhängigkeiten der SH-Signale zeigt zwei signifikante Unterschiede zwischen YMnO₃ und ErMnO₃. Für YMnO₃ erhält man analog zum Fall der durch die ferroelektrische Ordnung induzierten zweiten Harmonischen sowohl im niederenergetischen Teil des Spektrums unterhalb von 2,0 eV einen Beitrag bei 1,74 eV als auch ein starkes Signal bei 2,46 eV. Diese lassen sich auf Übergänge aus dem ${}^5\Gamma_1({}^5\Gamma_1)$ -Grundzustand in die ${}^5\Gamma_2({}^5\Gamma_5)$ - bzw. ${}^5\Gamma_2({}^5\Gamma_6)$ -Niveaus der Mn³⁺-Ionen zurückführen. Im Fall des Erbiummanganits beobachtet man dagegen nur den ${}^5\Gamma_1({}^5\Gamma_1) \rightarrow {}^5\Gamma_2({}^5\Gamma_6)$ -Übergang. Während für YMnO₃ die entsprechende Resonanz bei 2,46 eV ein Maximum in der SH-Intensität zeigt, erhält man für ErMnO₃ bei dieser Energie ein Minimum. Das zweite Minimum bei 2,58 eV ist eine Folge der linearen Absorption der Grundwelle durch die Anregung der ${}^4I_{11/2}$ -Niveaus der Er³⁺-Ionen, wie ein Vergleich mit dem in Abbildung 1.9 gezeigten linearen Absorptionsspektrum von ErMnO₃ zeigt.

4.2.2 Nachweis einer bilinearen Kopplung der Ordnungsparameter $\hat{\mathcal{P}}$ und $\hat{\ell}$

Nach der Diskussion in Abschnitt 2.3.3 läßt sich anhand der Messungen der SH-Beiträge bei Einstrahlen der Grundwelle parallel zur z-Achse nicht zwischen rein antiferromagnetischen (magnetischer Dipol/elektrischer Quadrupol) und ferroelektromagnetischen (elektrischer Dipol) Beiträgen zur zweiten Harmonischen unterscheiden. Hierzu ist ein Nachweis entsprechender Beiträge für Einstrahlkonfigurationen parallel zu einer x- oder y-Achse des Kristalls notwendig.

Aus den in Abbildung 4.4 dargestellten Spektren geht hervor, daß man bei geeigneter Wahl der Polarisationsrichtungen für die Einstrahlung der Grundwelle mit $\vec{k} \| \vec{e}_x$ in YMnO₃ unterhalb der Néeltemperatur exakt das gleiche Spektrum erhält wie in dem Fall $\vec{k} \| \vec{e}_z$. Nach den Auswahlregeln in Tabelle 2.7 ist dieses Ergebnis nur verträglich mit der Annahme eines ferroelektromagnetischen elektrischen Dipolbeitrags $\vec{S}^{ED}(\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell})$ zur zweiten Harmonischen. Es treten keine zusätzlichen SH-Beiträge in dieser Konfiguration auf. Die in Kapitel 2 diskutierten magnetischen Dipol- und elektrischen Quadrupolbeiträge, die allein linear an die antiferromagnetische Ordnung gekoppelt sind, können daher definitiv ausgeschlossen werden. Aus den Messungen ergibt sich damit der erstmalige direkte Nachweis eines SH-Beitrags, der bilinear an zwei Ordnungsparameter gekoppelt ist.

4.2.3 SH-Spektren der RMnO₃-Verbindungen

Geht man von einer α -Ordnung der Spins in YMnO₃ und ErMnO₃ aus, kann man auch die anderen antiferromagnetisch geordneten hexagonalen RMnO₃-Verbindungen auf die Existenz entsprechender SH-Beiträge hin untersuchen. Dazu wurden im Spektralbereich des ${}^{5}\Gamma_{1}({}^{5}\Gamma_{1}) \rightarrow {}^{5}\Gamma_{2}({}^{5}\Gamma_{6})$ -Übergangs bei 2,46 eV unterhalb der Néeltemperatur die c-Tensor-Beiträge zur zweiten Harmonischen in diesen Verbindungen systematisch untersucht. Eine



Abbildung 4.4: Nachweis eines elektrischen Dipolbeitrags $\vec{S}^{ED}(\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell})$. Diagramm (a) zeigt das Spektrum der χ_{yyy} -Tensorkomponente von YMnO₃ im Bereich der ${}^{5}\Gamma_{6}$ -Resonanz für die Einstrahlung der Grundwelle parallel zur z-Achse des Kristalls. Wird die Grundwelle parallel zu einer der x-Achsen eingestrahlt (b), beobachtet man in der entsprechenden Polarisationsrichtung (parallel zur y-Achse) das gleiche Spektrum (schwarze Punkte). Dies ist nur verträglich mit der Annahme eines elektrischen Dipolbeitrags $\vec{S}^{ED}(\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell})$. Zum Vergleich sind die um zwei bis drei Größenordnungen stärkeren ferroelektrischen Beiträge zur zweiten Harmonischen mit in dem Diagramm aufgetragen (graue Linien).

Übersicht der einzelnen Spektren, die man bei Einstrahlung der Grundwelle parallel zur z-Achse der Kristalle erhält, ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

In allen Verbindungen erhält man mindestens für eine Polarisationsrichtung einen SH-Beitrag in dieser Einstrahlkonfiguration der Grundwelle. Daraus folgt eindeutig, daß unterhalb der Néeltemperatur in *allen* RMnO₃-Verbindungen eine antiferromagnetische α -Ordnung der Mn³⁺-Spins vorliegt.

Aus den Polarisationsabhängigkeiten der SH-Spektren ergibt sich, daß in YMnO₃ als einziger Verbindung unmittelbar unterhalb T_N eine α_x -Ordnung (Punktgruppe <u>6mm</u>) der Spins auftritt. Dagegen erhält man in ErMnO₃, TmMnO₃ und YbMnO₃ unterhalb T_N nur in x-Richtung polarisierte Beiträge zur zweiten Harmonischen, was einer α_y -Ordnung (Punktgruppe <u>6mm</u>) entspricht. Anders ist die Situation in den Verbindungen ScMnO₃, HoMnO₃ und LuMnO₃. Hier erhält man in Abhängigkeit von der Temperatur sowohl Beiträge in x- als auch in y-Polarisation der Grund- bzw. Oberwelle. Dies läßt sich auf Spinordnungen mit verschiedenen Werten des Spinwinkels φ_{Spin} zurückführen. Eine genaue Analyse der magnetischen Ordnung in diesen Verbindungen erfolgt in Abschnitt 4.4.



Abbildung 4.5: c-Tensor-Beiträge zur zweiten Harmonischen in den hexagonalen Manganiten. Abgebildet sind die in den verschiedenen RMnO₃-Verbindungen unterhalb der Néeltemperatur gemessenen Spektren im Bereich der ${}^{5}\Gamma_{6}$ -Resonanz für $\vec{k} \parallel \vec{e}_{z}$. In YMnO₃, ErMnO₃, TmMnO₃ und YbMnO₃ treten nur in *y*- oder *x*-Richtung polarisierte SH-Beiträge auf. In diesen Verbindungen existieren antiferromagnetische Ordnungen nach dem α_{x} - (Punktgruppe <u>6mm</u>) bzw. α_{y} -Modell (Punktgruppe <u>6m</u>m). In den anderen Verbindungen treten mehr als eine α -Spinordnung auf.

Infolge der starken Absorption der Grundwelle in $ScMnO_3$ und YbMnO₃ konnten die SH-Spektren in diesen Verbindungen nur bis 2,7 eV bzw. 2,8 eV vermessen werden. Insbesondere bei YbMnO₃ führt die starke Absorption zu einer Abschwächung der SH-Intensität und damit zu einer leichten Verfälschung der gemessenen Spektren. Messungen in diesen Verbindungen, die dies in geeigneter Weise berücksichtigen, wurden bisher noch nicht durchgeführt.

Spektroskopie als experimenteller Freiheitsgrad

Ein Vergleich der in Abbildung 4.5 dargestellten Spektren untereinander zeigt, daß sich die zuvor am Beispiel von YMnO₃ und ErMnO₃ diskutierten Unterschiede in der spektralen Abhängigkeit auf alle RMnO₃-Verbindungen übertragen lassen. Die Spektren der χ_{yyy} -Komponente des $\hat{\chi}^{ED}(c)$ -Tensors weisen in allen Verbindungen mit α_x -Ordnung ein Maximum bei $E_{SH} = 2,46$ eV auf. Dagegen tritt im Spektrum der Komponente jeweils ein Minimum bei dieser Energie auf. Zusätzlich beobachtet man ein Intensitätsmaximum in den χ_{xxx} -Spektren aller Substanzen mit α_y -Ordnung bei $E_{SH} \approx 2,43$ eV.

Hieraus läßt sich schließen, daß die magnetische Ordnung der Manganionen die spektrale Abhängigkeit der zweiten Harmonischen bestimmt. Dies wird besonders deutlich in den Verbindungen, in denen verschiedene magnetische Ordnungen simultan oder bei unterschiedlichen Temperaturen auftreten. Je nach Orientierung der Spins beobachtet man eine der beiden charakteristischen spektralen Abhängigkeiten. Damit ist eine Bestimmung der magnetischen Ordnung in den hexagonalen Manganiten auch allein aufgrund der Messung der spektralen Abhängigkeit der durch die magnetische Ordnung induzierten Beiträge zur zweiten Harmonischen möglich. Es ist hinreichend, ein SH-Signal bei bestimmten Energien nachzuweisen, um die magnetische Ordnung zu ermitteln. Eine genaue Untersuchung der Polarisationsabhängigkeit und vorherige Bestimmung der Kristallachsen mit Hilfe einer Röntgenanalyse ist damit nicht notwendig.

4.3 Mikroskopisches Modell

Die Diskussion der einzelnen Beiträge zur zweiten Harmonischen erfolgte bisher auf einer rein makroskopischen Ebene. Insbesondere die Abhängigkeit der nichtlinearen Suszeptibilitäten von den Ordnungsparametern $\hat{\mathcal{P}}$ und $\hat{\ell}$ und speziell die Begründung für die Existenz einer bilinearen Kopplung der Ordnungsparameter erfolgte allein auf einer Analyse der Symmetrie der elektrischen und magnetischen Ordnung, ohne Berücksichtigung der mikroskopischen Wechselwirkungen.

Basierend auf den hier gezeigten experimentellen Ergebnissen zur SH-Spektroskopie konnte von Iizuka-Sakano *et al.* ein mikroskopisches Modell zur Berechnung der spektralen Abhängigkeiten der nichtlinearen Suszeptibilitäten $\hat{\chi}(i)$ und $\hat{\chi}(c)$ entwickelt werden [IS01]. Ausgangspunkt hierfür ist die Berechnung des Beitrags zur Suszeptibilität für ein einzelnes Mn³⁺-Ion, das sich im Kristallfeld der umgebenden Sauerstoff-Bipyramide befindet. Aufgrund der ferroelektrischen Verzerrung ist das Feld am Ort des Mn³⁺-Ions lokal gestört. Berücksichtigt man weiterhin eine Störung infolge einer Spin-Bahn-Wechselwirkung und summiert die Beiträge der sechs Manganionen in der Einheitszelle auf, erhält man für die $\chi_{yyy}(c)$ - und $\chi_{zyy}(i)$ -Komponenten der nichtlinearen Suszeptibilitäten im Fall YMnO₃ im Bereich der Resonanzen bei $E_1 = 2,7$ eV und $E_2 = 2,46$ eV [IS01]:

$$\chi_{yyy}(c) \propto \hat{\mathcal{P}}\hat{\ell}\left(\frac{1}{E_2 - 2\hbar\omega} + \frac{\gamma}{E_1 - 2\hbar\omega}\right),$$
(4.2)

$$\chi_{zyy}(i) \propto \hat{\mathcal{P}} \frac{v_x}{E_1 - 2\hbar\omega}.$$
 (4.3)

Hier ist γ eine Konstante mit Betrag $\ll 1$ und v_x der durch die ferroelektrische Verzerrung gegebenen Erwartungswert des Kristallfelds. Aus den beiden Gleichungen folgt unmittelbar die lineare Abhängigkeit des i-Tensor-Beitrags vom Ordnungsparameter $\hat{\mathcal{P}}$ sowie die bilineare Kopplung des c-Tensors an die Ordnungsparameter $\hat{\mathcal{P}}$ und $\hat{\ell}$, wie sie in Abschnitt 2.3.2 anhand der makroskopischen Symmetrie der Manganite abgeleitet wurde. Die Unterschiede in der spektralen Abhängigkeit der c-Tensor-Beiträge für α_x - und α_y -

Die Unterschiede in der spektralen Abhängigkeit der C-Tensor-Beitrage für α_x - und α_y -Ordnung der Mn³⁺-Spins können durch eine Erweiterung der Theorie im Exzitonen-Bild erklärt werden [IS01]. Die Wechselwirkung zwischen benachbarten Mn³⁺-Ionen führt zu einer Aufspaltung des ${}^5\Gamma_1({}^5\Gamma_1) \rightarrow {}^5\Gamma_2({}^5\Gamma_6)$ -Übergangs. Konstruktive (α_x -Modell) und destruktive (α_y -Modell) Interferenz der resultierenden Beiträge führt zu den beobachteten Maxima bzw. Minima bei $E_{SH} = 2,46$ eV in den jeweiligen Spektren. Abbildung 4.6 zeigt die für YMnO₃, ErMnO₃ und HoMnO₃ gemessenen und die nach der Theorie numerisch berechneten Spektren. Die Anpassung der Spektren für YMnO₃ und ErMnO₃ erfolgte mit demselben Parametersatz. Ein Vergleich zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der experimentell bestimmten und theoretisch berechneten spektralen Abhängigkeiten.

Für den Bereich des ${}^{5}\Gamma_{1}({}^{5}\Gamma_{1}) \rightarrow {}^{5}\Gamma_{2}({}^{5}\Gamma_{5})$ -Übergangs bei $E_{SH} \approx 1,7$ eV liefert die Theorie für das α_{y} -Modell $\chi_{xxx} = 0$ und für das α_{x} -Modell $\chi_{yyy} \propto \langle S_{z} \rangle$. Hier ist $\langle S_{z} \rangle$ der Erwartungswert der Manganspins in Richtung der z-Achse. Wie in Abschnitt 1.3.2 diskutiert, ist ein Beitrag $\langle S_{z} \rangle \neq 0$ für die Punktsymmetrie <u>6mm</u> des α_{x} -Modells nur bei einer antiferromagnetischen Kopplung zwischen den Manganionen in den beiden Ebenen bei z = 0und z = c/2 erlaubt.

Die Vorhersage der Theorie stimmt mit den für ErMnO₃ (α_y -Modell) und YMnO₃ (α_x -Modell) gemessenen SH-Spektren überein (s. Abbildung 4.3). Aus der Existenz des SH-Signals bei 1,74 eV folgt damit $\langle S_z \rangle \neq 0$ für YMnO₃ und damit eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den Mn³⁺-Ionen entlang der z-Achse. Dieses Ergebnis sowie die Existenz einer α -Ordnung der Mn³⁺-Spins widerlegt die Messungen anderer Gruppen, die für verschiedene *R*MnO₃-Verbindungen eine β -Ordnung der Spins mit ferromagnetischer Kopplung zwischen den Ebenen postulieren [Xu95, Bie99, Muñ00, Muñ01].

4.4 Magnetische Phasenübergänge

4.4.1 Reorientierungsübergänge der Mn³⁺-Spinordnung

Aus den in Abbildung 4.5 dargestellten Spektren der c-Tensor-Beiträge der hexagonalen Manganite geht hervor, daß für ScMnO₃, HoMnO₃ und LuMnO₃ die antiferromagnetische Ordnung nicht allein durch das α_x - oder α_y -Modell beschrieben werden kann. Im Gegensatz zu den anderen Verbindungen erhält man Beiträge zur zweiten Harmonischen für die



Abbildung 4.6: Theoretische Beschreibung der magnetisch induzierten zweiten Harmonischen in den hexagonalen Manganiten. Dargestellt sind die Spektren der χ_{xxx} und χ_{yyy} -Komponenten der nichtlinearen Suszeptibilität $\hat{\chi}^{ED}(c)$ in YMnO₃, ErMnO₃ und HoMnO₃. Neben den experimentellen Daten (schwarze Punkte) sind die nach dem Modell von Iizuka-Sakano *et al.* berechneten spektralen Abhängigkeiten (schwarze Linien) dargestellt. Die Abbildung wurde in leicht veränderter Form aus [IS01] übernommen.

Polarisation von Grund- und Oberwelle parallel zu den *x- und y-*Achsen. Abbildung 4.7 zeigt die Temperaturabhängigkeit der einzelnen SH-Beiträge für die verschiedenen Verbindungen. Anhand der unterschiedlichen spektralen Abhängigkeit der Kurven lassen sich zwei Fälle voneinander unterschieden, die im folgenden näher diskutiert werden sollen.

$HoMnO_3$

In Abbildung 4.7 (a) und (b) sind die Temperaturabhängigkeiten der zweiten Harmonischen in HoMnO₃ dargestellt. Unterhalb der Néeltemperatur von $T_N = 74,9$ K erhält man nur einen Beitrag der χ_{xxx} -Komponente zur zweiten Harmonischen. Die Mn³⁺-Spins sind demnach parallel zu den *y*-Achsen des Kristalls orientiert, was dem α_y -Modell (Punktgruppe <u>6m</u>m) entspricht. In einem engen Temperaturintervall von ± 2 K um die Reorientierungstemperatur von $T_R \approx 41$ K herum nimmt der χ_{xxx} -Beitrag des Signals ab, während der χ_{yyy} -Beitrag zunimmt. Die Änderung des SH-Signals entspricht einer Reorientierung der Mn³⁺-Spins um 90° von einer Ausrichtung parallel zur *y*-Achse zu einer Ausrichtung parallel zur *x*-Achse. Dies entspricht einem Übergang vom α_y -Modell zum α_x -Modell (Punktgruppe <u>6mm</u>).



Abbildung 4.7: Temperaturabhängige Phasenübergänge in HoMnO₃, ScMnO₃ und LuMnO₃. Gemessen wurde die Temperaturabhängigkeit der χ_{xxx} -(graue Punkte) und χ_{yyy} -Komponenten (schwarze Punkte) der nichtlinearen Suszeptibilitäten bei verschiedenen Energien der zweiten Harmonischen. Die Diagramme (a) und (b) zeigen die Temperaturabhängigkeit in HoMnO₃ für den Fall einer ansteigenden bzw. abfallenden Temperatur. Oberhalb der Reorientierungstemperatur $T_R \approx 41$ K sind die Mn³⁺-Spins parallel zur y-Achse (Punktgruppe <u>6m</u>m), unterhalb T_R parallel zur x-Achse (Punktgruppe <u>6mm</u>) orientiert. Für ScMnO₃ (c) und LuMnO₃ (d) existiert keine scharfe Trennung zwischen beiden Orientierungsmöglichkeiten. Über ein breites Temperaturintervall liegt eine Ordnung der Spins gemäß dem α_{ρ} -Modell (Punktgruppe <u>6</u>) vor.

Die Existenz einer Spin-Reorientierung in HoMnO₃ ist erstmals von Koehler mit Hilfe der Neutronenstreuung nachgewiesen worden [Koe64, Koe65]. Die Reorientierungstemperatur wurde mit ≈ 50 K angegeben. Neuere Neutronenstreuexperimente zeigen eine Reorientierung bei ≈ 37 K [Lon02], aus anderen nichtlinear-optischen Experimenten ergibt sich $T_R = 33$ K [Fie02b]. Diese Streuung von T_R deutet auf eine starke Probenabhängigkeit der Spinreorientierung hin. Der Grund hierfür können durch das Wachstum bedingte lokale stöchiometrische Fehler und Verspannungen der Kristalle sein. Dies zeigen auch die Bilder in Abbildung 4.8, die eine deutliche Ortsabhängigkeit von T_R belegen.

Vergleicht man die Messungen in den Abbildungen 4.7 (a) und (b) miteinander, fällt eine deutliche Überhöhung der Signalintensitäten des χ_{xxx} - bzw. χ_{yyy} -Beitrags zur zweiten

Harmonischen bei ansteigender bzw. fallender Temperatur auf. Den gleichen Effekt beobachtet man in den SH-Bildern (d) und (f) in Abbildung 4.8. Während der linke obere Teil der Probe dort schwarz erscheint (Spins parallel zur x-Achse), erkennt man im rechten unteren Teil (Spins parallel zur y-Achse) die Probenoberfläche mit der für die Manganite typischen magnetischen Domänenstruktur (s. Kapitel 5). Im Übergangsbereich erkennt man lediglich eine diffuse, grobkörnige Helligkeitsverteilung deutlich erhöhter Intensität.

Dieser Effekt läßt sich durch das Auftreten von Orientierungsdomänen erklären. Wie in Abschnitt 1.3.2 beschrieben, existieren zwei gleichberechtigte Möglichkeiten für den Übergang vom α_x - ins α_y -Modell, die sich hinsichtlich des Vorzeichens des Spinwinkels φ_{Spin} in der Zwischenphase (α_{ρ} -Modell) voneinander unterscheiden. Dies entspricht zwei zusätzlichen möglichen Orientierungen des antiferromagnetischen Ordnungsparameters und damit einer Verdopplung der Anzahl möglicher Domänen. Eine einheitliche Drehrichtung der Spins ergibt sich nur auf einem endlichen Bereich der Probe, der unterhalb der optischen Auflösung im Experiment liegt, so daß einzelne Orientierungsdomänen nicht abgebildet



Abbildung 4.8: Ortsabhängige Phasenübergänge und Orientierungsdomänen in HoMnO₃. Die dargestellten Bilder einer HoMnO₃-Probe wurden mit dem x- (a, c, e) bzw. y-polarisierten (b, d, f) Anteil der zweiten Harmonischen aufgenommen. Die Bilder (c) bis (f) verdeutlichen die Ortsabhängigkeit des Phasenübergangs. Ausgehend vom rechten unteren Teil der Probe wandert der Übergangsbereich bei steigender Temperatur über die Probenoberfläche. Der Übergangsbereich ist durch die Ausbildung von Orientierungsdomänen gekennzeichnet. Deren Größe liegt unterhalb der optischen Auflösungsgrenze, so daß sie nur als diffuser Bereich mit erhöhter Signalintensität erscheinen (d, f). Ober- und unterhalb von T_R erkennt man eine Verteilung großer magnetischer Domänen (a, b).

werden können. Die Zunahme der Intensität kann durch eine Reduktion der Symmetrie im Bereich der Domänenwände erklärt werden und der damit verbundenen Möglichkeit zusätzlicher Beiträge zur zweiten Harmonischen [Pet97].

Die Orientierungsdomänen sind nur im engen Temperaturintervall des Reorientierungsübergangs stabil. Mit steigender Temperatur bilden sich wieder Domänen, deren Größe und räumliche Verteilung dem Zustand bei tiefer Temperatur entsprechen (s. Abbildung 4.8).

$ScMnO_3$ und $LuMnO_3$

Der Verlauf der Temperaturabhängigkeit der zweiten Harmonischen in ScMnO₃ und LuMnO₃ unterscheidet sich von dem in HoMnO₃(s. Abbildung 4.7). In HoMnO₃ vollzieht sich die Reorientierung der Spins in einem engen Temperaturintervall, und die Temperaturabhängigkeit entspricht quasi dem Verlauf eines Phasenübergangs erster Ordnung, bei dem sich die Orientierung der Spins nicht kontinuierlich, sondern sprunghaft ändert. Dagegen erstreckt sich die Reorientierung in den beiden anderen Substanzen über ein Intervall von bis zu 50 K. In diesem Bereich erhält man sowohl SH-Beiträge von der χ_{xxx} als auch von χ_{yyy} -Komponente der nichtlinearen Suszeptibilität. Nach den Auswahlregeln in Tabelle 2.6 entspricht dies dem Auftreten einer Spinordnung nach dem α_{ρ} -Modell (Punktsymmetrie <u>6</u>).

In dem Übergangsbereich beobachtet man im Gegensatz zu $HoMnO_3$ keine Überhöhung der SH-Intensität, so daß man nicht von der Bildung von Orientierungsdomänen ausgehen kann. Vielmehr lassen sich die Messungen durch eine kollektive, gleichmäßige Drehung der Spins erklären.

In bezug auf die temperaturabhängige Abfolge der durchlaufenen Orientierungen der Spins verhalten sich ScMnO₃ und LuMnO₃ analog zu HoMnO₃. Unterhalb der jeweiligen Néeltemperatur ($T_N(Sc) = 124$ K, $T_N(Lu) = 88, 2$ K) sind die Spins parallel zur *y*-Achse orientiert (α_y -Ordnung). Mit dem Zwischenschritt über die α_ρ -Ordnung erfolgt bei tiefen Temperaturen ein Übergang zum α_y -Modell.

Das Auftreten einer Reorientierung der Spins in $ScMnO_3$ wurde auch mittels Neutronenstreuung schon von verschiedenen Gruppen beobachtet [Muñ00, Bie99, Bie02]. Eine Reorientierung in LuMnO₃ wurde dagegen zuvor noch nicht beobachtet.

Ortsaufgelöste Messungen an verschiedenen Proben zeigen eine starke Orts- und Probenabhängigkeit der Reorientierung in ScMnO₃ und LuMnO₃. Ein Beispiel für die beobachtete Ortsabhängigkeit zeigt Abbildung 4.9. Unterhalb der Néeltemperatur bis zu einer Temperatur von ≈ 62 K wird in der Probe nur die χ_{xxx} -Komponente der nichtlinearen Suszeptibilität angeregt. Unterhalb von 62 K beginnen sich die Spins im oberen und linken Teil der Probe um 90° zu drehen, was in dem Auftreten einer χ_{yyy} -Beitrags zum SH-Signal resultiert. Dieser Prozeß ist bei etwa 22 K beendet. In der Probe koexistieren zwei Bereiche mit einer Ausrichtung der Spins parallel zur x- und y-Achse (im Bild durch eine Rot- bzw. Blaufärbung der Probe symbolisiert).

Bei einer weiteren Absenkung der Temperatur ändert sich die Orientierung der Manganspins im mittleren Teil der Probe (im Bild grün eingefärbt). Jedoch tritt keine vollständige 90°-Drehung auf. Die Spins verharren bei einem Winkel $\varphi_{Spin} \neq 0^{\circ}$, was einer Ordnung nach dem α_{ρ} -Modell entspricht. Dies folgt aus dem Auftreten sowohl eines χ_{xxx} -Beitrags


Abbildung 4.9: Ortsabhängige magnetische Phasenübergänge in ScMnO₃. Die beiden linken Spalten zeigen Bilder einer ScMnO₃-Probe, die bei verschiedenen Temperaturen mit dem χ_{xxx} - und χ_{yyy} -Anteil der zweiten Harmonischen aufgenommen wurden. Bei T = 1,5 K lassen sich drei Bereiche mit unterschiedlicher Orientierung der Mn³⁺-Spins unterscheiden. Oberhalb von ≈ 62 K sind die Spins einheitlich entlang der y-Achse (α_y -Ordnung, Punktsymmetrie <u>6m</u>m) orientiert. In der rechten Spalte ist die Orientierung der Spins auf den verschieden Probenbereichen schematisch durch unterschiedliche Farben dargestellt dargestellt. Rot entspricht der α_x -, Blau der α_y - und Grün der α_ρ -Ordnung der Spins.

als auch eines χ_{yyy} -Beitrags in diesem Teil des Kristalls. Nicht betroffen von der Drehung der Spins ist der untere Teil der Probe. Hier verharren die Spins in der Orientierung parallel zur *y*-Achse. Bei 1,5 K koexistieren demnach drei Bereiche unterschiedlicher magnetischer Symmetrie in dem Kristall.

Bezüglich der Instabilität der magnetischen Ordnung nehmen $ScMnO_3$ und auch LuMnO₃ eine Sonderstellung unter den hexagonalen Manganiten ein. In beiden Ver-

bindungen ist eine quasi beliebige Orientierung der Mn^{3+} -Spins in der xy-Ebene des Kristalls erlaubt, was auf eine geringe Anisotropie des magnetischen Austauschs in der hexagonalen Ebene hindeutet. Dagegen ist der magnetische Austausch zwischen den Ebenen insbesondere in ScMnO₃ infolge der geringen Ausdehnung der Einheitszelle entlang der hexagonalen Achse vergleichsweise hoch, was sich in der überdurchschnittlich hohen Néeltemperatur ausdrückt. Die Besonderheit der magnetischen Ordnung von ScMnO₃ wird auch durch Messungen der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme und magnetischen Suszeptibilität belegt, die deutliche Abweichungen gegenüber den anderen hexagonalen RMnO₃-Verbindungen zeigen und auf eine besondere Empfindlichkeit der magnetischen Ordnung gegenüber einem externen Magnetfeld hindeuten [Hua97, Tom01, Kat01]. Einen weiteren Hinweis auf die Instabilität der magnetischen Struktur geben die in Abschnitt 4.4.3 vorgestellten Messungen zum Auftreten eines photomagnetischen Effektes in ScMnO₃.

Die Ursache für die Stabilisierung der Spinorientierung in verschiedenen Bereichen der hier untersuchten $ScMnO_3$ -Probe kann in einer lokalen Änderung der magnetischen Anisotropie in der xy-Ebene aufgrund von Störungen der kristallinen Struktur gesehen werden. Diese können eine Folge von lokalen Abweichungen von der Stöchiometrie der Kristallstruktur oder Verunreinigungen chemischer oder magnetischer Art in der Probe sein. Durch das Auftreten von Temperaturgradienten während des Wachstumsprozesses können auch Verspannungen innerhalb der Probe induziert werden. Der Einfluß der Probeneigenschaften wird deutlich durch das in Abbildung 4.14 gezeigte Infrarot-Transmissionsbild des Kristalls. Die drei Probenbereiche sind anhand ihres unterschiedlichen Transmissionsgrades klar voneinander zu unterscheiden.

4.4.2 Spinwinkeltopographie

In der bisherige Diskussion der temperaturabhängigen Orientierung der Mn³⁺-Spins wurde die Ausrichtung der Spins in der α_{ρ} -Phase nicht näher quantitativ beschrieben. Die Bestimmung des exakten Spinwinkels φ_{Spin} ist jedoch auf der Grundlage eines einfachen geometrischen Modells möglich.

Das Modell basiert auf der Ausnutzung des zuvor beschriebenen spektroskopischen Freiheitsgrades. Die spektrale Abhängigkeit der durch die magnetische Ordnung induzierten zweiten Harmonischen ist allein bestimmt durch die Ausrichtung der Mn³⁺-Spins entlang einer der Achsen des Kristalls [IS01]. Dies verdeutlichen noch einmal die in Abbildung 4.10 gezeigten Spektren der χ_{xxx} - und χ_{yyy} -Beiträge in ScMnO₃. Die Spektren wurden bei einer Temperatur von 1,5 K an der in Abbildung 4.9 dargestellten ScMnO₃-Probe gemessen. Die Spektren in (a) und (b) wurden auf den Bereichen der Probe gemessen, in denen der Wert des Spinwinkels $\varphi_{Spin} = 90^{\circ}$ (Punktsymmetrie <u>6mm</u>) bzw. $\varphi_{Spin} = 0^{\circ}$ (Punktsymmetrie <u>6mm</u>) beträgt. Hier erhält man entsprechend der Symmetrie nur Beiträge der χ_{xxx} oder der χ_{yyy} -Komponente der nichtlinearen Suszeptibilität. In dem Bereich der Probe mit der niedrigeren Symmetrie <u>6</u> ($\varphi_{Spin} \neq 0^{\circ}$, 90^{\circ}) bekommt man dagegen Beiträge von der χ_{xxx} - und der χ_{yyy} -Komponente (Bild (c)).

Vergleicht man die Spektren in (c) mit den beiden Spektren in (a) und (b), sieht man, daß durch die Erniedrigung der Symmetrie infolge der Spindrehung keine zusätzlichen Beiträge zur zweiten Harmonischen erlaubt werden. Es werden lediglich die Beiträge simul-



Abbildung 4.10: Ortsaufgelöste Spektroskopie in ScMnO₃. Die drei Graphen zeigen die Beiträge zur zweiten Harmonischen, die auf den drei unterschiedlichen Bereichen der in Abbildung 4.9 gezeigten ScMnO₃-Probe bei einer Temperatur von 1,5 K gemessen wurden. Die Spektren (a) und (b) wurden auf den in Abbildung 4.9 blau bzw. rot eingefärbten Randbereichen der Probe gemessen. Die Spektren in Graph (c) wurden auf der Mitte der Probe (grün) gemessen. Die grauen Punkte entsprechen dem χ_{xxx} -, die schwarzen Punkte dem χ_{yyy} -Anteil zum SH-Signal. Zu jedem Spektrum ist schematisch die Orientierung der Mn³⁺-Spins dargestellt.

tan erlaubt, die schon für der Fall der Punktsymmetrien <u>6m</u>m bzw. <u>6m</u>m erlaubt sind. Allein die absoluten Intensitäten der SH-Signale $I_x \propto |\chi_{xxx}|^2$ und $I_y \propto |\chi_{yyy}|^2$ ändern sich als Funktion des Spinwinkels. Für $\varphi_{Spin} = 0^{\circ}$ erhält man $I_y = I_{y,0} \propto |\chi_{yyy,0}|^2$ und $I_x = 0$, während sich für $\varphi_{Spin} = 90^{\circ} I_x = I_{x,0} \propto |\chi_{xxx,0}|^2$ und $I_y = 0$ ergibt. Ein Spinwinkel ungleich 0° oder 90° führt dagegen zu $I_x \neq 0$ und $I_y \neq 0$.

Mathematisch läßt sich dies durch die Einführung einer Abhängigkeit der Suszeptibilitätskomponenten χ_{xxx} und χ_{yyy} vom Spinwinkel φ_{Spin} beschreiben. Man erhält dann $\chi_{xxx}(\varphi_{Spin}) = \chi_{xxx,0} \sin \varphi_{Spin}$ und $\chi_{yyy}(\varphi_{Spin}) = \chi_{yyy,0} \cos \varphi_{Spin}$ (vergleiche die Diagramme in Abbildung 4.10). Berücksichtigt man weiterhin, daß die Beträge der Suszeptibilitäten im allgemeinen Funktionen der Temperatur T sind, erhält man mit $I_i \propto |\chi_{iii}|^2$ (i = x, y)für die Temperaturabhängigkeit des Spinwinkels $\varphi_{Spin}(T)$:

$$\varphi_{Spin}(T) = \arctan\left(\frac{|\chi_{yyy,0}(T)|}{|\chi_{xxx,0}(T)|}\sqrt{\frac{I_x(T)}{I_y(T)}}\right).$$
(4.4)

Damit läßt sich der Spinwinkel $\varphi_{Spin}(T)$ bei einer Temperatur T allein aus dem Verhältnis der gemessenen SH-Intensitäten $I_x(T)$ und $I_y(T)$ ermitteln. Voraussetzung ist die Kenntnis des Skalierungsfaktors $R = |\chi_{yyy,0}|/|\chi_{xxx,0}|$, der im allgemeinen eine Funktion der Temperatur und der SH-Energie ist. Experimentell läßt sich R für eine bestimmte SH-Energie aus temperaturabhängigen Messungen der SH-Intensitäten I_i für $\varphi_{Spin} = 0^{\circ}$ und $\varphi_{Spin} = 90^{\circ}$ bestimmen. Für die hier untersuchte ScMnO₃ Probe sind dazu insgesamt drei Messungen durchzuführen, die in Abbildung 4.11 dargestellt sind.

In dem in Abbildung 4.9 blau gekennzeichneten Bereich der Probe ändert sich der Spinwinkel im gesamten Temperaturbereich unterhalb T_N nicht. Demnach gilt hier $I_y(T) = 0$ und $I_x(T) \propto |\chi_{xxx,0}(T)|^2$ bei allen Temperaturen kleiner als T_N . Die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Intensitätswerte läßt sich durch die empirisch gefundene Funktion $I_i(T) = I_i(0)((1 - (T/T_N)^B)^2)$ mit i = x in sehr guter Näherung anpassen. Aus der



Abbildung 4.11: Ortsaufgelöste Temperaturabhängigkeit der zweiten Harmonischen. Dargestellt sind die Temperaturabhängigkeiten der in Abbildung 4.10 (a) (Quadrate) und (b) (Kreise) gezeigten SH-Spektren, die auf den verschiedenen Bereichen der in Abbildung 4.9 dargestellten ScMnO₃-Probe gemessen wurden. Die χ_{xxx} -Beiträge zum Signal sind durch graue, die χ_{yyy} -Beiträge durch schwarze Symbole dargestellt. Die Messungen wurden bei einer Energie $E_{SH} = 2,43$ eV durchgeführt. An die Meßwerte ist jeweils die Funktion $I(T) = I(0)(1 - (T/T_N)^B)^2$ angepaßt (schwarze Linien).

Anpassung erhält man die Néeltemperatur T_N und den Parameter B. In dem rot gekennzeichneten Teil der Probe in Abbildung 4.9 sind die Spins für T < 26 K parallel zu einer x-Achse, oberhalb von T = 55 K parallel zu einer y-Achse des Kristalls ausgerichtet. Mit Hilfe einer Anpassung der unterhalb von 22 K und oberhalb von 55 K gemessenen SH-Intensitäten an die Funktionen $I_y(T)$ bzw. $I_x(T)$ (mit den zuvor bestimmten Parametern T_N und B) läßt sich die jeweilige Abhängigkeit der SH-Intensität für den gesamten Temperaturbereich unterhalb von T_N extrapolieren. Aus der Extrapolation erhält man direkt den Skalierungsfaktor R. Aus den Messungen in Abbildung 4.11 ergibt sich für $E_{SH} = 2, 43$ eV ein Wert von $R = 0, 739 \pm 0, 006$.

Mit Hilfe der in Abbildung 4.9 gezeigten SH-Bilder der Probe kann der Spinwinkel nach Gleichung 4.4 für jeden Bildpunkt berechnet werden. In Abbildung 4.12 ist die so berechnete räumliche Verteilung des Spinwinkels für verschiedene Temperaturen dargestellt. Wie schon anhand der nicht räumlich aufgelösten sondern integral gemessenen Intensitätsabhängigkeit diskutiert wurde, existieren bis etwa 26 K nur zwei magnetische Phasen in der Probe mit $\varphi_{Spin} = 0^{\circ}$ und $\varphi_{Spin} = 90^{\circ}$. Die Drehung der Spins in dem linken und oberen Bereich der Probe erfolgt in diesem Temperaturbereich ohne Zwischenschritt in Form einer 90°-Drehung.

Anders verhält sich die Drehung der Spins im mittleren Bereich der Probe. Mit abnehmender Temperatur ändert sich auch hier die Orientierung der Spins. Dies geschieht jedoch nicht in der Form einer 90°-Drehung, sondern es stellt sich zunächst ein schmaler Übergangsbereich mit einem mittleren Spinwinkel von etwa 40° – 50° ein. Bei 1,5 K zerfällt die Probe in drei Bereiche mit $\varphi_{Spin} = 0^{\circ}$ und $\varphi_{Spin} = 90^{\circ}$ sowie $\varphi_{Spin} = 25^{\circ} - 90^{\circ}$. Die Abnahme des Winkels im mittleren Teil der Probe erfolgt dabei kontinuierlich, was auf Strukturgradienten infolge des Wachstumsprozesses der Probe hindeutet. Auf einen derartigen Probeneffekt weist auch die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Eine Wiederholung der Messungen nach mehrmaligem Erwärmen der Probe auf Temperaturen oberhalb der Néeltemperatur liefert immer die gleichen Resultate bezüglich der Orts- und Temperaturabhängigkeit.

Die Anwendbarkeit der Meßmethode und das eventuelle Auftreten systematischer Fehler, wurde durch vergleichende Messungen bei verschiedenen Energien der zweiten Harmonischen im Spektralbereich von 2, 1-2, 7 eV überprüft. Dazu wurde für die jeweiligen Energien der Skalierungsfaktor R bestimmt und der lokale Spinwinkel bei einer Temperatur von T = 1,5 K berechnet. Die mittlere Abweichung gegenüber den Ergebnissen in Abbildung 4.12 lag bei $\approx 1^{\circ}$. Größere Fehler traten nur bei den Energien auf, bei denen die Intensität des SH-Signals sehr gering war.

Die Allgemeingültigkeit der vorgestellten Methode zur Spinwinkel-Bestimmung demonstriert Abbildung 4.13. Dort ist die räumliche Verteilung des Spinwinkels in der in Abbildung 4.8 gezeigten HoMnO₃-Probe im Bereich der Reorientierungstemperatur bei T = 41,5 K dargestellt. Wie die obige Diskussion der Spinreorientierung in HoMnO₃ gezeigt hat, sind bei tiefen Temperaturen die Spins alle jeweils parallel zu einer x-Achse ausgerichtet, so daß nur die χ_{yyy} -Komponente der nichtlinearen Suszeptibilität zur zweiten Harmonischen beiträgt. Darüber hinaus tritt, beschränkt man sich auf den Fall ansteigender Temperatur, eine Überhöhung des χ_{xxx} -Beitrag durch das Auftreten von Orientierungsdomänen auf. Damit kann nur der χ_{yyy} -Beitrag zur Berechnung des Spinwinkels herangezogen werden. Demnach kann φ_{Spin} nicht mit Hilfe von Gleichung 4.4



Abbildung 4.12: Spinwinkel-Topographie in $ScMnO_3$. Gezeigt ist die Orts- und Temperaturabhängigkeit des Spinwinkels φ_{Spin} , den die Mn³⁺-Spins mit einer der x-Achsen des Kristalls einschließen. Die Bilder wurden mit Hilfe der zweiten Harmonischen bei $E_{SH} = 2,44$ eV erstellt. Es wurde die gleiche Probe wie in Abbildung 4.9 verwendet. räumliche Die Auflösung beträgt 10 μ m.

ermittelt werden. Stattdessen kann die $\cos \varphi$ -Abhängigkeit der Suszeptibilität ausgenutzt werden. Man erhält dann für den Spinwinkel $\varphi_{Spin}(T)$:

$$\varphi_{Spin}(T) = \arccos\left(\frac{|\chi_{yyy,0}(T_0)|}{|\chi_{yyy,0}(T)|}\sqrt{\frac{I_y(T)}{I_y(T_0)}}\right).$$
(4.5)

Hier ist T_0 eine beliebige Referenztemperatur unterhalb der Reorientierungstemperatur T_R , bei der alle Mn³⁺-Spins parallel zu einer *x*-Achse ausgerichtet sind. Ausgehend von T_0 kann auf die Temperaturabhängigkeit von $\chi_{yyy,0}$ für $T > T_R$ extrapoliert und der Skalierungsfaktor $R(T) = |\chi_{yyy,0}(T_0)|/|\chi_{yyy,0}(T)|$ berechnet werden. Für die Berechnung des Spinwinkels in Abbildung 4.13 wurden die Bilder (a) und (e) in Abbildung 4.8 verwendet. Die Probe teilt sich in zwei Bereiche mit $\varphi_{Spin} = 0^{\circ}$ und $\varphi_{Spin} = 90^{\circ}$. In einem schmalen Übergangsbereich stellt sich ein Spinwinkel von $\approx 45^{\circ}$ ein. Mit zunehmender Temperatur



Abbildung 4.13: Spinwinkel-Topographie \mathbf{in} HoMnO₃. Das Bild zeigt die Ortsabhängigkeit des Spinwinkels φ_{Spin} in HoMnO₃ im Temperaturbereich der Spinreorientierung. Es wurde die gleiche Probe wie in Abbildung 4.8 verwendet. Das Bild wurde mit Hilfe der zweiten Harmonischen bei $E_{SH} = 2,52$ eV erstellt. Die Farbskalierung entspricht der in Abbildung 4.12.

wandert dieser Übergangsbereich über die Probenoberfläche. Die Ortsabhängigkeit der Übergangstemperatur kann auch in diesem Kristall auf Wachstums bedingte Inhomogenitäten zurückgeführt werden.

Zur Überprüfung der Richtigkeit dieser Methode zur Berechnung von φ_{Spin} wurde auch in der ScMnO₃-Probe der Spinwinkel auf diese Weise ermittelt. Hier zeigen sich Abweichungen bis zu 5° gegenüber der oben diskutierten Methode. Der größere Fehler ist zu erwarten, da die Berechnung des Winkels hier im wesentlich stärkeren Maße von der Korrektheit der Extrapolation der Temperaturabhängigkeit abhängt.

Der Vorteil der hier vorgestellten Methode zur Bestimmung des Spinwinkels φ_{Spin} gegenüber anderen Verfahren, die auf Neutronenstreuung beruhen [Bie99, Bie02, Muñ00, Lon02], ist die hohe Ortsauflösung. Sie liefert einen zusätzlichen Freiheitsgrad, der eine genaue Untersuchung der Topologie der Ausrichtung der Spins ermöglicht. Dagegen läßt sich mittels der Neutronenstreuung nur ein gemittelter Winkel $\langle \varphi_{Spin} \rangle$ bestimmen. Im rechten Teil der Abbildung 4.14 ist die Temperaturabhängigkeit des Winkels $\langle \varphi_{Spin} \rangle$ für die hier untersuchte ScMnO₃-Probe dargestellt. Die Werte wurden mit der hier vorgestellten nichtlinear-optischen Methode ermittelt. Für T = 1,5 K liegt der mittlere Winkel bei 49° und erreicht 90° bei etwa 70 K. Bei etwa 40 K tritt eine Unstetigkeit in der Änderungsrate des Winkels auf. Diese läßt sich auch in dem im linken Teil der Abbildung dargestellten Intensitätsdiagramm erkennen. Sie ist eine Folge des unterschiedlichen Ablaufs der Spinrotation auf den verschiedenen Probenbereichen.



Abbildung 4.14: Temperaturabhängigkeit des mittleren Spinwinkels in ScMnO₃. Das linke Diagramm zeigt die Temperaturabhängigkeit der χ_{xxx} - (graue Punkte) und χ_{yyy} -Beiträge (schwarze Punkte) zur zweiten Harmonischen gemittelt über die gesamte Fläche der in Abbildung 4.9 dargestellten ScMnO₃-Probe. Aufgenommen wurden die Kurven bei einer Energie von $E_{SH} = 2,44$ eV. Das rechte Diagramm zeigt im Vergleich dazu die Temperaturabhängigkeit des über die Probe gemittelten Spinwinkels $\langle \varphi_{Spin} \rangle$. Zusätzlich ist ein mit infrarotem Licht aufgenommenes Bild der Probe dargestellt. Die drei in Abbildung 4.9 farblich gekennzeichneten Bereiche der Probe sind anhand ihrer unterschiedlichen Transmission deutlich voneinander zu unterscheiden. Der untere Bereich der Probe erscheint infolge seiner schlechten Oberflächenstruktur fast schwarz.

Eine Bestimmung der magnetischen Symmetrie in dieser Probe allein auf der Grundlage dieser Messung würde zu einem falschen Ergebnis führen. Die Mn³⁺-Spins würden unterhalb von 70 K scheinbar in der Phase mit einer α_{ρ} -Ordnung und der Punktsymmetrie <u>6</u> verharren. Die eigentlich vorliegende Koexistenz dreier magnetischer Phasen bei tiefen Temperaturen könnte auf diese Weise nicht bestimmt werden.

Es sind jedoch auch Fälle denkbar, in denen sich nichtlineare Optik und Neutronenstreuung ergänzen können. Wenn in einem Kristall keine Phase mit $\varphi_{Spin} = 0^{\circ}$ oder $\varphi_{Spin} = 90^{\circ}$ existiert, kann kein Skalierungsfaktor R(T) allein mit der gemessenen SH-Intensitäten bestimmt werden. Ist aber aus einem Neutronen-Streuexperiment die Temperaturabhängigkeit des mittleren Spinwinkels $\langle \varphi_{Spin} \rangle$ bekannt, kann an die SH-Messungen eine Skalierungsfaktor R(T) in der Weise angepaßt werden, daß sich auch hier dieselbe Temperaturabhängigkeit für $\langle \varphi_{Spin} \rangle$ ergibt. Mit dem so ermittelten R(T) kann dann aus ortsaufgelösten SH-Messungen die Topologie des Spinwinkels bestimmt werden.

4.4.3 Photomagnetischer Effekt

Die bisherigen Ergebnisse zur magnetischen Ordnung in $ScMnO_3$ deuten auf eine geringe Anisotropie der magnetischen Wechselwirkung in der hexagonalen Ebene hin, so daß es schon infolge von geringen Temperaturvariationen zu einer Änderung der magnetischen Ordnung kommt. Die geringe Anisotropie zeigt sich auch in dem Auftreten eines photomagnetischen Effekts in $ScMnO_3$.

Die Bestrahlung des Kristalls mit Laserlicht der Energie E = 1, 22 eV, das parallel zu einer der x-Achsen des Kristalls polarisiert ist, führt über einen Zeitraum von wenigen Minuten zu einer Änderung des Intensitätsverhältnisses I_y/I_x der zweiten Harmonischen. Ursache hierfür ist eine Änderung der Orientierung der Mn³⁺-Spins. Ändert man die Polarisation der einfallenden Laserstrahlung um 90°, kehrt die Probe in ihren Ausgangszustand zurück. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß der Betrag der Suszeptibilitätskomponenten unabhängig von der Polarisationsrichtung der Grundwelle ist. Für die jeweiligen Suszeptibilitäten gilt nach Tabelle 2.3 $\chi_{xxx} = \chi_{xyy}$ bzw. $\chi_{yxx} = \chi_{yyy}$.

Der Effekt ist dargestellt in Abbildung 4.15. Aufgetragen als Funktion der Dichte n der in y-Richtung polarisierten und von der Probe absorbierten Photonen ist das Verhältnis I_y/I_x sowie der dazu korrespondierende über die homogen bestrahlte Probenoberfläche gemittelte Spinwinkel $\langle \varphi_{Spin} \rangle$. Die Messung wurde bei T = 6 K durchgeführt. Der untersuchte Bereich der Probe war etwa 600 μ m groß und lag auf dem mittleren Teil der in Abbildung 4.9 gezeigten ScMnO₃-Probe. Für $n_0 = 2 \cdot 10^{21}/\text{cm}^2$ erreicht die Probe wieder ihren ursprünglichen Zustand. Dagegen ist, um in den Angeregten Zustand zu gelangen, nur etwa ein Zehntel der Photonen-Dichte n_0 notwendig. Das Intensitätsverhältnis I_y/I_x ändert sich bei diesem Vorgang um einen Faktor $\approx 2, 35$. Dies entspricht einer Änderung von $\langle \varphi_{Spin} \rangle$ um 11° von 45° auf 34°.

Daß es sich bei dem hier beobachteten Effekt um keinen reinen Temperatureffekt handelt, wurde dadurch überprüft, daß über einen Zeitraum von mehreren Minuten der Laserstrahl abgeschaltet wurde. Dies führte zu keiner Änderung des Intensitätsverhältnisses. Dabei spielt es keine Rolle, zu welchem Zeitpunkt der Strahl unterbrochen wird und in welchem Zustand sich die Probe dabei befindet. Gegen einen Temperatureffekt spricht auch, daß



Abbildung 4.15: Photomagnetischer Effekt in ScMnO₃. Die Bestrahlung des ScMnO₃-Kristalls mit in *x*-Richtung polarisiertem Licht bei E = 1, 22 eV führt zu einer Änderung des Intensitätsverhältnisses I_y/I_x der zweiten Harmonischen infolge einer Vergrößerung des mittleren Spinwinkels $\langle \varphi_{Spin} \rangle$ um etwa 11°. Durch Bestrahlung des Kristalls mit in *y*-Richtung polarisiertem Licht bei gleicher Energie kehrt der Kristall wieder in seinem Ursprungszustand zurück. Das Intensitätsverhältnis ist aufgetragen als Funktion der Photonen-Dichte *n*. Bei einem mittleren Photonen-Fluß $F = dn/dt = 3, 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ entspricht dies einer Bestrahlungszeit von mehreren Minuten. Zu dem Zeitpunkt, der durch die gestrichelte Linie markiert ist, wurde der Laserstrahl für einige Minuten blockiert. Die Messung wurde auf dem mittleren Bereich der in Abbildung 4.9 gezeigten Probe bei T = 6 K durchgeführt.

der Spinwinkel verkleinert wird. Nach den Ergebnissen des vorherigen Abschnitts führt eine Erhöhung der Temperatur zu einer Vergrößerung von $\langle \varphi_{Spin} \rangle$.

Der photomagnetische Effekt in ScMnO₃ äußert sich nicht nur in einer Änderung des Spinwinkels $\langle \varphi_{Spin} \rangle$, sondern auch in einer Änderung der magnetischen Domänenstruktur. Dies ist in der Abbildung 4.16 dargestellt. Die vier Bilder zeigen einen Aufnahmezyklus, bei dem periodisch zwischen den einzelnen Aufnahmen die Polarisation der Grundwelle um jeweils 90° gedreht wurde. Unterschiedliche Domänen können in den Bildern anhand der Domänenwände unterschieden werden, die aufgrund eines Interferenzeffekts als schwarze Linien erscheinen (siehe dazu Kapitel 5). Vor jeder Aufnahme wurde die Probe mit einer Photonen-Dichte $n > 2 \cdot 10^{21}/\text{cm}^2$ bestrahlt, um eine Stabilisierung des Intensitätsverhältnisses I_y/I_x und der Spinorientierung zu gewährleisten. Um die gesamte Probe mit einer Aufnahme abbilden zu können, wurde der Polarisationsanalysator vor der Kamera um 30° gegenüber der x-Achse des Kristalls verdreht. Die Bilder entsprechen damit einer Überlagerung des χ_{xxx} - und χ_{yyy} -Anteils der zweiten Harmonischen.

Ein Vergleich der Domänenstrukturen auf den vier Bildern zeigt, daß sich für eine bestimmte Polarisation reproduzierbar eine charakteristische Domänenstruktur ausbildet. Dies wird verdeutlicht durch die mit zwei Pfeilen markierten Domänenwände in Bild (d).



Abbildung 4.16: Photomagnetischer Effekt und magnetische Domänenstruktur. Die Bilder (a) bis (d) zeigen einen bei 6 K aufgenommenen Zyklus, bei dem die ScMnO₃-Probe abwechselnd jeweils für mehrere Minuten mit Licht (Energie 1, 22 eV) unterschiedlicher Polarisation (E || x oder E || y) bestrahlt wurde. Domänenwände erscheinen in den SH-Bildern als dunkle Linien.

Diese existieren nur bei vorheriger Bestrahlung des Kristalls mit in *y*-Richtung polarisiertem Licht. Nicht betroffen von diesem Effekt sind die Domänenwände, die auf dem Probenbereich mit $\varphi_{Spin} = 0^{\circ}$ bzw. entlang der Grenze dieses Bereichs zu dem Teil der Probe mit $\langle \varphi_{Spin} \rangle \neq 0^{\circ}$ liegen. Ebenfalls keine Änderung ist auf dem rechten unteren Teil der Probe mit $\langle \varphi_{Spin} \rangle \approx 90^{\circ}$ zu erkennen. Voraussetzung für das Auftreten des photomagnetischen Effekts ist demnach, daß sich die Mn³⁺-Spins in der instabilen α_{ρ} -Phase befinden. Dies wird bestätigt durch Intensitätsmessungen auf den Bereichen mit α_{x} - und α_{y} -Ordnung der Spins, auf denen sich keine Drehung der Spins durch Bestrahlung induzieren läßt.

Das Auftreten eines photomagnetischen Effektes wurde zuerst in mit Silizium dotiertem Yttrium-Eisen-Granat beobachtet [Tea67]. In der Folge wurden in verschiedensten Materialien eine große Anzahl weiterer Effekte beobachtet [Kov86]. Im Detail unterscheidet man dabei eine Vielzahl unterschiedlicher Phänomene. Darunter fallen z. B. die Induktion eines magnetischen Moments in Para- oder Antiferromagneten, die Änderung der langreichweitigen magnetischen Ordnung und die Verschiebung der Curietemperatur in ferromagnetischen Materialien. Darüber hinaus wurden auch Einflüsse auf die Domänenstruktur und die Verschiebung von Domänenwänden beobachtet [Enz68, Kov81, Fed83].

Beim photomagnetischen Effekt unterscheidet man zwischen einem direkten und einem indirekten Effekt [Kov86]. Den direkten Effekt beobachtet man bei der Bestrahlung eines Festkörpers mit zirkular polarisiertem Licht, welches durch eine direkte Wechselwirkung mit den Elektronenspins deren Orientierung ändern und damit eine Magnetisierung induzieren kann. Die indirekte Wechselwirkung beruht auf der Änderung des magnetischen Austausches bzw. der magnetischen Anisotropie.

In den hexagonalen Manganiten wurde das Auftreten eines photomagnetischen Effekts zuvor noch nicht beobachtet. Die Ursache der hier beschriebenen photoinduzierten Spinrotation konnte bisher noch nicht mit Sicherheit geklärt werden. Wie zuvor beschrieben ist die magnetische Anisotropie insbesondere in $ScMnO_3$ in der hexagonalen Ebene sehr gering. Dies legt eine Änderung der Anisotropie als Erklärung für den beobachteten Effekt nahe. Diese Hypothese wird dadurch unterstützt, daß der Effekt nur mit linear polarisiertem Licht auftritt, nicht aber mit zirkular polarisiertem Licht. Letzteres ändert in erster Linie den magnetischen Austausch, während linear polarisiertes Licht die Anisotropie beeinflußt [Kov86]. Mikroskopisch kann die Änderung der Anisotropie z. B. durch eine Anregung von Frenkel-Exzitonen in der nur teilweise gefüllten 3*d*-Schale der Mn³⁺-Ionen erklärt werden [Fie02c]. Ähnliche Effekte wurden schon in anderen Materialien wie z. B. EuCrO₃ beobachtet [Kur81].

Der Einfluß der Polarisation des Lichtes auf die Domänenstruktur in $ScMnO_3$ kann sowohl als Folge der Spinrotation oder im Sinne einer direkten Wechselwirkung erklärt werden. Für die erstere Erklärung spricht, daß die Bewegung der Domänenwände nur während der Spinrotation beobachtet werden kann. Die Stabilisierung der Domänenstruktur erfordert die gleiche Photonen-Dichte n wie auch auch Stabilisierung der Spinrotentierung.

Die direkte Wechselwirkung kann über die Induktion eines magnetischen Moments durch das eingestrahlte Lichtfeld erfolgen. Die magnetischen Domänenwände in den hexagonalen Manganiten können prinzipiell eine schwache Magnetisierung aufweisen [Bar88, Prí97]. Diese kann mit der photoinduzierten Magnetisierung wechselwirken, was in einer Verschiebung der Domänenwände resultiert kann [Fie02c].

4.4.4 Tieftemperatur- und Magnetfeld-Phasenübergang

Wie zuvor anhand der Temperaturabhängigkeit der zweiten Harmonischen gezeigt wurde, existiert in HoMnO₃ bei $T_R \approx 41$ K ein magnetischer Phasenübergang. Unterhalb von 10 K beobachtet man bei T = 6 K wie bei $T = T_R$ einen drastischen Rückgang der Intensität des SH-Beitrags der χ_{yyy} -Komponente der Suszeptibilität (s. Abbildung 4.17). Anders jedoch als oberhalb von T_R erhält man unterhalb 6 K keinen Beitrag von der χ_{xxx} -Komponente. Damit tritt unterhalb von 6 K keine zweite Harmonische bei Einstrahlung der Grundwelle parallel zur z-Achse des Kristalls auf.



Abbildung 4.17: Tieftemperatur-Phasenübergang in HoMnO₃. Das Diagramm zeigt die Temperaturabhängigkeit der χ_{yyy} -Komponente zwischen 1,5 K und 45 K bei $E_{SH} = 2,45$ eV. Oberhalb von $T_R = 41$ K ist die magnetische Symmetrie gleich <u>6mm</u>, unterhalb gleich 6mm. Bei ungefähr 6 K geht das SH-Signal auf Null zurück, was auf einen zweiten Phasenübergang hinweist.

Aus der Diskussion der SH-Auswahlregeln in Kapitel 2 läßt sich schließen, daß dieser Effekt auf einen Übergang zu einer Mn³⁺-Spinordnung nach einem der β -Modelle zurückgeführt werden kann. Diese Hypothese konnte inzwischen von Degenhardt *et al.* bestätigt werden [Deg01b, Fie02b].

Betrachtet man die in Abbildung 1.6 schematisch dargestellten Spinordnungen nach dem α - bzw. β -Modell, erkennt man, daß der Übergang von einer α_x - zu einer β -Ordnung nicht durch eine gleichsinnige Rotation der Spins in den beiden Ebenen bei z = 0 und z = c/2 erfolgen kann, wie es bei dem Reorientierungsübergang bei $T = T_R$ der Fall ist. Prinzipiell sind zwei verschieden Arten des Übergangs möglich, die sich hinsichtlich der resultierenden β -Ordnung voneinander unterscheiden:



Abbildung 4.18: Temperatur-Magnetfeld-Phasendiagramm der Mn³⁺-Ordnung in HoMnO₃. Ohne äußeres Magnetfeld beobachtet man unterhalb der Néeltemperatur zwei spontane Phasenübergänge in HoMnO₃. Durch das Anlegen eines Magnetfeldes in Richtung der hexagonalen Achse (Faraday-Konfiguration) erhält man vier verschiedene Phasen unterschiedlicher magnetischer Symmetrie. Bei ungefähr 3 K bzw. 1,5 T existiert ein kritischer Punkt, an dem alle Phasengrenzen aneinander stoßen, was in dem zweiten Diagramm im Detail dargestellt ist. Die Schraffierung deutet eine breite Hysterese bei Übergang von der β zur α -Ordnung an. Das Phasendiagramm wurde für eine Probe mit einer niedrigen Reorientierungstemperatur T_R ermittelt. Das Diagramm wurde in leicht veränderter Form aus [Fie02b] übernommen.

- 1. Nur die Spins in einer der beiden xy-Ebenen bei z = 0 und z = c/2 rotieren um 180°, während die Spins in der anderen Ebene ihre Orientierung beibehalten. Dies führt auf eine Spinordnung gemäß dem β_x -Modell (Punktgruppe 6<u>mm</u>). In der Zwischenphase wird die Symmetrie auf 3 erniedrigt.
- 2. Die Spins in den beiden Ebenen rotieren in entgegengesetzter Richtung um jeweils 90°, was in einer Spinordnung nach dem β_y -Modell (Punktgruppe 6mm) resultiert. In der Zwischenphase bleibt die Spiegelsymmetrie bezüglich der *x*-Achse erhalten, so daß die Symmetrie auf $3m_x$ erniedrigt wird.

Ein direkter Beweis, in welches β -Modell der Übergang erfolgt, konnte mit Hilfe der nichtlinearen Optik aufgrund der komplizierten SH-Auswahlregeln für das β -Modell (s. Kapitel 2) bisher nicht geführt werden. Messungen der magnetischen Suszeptibilität deuten auf einen Übergang in das β_x -Modell hin [Iwa98a]. Mikroskopisch kann dieser Übergang durch einen magnetischen Superaustausch dritter Ordnung über die zwischen den Ebenen liegenden Ho-Ionen erklärt werden [Fie02a]. Gegen diese Modell sprechen Messungen der zweiten Harmonischen im Temperaturbereich des Phasenübergangs. Aufgrund der niedrigen Symmetrie 3 wäre im Übergangsbereich ein χ_{xxx} -Beitrag zur zweiten Harmonischen erlaubt, jedoch nicht im Falle des zweiten Modells mit der höheren Symmetrie $3m_x$ in der Zwischenphase [Bir66]. Bisher wurde im Übergangsbereich kein χ_{xxx} -Beitrag beobachtet, systematische Messungen hierzu stehen jedoch noch aus.

Von Degenhardt wurden die Messungen zu den magnetischen Phasenübergängen auf Untersuchungen in einem externen Magnetfeld ausgedehnt [Deg01b, Fie02a, Fie02b]. Das Anlegen eines Magnetfeldes parallel zur hexagonalen Achse führt zum Auftreten zusätzlicher Phasenübergänge der Mn³⁺-Spinordnung. Daraus resultiert das Phasendiagramm, das in Abbildung 4.18 dargestellt ist. Insgesamt können alle diskutierten antiferromagnetischen Mn³⁺-Spinordnungen in HoMnO₃ beobachtet werden. Ähnliche Phasendiagramme wurden auch für die hexagonalen Manganite RMnO₃ mit R = Er, Tm und Yb gefunden [Deg01b]. Diese und HoMnO₃ sind gerade diejenigen Verbindungen, in denen das Seltenerdion selbst ein magnetisches Moment besitzt. Wie in Abschnitt 1.3.3 dargestellt, existiert bei Temperaturen unterhalb von ≈ 5 K eine langreichweitige Ordnung der Seltenerdionen. Die naheliegende Verbindung der langreichweitigen Ordnung der Seltenerdionen mit dem Übergang der Manganspins von der α - zur β -Ordnung in Form einer magnetischen Wechselwirkung der Untergitter der Mangan- und Seltenerdionen konnte inzwischen sowohl experimentell als auch theoretisch bestätigt werden [Fie02a].

4.5 Phasendiagramm der *R*MnO₃-Verbindungen

Das in Abbildung 4.19 dargestellte Phasendiagramm faßt die Ergebnisse der mittels der temperatur- und polarisationsabhängigen Spektroskopie der zweiten Harmonischen gefundenen Ergebnisse bezüglich der antiferromagnetischen Ordnung der Mn³⁺-Ionen in den hexagonalen Manganiten zusammen. Für alle Verbindungen konnte gezeigt werden, daß die Manganspins unterhalb der Néeltemperatur eine Ordnung gemäß einem drei möglichen α -Modelle ausbilden. Die Ergebnisse widerlegen andere Experimente mit Hilfe der Neutronenstreuung, in denen eine β -Ordnung der Spins postuliert wird [Muñ00, Muñ01].



Abbildung 4.19: Phasendiagramm der Ordnung der $\mathrm{Mn^{3+}}$ -Ionen. Das Phasendiagramm zeigt die Temperaturabhängigkeit der Ordnung der $\mathrm{Mn^{3+}}$ -Ionen in den hexagonalen Manganiten. Die Grauschattierung der einzelnen Säulen zeigt schematisch die Temperaturabhängigkeit der relativen Orientierung der $\mathrm{Mn^{3+}}$ -Spins in den beiden Ebenen bei z = 0 und z = c/2 zueinander an (α -/ β -Ordnung). Die Übergangstemperaturen wurden aus [Deg01b] übernommen. In ErMnO₃, TmMnO₃ und YbMnO₃ tritt eine Hysterese bei der Rückkehr zur α -Ordnung mit ansteigender (\uparrow) Temperatur auf. Durch die unterschiedliche Schraffur werden die Orientierungen der $\mathrm{Mn^{3+}}$ -Spins bezüglich der kristallinen x-Achse dargestellt. Die jeweiligen Übergangstemperaturen variieren für verschiedene Proben. Die Ausrichtung der Spins in der β -Phase wurde entsprechend dem in [Fie02a] entwickelten Modell angegeben.

YMnO₃ ist die einzige Verbindung, die unmittelbar unterhalb von T_N eine α_x -Ordnung der Manganspins aufweist. In allen anderen Verbindungen richten sich die Spins parallel zu den y-Achsen aus (α_y -Modell). Während diese Orientierung in ErMnO₃, TmMnO₃ und YbMnO₃ erhalten bleibt, tritt in HoMnO₃, ScMnO₃ und LuMnO₃ eine Reorientierung der Manganspins auf. Diese führt zu einer α_{ρ} - und bei weiterer Temperaturerniedrigung zu einer α_x -Ordnung der Manganspins. In ScMnO₃ und LuMnO₃ kann die Reorientierung zu einer Koexistenz verschiedener Ordnungen in einer Probe bei einer Temperatur führen. Bei den in Abbildung 4.19 angegebenen Übergangstemperaturen ist zu berücksichtigen, daß sie stark von der jeweiligen Probe abhängen. Beispielsweise wurden in HoMnO₃ Reorientierungstemperaturen zwischen 33 K und 41 K beobachtet.

In HoMnO₃ und ErMnO₃ tritt bei tiefen Temperaturen ein spontaner Übergang zur β -Ordnung auf, während dieser Übergang in TmMnO₃ und YbMnO₃ nur in einem äußeren Magnetfeld erfolgt. Die Rückkehr zur α -Ordnung ist in ErMnO₃, TmMnO₃ und YbMnO₃ mit dem Auftreten einer breiten Temperaturhysterese verbunden [Deg01b].

Kapitel 5

Domänentopographie an hexagonalen Manganiten

Die hexagonalen Manganite besitzen aufgrund ihrer ferroelektromagnetischen Natur sowohl eine ferroelektrische als auch eine antiferromagnetische Domänenstruktur. Wie in Kapitel 1 diskutiert wurde, kann deren Koexistenz auch in Form einer ferroelektromagnetischen Domänenstruktur beschrieben werden. Ob darüber hinaus auch eine Kopplung zwischen beiden Ordnungen existiert, die es erlaubt, die ferroelektromagnetische Domäne als eigenständigen physikalischen Zustand anzusehen, wurde bisher noch nicht untersucht. Zur Klärung dieser Frage wurde die Topologie der verschiedenen Domänenstrukturen mit Hilfe der Methode der SH-Domänentopographie untersucht.

Wie in Kapitel 4 gezeigt wurde, existieren für die Manganite ein i- und c-Tensor-Beitrag zur zweiten Harmonischen. Ersterer koppelt linear an die ferroelektrische Ordnung $(\hat{\chi}^{ED} \propto \hat{\mathcal{P}})$ und erlaubt somit die Untersuchung der ferroelektrischen Domänenstruktur. Der c-Tensor-Beitrag ist bilinear an die ferroelektrische und antiferromagnetische Ordnung gekoppelt $(\hat{\chi}^{ED} \propto \hat{\mathcal{P}}\hat{\ell})$ und ermöglicht daher die direkte Abbildung der ferroelektromagnetischen Domänenstruktur. Wie in Abschnitt 2.3.4 dargelegt wurde, kann anhand der Überlagerung beider Beiträge die Topologie der antiferromagnetischen Domänen untersucht werden.

Um eine Kopplung zweier Ordnungsformen nachzuweisen, sollte mindestens eine Ordnung kontrolliert werden können. Die Existenz eines Kopplungsmechanismus äußert sich dann in einer simultanen Änderung beider Ordnungen. Die antiferromagnetische Ordnung der Manganite läßt sich infolge der nicht vorhandenen makroskopischen Magnetisierung durch ein externes Magnetfeld nicht gezielt ausrichten. Lediglich eine Manipulation der Größenverteilung der magnetischen Domänen ist mittels einer gezielten Temperaturvariation möglich [Fie98a]. Die ferroelektrische Domänenstruktur kann dagegen mit einem externen elektrischen Feld ausgerichtet werden. Hierzu wurden Kristalle mit der in Anhang C vorgestellten Methode mit transparenten Elektroden präpariert, so daß die Änderung der ferroelektrischen Domänenstruktur bei Anlegen eines äußeren Feldes direkt untersucht werden konnte. Die Diskussion der dabei gewonnenen Ergebnisse ist Thema des ersten Teils dieses Kapitels, während der zweite Teil sich der Untersuchung der ferroelektromagnetischen Domänenstruktur widmet und der Frage der Existenz einer Kopplung zwischen elektrischer und magnetischer Ordnung nachgeht. Die in diesem Kapitel dargestellten Experimente wurden mit verschiedenen senkrecht zur z-Achse orientierten RMnO₃-Kristallen durchgeführt. Da nach Tabelle 2.4 keine Komponente des Tensors $\hat{\chi}^{ED}(\hat{\mathcal{P}})$ bei Einstrahlung der Grundwelle parallel zur z-Achse anregbar ist, wurden die Proben in den Experimenten zur ferroelektrischen Domänenstruktur gegenüber der Einfallsrichtung der Grundwelle verkippt (Kippwinkel $\approx 30^{\circ}$). Bei parallel zur Kippachse polarisierter Grundwelle ist es dann möglich, mittels eines senkrecht zur Kippachse eingestellten Polarisationsanalysators die von der Komponente $\chi^{ED}_{zxx}(\hat{\mathcal{P}}) = \chi^{ED}_{zyy}(\hat{\mathcal{P}})$ induzierte zweite Harmonische nachzuweisen. Die Intensität des SH-Signals besitzt eine sin²-Abhängigkeit vom Kippwinkel [Frö99a]. Als externe Referenz wurden Quarzkristalle verwendet, deren Oberflächennormalen parallel zur x-Achse ausgerichtet waren oder einen geringen Winkel mit dieser einschließen (s. Kapitel 3).

5.1 Ferroelektrische Domänen

Manganitkristalle, die nach ihrer Herstellung keinem elektrischen Feld ausgesetzt waren, besitzen ferroelektrische Domänen mit einer Ausdehnung in der Größenordnung einiger Mikrometer oder weniger [Saf67]. Eine solche Domänenstruktur zeigen die SH-Bilder in Abbildung 5.1. Während in Bild (a), das eine Oberfläche einer ErMnO₃-Probe zeigt, keine Strukturen zu erkennen sind, ist in der SH-Mikroskopaufnahme in Bild (b) eine ferroelektrischer Domänenstruktur sichtbar. Die ferroelektrischen Domänen erscheinen



Abbildung 5.1: Abbildung ferroelektrischer Domänen. Bild (a) zeigt die gesamte Oberfläche eines ErMnO₃-Kristalls, die mit dem i-Tensor-Beitrag zur zweiten Harmonischen aufgenommen wurde. Für die Aufnahme wurde ein Photoobjektiv (Auflösung $\approx 20 \ \mu m$) verwendet. Die schwarzen Flecken in der Mitte der Probe stellen Beschädigungen der Oberfläche dar. Die Bilder rechts zeigen SH-Mikroskopaufnahmen (Vergrößerung 1 : 50 gegenüber Bild (a), Auflösung $\approx 1 \ \mu m$) von unterschiedlichen Teilen der Probenoberfläche.

als Bereiche unterschiedlicher SH-Intensität. Dieser Effekt ist die Folge von Interferenzen, die von der Staffelung unterschiedlich orientierter Domänen entlang der z-Achse des Kristalls herrühren (siehe Abschnitt 5.1.2). Die minimale Größe der Domänen beträgt $\approx 2 \ \mu$ m. Bild (c) zeigt einen anderen Ausschnitt der Probenoberfläche. Einzelne Domänen können hier nicht aufgelöst werden. Die Größe der Domänen liegt unterhalb der optischen Auflösungsgrenze von etwa 1 μ m.

5.1.1 Ausrichtung ferroelektrischer Domänen im elektrischen Feld

Legt man ein elektrisches Gleichspannungsfeld an einen ferroelektrischen Kristall an, führt dies zur Vergrößerung der in Feldrichtung orientierten Domänen. Liegt der Betrag der Feldstärke oberhalb der Koerzitivfeldstärke, erhält man einen eindomänigen Zustand. Der i-Tensor-Beitrag zur zweiten Harmonischen hängt, wie zuvor gezeigt, linear vom ferroelektrischen Ordnungsparameter $\hat{\mathcal{P}}$ ab. Mißt man die Phase der zweiten Harmonischen, die von zwei in unterschiedlicher Richtung orientierten Domänen emittiert wird, muß sich daher eine Phasendifferenz von 180° ergeben.

Abbildung 5.2 (a) zeigt eine mit drei transparenten ITO-Elektroden präparierte $HoMnO_3$ -Probe. Nach seiner Herstellung wurde der Kristall zunächst keinem elektrischem Feld



Abbildung 5.2: Ausrichtung ferroelektrischer Domänen im elektrischen Feld. Das Bild links zeigt eine mit drei ITO-Elektroden präparierte HoMnO₃-Probe. Die Oberfläche der Probe wurde vor dem Auftragen der Elektroden poliert. Die Elektroden heben sich durch ihr unterschiedliches Reflexionsvermögen vom restlichen Teil der Probenoberfläche ab. Das rechte Bild zeigt eine SH-Aufnahme der Probe. An den beiden unteren Elektroden wurden eine positive bzw. negative Spannung angelegt, die einer Feldstärke von $E_0 = \pm 90$ kV/cm entsprachen. An die obere Elektrode wurde keine Spannung angelegt.

ausgesetzt. SH-Mikroskopaufnahmen zeigen demzufolge keine erkennbare ferroelektrische Domänenstruktur. Wie in Bild (b) dargestellt, führt das Anlegen eines elektrischen Feldes zu einer Erhöhung der SH-Intensität — unabhängig von der Richtung des Feldes — um ungefähr eine Größenordnung. Daß es sich dabei nicht um einen Effekt handelt, der auf die aufgedampfte ITO-Schicht zurückzuführen ist, zeigt der Vergleich mit der dritten, feldfreien Elektrode. Der Betrag der SH-Intensität entspricht auf diesem Teil der Oberfläche dem Wert auf den nicht mit ITO bedeckten Teilen der Probe. Entsprechend der entgegengesetzten Orientierung der angelegten Felder mißt man eine Phasendifferenz von $\approx 180^{\circ}$ zwischen den SH-Signalen, die von den jeweiligen Bereichen der Probenoberfläche emittiert werden (s. Abbildung 5.3 (c)). Den direkten Zusammenhang der gemessenen Phasendifferenz mit der Richtung des angelegten Feldes bestätigt der Vergleich der beiden Interferenzbilder in Abbildung 5.3 (a) und (b). Eine Umkehr der Richtungen der elektrischen Felder führt zu der zu erwartenden Umkehr des Kontrastes.

Betrachtet man das dritte Interferogramm in Abbildung 5.3 (c), das auf dem feldfreien Bereich der Probe aufgenommen wurde, ergibt sich eine Phasenverschiebung von jeweils $\approx 90^{\circ}$ bezüglich der beiden anderen Interferogramme. Die Sichtbarkeit des Interferogramms ist um einen Faktor drei kleiner, was eine Folge der um eine Größenordnung geringeren SH-Intensität ist. Dieser Zusammenhang ergibt sich unter Vernachlässigung von Kohärenzverlusten unmittelbar aus Gleichung 3.13, berücksichtigt man, daß die Intensität des Referenzsignals auf das von den eindomänigen Bereichen emittierte SH-Signal abgeglichen ist.



Abbildung 5.3: Nachweis von 180°-Domänen. Bild (c) zeigt drei Interferogramme, die an der in Abbildung 5.2 gezeigten Probe auf den drei mit ITO-Elektroden bedampften Bereichen der Oberfläche gemessen wurden. Die Intensitäten der Interferenzsignale sind auf die Summe der Intensitäten des jeweiligen Proben- und Referenzsignals normiert. Bild (a) zeigt ein Interferenzbild der Probe. Die relative Phasenverschiebung betrug 0° bezogen auf die positive Elektrode. Vor der Aufnahme von Bild (b) wurden die Richtungen der angelegten Felder umgekehrt.

5.1.2 Modell zur SH-Erzeugung in Ferroelektrika

Aus den im vorhergehenden Abschnitt dargelegten Ergebnissen der SH-Experimente zur Topologie der ferroelektrischen 180°-Domänen in den Manganiten ergeben sich zwei wesentliche Beobachtungen:

- 1. Wenn die Größe der ferroelektrischen Domänen oberhalb der optischen Auflösungsgrenze liegt, mißt man eine Phasendifferenz von 180° zwischen SH-Beiträgen, die von unterschiedlich orientierten Domänen emittiert werden.
- 2. Liegt die Ausdehnung der Domänen unterhalb der optischen Auflösungsgrenze, reduziert sich die SH-Intensität um mehr als eine Größenordnung und die Phase der zweiten Harmonischen nimmt einen Wert zwischen 0° und 180° an.

Der erste Punkt ist eine direkte Folge der linearen Abhängigkeit der i-Tensor-Beiträge vom Ordnungsparameter $\hat{\mathcal{P}}$. Um dagegen die in Punkt zwei beschriebenen Beobachtungen zu verstehen, muß man zunächst den Prozeß der Erzeugung der zweiten Harmonischen in einem vieldomänigen Kristall näher untersuchen.

Vereinfachend läßt sich der vieldomänige Zustand eines ferroelektrischen Kristalls in Form einer homogenen Verteilung unterschiedlich orientierter Domänen gleicher Größe beschreiben. In einem solchen Kristall durchläuft die Grundwelle eine Vielzahl unterschiedlich orientierter Domänen. Die Abhängigkeit von Intensität und Phase der zweiten Harmonischen von der Anzahl, Ausdehnung und Abfolge der ferroelektrischen Domänen, die die Grundwelle durchlaufen muß, ist prinzipiell bekannt und wird bei der sogenannten Quasiphasenanpassung [Arm62] technisch ausgenutzt, um eine möglichst hohe Effizienz bei der Erzeugung der zweiten Harmonischen zu erreichen.

Darüber hinaus muß berücksichtigt werden, daß es bei der Abbildung des Signals auf den Detektor aufgrund von Beugung zu einer Überlagerung von Oberwellen kommt, die von verschiedenen Punkten der Probenoberfläche emittiert wurden. Da es sich dabei um kohärente Lichtwellen handelt, treten Interferenzen auf. Dieses ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn sich Oberwellen überlagern, die in verschiedenen Domänen des Kristalls angeregt wurden, was im Fall von 180°-Domänen zu destruktiver Interferenz führt und damit zu einer Änderung der SH-Intensität.

Als Grundlage für die Berechnung der Auswirkung der beschriebenen Effekte auf die Intensität und Phase der zweiten Harmonischen dienen die in den Abbildungen 5.4 (a) und (b) gezeigten Modelle eines ferroelektrischen Kristalls. Einzelne Domänen werden zur Vereinfachung durch Würfel mit der Kantenlänge d beschrieben. An der Oberfläche (xy-Ebene) des Kristalls erhält man demnach die in Bild (a) dargestellte zweidimensionale periodische Anordnung und entlang der z-Achse die in Bild (b) gezeigte periodische Staffelung von Domänen.

Das Anlegen eines elektrischen Feldes stört die Größenverteilung der Domänen. Die parallel zur Feldrichtung orientierten Domänen dehnen sich auf Kosten der antiparallel orientierten Domänen aus. Betrachtet man die Anordnung der Domänen entlang der z-Achse, erhält man die Abbildung 5.4 (c) gezeigte Situation. Ausgehend von einer Gesamtdicke 2*d* zweier entgegengesetzt orientierter Domänen reduziert sich die Dicke der entgegen der Feldrichtung orientierten Domänen auf εd . In Abhängigkeit von der Richtung und Stärke des anliegenden Feldes variiert der Parameter ε zwischen den Werten 0 und 2.



Abbildung 5.4: Modelle zur Verteilung ferroelektrischer 180°-Domänen. Bild (a) zeigt eine periodische Verteilung von 180°-Domänen gleicher Größe auf der Oberfläche (xy-Ebene) eines Kristalls. Bild (b) entspricht einer periodischen Anordnung unterschiedlich orientierter Domänen gleicher Größe entlang der z-Achse. Das Modell in Bild (c) beschreibt eine periodische Anordnung von Domänenpaaren fester Dicke 2*d* entlang der z-Achse, deren relative Ausdehnung zueinander mit dem Parameter ε variiert.

Tiefenstaffelung von Domänen

Im folgenden sollen zunächst die Auswirkungen der Tiefenstaffelung der Domänen auf die Intensität und Phase des SH-Signals diskutiert werden. Für den Fall der Erzeugung der zweiten Harmonischen in einem Ferroelektrikum mit 180°-Domänenstruktur wurde das Problem erstmals 1964 von Miller untersucht [Mil64]. Wie in Kapitel 2 erläutert wurde, ergeben sich als Lösung der nichtlinearen Wellengleichung eine freie (homogene Lösung) und eine getriebene (inhomogene Lösung) Welle, deren Phasenfehlanpassung Δk zu einer Intensitätsmodulation der resultierenden zweiten Harmonischen führt. Der Vorzeichenwechsel der nichtlinearen Suszeptibilität an jeder 180°-Domänenwand führt zu einem 180°-Phasensprung der getriebenen Welle. Dagegen ändern sich im Fall der freien Welle ihre Phase *und* Amplitude, was sich aus der Stetigkeitsbedingung für elektromagnetische Felder an einer Grenzschicht ergibt [Mil64]. Insgesamt resultiert daraus eine Verstärkung des Gesamtsignals, die dann maximal ist, wenn die Dicke *d* der Domänen gerade der Kohärenzlänge l_c entspricht.

Für die Amplitude E(L) der Oberwelle nach Durchlaufen eines Kristalls der Dicke L in Richtung der z-Achse erhält man mit der Näherung, daß der Kristall für die Grundwelle transparent ist, aus der nichtlinearen Wellengleichung [Fej92]:

$$\frac{dE(z)}{dz} = \xi(z)e^{-(\alpha(2\omega)-i\Delta k)z} \quad \Longleftrightarrow \quad E(L) = \int_0^L \xi(z)e^{-(\alpha(2\omega)-i\Delta k)z}dz.$$
(5.1)

Der Faktor $\xi(z)$ berücksichtigt die Ortsabhängigkeit der nichtlinearen Suszeptibilität aufgrund der Verteilung der Domänen entlang der z-Achse. Entsprechend gilt $\xi(z) = \pm |\xi(z)|$ für den Fall von 180°-Domänen. $\alpha(2\omega)$ ist die Absorptionskonstante bei der Frequenz 2ω der zweiten Harmonischen. Experimentell wurde als untere Grenze für die Absorptionskonstante $\alpha(2\omega)$ ein Wert von 1,4 μ m⁻¹ im Spektralbereich der ⁵ Γ_6 -Resonanz ermittelt. Dementsprechend trägt nur ein oberflächennaher Bereich des Kristalls von wenigen Mikrometern Tiefe zur Erzeugung der zweiten Harmonischen bei. Für die Phasenfehlanpassung Δk ergibt sich experimentell in demselben Spektralbereich ein Wert von $\approx 1,27 \ \mu m^{-1}$. Die Kohärenzlänge der Manganite liegt somit bei $l_c \approx 5 \ \mu m$.

In Abbildung 5.5 sind die nach Gleichung 5.1 berechneten Abhängigkeiten der Intensität und Phase der zweiten Harmonischen graphisch aufgetragen. Für die Berechnung wurde das in Abbildung 5.4 (b) gezeigte Modell der periodisch angeordneten Domänen der Dicke d zugrunde gelegt. Für den Fall $d \gg 1/\alpha(2\omega)$ ergibt sich für die Intensität



Abbildung 5.5: Abhängigkeit der SH-Intensität und Phase von der Dicke einer Domäne. Die Diagramme zeigen die Änderung der Intensität und der Phase der zweiten Harmonischen für das Modell einer periodischen Anordnung von Domänen gleicher Dicke d. Beide Größen sind aufgetragen als Funktion der auf die Absorptionskonstante $\alpha(2\omega)$ normierten Dicke d. Die SH-Intensität wurde so normiert, daß sich für den Grenzfall $d \to \infty$ ein Wert von eins ergibt.

sowie die Phase ein konstanter Wert. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da aufgrund der hohen Absorption der zweiten Harmonischen schon eine Verteilung von wenigen Mikrometer dicken Domänen nicht mehr von einem eindomänigen Zustand zu unterscheiden ist. Entsprechend ist der Effekt der Quasiphasenanpassung stark unterdrückt. Lediglich für $d \approx 2/\alpha(2\omega)$ erhält man eine geringe Überhöhung der SH-Intensität. Für $d < 1/\alpha(2\omega)$ geht die Intensität näherungsweise mit d^2 auf Null zurück. Somit ergibt sich für den Fall der Tiefenstaffelung qualitativ das experimentell beobachtete Verhalten. Bezüglich der Phase der zweiten Harmonischen erhält man aus dem Modell ebenfalls eine Anderung mit abnehmender Dicke der Domänen. Für den Grenzfall d = 0 ergibt sich eine Abweichung vom Grenzwert 180° von etwas mehr als 40°. Damit wird auch die experimentell bestimmte Abweichung der Phase der zweiten Harmonischen tendenziell richtig beschrieben. Jedoch ist eine Abweichung von etwa 40° noch deutlich geringer als der gemessene Wert von $\approx 90^{\circ}$, wobei berücksichtigt werden muß, daß die Annahme einer Verteilung von Domänen gleicher Dicke eine grobe Vereinfachung darstellt. Wie im weiteren noch gezeigt wird, können schon geringe Abweichungen von der Gleichverteilung zu einer drastischen Anderung der Phase führen.

Oberflächenverteilung ferroelektrischer Domänen

Im folgenden soll untersucht werden, wie sich die Verteilung der ferroelektrischen Domänen an der Oberfläche eines Kristalls auf die Erzeugung der zweiten Harmonischen auswirkt. Dazu betrachtet man die in Abbildung 5.4 (a) dargestellte zweidimensionale Verteilung von Domänen. Die Effekte, die sich aus der Tiefenstaffelung der Domänen ergeben, werden hier zunächst nicht berücksichtigt. Demnach besitzen zwei Oberwellen, die von verschiedenen Punkten der Oberfläche emittiert werden, entweder die gleiche Phase oder ihre Phasen sind um 180° gegeneinander verschoben. Wie schon eingangs diskutiert, würde sich das Gesamtsignal einfach aus der Summe aller SH-Signale ergeben, wenn das von einem einzelnen Punkt emittiert Licht wieder als einzelner Punkt auf den Detektor abgebildet würde. Die Intensität wäre demnach unabhängig von der Größe und Verteilung der Domänen und eine Phasenmessung würde für jeden Punkt auf der Probenoberfläche je nach Orientierung des Ordnungsparameters nur Werte von 0° oder 180° ergeben.

Aufgrund der endlichen optischen Auflösung der Abbildungsoptik wird ein Punkt jedoch nicht wieder auf einen Punkt abgebildet, sondern auf eine Kreisfläche, die man als Beugungsscheibchen bezeichnet. Innerhalb des Beugungsscheibchens folgt die Intensitätsverteilung dem Verlauf einer zweidimensionalen Besselfunktion. Der Abstand vom Mittelpunkt des Beugungsscheibchens zum ersten Minimum der Besselfunktion definiert die optischen Auflösung s (s. Gleichung 3.20). Zur Vereinfachung der im folgenden ausgeführten Rechnungen wird die Intensitätsverteilung innerhalb des Beugungsscheibchens als konstant angenommen. Darüber hinaus werden Phasenverschiebungen vernachlässigt, die sich durch die unterschiedlichen Weglängen zwischen einem Punkt auf der Probe und zwei Punkten innerhalb des Beugungsscheibchens ergeben. Dies ist gerechtfertigt, da der Abstand zwischen Probe und Detektor wesentlich größer ist als die optische Auflösung s. Überlagern sich die Beugungsscheibchen zweier Punkte in der Bildebene, führt dies bei kohärenter Strahlung zum Auftreten von Interferenz. Betrachtet man eine einzelne Domäne, kann dieser Effekt vernachlässigt werden, da er lediglich zu eine Verstärkung der gemessenen SH-Intensität aufgrund konstruktiver Interferenz führt. Im Bereich einer Domänenwand, die sich typischerweise nur über wenige Gitterkonstanten erstreckt [Son74], läßt sich die Situation wie folgt beschreiben: Jeder Punkt entlang der Domänenwand, deren Ausdehnung selbst als unendlich dünn angenommen wird, entspricht in der Bildebene einem Beugungsscheibchen mit Durchmesser 2s. Innerhalb dieses Kreises überlagern sich alle Lichtwellen, die von einem Kreis gleichen Durchmessers auf der Probe ausgehen. Dabei besitzen Lichtwellen, die von unterschiedlichen Seiten der Domänenwand ausgehen, eine Phasenverschiebung von 180° zueinander.

Integriert man über alle Oberwellen unter Berücksichtigung ihrer jeweiligen Phase, erhält man für die Intensitätsverteilung der zweiten Harmonischen in der Richtung senkrecht zur Domänenwand den folgenden funktionalen Zusammenhang [Maa02]:

$$I(x) = \begin{cases} 1 & : |x| \ge s \\ \frac{4}{\pi^2} \left(\arcsin \frac{x}{s} + \frac{x}{s} \sqrt{1 - \left(\frac{x}{s}\right)^2} \right)^2 & : |x| < s \end{cases}$$
(5.2)

Die Funktion wurde so normiert, daß die maximale Intensität gerade den Wert eins hat. Abbildung 5.6 zeigt ein nach obiger Gleichung berechnetes SH-Intensitätsprofil einer Domänenwand. Für einen Abstand $|x| \ge s$ ist die SH-Intensität maximal und konstant. Für |x| < s nimmt sie kontinuierlich ab und verschwindet bei x = 0. Die Phase des SH-Signals ändert sich dagegen unstetig. An der Domänenwand erhält man einen Phasensprung um 180°.



Abbildung 5.6: SH-Intensitätsprofil einer Domänenwand. Der Graph zeigt das Intensitätsprofil einer 180°-Domänenwand, wie es sich anhand Gleichung 5.2 berechnen läßt. Aufgetragen ist die Intensität gegen den auf die optische Auflösung normierten Abstand x/s von der Domänenwand.

Experimentell bestätigt wird das Modell durch die in Abbildung 5.7 gezeigten SH-Bilder einer YMnO₃-Probe. Auf jede Oberfläche der Probe wurde jeweils eine ITO-Elektrode aufgedampft. Die Messung der Phase der zweiten Harmonischen auf verschiedenen Bereichen der Probe ergibt, daß sich an der Oberfläche eine einzelne Domäne ausgebildet hat (Bild (a)). Kehrt man die Richtung des angelegten elektrischen Feldes um, ändert sich im Bereich der Elektrode die Orientierung des Ordnungsparameters und man erhält eine zweite Domäne (Bild (b)). Zwischen beiden Domänen erkennt man die Domänenwand in Form einer dunklen Linie. Die Breite der Linie beträgt durchschnittlich 20 μ m, was der optischen Auflösung der Abbildungsoptik entspricht.

Mit Hilfe von Gleichung 5.2 läßt sich die Gesamtintensität der zweiten Harmonischen berechnen, die von einer zweidimensionalen periodischen Anordnung von Domänen emittiert wird. Dazu integriert man Gleichung 5.2 über die Fläche $d \times d$ einer einzelnen Domäne (s. Abbildung 5.4 (a)). In Abbildung 5.8 ist die so berechnete Abhängigkeit der SH-Intensität als Funktion der Breite einer Domäne graphisch dargestellt. Zur Vereinfachung der Rechnung wurde die Integration nur für eine eindimensionale Anordnung von Domänen ausgeführt. Man kann zeigen, daß sich für eine zweidimensionale Anordnung näherungsweise das Quadrat der dargestellten Funktion ergibt [Maa02].

Aus der Rechnung ergibt sich, daß, wenn die Breite d der Domänen in der Größenordnung der optischen Auflösung s liegt, die Intensität der zweiten Harmonischen mit dem Quadrat von d stetig abnimmt. Im Grenzfall $d \rightarrow 0$ beträgt die Intensität gerade Null [Maa02]. Für $d \gg s$ läßt sich die Intensitätsänderung näherungsweise durch einen hyperbolischen Abfall beschreiben.

Damit gibt das Modell die Abhängigkeit der SH-Intensität von der Größe der Domänen qualitativ sehr gut wieder. Vergleicht man die Ergebnisse, die sich aus der Oberflächenverteilung und der Tiefenstaffelung der Domänen ergeben, erhält man grundsätzlich das glei-



Abbildung 5.7: Abbildung ferroelektrischer Domänenwände. Die abgebildete YMnO₃-Probe wurde nach der Politur der Oberflächen auf jeder Seite mit einer einzelnen ITO-Elektrode bedampft. Die Elektroden wurden durch mit Leitsilber befestigte Golddrähte kontaktiert, was zu einer Abschattung von Teilen der Probenoberfläche führt. Bei der Aufnahme von Bild (a) wurde ein Feld der Stärke $E_0 = -43$ kV/cm angelegt. Vor der Aufnahme von Bild (b) wurde die Richtung des angelegten Feldes umgekehrt.

che Verhalten. Beide Modelle führen auf ein Verschwinden des Signals im Grenzfall $d \rightarrow 0$. Vergleicht man jedoch die in den jeweiligen Fällen relevanten Längenskalen, zeigt sich, daß die Oberflächenverteilung der Domänen der dominante Effekt ist. Bei einer optischen Auflösung von $s \approx 20 \ \mu$ m ergibt sich ein Abfall auf 50 % des maximalen Signals schon bei einer Domänenbreite von etwa 50 μ m (s. Abbildung 5.8). Den gleichen Rückgang der Intensität erhält man aus der Tiefenstaffelung erst bei einer Dicke von 2 μ m, rechnet man mit einem Wert von 1, 4 μ m⁻¹ für die Absorptionskonstante (s. Abbildung 5.5). Darüber hinaus muß berücksichtigt werden, daß in einem realen Ferroelektrikum die Ausdehnung der Domänen an der Oberfläche typischerweise deutlich geringer ist als ihre Tiefenausdehnung. Dies ist eine Folge des keilförmigen Domänenwachstums an der Oberfläche, das in dem überwiegenden Teil der bekannten Ferroelektrika beobachtet wird [Son74].

Dagegen kann allein die Oberflächenverteilung der Domänen die Abweichung der Phase von den Grenzwerten 0° bzw. 180° nicht erklären. Der Grund liegt in der zuvor schon erläuterten unstetigen Änderung der Phase beim Übergang über eine Domänenwand.



Abbildung 5.8: Abhängigkeit der SH-Intensität von der Breite einer Domäne. Die SH-Intensität ist aufgetragen als Funktion der auf die optische Auflösung s normierten Breite d einer Domäne. Die Funktion wurde so normiert, daß die maximale SH-Intensität dem Wert eins entspricht. Bei der Aufintegration der Gesamtintensität tragen demnach nur Wellen mit einer Phase von 0° und 180° bei, was nicht zu einer Verschiebung der Phase des gesamten Signals, sondern nur zu einer Abnahme der Intensität führen kann. Verschiebungen der Phase können demnach allein aus der Tiefenstaffelung der Domänen resultieren. Die maximale Abweichung von den Grenzwerten liegt jeweils bei etwa 40° (s. Abbildung 5.5). Für die Berechnung der Abhängigkeit von der Oberflächenverteilung der Domänen hat das zur Konsequenz, daß man hier Wellen aufintegrieren muß, die eine Phasendifferenz kleiner als 180° aufweisen. Schon bei nur geringen Abweichungen der Phase von 90°, was mit den erhält man dann für das resultierende Signal im Mittel eine Phase von 90°, was mit den experimentell beobachteten Werten sehr gut übereinstimmt (s. Abbildung 5.3).

Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes

Die bisher diskutierten Modelle gehen von einer homogenen Verteilung der unterschiedlich orientierten Domänen aus. Dies ist naturgemäß eine grobe Vereinfachung. Für einen realen Kristall kann man lokale Abweichungen von der Gleichverteilung unterschiedlich orientierter Domänen erwarten. Dieser Vorstellung wird das in Abbildung 5.4 (c) dargestellte Modell eher gerecht. Darüber hinaus läßt sich mit Hilfe dieses Modells die Wirkung eines äußeren elektrischen Feldes beschreiben. Das Feld führt zu einer Asymmetrie in der Domänenverteilung, die im Grenzfall auf einen eindomänigen Zustand des Kristalls führt. Stärke und Richtung des Feldes werden in dem Modell durch den Parameter ε berücksichtigt, der die relative Dicke zweier entgegengesetzt orientierter Domänen angibt. Die Extremwerte 0 und 2 entsprechen den beiden möglichen eindomänigen Zuständen des Kristalls. Der Kristall mit einer idealen Gleichverteilung von Domänen wird durch den Wert $\varepsilon = 1$ beschrieben. Das Modell entspricht dann dem Modell der periodischen Tiefenstaffelung von Domänen gleicher Dicke.

Intensität und Phase der zweiten Harmonischen lassen sich wiederum mit Hilfe von Gleichung 5.1 berechnen. Die Ergebnisse für unterschiedliche Werte des Parameters d sind in den beiden Diagrammen in Abbildung 5.9 dargestellt. Betrachtet man zunächst allein die Abhängigkeit der Phase von der relativen Dicke ε , erhält man unabhängig vom Betrag von d eine kontinuierliche Änderung der Phase um 180°. Der Kurvenverlauf nähert sich dabei mit abnehmendem d immer mehr einer Stufenfunktion an. Hieraus ergibt sich, daß die zu erwartende Phase mit abnehmender Ausdehnung der Domänen in zunehmendem Maße sensitiv auf leichte Asymmetrien in der Domänenverteilung ist.

Bezüglich der Änderung der SH-Intensität ergibt sich unabhängig von d ein qualitativ ähnlicher Verlauf. Für die Grenzfälle $\varepsilon = 0$ bzw. $\varepsilon = 2$ ist die SH-Intensität jeweils maximal. Zwischen diesen Grenzwerten durchläuft die Intensität ein Minimum, welches näherungsweise für den Wert von ε erreicht wird, an dem die Phase 90° beträgt. Im Grenzfall $d \to 0$ geht die SH-Intensität auf null zurück. Für $d \ge 1$ macht sich der Effekt der Quasiphasenanpassung in Form einer geringen Überhöhung der SH-Intensität bemerkbar.

Experimentell konnten die Ergebnisse der Modellrechnung anhand der Untersuchung verschiedener Proben, die sich kontinuierlich ändernden elektrischen Feldern ausgesetzt waren, bestätigt werden [Maa02]. Ausgehend vom eindomänigen Zustand beobachtet man sowohl das Durchlaufen eines Intensitätsminimums als auch eine kontinuierliche Änderung der Phase beim Übergang in den Zustand mit entgegengesetzt orientierter Polarisation.



Relative Domänendicke ϵ

Abbildung 5.9: Abhängigkeit der SH-Intensität und Phase von der relativen Dicke zweier Domänen. Die Diagramme zeigen die Änderung der Intensität und der Phase der zweiten Harmonischen für das Modell einer periodischen Anordnung von Domänenpaaren konstanter Dicke 2*d*. Beide Größen sind für verschiedene Werte von *d* aufgetragen als Funktion der relativen Dicke ε der Domänen zueinander. Die SH-Intensität wurde so normiert, daß sich für die Grenzfälle $\varepsilon = 0$ bzw. $\varepsilon = 2$ ein Wert von eins ergibt.

Diskussion

Das experimentell beobachtete Verhalten der zweiten Harmonischen bezüglich Intensität und Phase in den hier untersuchten Ferroelektrika wird durch obige Modelle qualitativ sehr gut beschrieben. Insbesondere können die Ergebnisse für einen Kristall mit einer vieldomänigen Struktur mit Hilfe der Modelle erklärt werden. Mit abnehmender Ausdehnung der Domänen verringert sich die SH-Intensität stetig und verschwindet gänzlich im Grenzfall unendlich kleiner Domänen. Wie in Abschnitt 1.2.1 diskutiert, kann die Annäherung an diesen Grenzfall auf makroskopischer Ebene als allmählicher Übergang in einen inversionssymmetrischen Zustand angesehen werden, für den, dem Neumannschen Prinzip folgend, ein ferroelektrischer Beitrag zur zweiten Harmonischen nicht mehr erlaubt ist.

Den hier entwickelten Modellen folgend, kann die Abnahme der Intensität im wesentlichen auf Beugungs- und Interferenzeffekte infolge der Abbildung der Probenoberfläche auf den Detektor zurückgeführt werden. Die beobachtete Phasenverschiebung mit abnehmender Domänengröße beruht ausschließlich auf der Staffelung der Domänen entlang der z-Achse des Kristalls. Die Kombination dieses Effektes mit dem Beugungseffekt führt schon mit der vereinfachenden Annahme einer periodischen Anordnung von Domänen gleicher Ausdehnung zu einer mittleren Phasenverschiebung von $\approx 90^{\circ}$. Ein realistischeres Bild liefert die Berücksichtigung einer asymmetrischen Verteilung der Domänen entlang der z-Achse. Mit diesem Modell lassen sich auch größere Abweichungen vom 90° -Wert erklären.

Das Modell der asymmetrischen Domänenverteilung beschreibt qualitativ auch die Konsequenzen der Ausrichtung der Domänen im elektrischen Feld. Ausgehend von einem eindomänigen Zustand führt das Anlegen eines elektrischen Feldes antiparallel zur Richtung der spontanen Polarisation zur Bildung kleiner Domänenstrukturen, was in einer Änderung der Phase der zweiten Harmonischen resultiert. Die Phase ändert sich kontinuierlich um insgesamt 180°, wenn wieder der eindomänige Zustand mit einer Ausrichtung der Polarisation parallel zum angelegten Feld erreicht wird. Gleichzeitig erreicht die SH-Intensität ein Minimum, wenn ein vieldomäniger Zustand mit Domänen geringer Ausdehnung durchlaufen wird.

Ein weiteres Phänomen im Zusammenhang mit der Untersuchung ferroelektrischer Kristalle ist das Auftreten polarisierter Oberflächenschichten [Fat67, Lin77]. Experimentell macht sich dieser Effekt durch eine Asymmetrie in der Phasen- und Intensitätsabhängigkeit der zweiten Harmonischen von der Richtung eines äußeren elektrischen Feldes bemerkbar. Experimentell konnte ein derartiges Verhalten an verschiedenen Manganit-Proben nachgewiesen und durch geeignete Erweiterungen der hier diskutierten Modelle qualitativ sehr gut beschrieben werden [Maa02].

Anzumerken ist, daß die diskutierten Modelle nicht allein auf Kristalle mit ferroelektrischer Domänenstruktur beschränkt sind. Grundsätzlich lassen sich auf diese Weise die Auswirkungen beliebiger 180°-Domänenstrukturen auf die angeregte zweite Harmonische beschreiben. Greift man exemplarisch z. B. die Abbildung von Domänenwänden heraus, zeigt ein Vergleich mit Abbildung 4.16, daß auch im Bereich der Wände der auf die magnetische Ordnung zurückgehenden Domänen eine Abnahme der SH-Intensität auftritt.

5.2 Ferroelektromagnetische Domänen

In Kapitel 4 wurden SH-Bilder von hexagonalen Manganitkristallen gezeigt, die mit dem ferroelektromagnetischen Beitrag $\hat{\chi}^{ED} \propto \hat{\mathcal{P}}\hat{\ell}$ der nichtlinearen Suszeptibilität aufgenommen worden sind. Auf verschiedenen dieser Bilder waren Domänenstrukturen anhand der als dunkle Linien sichtbaren Domänenwände erkennbar, was auf die Änderung des Vorzeichens des Ordnungsparameters in unterschiedlichen Domänen zurückzuführen ist. Im Falle des ferroelektromagnetischen SH-Beitrags kehrt sich das Vorzeichen des Produktes $\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell}$ des ferroelektrischen mit dem antiferromagnetischen Ordnungsparameter um. Entsprechend zeigen die Bilder die ferroelektromagnetische Domänenstruktur der Manganite.

Da sich zwei ferroelektromagnetische Domänen durch das Vorzeichen des Produkts $\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell}$ unterscheiden, bilden sie eine 180°-Domänenstruktur aus. Dementsprechend muß sich für die auf unterschiedlichen Domänen gemessene zweite Harmonische eine Phasendifferenz von 180° ergeben. Die experimentelle Bestätigung dieser Annahme zeigt Abbildung 5.10. Über den gesamten Spektralbereich der ${}^{5}\Gamma_{6}$ -Resonanz wurde in YMnO₃ unabhängig von der SH-Energie eine Phasendifferenz von 180° gemessen.

Abbildung 5.11 zeigt drei SH-Interferenzbilder einer YMnO₃-Probe, die aus der Überlagerung des ferroelektromagnetischen Beitrags der Probe mit einem externen Referenzsignal entstanden sind. Gemäß den Ausführungen in Abschnitt 2.3.4 entsprechen die hellen und dunklen Bereiche einem positiven bzw. negativen Vorzeichen des Produktes $\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell}$ und damit der ferroelektromagnetischen Domänenstruktur. Bild (a) zeigt die Vorderseite, die Bilder (b) und (c) die Rückseite der Probe, deren z-Achse senkrecht zur Oberfläche orientiert ist. Die Dicke der Probe ist mit 19 μ m so gering, daß auf beiden Seiten korrespon-



Abbildung 5.10: Spektrale Abhängigkeit der Phasendifferenz zwischen zwei Domänen. Dargestellt ist die Phasendifferenz $\Delta \psi$ der von zwei ferroelektromagnetischen Domänen emittierten zweiten Harmonischen für verschiedene SH-Energien im Spektralbereich der ${}^{5}\Gamma_{6}$ -Resonanz (schwarze Punkte). Die Messungen wurden einer YMnO₃-Probe an bei T = 6 K durchgeführt. Zusätzlich ist das zugehörige SH-Spektrum abgebildet (schwarze Linie).

dierende Domänenstrukturen erkennbar sind. Im Fall von Bild (c), bei dem die Probe um eine kristalline x-Achse gedreht worden ist, kehrt sich der Kontrast auf jeder Domäne um. Dagegen führt eine Drehung der Probe um eine y-Achse nicht zu einer Kontrastumkehr.

Dies entspricht genau dem Transformationsverhalten der beiden Ordnungsparameter $\hat{\ell}$ und $\hat{\mathcal{P}}$. Wie Tabelle 5.1 zu entnehmen ist, kehrt sich der antiferromagnetische Ordnungsparameter für YMnO₃ (α_x -Ordnung, Punktgruppe <u>6mm</u>) nur im Falle einer Drehung der Probe um die *y*-Achse um, während sich das Vorzeichen von $\hat{\mathcal{P}}$ unabhängig von der Rotationsachse immer umkehrt. Damit ergibt sich für das Produkt beider Ordnungsparameter die beobachtete Umkehr des Kontrastes.

Achse	$\hat{\mathcal{P}}$	$\hat{\ell}$	$\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell}$	k_z
x	_	+	_	_
y			+	_
z	+	_	_	+

Tabelle 5.1: Rotationsabhängigkeit der Ordnungsparameter und des Wellenvektors. Die Tabelle zeigt die Änderung des Vorzeichens der Ordnungsparameter $\hat{\ell}$ und $\hat{\mathcal{P}}$ sowie des Produktes $\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell}$ unter Anwendung einer 180°-Rotation um eine der drei Achsen des Kristalls. Die Angaben bezüglich $\hat{\ell}$ und $\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell}$ gelten für eine α_x -Ordnung der Manganspins. Im Falle des α_y -Modells kehren sich die Vorzeichen gerade um. Zusätzlich ist das Transformationsverhalten der z-Komponente des Wellenvektors \vec{k} angegeben.

Es muß jedoch angemerkt werden, daß das Resultat auch mit einem allein linear an die antiferromagnetische Ordnung gekoppelten magnetischen Dipol- oder elektrischen Quadrupolbeitrag verträglich ist. Aus der Lösung der nichtlinearen Wellengleichung ergibt sich für diese beiden Fällen eine lineare Abhängigkeit der nichtlinearen Quellterme vom Wellenvektor \vec{k} der Grundwelle (s. Gleichung 2.6). Für den hier betrachteten Fall, daß der \vec{k} -Vektor parallel zur z-Achse des Kristalls ausgerichtet ist, hängt die Phase der zweiten Harmonischen dann linear von der z-Komponente des Wellenvektors ab. Deren Vorzeichen ändert sich bei einer Drehung der Probe um eine beliebige x- oder y-Achse des Kristalls, was zusammen mit dem Transformationsverhalten von $\hat{\ell}$ zu dem hier beobachteten Verhalten der Phase des SH-Signals des Kristalls führen würde. Eine Entscheidung zwischen ferroelektromagnetischem elektrischen Dipolbeitrag und antiferromagnetischem magnetischen Dipol- oder elektrischen Quadrupolbeitrag ist daher allein aufgrund der Domänentopographie bzw. der Phasenmessung nicht möglich, sondern nur unter Einbeziehung der Polarisationsabhängigkeit der zweiten Harmonischen, wie es in Kapitel 4 dargestellt wurde.



Abbildung 5.11: Ferroelektromagnetische Domänen in YMnO₃. Die Abbildung zeigt drei SH-Interferenzbilder einer 19 μ m dicken YMnO₃-Probe. Die Bilder wurden bei einer Temperatur von 6 K mit Hilfe eines externen Referenzsignals aufgenommen. In den Bildern (b) und (c) wurde die Probe gegenüber Bild (a) um 180° um eine *y*- bzw. *x*-Achse gedreht.

5.2.1 Experimenteller Nachweis einer Kopplung der elektrischen und magnetischen Ordnung

Die in Abbildung 5.11 gezeigten Bilder spiegeln die Verteilung des Produktes $\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell}$ des ferroelektrischen und antiferromagnetischen Ordnungsparameters wider. Nach der Diskussion in Abschnitt 1.4.2 rechtfertigt dies die Verwendung des Begriffs "ferroelektromagnetische Domänenstruktur". Ob jedoch dieser Domänenstruktur auch eine Kopplung zwischen der elektrischen und magnetischen Ordnung zugrunde liegt, die es erlaubt, sie als neuen physikalischen Zustand und nicht als bloße Überlagerung zweier unabhängiger Ordnungsstrukturen zu verstehen, geht aus den Bildern nicht hervor.

Um diese Frage zu klären, müssen zusätzlich auch die ferroelektrische und antiferromagnetische Domänenstruktur untersucht werden. Wie es in Anschnitt 2.3.4 dargelegt wurde, kann die antiferromagnetische Domänenstruktur mit Hilfe der Überlagerung des ferroelektrischen und ferroelektromagnetischen SH-Beitrags dargestellt werden. Nach Tabelle 2.9 ergibt sich in dem Fall für den Interferenzterm die Abhängigkeit $\hat{\mathcal{P}}^2 \hat{\ell} = \hat{\ell}$.

Abbildung 5.12 zeigt das Ergebnis der verschiedenen Topographie experimente für eine YMnO₃-Probe, die auf beiden Seiten poliert und mit transparenten ITO-Elektro den präpariert worden ist, um die ferroelektrische Domänenstruktur gezielt ausrichten zu können. Bild (a) zeigt die oberhalb der Néeltemperatur aufgenommene ferroelektrische Domänenstruktur. Infolge des angelegten elektrischen Feldes haben sich unter anderem zwei große ferroelektrische Domänen an der Probenoberfläche formiert.

Bild (b) zeigt die unterhalb der Néeltemperatur aufgenommene ferroelektromagnetische Domänenstruktur. Ein Vergleich der Domänenstrukturen in den Bildern (a) und (b) zeigt, daß die Struktur der ferroelektromagnetischen Domänen *unabhängig* von der ferroelektrischen Domänenstruktur ist. Die Umorientierung der ferroelektrischen Polarisation, die nach Abbildung 2.1 in dem Bild sichtbar sein sollte, ist nicht zu erkennen. Dieses läßt sich nur mit der Annahme erklären, daß jede Änderung der Orientierung von $\hat{\mathcal{P}}$ mit einer *gleichzeitigen* Änderung des antiferromagnetischen Ordnungsparameters $\hat{\ell}$ einhergeht, so daß das Produkt $\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell}$ an jeder ferroelektrischen Domänenwand sein Vorzeichen beibehält.

Dies wird bestätigt durch Bild (c), das die antiferromagnetische Domänenstruktur zeigt. Die im Bild erkennbare Domänenstruktur entspricht exakt der Überlagerung der Domänenstrukturen aus den Bildern (a) und (b). Klar erkennbar ist die Umkehrung des Kontrastes an jeder ferroelektrischen Domänenwand.

Um auszuschließen, daß die Ergebnisse allein auf die unterschiedlichen experimentellen Bedingungen (Temperatur und Orientierung der Probe bezüglich der Einstrahlrichtung der Grundwelle) zurückzuführen sind, wurde einerseits die ferroelektrische Domänenstruktur auch unterhalb der Néeltemperatur, anderseits die ferroelektromagnetische Domänenstruktur bei verschieden Kippwinkeln aufgenommen. Jedoch konnten keine Abweichungen der jeweiligen Domänenstrukturen festgestellt werden. Die mehrmalige Erhöhung der Temperatur über die Néeltemperatur und das anschließende Abkühlen führt jeweils zu einer neuen Verteilung der ferroelektromagnetischen Domänen, die jedoch *immer* unabhängig von der ferroelektrischen Domänenstruktur ist. Die gleiche Beobachtung wurde auch an anderen Proben gemacht.

Aus dem Experiment ergibt sich damit eindeutig, daß unterhalb der Néeltemperatur in den hexagonalen Manganiten eine unabhängige ferroelektromagnetische Domänenstruktur

existiert. Die Ausbildung der antiferromagnetischen Domänenstruktur ist dagegen *nicht* unabhängig. Eine Umkehrung von $\hat{\mathcal{P}}$ an einer ferroelektromagnetischen Domänenwand erzwingt eine simultane Änderung der Orientierung von $\hat{\ell}$. Innerhalb einer ferroelektrischen Domäne kann sich die Orientierung des antiferromagnetischen Ordnungsparameters, wie ein Vergleich der Bilder in Abbildung 2.1 zeigt, dagegen beliebig ändern. Die Kopplung der Ordnungsparameter ist demnach kein Volumeneffekt, sondern ein Effekt, der allein auf einen Wechselwirkungsmechanismus an den ferroelektrischen Domänenwänden zurückzuführen ist.



Abbildung 5.12: Nachweis ferroelektromagnetischer Domänen in YMnO₃. Die drei Bilder zeigen die ferroelektrische (a), ferroelektromagnetische (b) und antiferromagnetische (c) Domänenstruktur in YMnO₃. Die Zuordnung erfolgt anhand der Abhängigkeit von den jeweiligen Ordnungsparametern. Deren Verteilung ist zu jedem Bild noch einmal schematisch dargestellt. Die Bilder (a) und (b) wurden mit Hilfe einer externen Referenz aufgenommen. Bild (c) resultiert aus der Interferenz des ferroelektrischen und ferroelektromagnetischen Beitrags zur zweiten Harmonischen. Die ferroelektrische Domänenstruktur wurde bei T = 77 K, die beiden anderen Domänenstrukturen bei T = 6 K aufgenommen. Die Energie der zweiten Harmonischen betrug jeweils $E_{SH} = 2,461$ eV. Um einen i-Tensor-Beitrag zur zweiten Harmonischen anregen zu können, wurde die Probe bei der Aufnahme der Bilder (a) und (c) jeweils um etwa 30° um eine der y-Achsen des Kristalls verkippt. Auf diese Weise konnte die χ_{zyy} -Komponente des i-Tensors angeregt werden. Bei der Aufnahme von Bild (b) wurde die Probenoberfläche senkrecht zur Richtung des Wellenvektors der Grundwelle ausgerichtet.



5.13: Abbildung Spin-Umkehr an einer ferroelektrischen Domänenwand. Bild (a)zeigt die Orientierung der Manganspins in der xy-Ebene bei z= 0 in der Umgebung ferroelektrieiner schen/antiferromagnetischen Domänenwand. Bild (b) zeigt Ausschnitt den gleichen als Projektion auf die xz-Ebene. Durchgezogene und gestrichelte Linien in Bild (a) geben die Pfade des Mn-O(4)-Mn- bzw. Mn-O(3)-Mn-Superaustauschs an. Fettgedruckte Linien deuten die Modifikation des Austauschs über die Domänenwand an. (s. auch Abbildung 1.3)

Wie schon in Abschnitt 1.4.2 diskutiert wurde, kann das Produkt $\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell}$ nicht als neuer Ordnungsparameter aufgefaßt werden. Aus der Symmetrie der hexagonalen Manganite ergibt sich die Forderung nach vier Domänenzuständen, die durch die vier unterschiedlichen Vorzeichenkombinationen der beiden Ordnungsparameter $\hat{\mathcal{P}}$ und $\hat{\ell}$ ((+,+), (+,-), (-,-), (-,+)) definiert sind [Aiz70b]. Der Kopplungsmechanismus an der ferroelektrischen Domänenwand führt jedoch dazu, daß mit Hilfe der zweiten Harmonischen jeweils die Kombinationen (+,+), (-,-) und (+,-), (-,+) nicht unterscheidbar sind.

Eine Erklärung des Kopplungsmechanismus auf der Grundlage des linearen magnetoelektrischen Effekts ist nicht möglich. Aufgrund der Symmetrie der magnetischen Ordnung (Punktgruppe <u>6mm</u> für YMnO₃) ist, wie in Abschnitt 1.4 erläutert wurde, der magnetoelektrische Tensor $\hat{\alpha}$ nicht erlaubt.

Ein mikroskopisches Modell zur Erklärung des zugrundeliegenden physikalischen Mechanismus wurde von Tanabe *et al.* entwickelt [Tan02]. Es beruht auf einer Änderung des magnetischen Superaustauschs an einer ferroelektrischen Domänenwand.

Abbildung 5.13 zeigt schematisch eine ferroelektrische Domänenwand, an der eine gleichzeitige Umkehr der antiferromagnetischen Ordnung auftritt, so daß der gezeigte Ausschnitt der Kristallstruktur einer einzelnen ferroelektromagnetischen Domäne entspricht. Der magnetische Superaustausch zweier benachbarter Mn^{3+} -Ionen erfolgt in der xy-Ebene in erster Linie über zwei Pfade, die über die Sauerstoffionen auf den Positionen O(3) sowie O(4) führen. Prinzipiell ist es möglich, daß sich infolge der Gitterverzerrung entlang der ferroelektrischen Domänenwand die Werte der entsprechenden Austauschintegrale in der Weise ändern, daß eine ferromagnetische Kopplung der Mn^{3+} -Spins auf beiden Seiten der Wand erfolgt, was in einer Umkehr des antiferromagnetischen Ordnungsparameters resultiert [Tan02]. Eine alternative makroskopische Erklärung ist auf der Grundlage einer magnetoelastischen Wechselwirkung an der ferroelektromagnetischen Domänenwand, die in den Manganiten aufgrund ihrer Symmetrie erlaubt wäre [Bir66], möglich. In welcher Weise die Umkehrung der magnetischen Ordnung an einer antiferromagnetischen Domänenwand in den hexagonalen Manganiten erfolgt, ist bisher nicht bekannt. Grundsätzlich können die antiferromagnetischen Domänenwände jedoch eine schwache Magnetisierung aufweisen [Bar88, Prí97]. Dies würde das Auftreten eines magnetoelastischen Effekts an einer ferroelektrischen Domänenwand ermöglichen.

5.2.2 *E*-Feld induzierter α - β -Übergang in HoMnO₃

Ein weiterer Kopplungseffekt zwischen elektrischer und magnetischer Ordnung wurde in HoMnO₃ beobachtet. Abbildung 5.14 zeigt das SH-Bild einer HoMnO₃-Probe, das mit dem ferroelektromagnetischen Anteil der zweiten Harmonischen aufgenommen wurde. Deutlich erkennbar sind die beiden halbkreisförmigen Bereiche mit geringerer SH-Intensität. An diesen Stellen wurde die Probe mit ITO-Elektroden bedampft und einander entgegengesetzt orientierten externen elektrischen Feldern ausgesetzt. Offensichtlich führt dies zu einem Verschwinden des c-Tensor-Beitrags zur zweiten Harmonischen. Auf dem linken Bereich der Probe wurde durch das Anlegen des elektrischen Feldes kein eindomäniger Zustand erreicht. Man beobachtet hier zwar ebenfalls eine Abnahme der SH-Intensität, jedoch keine völlige Auslöschung.



Abbildung 5.14: α - β -Übergang in HoMnO₃. Das dargestellte Bild wurde mit dem ferroelektromagnetischen Anteil der zweiten Harmonischen bei T = 6 K und $E_{SH} = 2,46$ eV aufgenommen. Die Probe wurde zuvor mit zwei halbkreisförmigen ITO-Elektroden bedampft, an die jeweils in entgegengesetzter Richtung orientierte externe elektrische Feldern angelegt wurden. Deutlich zeichnen sich die beiden mit ITO-Elektroden versehenen Bereiche der Probe durch die geringe SH-Intensität ab.

Um zu überprüfen, daß es sich nicht um einen Sekundäreffekt infolge der ITO-Elektroden handelt, wurde die Probe auch im Zustand mit nicht ausgerichteten ferroelektrischen Domänen untersucht. Hier zeigen sich keine Unterschiede zwischen den freien und mit ITO bedampften Teilen der Oberfläche.

Erklärt werden kann der Effekt durch einen direkten Übergang zu einer β -Ordnung der Spins unterhalb der Néeltemperatur. Darauf weist hin, daß im gesamten Temperaturbereich unterhalb T_N weder ein χ_{xxx} - noch ein χ_{yyy} -Beitrag zur zweiten Harmonischen nachgewiesen werden konnte. Dies ist nach den in Kapitel 2 diskutierten SH-Auswahlregeln nur durch eine β -Ordnung der Spins erklärbar. Einen indirekten Hinweis auf die Richtigkeit dieser Annahme gibt die Verteilung der Domänenstruktur, die auf dem linken Bereich der Probe zu erkennen ist. Ähnliche Domänenstrukturen geringer Größe wurden bei anderen Proben beim Phasenübergang vom β - zum α -Modell beobachtet [Deg01b].

Über die physikalische Ursache des Effektes kann an dieser Stelle nur spekuliert werden. Da Übergänge zu einer β -Ordnung bisher nur in den Verbindungen beobachtet wurden, in denen das R^{3+} -Ion einen nicht verschwindenden Spin besitzt und eine langreichweitige magnetische Ordnung der Seltenerdionen existiert [Deg01b], ist die Annahme einer Wechselwirkung mit den Spins der Seltenerdionen naheliegend. Dies würde ebenfalls das unterschiedliche Verhalten von YMnO₃ erklären, da die Y³⁺-Ionen keinen Spin besitzen. Prinzipiell könnte die Wechselwirkung auf dem spontanen linearen magnetoelektrischen Effekt basieren, der im Fall einer β -Ordnung erlaubt ist. Eine Absenkung der Gesamtenergie infolge der magnetoelektrischen Wechselwirkung könnten unterhalb der Néeltemperatur zu einem spontanen Übergang zur β -Ordnung führen.

Bisher wurde der Effekt nur in $HoMnO_3$ beobachtet. Ob er auch in anderen hexagonalen Seltenerdmanganiten auftritt, wurde bisher noch nicht untersucht. Ähnliche Wechselwirkung zwischen der elektrischen und magnetischen Ordnung in den hexagonalen Manganiten wurden von anderen Gruppen bisher noch nicht beobachtet.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die elektrische und magnetische Ordnung der hexagonalen Manganite RMnO₃ mit R = Sc, Y, Ho, Er, Tm, Yb und Lu untersucht. An erster Stelle stand dabei die Frage nach der antiferromagnetischen Ordnung der Mn³⁺-Spins in diesen Verbindungen. Die Untersuchungen wurden durchgeführt mit Hilfe der Erzeugung der zweiten Harmonischen. Ein weiteres Ziel der Arbeit war es, diesen Prozeß in den hexagonalen Manganiten besser zu verstehen und die Art der Ankopplung der beobachteten Signale an die elektrische und magnetische Ordnung zu ermitteln. Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit betraf die ferroelektromagnetischen Eigenschaften der hexagonalen Manganite. Dabei stand die Untersuchung der elektrischen und magnetischen Domänenstruktur und der Versuch, einen neuen Ordnungszustand, den der ferroelektromagnetischen Domänen, nachzuweisen, im Mittelpunkt des Interesses. Hierzu war die Entwicklung einer neuen Technik zur Topographie von Domänenstrukturen mittels der Erzeugung der zweiten Harmonischen notwendig.

Mit Hilfe der temperatur- und polarisationsabhängigen Spektroskopie der zweiten Harmonischen konnte erstmals für alle hexagonalen $RMnO_3$ -Verbindungen ein vollständiges Phasendiagramm der Ordnung der Mn^{3+} -Spins bestimmt werden. Dabei wurde zweifelsfrei nachgewiesen, daß die Spinfrustration des triangulären Spingitters durch eine Ordnung jeweils nach einem der sogenannten α -Modelle überwunden wird. Ergebnisse anderer Veröffentlichungen, in denen basierend auf Neutronenstreuexperimenten eine Ordnung nach dem alternativen β -Modell postuliert wird, konnten somit widerlegt werden.

Im einzelnen können drei Varianten der α -Ordnung in den verschiedenen Manganiten auftreten. In YMnO₃ liegt eine Ordnung nach dem α_x -Modell (Punktgruppe <u>6mm</u>) vor, bei der jeder Spin sich parallel zu einer x-Achse ausrichtet. Dagegen sind in ErMnO₃, TmMnO₃ und YbMnO₃ die Spins parallel zu y-Achse orientiert, was dem α_y -Modell (Punktgruppe <u>6mm</u>) entspricht. In den Verbindungen ScMnO₃, HoMnO₃ und LuMnO₃ erfolgt unterhalb der Néeltemperatur eine Reorientierung der Spins, bei der sich die Spins zunächst entlang der y-Achse und bei tiefer Temperatur entlang der x-Achse ausrichten. Die Reorientierung wurde für LuMnO₃ hier zum erstenmal beobachtet.

Die Reorientierung erfolgt nicht instantan, sondern über einen Zwischenzustand niedriger Symmetrie, bei dem die Spins einen Winkel φ_{Spin} mit der *x*-Achse einschließen. Diese Ordnung wird als α_{ρ} -Modell (Punktgruppe <u>6</u>) bezeichnet. Auf der Grundlage eines einfachen geometrischen Modells wurde eine Methode entwickelt, um den Betrag des Spinwinkels φ_{Spin} zu ermitteln. Unter Ausnutzung der hohen Ortsauflösung, die die Anwendung der nichtlinearen Optik im Gegensatz zur Neutronenstreuung besitzt, war es möglich, die exakte räumliche Verteilung des Spinwinkels zu bestimmen. Damit konnte für ScMnO₃ die Koexistenz der drei möglichen Spinordnungen bei einer Temperatur nachgewiesen werden. Die Instabilität der magnetischen Ordnung, die sich in dieser Phasenkoexistenz zeigt, liegt in der geringen Anisotropie der magnetischen Ordnung der Manganite begründet. Einen weiteren Hinweis darauf liefert die erstmalige Beobachtung eines photomagnetischen Effekts in ScMnO₃. Dieser äußert sich in einer Änderung des Spinwinkels sowie in einer Änderung der Struktur der magnetischen Domänen. Im Gegensatz zu ähnlichen Effekten, die in anderen Verbindungen beobachtet wurden und meist eine Abhängigkeit von der Zirkularpolarisation des Lichtes aufweisen, zeigt der Effekt in ScMnO₃ eine Abhängigkeit von der Richtung der linearen Polarisation bezüglich der kristallinen Achsen.

Es wurden zwei elektrische Dipolbeiträge zur zweiten Harmonischen in den hexagonalen Manganiten nachgewiesen: ein i-Tensor-Beitrag $\hat{\chi}^{ED} \propto \hat{\mathcal{P}}$, der linear an die ferroelektrische Ordnung der Manganite gekoppelt ist, und ein ferroelektromagnetischer c-Tensor-Beitrag $\hat{\chi}^{ED} \propto \hat{\mathcal{P}}\hat{\ell}$, der bilinear sowohl an die antiferromagnetische als auch an die ferroelektrische Ordnung gekoppelt ist. Eine derartige bilineare Kopplung einer nichtlinearen Suszeptibilität konnte zuvor noch nicht experimentell nachgewiesen werden.

Die spektrale Abhängigkeit einzelner Komponenten der beiden nichtlinearen Suszeptibilitäten wurde im Bereich der ${}^{5}\Gamma_{5}$ - und ${}^{5}\Gamma_{6}$ -Resonanzen der 3*d*-Niveaus der Mn³⁺-Ionen zwischen $E_{SH} = 1, 2 - 3, 0$ eV untersucht. Anhand der Spektren konnten nähere Informationen über die Feinstruktur der 3*d*-Niveaus gewonnen werden. Darüber hinaus wurde eine charakteristische Abhängigkeit der spektralen Intensitätsverteilung der c-Tensor-Beiträge von der magnetischen Ordnung der Manganionen beobachtet. Diese liefert einen zusätzlichen spektralen Freiheitsgrad, der die Grundlage für die hier entwickelte Methode der Berechnung des Spinwinkels φ_{Spin} ist.

Mit Hilfe der ferroelektrischen und ferroelektromagnetischen Beiträge zur zweiten Harmonischen war es möglich, die Topologie der elektrischen und magnetischen Domänen zu untersuchen. Experimentelle Grundlage der nichtlinearen Domänentopographie ist die ortsaufgelöste nichtlineare Phasenmessung. Um die hier vorgestellten Experimente durchführen zu können, wurden die bisher bekannten Methoden weiterentwickelt. Dies betrifft zum einen die neuartige Verwendung eines Soleil-Babinet-Kompensators als Phasenschieber, zum anderen den Einbau einer dispersionsfreien optischen Abbildung zwischen der Probe und der Referenz mit Hilfe eines sphärischen Hohlspiegels.

Zur Erklärung der Ergebnisse, die sich aus der Untersuchung ferroelektrischer Domänenstrukturen ergaben, wurden einfache Interferenz-Modelle entwickelt. Mit ihnen ist es möglich, die Phasen- und Intensitätsabhängigkeit der zweiten Harmonischen von der Ausrichtung und Größe der Domänen zu beschreiben. Daneben wurde ein Modell zur Erklärung der Abbildung von Domänenwänden mittels der zweiten Harmonischen abgeleitet.

Aus den Untersuchungen der magnetischen Domänenstruktur geht hervor, daß in den hexagonalen Manganiten neben der unabhängigen ferroelektrischen Domänenstruktur eine in dieser Form bisher nicht beobachtete, durch das Produkt $\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell}$ der Ordnungsparameter charakterisierte unabhängige ferroelektromagnetische Domänenstruktur existiert. Innerhalb derselben ferroelektromagnetischen Domäne sind entweder beide Ordnungsparameter in gleicher oder entgegengesetzter Richtung orientiert. Die Ausrichtung des antiferromagnetischen Ordnungsparameters $\hat{\ell}$ ist an die Ausrichtung des ferroelektrischen Ordnungsparameters $\hat{\mathcal{P}}$ in der Weise gekoppelt, daß an jeder ferroelektrischen Domänenwand eine Umorientierung von $\hat{\ell}$ erfolgt. Antiferromagnetische Domänen bilden in den hexagonalen Manganiten damit keine unabhängige Struktur aus.
Bei der Kopplung der beiden Ordnungsparameter handelt sich nicht um einen Volumeneffekt, sondern um eine rein auf die ferroelektrische Domänenwand beschränkte Wechselwirkung zwischen der elektrischen und magnetischen Ordnung. Welcher Natur diese Wechselwirkung ist, konnte bisher noch nicht geklärt werden. Die ersten entwickelten Modelle basieren auf einer Modifikation des magnetischen Austauschs oder einer magnetoelastischen Wechselwirkung innerhalb der ferroelektrischen Domänenwand. Auch konnte bisher noch nicht die Ursache für die in HoMnO₃ beobachtete Wechselwirkung zwischen der elektrischen und der magnetischen Ordnung geklärt werden, die zum Auftreten einer β -Ordnung der Manganspins unterhalb der Néeltemperatur führt.

Ausblick

Angeregt durch neue experimentelle Ergebnisse und theoretische Modelle hat in den letzten Jahren die Forschungsaktivität auf dem Gebiet der ferroelektromagnetischen Kristalle wieder stark zugenommen [Hil00]. Der im Rahmen dieser Arbeit erfolgte Nachweis einer Kopplung zwischen der elektrischen und der magnetische Ordnung in den hexagonalen Manganiten leistet einen wichtigen Beitrag zum besseren Verständnis dieser Materialien. Für die Gruppe der hexagonalen Manganite ist es der erste eindeutige Nachweis eines Effektes, der direkt auf ihre ferroelektromagnetische Natur zurückzuführen ist. Darüber hinaus ist er eines der wenigen bisher bekannten Kopplungsphänomene in Ferroelektromagnetika überhaupt.

Ermöglicht wurde der Nachweis der Kopplung zwischen elektrischer und magnetischer Ordnung durch die Sensitivität nichtlinearer optischer Prozesses im allgemeinen und der Erzeugung der zweiten Harmonischen im besonderen gegenüber der Symmetrie eines Systems, weitestgehend unabhängig von dessen physikalischer Natur. Damit sind nichtlinear-optische Techniken prädestiniert für die Untersuchung von vielfach geordneten Systemen wie den Ferroelektromagnetika. Aber auch auf andere Materialien lassen sich diese Techniken übertragen. Erfolgreich konnte dieses z. B. an den magnetoresistiven orthorhombischen Manganiten demonstriert werden, die eine Koexistenz von magnetischen Ordnung und Ladungs- und Orbitalordnung besitzen [Fie01]. Ein anderes Beispiel für vielfach geordnete Systeme sind trianguläre, geometrisch frustrierte Antiferromagnete, die, im Gegensatz zu den hexagonalen Manganiten, eine chirale Ordnung besitzen, die zur Ausbildung von Chiralitätsdomänen führt [Pla00]. Bezüglich der magnetischen und chiralen Ordnung ergeben sich ähnliche Fragestellungen nach Kopplungsmechanismen wie in den hier untersuchten Ferroelektromagnetika.

Neben der Sensitivität gegenüber der Symmetrie ist es der mit der Erzeugung der zweiten Harmonischen verbundene spektrale und räumliche Freiheitsgrad, der die Gewinnung der hier vorgestellten Ergebnisse ermöglichte. Der spektrale Freiheitsgrad wurde zur Identifikation der magnetischen Ordnung und zum Nachweis der Kopplung der zweiten Harmonischen an die jeweiligen Ordnungsparameter genutzt. Der räumliche Freiheitsgrad ermöglichte nicht nur die Untersuchung der Domänentopologie, sondern auch den Nachweis der Koexistenz verschiedener magnetischer Ordnungen, die Spinwinkeltopographie und die Untersuchungen zum photomagnetischen Effekt.

Nicht berücksichtigt wurde hier der zeitliche Freiheitsgrad, der es ermöglicht, mit Hilfe der nichtlinearen Optik auch dynamische Prozesse zu untersuchen. Von aktuellem Interesse

ist z. B. die Dynamik von Ummagnetisierungsprozessen in Ferro- und Antiferromagneten. Diese laufen nach ersten theoretischen und experimentellen Untersuchungen auf einer Zeitskala unterhalb einer Pikosekunde ab [Ben98, Koo00]. Ein besseres Verständnis dieser Prozesse ist von grundsätzlicher technischer Bedeutung. Die moderne Informationstechnologie beruht zum jetzigen Zeitpunkt im wesentlichen auf magnetischen Speichertechniken. Stetig wachsende Datenmengen erfordern eine zunehmende Beschleunigung der Datenverarbeitung. Das macht die Entwicklung neuer Technologien auf diesem Gebiet notwendig, was jedoch das Verständnis der zugrunde liegenden physikalischen Prozesse voraussetzt. Mittels moderner Lasersysteme erlauben es nichtlinear-optischen Methoden, dynamische Prozesse in Festkörpern bis hinunter in den Femtosekunden-Bereich zu untersuchen, was mit anderen Techniken, wie z. B. der Neutronenstreuung, nicht möglich ist.

Eine große Rolle in der aktuellen Forschung spielt die Untersuchung von Oberflächen und Grenzschichten sowie dünnen Filmen oder niederdimensionalen Systemen wie etwa Quantenpunkten. Greift man wiederum das Beispiel der Speichertechnologie auf, sind es ferro-/antiferromagnetische oder ferroelektrische Schichtsysteme die hier von besonderer Bedeutung sind. Sie bilden die Grundlage neuartiger nichtflüchtiger Speicherbausteine. Eine wichtiger Aspekt dabei ist die Untersuchung von Domänenstrukturen, die als Folge von Alterungs- und Ermüdungsprozessen in diesen Systemen auftreten. Wie im Rahmen dieser Arbeit demonstriert wurde, ist die nichtlineare Optik eine geeignete Methode zur Untersuchung von Domänenstrukturen. Die Übertragung der hier an Volumenkristallen angewendeten Techniken auf Schichtsysteme ist in zukünftigen Experimenten geplant. Als Testsubstanz eignen sich wiederum die hexagonalen Manganite, die in den letzten Jahren auch erfolgreich in Form dünner Filme hergestellt werden konnten [Fuj96].

Anhang A INFINITY-/NORMA-Lasersystem

Optisch-parametrische Oszillatoren (OPO) beruhen auf einem nichtlinearen optischen Effekt, den man als Umkehrung der Summenfrequenzerzeugung ansehen kann. Unter Berücksichtigung der Energieerhaltung erhält man aus einem sogenannten *Pump*-Photon der Energie $\hbar\omega_P$ zwei Photonen der Energie:

$$\hbar\omega_P = \hbar\omega_S + \hbar\omega_I. \tag{A.1}$$

Der Konvention entsprechend wird das höherenergetische Photon als *Signal*-Photon und das niederenergetische als *Idler*-Photon bezeichnet. Zur Verstärkung des Prozesses befindet sich der nichtlineare Kristall in einem optischen Resonator. Dabei erfahren diejenigen Wellenlängen die größte Verstärkung, die die Phasenanpassungsbedingung erfüllen, die sich aus der Impulserhaltung ergibt [She84]:

$$\hbar \vec{k}_P = \hbar \vec{k}_S + \hbar \vec{k}_I. \tag{A.2}$$

 \vec{k}_i sind die Wellenvektoren der jeweiligen Wellen. Die Gleichungen A.1 und A.2 lassen sich simultan nur in doppelbrechenden Kristallen unter Ausnutzung der polarisationsabhängigen Dispersion erfüllen. Für eine bestimmte Wellenlänge kann durch Rotation der optischen Achse des Kristalls senkrecht zur Richtung des Pumpstrahls und der optischen Achse des Resonators die Phasenanpassungsbedingung erfüllen werden. Auf diese Weise kann man die emittierte Wellenlänge der OPO-Strahlung variieren. Die erste experimentelle Realisation eines OPOs gelang 1965 Giordmaine und Miller [Gio65]. Der technische Durchbruch erfolgte jedoch erst gute zwanzig Jahre später. Die Schwierigkeit bestand dabei in der Verfügbarkeit geeigneter nichtlinearer Kristalle. Für OPOs benötigt man doppelbrechende und über einen großen spektralen Bereich transparente Kristalle mit einer möglichst großen nichtlinearen Suszeptibilität und einer hohen Zerstörschwelle. Ein Material, das diese Kriterien in einem hohen Maße erfüllt, ist Betabariumborat (BBO) [Fix95, Dmi99].

Ein wesentlicher Vorteil eines OPOs gegenüber einem Laser ist der große, kontinuierlich durchstimmbare Spektralbereich. Einer seiner Nachteile gegenüber einem Laser ist dagegen die große spektrale Linienbreite. Zur Umgehung dieses Problems verwendet man das sogenannte *Injection-Seeding* [Bjo69]. Die Methode beruht auf der Einkoppelung eines spektral schmalen Signals geeigneter Wellenlänge in den Resonator. Aufgrund induzierter Emission übertragen sich die spektralen Eigenschaften des Seedstrahls auf die vom OPO emittierte Strahlung. Eine mögliche Quelle für Seedstrahlung sind Farbstofflaser geringer spektraler Breite.

A.1 Aufbau

Das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Lasersystem besteht aus dem gepulsten Nd:YAG-Laser INFINITY der Firma Coherent, der als Pumplaser für den optischparametrischen Oszillator NORMA der Firma GWU dient. Der Aufbau des Lasersystems ist in Abbildung A.1 dargestellt.

A.1.1 Pumplaser

Der Nd:YAG-Laser ist aufgebaut aus drei Komponenten: Einem Oszillator, einem Verstärker und einer Einheit zur Frequenzverdreifachung (s. Abbildung A.1). Bei dem Oszillator handelt es sich um einen Ringlaser mit einem Nd:YAG-Kristall als Lasermedium und einem Halbleiterlaser als Pumplichtquelle. Der Oszillator liefert Laserpulse mit einer Wellenlänge von 1064,18 nm. Die Pulslänge beträgt 8-10 ns und die Pulsenergie ca. 30 μ J. Der nachgeschaltete Verstärker besteht aus zwei Nd:YAG-Kristallen als aktiven Medien und einer Blitzlampe als Pumplichtquelle. Der Verstärker wird zweimal durchlaufen, wodurch eine Verstärkung der Pulsenergie auf maximal 600 mJ erreicht wird. Die Pulslänge verkürzt sich durch den Verstärkungsprozeß auf ca. 3 ns. Die Pulsfrequenz kann kontinuierlich zwischen 0,1 Hz und 100 Hz variiert werden. Im letzteren Fall sinkt die maximale Pulsenergie jedoch auf 400 mJ. Der INFINITY-Laser zeichnet sich durch die hohe Stabilität der Pulsintensität und die homogene Intensitätsverteilung über den Strahlquerschnitt aus. Im Gegensatz zu anderen Lasersystemen besitzt der vom INFI-NITY emittierte Strahl keine Intensitätsverteilung, die einer Gaußverteilung entspricht [Kne95], sondern ein sogenanntes *flat-top*-Profil. Hierunter versteht man eine konstante Intensitätsverteilung über den gesamten Strahlquerschnitt. Dieses Strahlprofil prädestiniert den INFINITY als Pumplaser für einen OPO, da es eine optimale Konversion der Strahlung unter Ausnutzung des gesamten Kristallvolumens erlaubt.

Die hohe Stabilität des Lasers wird durch den Einsatz eines phasenkonjugierenden Spiegels im Verstärker erreicht, der auf dem nichtlinearen Effekt der stimulierten Brillouin-Streuung beruht [She84]. Dieser gleicht Störungen in der Wellenfront des Laserstrahls, wie sie durch die Inhomogenität der Oberflächen optischer Komponenten und die thermische Belastung aufgrund der hohen Intensität der Laserpulse verursacht werden, aus.

Für den Betrieb des hier eingesetzten OPOs wird Licht im ultravioletten Bereich des Spektrums benötigt. Um dies zu erreichen, besitzt der INFINITY eine Einheit zur Frequenzverdreifachung. Diese ist aufgebaut aus zwei BBO-Kristallen. Im ersten Kristall wird die Frequenz der Laserstrahlung zunächst verdoppelt. Im zweiten Kristall wird durch einen Summenfrequenzprozeß aus dem frequenzverdoppelten Anteil und dem verbliebenen Anteil der Grundwelle ein Signal mit der dreifachen Frequenz der Grundwelle erzeugt. Die Effizienz des gesamten Konversionsprozesses beträgt fast 50 %.



Abbildung A.1: Aufbau des Lasersystems. Die Abbildung zeigt den Aufbau des aus einem Nd:YAG Pumplaser und dem optisch parametrischen Oszillator bestehenden Lasersystems. Die Idlerstrahlung des OPOs wird für die Durchführung der Experimente genutzt, während die Signalstrahlung zur Analyse der spektralen Eigenschaften des OPOs verwendet wird. Abkürzungen: SHG/THG — Verdopplung und Verdreifachung der Frequenz der Nd:YAG Strahlung; S-OPO — Seed-OPO; P-OPO — Verstärker-OPO; MC — Monochromator; WP $\lambda/2$ — Halbwellenplatte; V — Vakuumrohr; H — Halterung für Hohlspiegel und Linsen.

A.1.2 Optisch-parametrischer Oszillator

Das OPO-System NORMA ist ein sogenanntes *all-solid-state*-System. Es ist aufgebaut aus zwei OPOs mit BBO-Kristallen als aktiven Medien, die sich jeweils in einem Fabry-Perot-Resonator befinden. Ein Oszillator dient als Verstärker, während der zweite zur Erzeugung eines Seedstrahls benutzt wird. Da auch der Seed-OPO eine spektral breitbandige Lichtquelle ist, muß seine spektrale Breite vor der Einkoppelung in den Verstärker reduziert werden. Zu diesem Zweck ist in das System ein Gittermonochromator als spektraler Filter integriert (s. Abbildung A.1). Die Linienbreite des OPO-Signals wird so von einigen meV auf ungefähr $20-50 \ \mu eV$ reduziert. Die Wellenlängensynchronisation der beiden OPOs untereinander sowie deren Synchronisation mit dem Monochromator geschieht rechnergesteuert.

Neben der Wellenlängensynchronisation der OPOs muß auch eine zeitliche Synchronisation von Seed- und Pumppuls erfolgen. Für eine optimale Effizienz des Seedens muß die Intensität des Seedpulses am Ort des Verstärkerkristalls maximal sein, wenn die Intensität des Pumppulses die Schwelle für den Verstärkungsprozeß überschreitet [Fix95]. Bei einer Pulslänge von ~ 3 ns entspricht das einer Verzögerung von ca. 1 ns. Für den zeitlichen Abgleich wird eine Verzögerungsstrecke im Strahlengang zwischen Pumplaser und Verstärker-OPO von etwa 7 m Länge benötigt. Um den Aufbau kompakt zu halten, wird der Strahl mehrfach gefaltet. In die Verzögerungsstrecke integriert ist eine abbildende Optik aus Linsen und sphärischen Hohlspiegeln, die das *flat-top*-Profil des Pumplasers im Maßstab 1 : 1 auf den BBO-Kristall abbildet. Dies ist notwendig, da sich das Strahlprofil bei der Propagation verändert. Es bilden sich Intensitätsspitzen (hot-spots) aus, die zu einer Beschädigung optischer Komponenten führen können. Die Abbildung des Strahls ist mit der Erzeugung von Strahlfoki verbunden. Um eine Ionisation der Luft aufgrund der hohen Intensitäten zu verhindern, befindet sich zwischen den optischen Komponenten ein evakuiertes Glasrohr. Die Oberflächen der Fenster an den Enden des Rohrs stehen zur Unterdrückung von Reflexionsverlusten unter Brewsterwinkel zum Strahl (s. Abbildung A.1). In dem Pumpstrahlengang des Seed-OPOs ist eine weitere Abbildungsoptik integriert. Eine ausführliche Darstellung der gesamten Problematik der Strahlabbildung findet sich in [Han00].

Um beide OPOs mit einem Pumplaser betreiben zu können, wird der Pumpstrahl mit einem dielektrischen Strahlteiler in zwei Anteile aufgespalten. Das Teilungsverhältnis beträgt in etwa 1 : 3. Der Pumplaser liefert typischerweise Pulse mit einer Energie von 200 mJ. Davon stehen ca. 100 mJ für den Verstärker und ca. 40 mJ für den Seeder zur Verfügung. Der Gesamtverlust durch Reflexion an den optischen Komponenten beträgt 30 %. Je nach Wellenlänge erhält man für den Idlerstrahl des Verstärkers eine Pulsenergie von 4 - 10 mJ. Der Wert variiert stark je nach der Länge des Verstärkerresonators, die die Anzahl der Umläufe im Resonator bestimmt. Die angegebenen Werte entsprechen einer Änderung der Resonatorlänge von ca. 10 cm auf 3 cm. Eine große Resonatorlänge bedeutet zwar eine geringere Ausgangsenergie, jedoch gleichzeitig auch eine geringere spektrale Breite [Fix95]. Je nach den Anforderungen, die sich aus der jeweiligen Anwendung ergeben, muß hier ein Kompromiß gefunden werden.

A.2 Spektrale Eigenschaften

Der mit einem OPO zugängliche spektrale Bereich hängt einerseits von der Wellenlänge des Pumplasers, andererseits von den spektralen Eigenschaften des Kristalls ab. Zum Pumpen des OPOs wird das frequenzverdreifachte Signal des INFINITY-Lasers mit einer Wellenlänge von 354,7 nm genutzt. Hieraus ergibt sich nach Gleichung A.1 für die Wellenlänge des Idlerstrahls ein minimaler Wert von 709,4 nm. Zu längeren Wellenlängen hin begrenzt die Absorption des BBO-Kristalls den nutzbaren Spektralbereich. Die Grenzwellenlänge liegt hier bei etwa 2,5 μ m [Fan88]. Nach Gleichung A.1 ergibt sich daraus für den Signalstrahl ein nutzbarer Spektralbereich von ungefähr 410 – 710 nm.

Zur Analyse der spektralen Eigenschaften des OPOs steht ein Doppelspektrometer, bestehend aus einem niedrigauflösenden Gitterspektrometer und einem hochauflösenden Interferometer auf der Basis eines Fabry-Perot-Etalons, zur Verfügung [Lot97]. Zur Analyse wird allein die Signalstrahlung genutzt, während die Idlerstrahlung im Experiment verwendet wird (s. Abbildung A.1). Da Signal- und Idlerstrahlung in einem kohärenten Prozeß erzeugt werden, lassen sich die spektralen Eigenschaften der Signalstrahlung direkt auf die Idlerstrahlung übertragen.

Das Gitterspektrometer wird zur Bestimmung der spektralen Eigenschaften des nicht geseedeten OPOs und zur Überprüfung der Synchronisation von Seeder und Verstärker eingesetzt, während das höher auflösende Interferometer zur Untersuchung der Modenstruktur des geseedeten OPOs genutzt wird. Abbildung A.2 zeigt die Messung der spektralen Verteilung bei einer Energie von 2,25 eV ($\Rightarrow \lambda \approx 550$ nm). Bild (a) zeigt das Spektrum des nicht geseedeten OPOs. Die Intensitätsverteilung läßt sich mit einer Gaußschen Verteilungsfunktion beschreiben. Aus einer entsprechenden Anpassung erhält man eine spektrale Breite von 1,5 meV, die im wesentlichen durch die Länge des Resonators bestimmt ist [Fix95]. Eine Verkürzung des Resonators führt zu einer spektralen Verbreiterung und zu einer, von der Gaußverteilung abweichenden Intensitätsverteilung [Fie96].

Bild (b) zeigt das Spektrum des geseedeten OPOs bei gleicher Energie. Die Linienbreite ist um fast zwei Größenordnungen reduziert. Deutlich erkennbar sind einzelne longitudinale Resonatormoden. Die Überlagerung dreier Einzelmessungen zeigt die für dieses OPO-System typische Fluktuation der Modenverteilung, bei der jeder Puls eine einzelne dominante Resonatormode aufweist. Während eine einzelne Mode durch eine Lorentzkurve beschrieben werden kann, ergibt sich als Einhüllende wieder eine Gaußkurve. Die spektrale Breite beträgt 46 μ eV. Dem Signal überlagert sich ein spektral breitbandiger Untergrund, der aus einem nicht perfekten Seeden des Verstärkers resultiert.

A.3 Propagationseffekte

Während die longitudinale Modenstruktur im wesentlichen die spektralen Eigenschaften des OPOs bestimmt, wird die Intensitätsverteilung und das Propagationsverhalten der OPO-Strahlung durch die transversale Modenstruktur bestimmt. Der ideale Laserstrahl besitzt eine Transversalmode, die als TEM_{nm} -Mode bezeichnet wird. Die TEM_{00} -Mode oder Gaußmode zeichnet sich durch eine Intensitätsverteilung entsprechend einer Gaußschen Verteilungsfunktion über den Strahlquerschnitt aus [Kne95]. Die Modenstruktur der

Strahlung des NORMA-Systems wird bestimmt durch das *flat-top*-Profil des INFINITY-Lasers, das aus einer komplexen Verteilung von TEM_{nm} -Moden besteht. Wie schon bei der Beschreibung des NORMA-Systems diskutiert wurde, führt die unterschiedliche Divergenz einzelner Transversalmoden zur Änderung der Intensitätsverteilung innerhalb des Strahlprofils mit der Propagation des Strahls. Dies wird deutlich, wenn man die Strahlprofile des Idlerstrahls in den Abbildungen A.3 (a) und (c) vergleicht. In einem Abstand von 70 cm hinter dem Resonator beobachtet man ein homogenes, näherungsweise konstantes Profil. Nach weiteren 150 cm bilden sich deutlich sichtbare Intensitätsspitzen aus.

Ein solches Profil ist für die Anwendung in Topographieuntersuchungen nicht geeignet. Daher wird für den Einsatz im Experiment eine Abbildungsoptik für den Idlerstrahl benötigt, die dessen Profil am Ort der Probe rekonstruiert. Die zu überbrückende Weglänge zwischen OPO und Experiment beträgt etwa 4 m. Die Abbildungsoptik ist aufgebaut aus insgesamt drei Linsen. Die erste Linse (Brennweite f = 25 cm) befindet



Abbildung A.2: Spektrale Eigenschaften des optisch parametrischen Oszillators. Die Abbildung zeigt die spektrale Verteilung des Signalstrahls des OPOs bei einer Energie von 2,25 eV (≈ 550 nm). Bild (a) zeigt das mit dem Gitterspektrometer aufgenommene Spektrum für den nicht geseedeten OPO. Die spektrale Breite ergibt sich aus der Anpassung einer Gaußschen Verteilungsfunktion zu 1,5 meV. Bild (b) zeigt das entsprechende Spektrum gemessen mit dem hochauflösenden Interferometer. Dargestellt ist die Überlagerung dreier Einzelmessungen. Deutlich sichtbar sind die Schwankungen in der Modenverteilung. Als Einhüllende erhält man eine Gaußkurve mit einer Breite von 46 μ eV.



Abbildung A.3: Intensitätsprofile der Idlerstrahlung des OPOs. Bild (a) zeigt das Intensitätsprofil des nicht geseedeten OPOs in einer Entfernung von 70 cm hinter dem Resonator. Die Verteilung ist homogen und annähernd konstant über den Strahlquerschnitt. Bild (b) zeigt im Vergleich dazu das Profil des geseedeten OPOs. Die Intensität konzentriert sich auf einen Bruchteil der Fläche des nicht geseedeten Strahls. Die Propagation des Strahls führt zur Ausbildung von Intensitätsspitzen im Strahlprofil (c). Durch eine optische Abbildung läßt sich am Ort des Experiments die ursprüngliche Intensitätsverteilung rekonstruieren (d).

sich in einem Abstand von ca. 55 cm hinter dem BBO-Kristall des Verstärker-OPOs. Sie dient zur Kollimierung des Idlerstrahls, der etwa 20 cm hinter dem Kristall, bedingt durch Selbstfokussierung aufgrund der hohen Intensität, einen Fokus besitzt. Mit einer zweiten Linse wird ein Zwischenbild des Idlerstrahls erzeugt, das mit einer dritten Linse auf die Probe abgebildet wird. Die Brennweiten der Linsen werden in Abhängigkeit des benötigten Abbildungsmaßstabs gewählt. Dieser richtet sich nach der Größe des im Experiment untersuchten Kristalls. Der Strahlquerschnitt wird möglichst etwas größer gewählt als die Probengröße, um eine homogene Ausleuchtung zu erreichen. Die typischen Brennweiten der Abbildungslinsen liegen bei 50 - 70 cm.

Abbildung A.3 (d) zeigt das rekonstruierte Strahlprofil am Ort des Experiments. Der Vergleich mit Abbildung A.3 (a) und (c) demonstriert deutlich den Effekt der Strahlabbildung. Im vorliegenden Fall wurden Linsen der Brennweiten 60 cm und 50 cm verwendet. Ein weiteres Problem bezüglich der Intensitätsverteilung innerhalb des Strahls demonstrieren die Abbildungen A.3 (a) und (b). Die erste zeigt den nicht geseedeten, die zweite den geseedeten Strahl. Deutlich ist die Verformung und Reduzierung des Strahlquerschnitts zu erkennen. Ziel einer Strahlabbildung ist es hier, den Strahl aufzuweiten und die Intensitätsverteilung abzuflachen. Dazu ist die Strahlabbildung im Einzelfall entsprechend anzupassen. Eine generelle Lösung ist hier nicht möglich, da das Profil in der Praxis sehr kritisch von verschiedenen äußeren Parametern wie der Wellenlänge, der Einkopplung des Seedstrahls in den Verstärker und dem Verhältnis zwischen schmalbandigem, geseedeten Licht und breitbandigem Untergrund abhängt.

Anhang B

Präparation, Halterung und Orientierung der Proben

B.1 Präparation

Die untersuchten hexagonalen Manganitkristalle wurden von K. Kohn von der Waseda-Universität in Tokyo und R.V. Pisarev vom Ioffe-Institut in St. Petersburg zur Verfügung gestellt. Die Proben sind nach dem Schmelzflußverfahren gewachsen und weisen im unbearbeiteten Zustand eine Dicke von ca. $50 - 200 \ \mu m$ bei einem Durchmesser von $1 - 5 \ mm$ auf. Die z-Achse der Kristalle ist senkrecht zu ihrer Oberfläche orientiert. Für die Experimente wurden die Oberflächen der Kristalle geläppt und mit in Wasser gelöstem Syton poliert. Die präparierten Kristalle besitzen eine Dicke von $20 - 150 \ \mu m$.

Für einige Experimente, unter anderem zur Bestimmung der durch die ferroelektrische Ordnung induzierten Beiträge zur zweiten Harmonischen, wurden auch Kristalle mit einer Ausrichtung der Oberfläche jeweils senkrecht zu einer der x- oder y-Achsen benötigt (s. Kapitel 2). Zur Präparation derartiger Proben waren die nach dem Schmelzflußverfahren gezüchteten Kristalle zu klein. Für diese Experimente wurde von K. Kohn ein Stück eines nach dem Zonenschmelzverfahren gezogenen YMnO₃-Kristalls zur Verfügung gestellt. Dieses war annähernd zylinderförmig bei einer Höhe von 5 mm und einem Durchmesser von 5 - 6 mm. Aus diesem Kristall ließen sich Proben in allen benötigten Orientierungen präparieren.

B.2 Halterung

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente erforderten eine genaue Kenntnis der Lage der Kristallachsen der untersuchten Proben und die Möglichkeit einer exakten Ausrichtung in bezug auf die Propagationsrichtung und die Polarisation des Laserstrahls. Um dies zu gewährleisten, wurden zur Halterung der Proben im Kryostaten spezielle Probenhalter eingesetzt. Diese erlauben es, die Probe in der Ebene senkrecht zur optischen Achse des experimentellen Aufbaus zu drehen, und so die Kristallachsen bezüglich der Polarisationsrichtung des Laserstrahls auszurichten. Nach dem Einbau in die Halterung wird der Kristall so justiert, daß seine Oberfläche senkrecht zur Rotationsachse des Halters ausgerichtet ist. Zur Ausrichtung der Probenoberfläche senkrecht zur Richtung des Laserstrahls läßt sich der gesamte Probenhalter um die vertikale Achse des Kryostaten drehen, während sich der Kryostat als Ganzes um die Achse senkrecht dazu und senkrecht zur Richtung des Laserstrahls verkippen läßt. Auf diese Weise ließen sich die Kristalle mit einem Abweichung von weniger als einem Grad bezüglich aller relevanten Achsen und Richtungen orientieren.

Das Abkühlen des Probenraums bedeutet eine hohe mechanische Belastung sowohl für den Probenhalter als auch für den Kristall selber. Dies kann im Extremfall zu einer Zerstörung der nur etwa 100 μ m dicken Kristalle führen. Diese sollten daher möglichst so an dem Halter befestigt sein, daß die thermisch bedingten Deformierungen von Halter und Kristall voneinander entkoppelt sind. Dazu haben sich in der Praxis zwei Techniken bewährt. Die erste besteht darin, dünne Fäden, die man aus einem Tropfen Klebstoff zieht, an dem Rand der Probe zu befestigen und diese dann an den Halter zu kleben. Treten bei der Abkühlung mechanische Spannungen auf, lösen sich einige der Fäden von der Probe, während die Probe selbst spannungsfrei an den verbleibenden Fäden hängt (s. Abbildung B.1).

Abbildung B.1: Befestigung einer Probe im Kryostaten. Das Bild zeigt eine mit Fäden aus Klebstoff befestigte TmMnO₃ Probe. Durch die Abkühlung im Kryostaten haben sich einige Fäden von der Probe gelöst. Die verbleibenden Fäden sind für die stabile Halterung der Probe jedoch ausreichend. Die Aufnahme wurde mit dem sichtbaren Licht eine Glühlampe aufgenommen, so daß die Probe selbst schwarz erscheint. Die Breite des abgebildeten Kristalls beträgt 2 mm.

Die zweite Methode besteht darin, die Probe auf eine entsprechend große Öffnung im Probenhalter zu legen und sie an dem Halter mit schmalen Streifen Klebeband zu fixieren. Beim Abkühlen wird das Klebeband hart, und die Klebefläche löst sich von der Probe. Das Klebeband bildet dann eine Art Tasche, in der die Probe spannungsfrei liegt. Gegenüber der ersten Methode besitzt sie den Vorteil, daß sie technisch einfacher zu handhaben ist.

B.3 Orientierung

B.3.1 Laue-Verfahren

Die Lage der Kristallachsen läßt sich mit der Röntgenanalyse nach Laue [Lau12] bestimmen. Das Verfahren beruht auf Beugung von weißer Röntgenstrahlung am Kristallgitter. Als Resultat der Beugung erhält man ein diskretes Punktmuster von Röntgenreflexen, welches mit der Struktur des Kristalls korreliert ist. Im oberen Teil der Abbildung B.2 (a) ist ein solches Laue-Diagramm dargestellt. Die Messung wurde in Transmissionsgeometrie durchgeführt, d. h. der Kristall befand sich zwischen der Röntgenquelle und dem Röntgenfilm, der als Detektor dient. Bei dem Kristall handelt es sich um einen TmMnO₃-Kristall (s. auch Abbildung B.1). Die z-Achse des Kristalls war parallel zur Richtung des Röntgenstrahls orientiert. Deutlich erkennbar ist die sechszählige Symmetrie des Musters, in der sich die hexagonale Struktur des Kristalls widerspiegelt. Gleichzeitig erkennt man, daß diesem ein zweites, ebenfalls sechszähliges Muster aus wesentlich schwächeren Reflexen überlagert ist, was man genauer in der Detailansicht des zentralen Bereichs der Aufnahme sieht. Der innerste Ring besteht aus sechs Paaren von Reflexen, von denen einer jeweils deutlicher ausgeprägt ist. Hieraus läßt sich schließen, daß es sich bei dem vorliegenden Kristall nicht um einen Einkristall handelt.

Um anhand des Laue-Diagramms die Lage der Kristallachsen zu bestimmen, muß man den detektierten Reflexen die Netzebenen des Kristallgitters zuordnen, an denen sie abgebeugt wurden. Dazu berechnet man die Lage der Reflexe für einige ausgewählte Netzebenen und vergleicht sie mit dem aufgenommenen Diagramm. Üblicherweise nimmt man hier Netzebenen, die parallel zu den x- und y-Achsen des Kristalls liegen. Für eine Netzebene mit den Millerschen Indizes (hkl), die parallel zur y-Achse ($\Rightarrow k = 0$) liegt, berechnet sich der Beugungswinkel θ zu [Leu00]:

$$\tan \theta = \frac{a/h}{c/l}.\tag{B.1}$$

Dabei ist c die Gitterkonstante entlang der z-Achse des Kristalls und a die Gitterkonstante entlang der x-Achse. Die so berechneten Reflexe liegen auf einer Achse parallel zur x-Achse des Kristalls. Analog erhält man die Reflexe parallel zur y-Achse durch die Berechnung der Beugungsreflexe an Netzebenen parallel zur x-Achse ($\Rightarrow h = 0$) [Leu00]:

$$\tan \theta = \frac{b/k}{c/l}.\tag{B.2}$$

 $b = a \cos 30^{\circ}$ ist die Gitterkonstante parallel zur *y*-Achse des Kristalls. Die Position *r* des Reflexes relativ zum Zentrum des Diagramms bekommt man aus einer einfachen geometrischen Beziehung aus dem berechneten Beugungswinkel θ und dem Abstand *d* zwischen dem Kristall und dem Film:

$$r = \frac{\tan 2\theta}{d}.\tag{B.3}$$

Aus dieser Analyse resultiert die Zuordnung der Kristallachsen zum gemessenen Laue-Diagramm. In Abbildung B.2 (a) ist für die stärkeren Reflexe ein Koordinatensystem (x, y) in das Laue-Diagramm eingezeichnet. Das Koordinatensystem (x', y') bezieht sich auf das Beugungsmuster mit den schwächeren Reflexen. Beide Koordinatensysteme sind gegeneinander um ca. 19,5° verdreht. Mit Hilfe einer Abbildung der Probe, die deren Orientierung im Verhältnis zum Lauediagramm zeigt, können die Kristallachsen der Kontur des Kristalls zugeordnet werden.

Abbildung B.2: Methoden zur Orientierung eines Kristalls. Teil (a) verdeutlicht das Prinzip der Kristallorientierung nach dem Laue-Verfahren am Beispiel eines TmMnO₃-Kristalls. Die Röntgenaufnahme spiegelt die sechszählige Symmetrie des Kristalls wider. Darüber hinaus erkennt man, daß jedem Reflex ein zweiter, schwächerer benachbart ist (s. die sechs markierten Reflexpaare in der Detailansicht). Dies zeigt, daß es sich hier nicht um einen Einkristall handelt. Die jeweiligen Kristallachsen sind um den Winkel $\varphi_L = 19, 5^{\circ}$ gegeneinander verdreht. Rechts unten ist die Orientierung der Probe bezüglich der Röntgenaufnahme gezeigt. Teil (b) zeigt zum Vergleich das Prinzip der Kristallorientierung an der gleichen Probe mittels der magnetisch induzierten zweiten Harmonischen. Die Rotationsanisotropien wurden auf den hellen Bereichen in Bild 1 (schwarze Punkte) bzw. Bild 2 (graue, offene Punkte) bei einer SH-Energie von 2,43 eV und einer Temperatur von 5 K aufgenommen. Sie zeigen deutlich die sechszählige Symmetrie. Aus einer Anpassung der Meßdaten ergibt sich ein Winkel $\varphi_{SH} = 18,7^{\circ}$ zwischen der *x*- und der *x'*-Achse. Die Bilder veranschaulichen sehr klar den Vorteil der räumlichen Auflösung gegenüber dem Laue-Verfahren.

B.3.2 Nichtlineare Optik

Ist die magnetische Ordnung eines Manganitkristalls bekannt, kann mit Hilfe der durch die magnetische Ordnung induzierten zweiten Harmonischen die Lage der Kristallachsen ermittelt werden. Nach Abschnitt 4.5 ist die magnetische Ordnung der Manganite entweder durch die Symmetrie <u>6m</u>m oder <u>6mm</u> gegeben. Demnach bekommt man bei Einstrahlung der Grundwelle parallel zur z-Achse einen Beitrag zur zweiten Harmonischen, der parallel zur x- bzw. y-Achse des Kristalls polarisiert ist (bei gleichzeitiger Polarisation der Grundwelle parallel zur jeweiligen Achse). Als Ergebnis einer Rotationsanisotropiemessung erhält man bei einer Auftragung der SH-Intensität gegen den Polarisationswinkel φ dementsprechend eine sechszählige Rosette, deren Maxima die Lage der jeweiligen Achsen angeben. Abbildung B.2 (b) zeigt das Resultat einer Messung für denselben Kristall wie in Teil (a) der Abbildung. Betrachtet man nur das Diagramm mit den schwarzen Kreisen, erkennt man sehr klar dessen Sechs Zähligkeit. Die antiferromagnetische Ordnung in TmMnO₃ ist durch die Punktgruppe <u>6m</u>m gegeben. Die Intensitätsmaxima lassen sich also den x-Achsen des Kristalls zuordnen.

Bild 1 im rechten Teil der Abbildung zeigt eine Aufnahme des Kristalls mit der zweiten Harmonischen. Die Polarisation der Grundwelle und die Stellung des Analysators wurden für die Aufnahme parallel zur *x*-Achse des Kristalls gewählt. Die Messung der Rotationsanisotropie erfolgte auf dem im Bild hell erscheinenden Bereich der Probe. Ein Bereich im rechten Teil der Probe erscheint dunkel. Mißt man die Rotationsanisotropie auf diesem Teil der Probe, erhält man die im Diagramm durch offene graue Kreise dargestellten Meßwerte. Auch diese ergeben eine sechszählige Rosette, die jedoch um einen Winkel von 18,7° gegenüber der ersten verdreht ist. Bild 2 zeigt eine Aufnahme der Probe, bei der die Polarisationen gegenüber Bild 1 um 18,7° verdreht eingestellt wurden. Allein der in Bild 1 dunkel erscheinende Bereich ist hier sichtbar.

Vergleicht man die Ergebnisse des Laue-Verfahrens mit den mit Hilfe der zweiten Harmonischen gewonnenen, zeigt sich direkt der Vorteil der zweiten Methode. In beiden Fällen kann gezeigt werden, daß es sich bei dem untersuchten Kristall nicht um einen Einkristall handelt. Das Laue-Verfahren ist jedoch ein integrierendes Verfahren. Es ist nicht möglich, die Lage der fehlorientierten Bereiche des Kristalls näher zu bestimmen. Dagegen erlaubt die Untersuchung mit der zweiten Harmonischen dank der hohen räumlichen Auflösung eine genau Identifizierung dieser Bereiche des Kristalls.

Anhang C

Präparative und experimentelle Techniken zur Untersuchung ferroelektrischer Domänen

Für eine Untersuchung ferroelektrischer Domänen muß die Möglichkeit einer gezielten Manipulation der Domänenstruktur gegeben sein. Ferroelektrische Domänen lassen sich in einem statischen elektrischen Feld ausrichten. Aufgrund der hohen Koerzitivfeldstärke der Manganite, die im Bereich von 10 kV/cm liegt, ist es zweckmäßig, Elektroden zu verwenden, die unmittelbar auf den Kristalloberflächen aufgebracht werden. Um eine insitu-Untersuchung der Domänenstruktur mit Hilfe optischer Meßverfahren zu erlauben, muß ein transparentes Elektrodenmaterial verwendet werden.

C.1 Präparation transparenter Elektroden

C.1.1 Indiumzinnoxid (ITO)

Eines der am weitesten verbreiteten Materialien zur Herstellung transparenter und leitfähiger dünner Schichten ist zinndotiertes Indiumoxid In_2O_3 (*englisch:* Indium Tin Oxide (ITO)). Es wird eingesetzt zur Realisierung transparenter, elektronischer Schaltungen. Die Anwendungsgebiete reichen von Solarzellen und optischen Sensoren über optoelektronische Bauteile bis hin zu modernen Flüssigkristall-Anzeigen [Cho83, Tsu96].

Die optischen und elektrischen Eigenschaften dünner ITO-Schichten hängen stark vom Herstellungsprozeß, dem jeweiligen Substrat, dem Zinn-Anteil und der Dicke der Schicht ab. Die Transparenz einer ITO-Schicht liegt typischerweise bei über 80 % in einem Bereich, der vom unteren Rand des sichtbaren Spektrums bis ins nahe Infrarot reicht (die Bandlücke beträgt etwa 3,75 eV). Die elektrische Leitfähigkeit variiert je nach Dicke der Schichten von $10^3 \ \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bis zu einigen $10^4 \ \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [Ham86].

Dank dieser Eigenschaften bietet sich ITO als Elektrodenmaterial für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente an. Als weiteres Kriterium kommt hinzu, daß es sich im Gegensatz zu anderen getesteten Materialien als stabil gegenüber der hohen Belastung durch die intensive Laserstrahlung erwies.

C.1.2 Herstellung von ITO-Elektroden

Die üblichen Verfahren zur Herstellung von ITO-Schichten sind die Bedampfungs- und die Sputtertechnik [Cho83]. Die für diese Arbeit benötigten Schichten wurden mit Hilfe der Bedampfungstechnik präpariert. Zur Verfügung stand eine Hochvakuum-Aufdampfanlage der Firma Leybold-Heraeus. Als Ausgangsmaterial diente in Tablettenform gepreßtes ITO-Pulver mit einem Zinnanteil von 0,4% der Firma Balzers.

Der Aufdampfprozeß erfolgt in einer Sauerstoffatmosphäre bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-4}$ Torr und einer Temperatur von 360 °C. Während der Aufheizphase beträgt der Druck $< 10^{-5}$ Torr. Das Bedampfen erfolgt mit einer konstanten Rate von 0,2 Å/s. Auf diese Weise werden Schichten mit einer Dicke von etwa 50 nm hergestellt. An den Bedampfungsprozeß schließt sich eine etwa einstündige Temperphase an. Der Druck der Sauerstoffatmosphäre wird dabei auf etwa 1,5 Torr erhöht. Die präparierten ITO-Schichten zeigen eine Leitfähigkeit in der Größenordnung von $10^3 \ \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Die Transparenz liegt bei über 90 % im gesamten für die durchgeführten Experimente relevanten Spektralbereich.

Um die ferroelektrischen Domänen in verschiedenen Bereichen der Proben unterschiedlich ausrichten zu können, muß die Oberfläche der Probe mit mehreren voneinander isolierten Elektroden präpariert werden. Darüber hinaus mußte eine Beschichtung der Randbereiche der Proben vermieden werden, um eine elektrische Leitung zwischen zwei Elektroden über den Rand des Kristalls zu vermeiden. Dazu wurden entsprechende Masken aus dünner Aluminiumfolie verwendet, die die Präparation von 1 bis 3 Elektroden pro Seite ermöglichten.

Eine detaillierte Beschreibung des gesamten Präparationsprozesses und eine eingehende Diskussion des Einflusses der verschiedenen Parameter findet sich in [Maa02].

C.2 Kontaktierung und Halterung der Proben im Kryostaten

Zur Kontaktierung der ITO-Elektroden wurden verschiedene Verfahren getestet. Versuche, die Elektroden mit Hilfe dünner Golddrähte, die mit Leitsilber oder einer als Bonden bezeichneten Technik an der Probe befestigt wurden, zu kontaktieren, erwiesen sich als nicht durchführbar oder zu instabil gegenüber mechanischen Belastungen. Als praktikabel erwies sich die folgende Vorgehensweise: Die Probe wird über einer Öffnung auf einer PVC-Scheibe mit Hilfe einiger Streifen Klebeband, wie in Anhang B beschrieben, fixiert. Auf der Scheibe werden zusätzlich Golddrähte befestigt, die zur späteren Verbindung mit den elektrischen Zuleitungen im Kryostaten dienen. Zwischen den ITO-Elektroden und den Golddrähten werden Leiterbahnen aus Leitsilber gezogen.

Da aufgrund der elektrischen Zuleitungen eine Rotation der Probe im Halter nicht möglich ist, wird zur Halterung der Probe im Kryostaten eine einfachere Ausführung der in Anhang B beschriebenen Probenhalter verwendet. Beim Einbau der Probe muß daher berücksichtigt werden, daß eine nachträgliche Korrektur der Ausrichtung der Kristallachsen im Kryostaten nicht durchführbar ist.

C.3 Prüfung der ITO-Elektroden

Eine Überprüfung der elektrischen Eigenschaften der präparierten ITO-Elektroden und der Kontaktierung der in den Kryostaten eingebauten Proben kann in einfacher Weise durch eine Messung der ferroelektrischen Hysterese erfolgen. Dazu wurde eine Kapazitätsmeßbrücke nach dem Prinzip von Sawyer und Tower benutzt [Saw30].

Abbildung C.1 zeigt die Hysterese einer HoMnO₃-Probe. Die Kurve wurde aufgenommen mit einer Wechselspannung der Frequenz 40 Hz. Da die genaue Fläche A der Elektroden nicht bekannt ist, ist statt der elektrischen Polarisation P die Polarisationsladung $P \cdot A$ aufgetragen. Die Kurve zeigt die für eine ferroelektrische Hysterese typische Form, wie sie in Kapitel 1 diskutiert wurde.

Abbildung C.1: Ferroelektrische Hysterese in HoMnO₃. Das Bild zeigt die ferroelektrische Hysteresekurve einer HoMnO₃-Probe. Die Kurve wurde mit einer Schaltung nach Sawyer und Tower mit einer Wechselspannung von 40 Hz aufgenommen. Aufgetragen ist die elektrische Feldstärke gegen die der elektrischen Polarisation Pentsprechenden Polarisationsladung $P \cdot A$. Dabei entspricht A der Fläche der Elektrode. Die Kurve besitzt die typische Form einer ferroelektrischen Hystereseschleife (vergleiche Abbildung 1.1).

C.4 Abkühlung der Proben im elektrischen Feld

Aufgrund der mit abnehmender Temperatur ansteigenden Koerzitivfeldstärke der Manganite [Coe66] ist eine Ausrichtung ferroelektrischer Domänen bei tiefen Temperaturen nicht möglich. Eine bei Zimmertemperatur im elektrischen Feld ausgerichtete Domänenstruktur erwies sich in verschiedenen Proben aufgrund der zu geringen Remanenz als nicht stabil. Daher muß das elektrische Feld zur Stabilisierung der Domänenstruktur während des Abkühlens weiter anliegen. Die zur Ausrichtung der ferroelektrischen Polarisation benötigten elektrischen Spannungen von einigen hundert Volt liegen jedoch deutlich oberhalb der Durchbruchspannung von Heliumgas, das zur Abkühlung der Proben verwendet wird. Als Alternative kann Stickstoffgas zur Abkühlung verwendet werden. Die Durchbruchspannung von Stickstoff liegt mehr als eine Größenordnung über derjenigen von Helium und anderer Edelgasen [Gän53, Hes76]. Mit Stickstoff läßt sich die Probe auf minimal 77 K abkühlen, was sich für eine Stabilisierung der Domänenstruktur als hinreichend erwies. Für eine weitere Abkühlung muß der Stickstoff durch Helium ersetzt werden. Für den gesamten Abkühlungsprozeß ergibt sich damit der folgende Ablauf:

- Der Kryostat wird nach dem Einbau der Probe vollständig evakuiert und anschließend mit Stickstoffgas belüftet. Dieser Vorgang wird etwa zwei- bis dreimal durchgeführt. Danach wird durch Anlegen elektrischer Felder an die Probe die gewünschte Domänenstruktur erzeugt.
- 2. Der Vorratstank des Kryostaten wird mit flüssigem Stickstoff gefüllt und die Probe dann auf ca. 80 K abgekühlt. Anschließend wird der verbliebene flüssige Stickstoff durch Anlegen eines Überdrucks aus dem Vorratstank entfernt. Dabei ist darauf zu achten, daß kein flüssiger Stickstoff in den Probenraum des Kryostaten eindringt.
- 3. Nach dem Abschalten der Hochspannung werden der Probenraum und der Vorratstank evakuiert und dann mit Heliumgas belüftet. Dies wird wiederum zwei- bis dreimal wiederholt. Daran anschließend kann der Vorratstank des Kryostaten mit flüssigem Helium gefüllt und die Probe weiter abgekühlt werden.

Literaturverzeichnis

- [Abr01] S.C. Abrahams. Ferroelectricity and Structure in the YMnO₃ Family. Acta Cryst. B 57, 485 (2001)
- [Aiz69] K. Aizu. Possible Species of "Ferroelastic" Crystals and of Simultaneously Ferroelectric and Ferroelastic Crystals. J. Phys. Soc. Jpn. 27, 387 (1969)
- [Aiz70a] K. Aizu. Determination of the State Parameters and Formulation of Spontaneous Strain for Ferroelastics. J. Phys. Soc. Jpn. 28, 706 (1970)
- [Aiz70b] K. Aizu. Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals. Phys. Rev. B 2, 754 (1970)
- [Ake01a] B.B. v. Aken, J.-W.G. Bos, R.A. de Groot und T.T.M. Palstra. Asymmetry of Electron and Hole Doping in YMnO₃. Acta Cryst. E 63, 5127 (2001)
- [Ake01b] B.B. v. Aken, A. Meetsma und T.T.M. Palstra. Hexagonal ErMnO₃. Acta Cryst. E 57, 38 (2001)
- [Ake01c] B.B. v. Aken, A. Meetsma und T.T.M. Palstra. Hexagonal LuMnO₃ Revisited. Acta Cryst. E 57, 101 (2001)
- [Ake01d] B.B. v. Aken, A. Meetsma und T.T.M. Palstra. Hexagonal YbMnO₃ Revisited. Acta Cryst. E 57, 87 (2001)
- [Ake01e] B.B. v. Aken, A. Meetsma und T.T.M. Palstra. Structural View of Hexagonal Non-Perovskite AMnO₃. cond-mat 0106298 (2001)
- [AN01] J. Als-Nielsen und D. McMorrow. *Elements of Modern X-Ray Physics* (Wiley, Chichester, 2001)
- [Aok97] N. Aoki, N. Fujimura, T. Yoshimura und T. Ito. Formation of YMnO₃ Films directly on Si Substrate. J. Crystal Growth 174, 796 (1997)
- [Arm62] J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing und P.S. Pershan. Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric. Phys. Rev. 127, 1918 (1962)
- [Asc66] E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid und H. Stössel. Some Properties of Ferromagnetoelectric Nickel-Iodine Boracite, Ni₃B₇O₁₃I. J. Appl. Phys. 37, 1404 (1966)
- [Asc68] E. Ascher. Higher-order Magneto-electric Effects. Phil. Mag. 17, 149 (1968)
- [Ast60] D.N. Astrov. The Magnetoelectric Effect in Antiferromagnetics. Sov. Phys. JETP 11, 708 (1960)

- [Ast69] D.N. Astrov, B.I. Al'Shin, R.V. Zorin und L.A. Drobyshev. Spontaneous Magnetoelectric Effect. Sov. Phys. JETP 28, 1123 (1969)
- [Bac75] G.E. Bacon. Neutron Diffraction. 3. Auflage (Clarendon, Oxford, 1975)
- [Bar19] H. Barkhausen. Zwei mit Hilfe der neuen Verstärker entdeckte Erscheinungen. Z. Physik 20, 401 (1919)
- [Bar88] V.G. Bar'yakhtar, V.G. Belykh und T.K. Soboleva. Structure and Dynamics of Domain Walls in Noncollinear Multisublattice Magnetic Materials. Sov. Phys. Sol. Stat. 30, 2056 (1988)
- [Bar93] J. Baruchel. X-ray and Neutron Topographical Studies of Magnetic Materials. Physica B 192, 79 (1993)
- [Ben98] K.H. Bennemann (Herausgeber). Nonlinear Optics in Metals (Clarendon, Oxford, 1998)
- [Ben99] K.H. Bennemann. Theory for Nonlinear Magnetooptics in Metals. J. Magn. Magn. Mater. 200, 679 (1999)
- [Ber56] F. Bertaut und F. Forrat. Sur les Déformations dans les Pérovskites a Base de Terres Rares et d'Éléments de Transition Trivalents. J. Physique Rad. 17, 129 (1956)
- [Ber63a] E.F. Bertaut, F. Forrat und P. Fang. Les Manganites de Terres Rares et d'Yttrium: Une Nouvelle Classe de Ferroélectriques. Comptes Rendus Acad. Sci. 256, 1958 (1963)
- [Ber63b] E.F. Bertaut und J. Mareschal. Un Nouveau Type de Structure Hexagonale: $AlTO_3$ (T = Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er). Comptes Rendus Acad. Sci. **257**, 867 (1963)
- [Ber63c] E.F. Bertaut und M. Mercier. Structure Magnétique de MnYO₃. Phys. Lett. 5, 27 (1963)
- [Ber63d] E.F. Bertaut, R. Pauthenet und M. Mercier. Propriétés Magnétiques et Structures du Manganite d'Yttrium. Phys. Lett. 7, 110 (1963)
- [Ber64] E.F. Bertaut, M. Mercier und R. Pauthenet. Ordre Magnétique et Propriétés Magnétiques de MnYO₃. J. de Physique 25, 550 (1964)
- [Ber65] E.F. Bertaut, R. Pauthenet und M. Mercier. Sur des Propriétés Magnétiques du Manganite d'Yttrium. Phys. Lett. 18, 13 (1965)
- [Ber68] E.F. Bertaut. Representation Analysis of Magnetic Structures. Acta Cryst. 24, 217 (1968)
- [Ber89] G. Berkovic, Y.R. Shen, G. Marowsky und R. Steinhoff. Interference between Second-Harmonic Generation from a Substrate and from an Adsorbate Layer. J. Opt. Soc. Am. B 6, 205 (1989)
- [Ber91] G. Berkovic und E. Shvartsberg. Phase Measurements in Surface Nonlinear Optics: The Effect of Laser Beam Quality. Appl. Phys. B 53, 333 (1991)
- [Ber92] G. Berkovic und I. Weissbuch. Second Harmonic Generation Studies of Monolayers: Orientations, Surface Coverage and Interactions. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 211, 183 (1992)

- [Ber93] Bergmann und Schaefer. Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3: Optik. 9. Auflage (de Gruyter, Berlin, 1993)
- [Bie99] M. Bieringer und J.E. Greedan. Magnetic Structure and Spin Reorientation Transition in ScMnO₃. J. Sol. State Chem. 143, 132 (1999)
- [Bie02] M. Bieringer, J.E. Greedan und A.S. Wills. Investigation of Magnetic Structure Evolution in the Substitutional Solid Solution $Sc_xLu_{(1-x)}MnO_3$ (2002). Zur Veröffentlichung eingereicht
- [Bir66] R.R. Birss. Symmetry and Magnetism (North-Holland, Amsterdam, 1966)
- [Bjo69] J.E. Bjorkholm und H.G. Danielmeyer. Frequency Control of a Pulsed Optical Parametric Oszillator by Radiation Injection. Appl. Phys. Lett. 15, 171 (1969)
- [Blo36] F. Bloch. On the Magnetic Scattering of Neutrons. Phys. Rev. 50, 259 (1936)
- [Blo71] F.D. Bloss. Crystallography and Crystal Chemistry (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1971)
- [Bok62] V.A. Bokov, I.E. Myl'nikova und G.A. Smolenskii. Ferroelectric Antiferromagnetics. Sov. Phys. JETP 15, 447 (1962)
- [Bok64] V.A. Bokov, G.A. Smolenskii, S.A. Kizhaev und I.E. Myllnikova. Magnetic and Electrical Properties of Ferroelectric Yttrium and Ytterbium Manganates. Sov. Phys. Sol. Stat. 5, 2646 (1964)
- [Bor80] M. Born und E. Wolf. Principles of Optics (Pergamon, Oxford, 1980)
- [Boy92] R.W. Boyd. Nonlinear Optics (Academic, New York, 1992)
- [Bri97] H.W. Brinks, H. Fjellvåg und A. Kjekshus. Synthesis of Metastable Perovskite-type YMnO₃ and HoMnO₃. J. Sol. State Chem. **129**, 334 (1997)
- [Bri01] H.W. Brinks, J. Rodríguez-Carvajal, H. Fjellvåg, A. Kjekshus und B.C. Hauback. Crystal and Magnetic Structure of Orthorhombic HoMnO₃. Phys. Rev. B 63, 4411 (2001)
- [Bur48] R.D. Burbank und H.T. Evans Jr. The Crystal Structure of Hexagonal Barium Titanate. Acta Cryst. 1, 330 (1948)
- [Bus35] G. Busch und P. Scherrer. Eine neue seignette-elektrische Substanz. Naturwissenschaften 23, 737 (1935)
- [Bus38] G. Busch. Neue Seignette-Elektrika. Helv. Phys. Acta 11, 269 (1938)
- [Cha65] R.K. Chang, J. Ducuing und N. Bloembergen. Relative Phase Measurement between Fundamental and Second-Harmonic Light. Phys. Rev. Lett. 15, 6 (1965)
- [Che98] J. Chen, S. Machida und Y. Yamanoto. Simultaneous Measurement of Amplitude and Phase in Surface Second-Harmonic Generation. Opt. Lett. 23, 676 (1998)
- [Cho83] K.L. Chopra, S. Major und D.K. Pandya. Transparent Conductors A Status Review. Thin Solid Films 102, 1 (1983)
- [Cla65] R. Clausius. Über verschiedene für die Anwendungen bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie. Pogg. Ann. 125, 353 (1865)

- [Coc60] W. Cochran. Crystal Stability and the Theory of Ferroelectricity. Adv. Phys. 9, 387 (1960)
- [Coc61] W. Cochran. Crystal Stability and the Theory of Ferroelectricity Part II. Piezoelectric Crystals. Adv. Phys. 10, 401 (1961)
- [Coe66] Ph. Coeuré, F. Guinet, J.C. Peuzin, G. Buisson und E.F. Bertaut. Ferroelectric Properties of Hexagonal Orthomanganites of Yttrium and Rare Earths. Proceedings of the International Meeting on Ferroelectricity, Prag (1966)
- [Coe99] J.M.D. Coey, M. Viret und S. v. Molnár. Mixed-Valence Manganites. Adv. Phys. 48, 167 (1999)
- [Coh00] R.E. Cohen. Theory of Ferroelectrics: A Vision for the Next Decade and Beyond. J. Phys. Chem. Sol. 61, 139 (2000)
- [Col97] M.F. Collins und O.A. Petrenko. Triangular Antiferromagnets. Can. J. Phys. 75, 605 (1997)
- [Deg01a] C. Degenhardt, M. Fiebig, D. Fröhlich, Th. Lottermoser und R.V. Pisarev. Nonlinear Optical Spectroscopy of Electronic Transitions in Hexagonal Manganites. Appl. Phys. B 73, 139 (2001)
- [Deg01b] C. Degenhardt. Untersuchungen magnetischer Ordnungen und Untergitterwechselwirkungen in hexagonalen Manganiten. Diplomarbeit, Universität Dortmund (2001)
- [Dev49] A.F. Devonshire. Theory of Barium Titanate. Phil. Mag. 40, 1040 (1949)
- [Die68] G.H. Dieke. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals (Wiley, New York, 1968)
- [Dmi99] V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan und D.N. Nikogosyan. Handbook of Nonlinear Optical Crystals (Springer, Berlin, 1999)
- [Dol73] G. Dolino. Direct Observation of Ferroelectric Domains in TGS with Second-Harmonic Light. Appl. Phys. Lett. 22, 123 (1973)
- [Dzy57] I.E. Dzyaloshinskii. Thermodynamic Theory of 'Weak' Ferromagnetism in Antiferromagnetic Substances. Sov. Phys. JETP 5, 6 (1957)
- [Dzy60] I.E. Dzyaloshinskii. On the Magneto-Electric Effect in Antiferromagnets. Sov. Phys. JETP 10, 628 (1960)
- [Enz68] U. Enz und H. v. d. Heide. Two New Manifestations of the Photomagnetic Effect. Sol. Stat. Comm. 6, 347 (1968)
- [Fan88] Y.X. Fan, R.C. Eckardt, R.L. Byer, J. Nolting und R. Wallenstein. Visible BaB₂O₄ Optical Parametric Oszillator Pumped at 355 nm by a Singel-Axial-Mode Pulsed Source. Appl. Phys. Lett. 53, 2014 (1988)
- [Fat67] E. Fatuzzo und W.J. Merz. *Ferroelectricity* (North-Holland, Amsterdam, 1967)
- [Fed83] Yu.M. Fedorov, A.A. Leksikov und A.E. Aksenov. Light-Induced Dynamic Instability of the Domain Structure in FeBO₃:Ni. JETP Lett. 37, 161 (1983)

- [Fej92] M. Fejer, G.A. Magel, D.H. Jundt und R.L. Byer. Quasi-Phase-Matched Second Harmonic Generation: Tuning and Tolerances. IEEE J. Quantum Electron. 28, 2631 (1992)
- [Fie94] M. Fiebig, D. Fröhlich, B.B. Krichevtsov und R.V. Pisarev. Second Harmonic Generation and Magnetic-Dipole-Electric-Dipole Interference in Antiferromagnetic Cr₂O₃. Phys. Rev. Lett. **73**, 2127 (1994)
- [Fie95] M. Fiebig, D. Fröhlich, G. Sluyterman v.L. und R.V. Pisarev. Domain Topography of Antiferromagnetic Cr₂O₃ by Second Harmonic Generation. Appl. Phys. Lett. 66, 2906 (1995)
- [Fie96] M. Fiebig. Nichtlineare Spektroskopie und Topografie an antiferromagnetischen Domänen. Dissertation, Universität Dortmund (1996)
- [Fie98a] M. Fiebig, D. Fröhlich, St. Leute und R.V. Pisarev. Second Harmonic Spectroscopy and Control of Domain Size in Antiferromagnetic YMnO₃. J. Appl. Phys. 83, 6560 (1998)
- [Fie98b] M. Fiebig, D. Fröhlich, St. Leute und R.V. Pisarev. Topography of Antiferromagnetic Domains Using Second Harmonic Generation with an External Reference. Appl. Phys. B 66, 265 (1998)
- [Fie99] M. Fiebig, K. Miyano, T. Satoh, Y. Tomioka und Y. Tokura. Action Spectra of the Two-Stage Photoinduced Insulator-Metal Transition in $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$. Phys. Rev. B 60, 7944 (1999)
- [Fie01] M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, H. Kuwahara, Y. Tokura und K. Reimann. Nonlinear Magneto-Optical Properties of Colossal Magnetoresistive Manganites. Phys. Rev. Lett. 86, 6002 (2001)
- [Fie02a] M. Fiebig, C. Degenhardt und R.V. Pisarev. Interaction of Frustrated Magnetic Sublattices in ErMnO₃. Phys. Rev. Lett. 88, 027203 (2002)
- [Fie02b] M. Fiebig, C. Degenhardt und R.V. Pisarev. Magnetic Phase Diagram of HoMnO₃. J. Appl. Phys. 91, 8867 (2002)
- [Fie02c] M. Fiebig, D. Fröhlich, Th. Lottermoser und R.V. Pisarev. Photoinduced Instability of the Magnetic Structure of Hexagonal ScMnO₃. Phys. Rev. B 65, 224421 (2002)
- [Fil01] A. Filippetti und N.A. Hill. First Principles Study of Structural, Electronic and Magnetic Interplay in Ferroelectromagnetic Yttrium Manganite. J. Magn. Magn. Mater. 236, 176 (2001)
- [Fix95] A. Fix. Untersuchung der spektralen Eigenschaften von optischen parametrischen Oszillatoren aus dem optisch nichtlinearen Material Betabariumborat. Dissertation, Universität Kaiserslautern (1995)
- [Flö98] M. Flörsheimer, M. Bösch, C. Brillert, M. Wierschem und H. Fuchs. Second-Harmonic Imaging of Surface Order and Symmetry. Thin Solid Films 327-329, 241 (1998)
- [For49] P.W. Forsbergh Jr. Domain Structures and Phase Transitions in Barium Titanate. Phys. Rev. 76, 1187 (1949)
- [Fow35] R.H. Fowler. A Theory of the Rotations of Molecules in Solids and of the Dielectric Constant of Solids and Liquids. Proc. Roy. Soc. London A 149, 1 (1935)

- [Fra61] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters und G. Weinreich. Generation of Optical Harmonics. Phys. Rev. Lett. 7, 118 (1961)
- [Fre75] A.J. Freeman und H. Schmid (Herausgeber). Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals (Gordon & Breach, London, 1975)
- [Frö99a] D. Fröhlich, Th. Kiefer, St. Leute und Th. Lottermoser. Nonlinear Spectroscopy of Antiferromagnetics. Appl. Phys. B 68, 465 (1999)
- [Frö99b] D. Fröhlich, St. Leute, V.V. Pavlov, R.V. Pisarev und K. Kohn. Determination of the Magnetic Structure of Hexagonal Manganites RMnO₃ (R = Sc, Y, Ho, Er, Tm, Yb) by Second-Harmonic Spectroscopy. J. Appl. Phys. 85, 4762 (1999)
- [Fuj96] N. Fujimura, T. Ishida, T. Yoshimura und T. Ito. Epitaxially Grown YMnO₃ Film: New Candidate for Nonvolatile Memory Devices. Appl. Phys. Lett. 69, 1011 (1996)
- [Gän53] B. Gänger. Der elektrische Durchschlag von Gasen (Springer, Berlin, 1953)
- [Gia92] D.M. Giaquinta und H.-C. zur Loye. InMnO₃: A New Transition Metal Oxide with an Unusual ABO₃ Structure. J. Am. Chem. Soc. 114, 10952 (1992)
- [Gia94] D.M. Giaquinta und H.-C. zur Loye. Structural Predictions in the ABO₃ Phase Diagram. Chem. Mater. 6, 365 (1994)
- [Gin49] V.L. Ginzburg. Theory of Ferroelectric Phenomena. Usp. Fiz. Nauk. 38, 490 (1949)
- [Gio65] J.A. Giordmaine und R.C. Miller. Tunable Coherent Parametric Oscillation in LiNbO₃ at Optical Frequencies. Phys. Rev. Lett. 14, 973 (1965)
- [Gol58] V. Goldschmidt. *Geochemistry* (Oxford University, London, 1958)
- [Gre95] J.E. Greedan, M. Bieringer und J.F. Britten. Synthesis, Crystal Structure, and Unusual Magnetic Properties of InMnO₃. J. Sol. State Chem. **116**, 118 (1995)
- [Gre01] J.E. Greedan. Geometrically Frustrated Magnetic Materials. J. Mater. Chem. 11, 37 (2001)
- [Gri01] V.N. Gridnev, V.V. Pavlov, R.V. Pisarev, A. Kirilyuk und Th. Rasing. Second Harmonic Generation in Anisotropic Magnetic Films. Phys. Rev. B 63, 4407 (2001)
- [Hah87] T. Hahn (Herausgeber). International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. A: Space-Group Symmetry (Reidel, Boston, 1987)
- [Ham86] I. Hamberg und C.G. Granqvist. Evaporated Sn-doped In₂O₃ Films: Basic Optical Properties and Applications to Energy-Efficient Windows. J. Appl. Phys. 60, R123 (1986)
- [Han00] L. Hanke. Transformation von Licht in Wärme in Kristallen. Dissertation, Universität Dortmund (2000)
- [Har70] A.F. Harvey. Coherent Light (Wiley, New York, 1970)
- [Hei28] W. Heisenberg. Zur Theorie des Ferromagnetismus. Z. Physik 49, 619 (1928)
- [Hes76] H. Hess. Der elektrische Durchschlag in Gasen (Vieweg, Braunschweig, 1976)

- [Hes78] Hesiod. Theogonie. Herausgegeben, übersetzt und erläutert von Karl Albert (Henn, Kastellaun, 1978)
- [Hil00] N.A. Hill. Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?. J. Phys. Chem. B 104, 6694 (2000)
- [Hip46] A. v. Hippel, R.G. Breckenridge, F.G. Chesley und L. Tisza. High Dielectric Constant Ceramics. Ind. Eng. Chem. Res. 38, 1097 (1946)
- [Hj36] H. v. Halban jun. und P. Preiswerk. Experimental Proof of Neutron Diffraction. Comptes Rendus Acad. Sci. 203, 73 (1936)
- [Hua97] Z.J. Huang, Y. Cao, Y.Y. Sun, Y.Y. Xue und C.W. Chu. Coupling between the Ferroelectric and Antiferromagnetic Orders in YMnO₃. Phys. Rev. B 56, 2623 (1997)
- [Hüb89] W. Hübner und K.H. Bennemann. Nonlinear Magneto-Optical Kerr Effect on a Nickel Surface. Phys. Rev. B 40, 5973 (1989)
- [IIi97] M.N. Iliev, H.-G. Lee, V.N. Popov, M.V. Abrashev, A. Hamed, R.L. Meng und C.W. Chu. Raman- and Infrared-Active Phonons in Hexagonal YMnO₃: Experiment and Lattice-Dynamical Calculations. Phys. Rev. B 56, 2488 (1997)
- [Ili98] M.N. Iliev, M.V. Abrashev, H.-G. Lee, V.N. Popov, Y.Y. Sun, C. Thomson, R.L. Meng und C.W. Chu. Raman Spectroscopy of Orthorhombic Perovskitelike YMnO₃ and LaMnO₃. Phys. Rev. B 57, 2872 (1998)
- [IS01] T. Iizuka-Sakano, E. Hanamura und Y. Tanabe. Second-Harmonic-Generation Spectra of the Hexagonal Manganites RMnO₃. J. Phys. **13** (13), 3031 (2001)
- [Ism65] I.G. Ismailzade und S.A. Kizhaev. Determination of the Curie Point of the Ferrolelectrics YMnO₃ and YbMnO₃. Sov. Phys. Sol. Stat. 7, 236 (1965)
- [Iwa98a] N. Iwata und K. Kohn. Dielectric Anomalies at Magnetic Transitions of Hexagonal Rare Earth Manganese Oxides RMnO₃. J. Phys. Soc. Jpn. 67, 3318 (1998). In der gesamten Veröffentlichung müssen die Ergebnisse für HoMnO₃ und ErMnO₃ ausgetauscht werden.
- [Iwa98b] N. Iwata und K. Kohn. Magnetoelectric Effect and Rare Earth Magnetic Ordering of ErMnO₃. Ferroelectrics 219, 161 (1998). ErMnO₃ muß in der gesamten Veröffentlichung durch HoMnO₃ ersetzt werden.
- [Izy91] Yu.A. Izyumov, V.E. Naish und R.P. Ozerov. Neutron Diffraction of Magnetic Materials (Consultants Bureau, New York, 1991)
- [Jin94] S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh und L.H. Chen. Thousendfold Change in Resistivity in La-Ca-Mn-O Films. Science 264, 413 (1994)
- [Jon55] F. Jona, G. Shirane und R. Pepinsky. Optical Study of PbZrO₃ and NaNbO₃ Single Crystals. Phys. Rev. 97, 1584 (1955)
- [Jon62] F. Jona und G. Shirane. *Ferroelectric Crystals* (Pergamon, Oxford, 1962)
- [Jos91] S.J. Joshua. Symmetry Principles and Magnetic Symmetry in Solid State Physics (Adam Hilger, New York, 1991)

- [Kal01] S. Kallenbach. Phasenaufgelöste Topographie und Mikroskopie mit optischer zweiter Harmonischer. Diplomarbeit, Universität Dortmund (2001)
- [Kän57] W. Känzig. Ferroelectrics and Antiferroelectrics. Sol. Stat. Phys. 4, 1 (1957)
- [Kat01] T. Katsufuji, S. Mori, M. Masaki, Y. Moritomo, N. Yamamoto und H. Takagi. Dielectric and Magnetic Anomalies and Spin Frustration in Hexagonal RMnO₃ (R = Y, Yb, Lu). Phys. Rev. B 64, 4419 (2001)
- [Kaw85] H. Kawamura. Phase Transition of the Three-Dimensional Heisenberg Antiferromagnet on the Layered-Triangular Lattice. J. Phys. Soc. Jpn. 54, 3220 (1985)
- [Kaw98] H. Kawamura. Universality of Phase Transitions of Frustrated Antiferromagnetics. J. Phys.: Condens. Matt. 9, 4707 (1998)
- [Kem86] K Kemnitz, K. Bhattacharya, J.M. Hicks, G.R. Pinto, K.B. Eisental und T.F. Heinz. The Phase of Second-Harmonic Light Generated in an Interface and its Relation to Absolute Molecular Orientation. Chem. Phys. Lett. 131, 285 (1986)
- [Kir97] V. Kirilyuk, A. Kirilyuk und Th. Rasing. A Combined Nonlinear and Linear Magneto-Optical Microscopy. Appl. Phys. Lett. 70 (17), 2306 (1997)
- [Kit51] Ch. Kittel. Theory of Antiferroelectric Crystals. Phys. Rev. 82, 729 (1951)
- [Kit96] Ch. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. 11. Auflage (Oldenbourg, München, 1996)
- [Kne95] F.K. Kneubühl und M.W. Sigrist. Laser (Teubner, Stuttgart, 1995)
- [Kob30] P. Kobeko und J. Kurtschatov. Dielektrische Eigenschaften der Seignettesalzkristalle.
 Z. Physik 66, 192 (1930)
- [Koe64] W.C. Koehler, H.L. Yakel, E.O. Wollan und J.W. Cable. A Note on the Magnetic Structures of Rare Earth Manganese Oxides. Phys. Lett. 9, 93 (1964)
- [Koe65] W.C. Koehler, H.L. Yakel, E.O. Wollan und J.W. Cable. The Magnetic Structures of Rare Earth Manganites RMnO₃. Proc. 4th Rare Earth Conf., Phoenix, Arizona (1965)
- [Köh91] P. Köhler. Nichtlineare Optik an Exziton-Polariton-Systemen. Dissertation, Universität Dortmund (1991)
- [Koo95] B. Koopmans, M.G. Koerkamp, Th. Rasing und H. v. d. Berg. Observation of Large Kerr Angels in the Nonlinear Optical Response from Magnetic Multilayers. Phys. Rev. Lett. 74, 3692 (1995)
- [Koo00] B. Koopmans, M. v. Kampen, J.T. Kohlhepp und W.J.M. de Jonge. Ultrafast Magneto-Optics in Nickel: Magnetism or Optics?. Phys. Rev. Lett. 85, 844 (2000)
- [Kov72] O.V. Kovalev. Relationship between Directions of Electric and Magnetic Polarizations in Boracite and other Crystals. Sov. Phys. Sol. Stat. 14, 258 (1972)
- [Kov81] V.F. Kovalenko, E.S. Kolezhuk und P.S. Kuts. Effect on Linearly Polarized Light on Domain Structure in a $Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$. Sov. Phys. JETP 54, 742 (1981)
- [Kov86] V.F. Kovalenko und E.L. Nagaev. Photoinduced Magnetism. Sov. Phys. Usp. 29, 297 (1986)

- [Kri69] K. Kritayakirana, P. Berger und R.V. Jones. Optical Spectra of Ferroelectric-Antiferromagnetic Rare Earth Manganates. Opt. Comm. 1, 95 (1969)
- [Kur81] S. Kurita, K. Toyokawa, K. Tsushima und S. Sugano. Photo-Induced Magnetic Phase Transition in antiferromagnetic ErCrO₃. Sol. Stat. Comm. 38, 235 (1981)
- [Lan70a] L.D. Landau und E.M. Lifschitz. Lehrbuch der theoretischen Physik, Band II Klassische Feldtheorie (Akademie, Berlin, 1970)
- [Lan70b] L.D. Landau und E.M. Lifschitz. Lehrbuch der theoretischen Physik, Band I Mechanik (Akademie, Berlin, 1970)
- [Lan70c] L.D. Landau und E.M. Lifschitz. Lehrbuch der theoretischen Physik, Band V Statistische Physik (Akademie, Berlin, 1970)
- [Lau12] M. v. Laue, W. Friedrich und P. Knipping. Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. Sitzungsbericht der Bayerischen Akademie der Wissenschaft 303–322 (1912)
- [LB78] Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Band III/12 (Springer, Berlin, 1978)
- [Leu00] St. Leute. Magnetische Strukturbestimmung an hexagonalen Manganaten mittels polarisationsabhängiger Spektroskopie der zweiten Harmonischen. Dissertation, Universität Dortmund (2000)
- [Lin77] M.E. Lines und A.M. Glass. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials (Clarendon, Oxford, 1977)
- [Lis72] F.C. Lissalde und J.C. Peuzin. A New Surface Effect Exhibited by the Ferroelectric YMnO₃. Ferroelectrics 4, 159 (1972)
- [Lon01] Th. Lonkai (2001). Private Mitteilung
- [Lon02] Th. Lonkai, D. Hohlwein, J. Ihringer und W. Prandl. The Magnetic Structure of $YMnO_{3-\delta}$ and $HoMnO_3$ (2002). Zur Veröffentlichung eingereicht
- [Lot97] Th. Lottermoser. Entwicklung und Aufbau eines Strahlanalysesystems für optischparametrische Oszillatoren. Diplomarbeit, Universität Dortmund (1997)
- [Lou83] R. Loudon. The Quantum Theory of Light (Clarendon, Oxford, 1983)
- [Luk74] K. Lukaszewicz und J. Karut-Kalicinska. X-Ray Investigations of the Crystal Structure and Phase Transitions of YMnO₃. Ferroelectrics 7, 81 (1974)
- [Maa02] M. Maat. Untersuchung der ferroelektrischen Struktur hexagonaler Manganite mit nichtlinearer Optik. Diplomarbeit, Universität Dortmund (2002)
- [Mai60a] T.H. Maiman. Optical and Microwave-Optical Experiments in Ruby. Phys. Rev. Lett. 4, 564 (1960)
- [Mai60b] T.H. Maiman. Stimulated Optical Radiation in Ruby. Nature 187, 493 (1960)
- [Mak62] P.D. Maker, R.W. Terhune, M. Nisenhoff und C.M. Savage. Effects of Dispersion and Focusing on the Production of Optical Harmonics. Phys. Rev. Lett. 8, 21 (1962)

- [Mal65] I.H. Malitson. Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica. J. Opt. Soc. Am. 55, 1205 (1965)
- [Man95] L. Mandel und E. Wolf. Optical Coherence and Quantum Optics (Cambridge University, USA, 1995)
- [Mat48a] B. Matthias und A. v. Hippel. Domain Structure and Dielectric Response of Barium Titanate Single Crystals. Phys. Rev. 73, 1378 (1948)
- [Mat48b] B. Matthias und A. v. Hippel. Structure, Electrical, and Optical Properties of Barium Titanate. Phys. Rev. 73, 268 (1948)
- [Med00] J.E. Medvedeva, V.I. Anisimov, M.A. Korotin, O.N. Mryasov und A.J. Freeman. The Effect of Coulomb Correlation and Magnetic Ordering on the Electronic Structure of Two Hexagonal Phases of Ferroelectromagnetic YMnO₃. J. Phys.: Condens. Matt. 12, 4947 (2000)
- [Mil63] R.C. Miller. Mechanism of Second Harmonic Generation of Optical Maser Beams in Quartz. Phys. Rev. 131, 95 (1963)
- [Mil64] R.C. Miller. Optical Harmonic Generation in Single Crystal BaTiO₃. Phys. Rev. **134A**, 1313 (1964)
- [Mil88] P. Milloni und J. Eberly. *Lasers* (Wiley, New York, 1988)
- [Mit62] A.I. Mitsek und G.A. Smolenskii. Thermodynamic Theory of Piezoferromagnetism. Sov. Phys. Sol. Stat. 4, 2620 (1962)
- [Miy85] S. Miyashita und H. Shiba. Nature of the Phase Transition of the Two-Dimensional Antiferromagnetic Plane Rotator Model on the Triangular Lattice. J. Phys. Soc. Jpn. 53, 1145 (1985)
- [Miy97] K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka und Y. Tokura. Photoinduced Insulator-to-Metal Transition in a Perovskite Manganite. Phys. Rev. Lett. 78, 4257 (1997)
- [Mue35] H. Mueller. Properties of Rochelle Salt. Phys. Rev. 47, 175 (1935)
- [Mue40] H. Mueller. Properties of Rochelle Salt. Phys. Rev. 57, 829 (1940)
- [Muñ00] A. Muñoz, J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casáis, J.L. Martínez und M.T. Fernández-Díaz. Magnetic Structure of Hexagonal RMnO₃ (R = Y, Sc): Thermal Evolution from Neutron Powder Diffraction Data. Phys. Rev. B 62, 9498 (2000)
- [Muñ01] A. Muñoz, J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casáis, J.L. Martínez und M.T. Fernández-Díaz. Evolution of the Magnetic Structure of Hexagonal HoMnO₃ from Neutron Powder Diffraction Data. Chem. Mater. 13, 1497 (2001)
- [Ned62] G.M. Nedlin. Theory of Second-Order Phase Transition from the Ferromagnetic to the Ferromagnetic and Ferroelectric State. Sov. Phys. Sol. Stat. 4, 2612 (1962)
- [Ned65a] G.M. Nedlin. On the Problem of the Possible Magnetic Structures in YMnO₃-Type Antiferromagnets. Sov. Phys. Sol. Stat. 7, 592 (1965)
- [Ned65b] G.M. Nedlin. Phase Transition from the Normal Ferroelectric to a Magnetically Ordered Ferroelectric State. Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. 29, 896 (1965)

- [Ned65c] G.M. Nedlin. Possible Ordered Magnetic Structures of YMnO₃-Type Crystals. Sov. Phys. Sol. Stat. 6, 2156 (1965)
- [Née36] L. Néel. Propriétés Magnétiques de l'État Métallique et Énergie d'Interaction entre Atomes Magnétiques. Ann. de Phys. 5, 232 (1936)
- [Née53] L. Néel. Proc. Intern. Conf. on Theoret. Phys. Kyoto (Science Council of Japan, Tokyo) (1953)
- [Nor65] R. Norrestam. Scandium Manganese (III) Oxide, a Compound Isotopic with LuMnO₃. Acta Chem. Scand. 19, 1009 (1965)
- [O'D70] T.H. O'Dell. The Electrodynamics of Magneto-Electric Media (North-Holland, Amsterdam, 1970)
- [O'H00] R.C. O'Handley. Modern Magnetic Materials (Wiley, New York, 2000)
- [Ole75] A.S. Oleinik und V.A. Bokov. Observation of Ferroelectric Domain Structure Using a Scanning Electron Microscope. Sov. Phys. Sol. Stat. 17, 560 (1975)
- [Pan89] R.-P. Pan, H.D. Wei und Y.R. Shen. Optical Second-Harmonic Generation from Magnetized Surface. Phys. Rev. B 39, 1229 (1989)
- [Pas95] Yu.G. Pashkevich, V.L. Sobolev, S.A. Fedorov und A.V. Eremenko. Theory of Raman Light Scattering in the Many-Sublattice Exchange-Noncollinear Magnets UO₂, RMnO₃, and Nd₂CuO₄ (R=rare-earth ion). Phys. Rev. B **51**, 15898 (1995)
- [Pau70] R. Pauthenet und C. Veyret. Les Propriétés Magnétostatiques des Manganites de Terres Rares. J. de Physique 31, 65 (1970)
- [Pau86] P. Paufler. *Physikalische Kristallographie* (Akademie, Berlin, 1986)
- [Pav97] V.V. Pavlov, R.V. Pisarev, A. Kirilyuk und Th. Rasing. Observation of a Transversal Nonlinear Magneto-Optical Effect in Thin Magnetic Garnet Films. Phys. Rev. Lett. 78, 2004 (1997)
- [Per63] P.S. Pershan. Nonlinear Optical Properties of Solids: Energy Considerations. Phys. Rev. 130, 919 (1963)
- [Pet97] A.V. Petukhov, I.L. Lyubchanskii und T. Rasing. Theory of Nonlinear Magneto-Optical Imaging of Magnetic Domains and Domain Walls. Phys. Rev. B 56, 2680 (1997)
- [Pet99] A.V. Petukhov, A. Kirilyuk und Th. Rasing. Surface-Induced Transverse Magneto-Optical Kerr Effect. Phys. Rev. B 59, 4211 (1999)
- [PL93] C. Pahlke-Lerch. Experimentelle Untersuchungen zu den Maxwellschen Randbedingungen in der nichtlinearen Spektroskopie. Dissertation, Universität Dortmund (1993)
- [Pla00] V.P. Plakhty, J. Kulda, E.V. Visser, D. Moskvin und J Wosnitza. Chiral Critical Exponents of the Triangular-Lattice Antiferromagnet CsMnBr₃ as Determined by Polarized Neutron Scattering. Phys. Rev. Lett. 85, 3942 (2000)
- [Poc94] F. Pockels. Ueber den Einfluss des elektrostatischen Feldes auf das optische Verhalten piëzoelektrischer Krystalle. Abh. Gött. 39, 1 (1894)

- [Prí97] J. Prívratská und V. Janovec. Pyromagnetic Domain Walls Connecting Antiferromagnetic Non-Ferroelastic Magnetoelectric Domains. Ferroelectrics 204, 321 (1997)
- [Qia00] M. Qian, J. Dong und Q. Zheng. Electronic Structure of the Ferroelectromagnet YMnO₃. Phys. Lett. A 270, 96 (2000)
- [Qia01] M. Qian, J. Dong und D.Y. Xing. Optical Properties of the Ferroelectromagnet YMnO₃ Studied from First Principles. Phys. Rev. B 63, 155101 (2001)
- [Reg00] H. Regensburger, R. Vollmer und J. Kirschner. Time-Resolved Magnetization-Induced Second-Harmonic Generation from the Ni(110) Surface. Phys. Rev. B 61, 14716 (2000)
- [Rei91] J. Reif, J.C. Zink, C.-M. Schneider und J. Kirschner. Effects of Surface Magnetism on Optical Second Harmonic Generation. Phys. Rev. Lett. 67, 2878 (1991)
- [Rot60] W.L. Roth. Neutron and Optical Studies in NiO. J. Appl. Phys. 31, 2000 (1960)
- [Sa00] D. Sa, R. Valtentí und C. Gros. A Generalized Ginzberg-Landau Approach to Second Harmonic Generation. Eur. Phys. J. B. 14, 301 (2000)
- [Saf67] M. Safránková, J. Fousek und S.A. Kižaev. Domains in Ferroelectric YMnO₃. Czech. J. Phys. B 17, 559 (1967)
- [San85] R. Sanctuary, D. Jundt, J.-C. Baumert und P. Günter. Nonlinear Optical Properties of Rb₂ZnCl₄ in the Incommensurate and Ferroelectric Phase. Phys. Rev. B 32, 1649 (1985)
- [Sat95] H. Satoh, T. Shoji, J. Iwassaki und N. Kamegashira. High-Temperature Enthalpy and Heat Capacity of ErMnO₃. Thermochim. Acta 261, 47 (1995)
- [Sat98] H. Satoh, J. Iwassaki, K. Kawase und N. Kamegashira. High Temperature Enthalpies and Heat Capacities of YbMnO₃ and YMnO₃. J. Alloys Comp. 268, 42 (1998)
- [Saw30] C.B. Sawyer und C.H. Tower. Rochelle Salt as a Dielectric. Phys. Rev. 35, 269 (1930)
- [Sch73] H. Schmid. On a Magnetoelectric Classification of Materials. Intern. J. Magnet. 4, 337 (1973)
- [Sch94] H. Schmid. Multi-Ferroic Magnetoelectrics. Ferroelectrics 162, 317 (1994)
- [Sco00] J.F. Scott. Ferroelectric Memories (Springer, Berlin, 2000)
- [She84] Y.R. Shen. The Principles of Nonlinear Optics (Wiley, New York, 1984)
- [Shi51] G. Shirane, E. Sawaguchi und Y. Takagi. Dielectric Properties of Lead Zirconate. Phys. Rev. 84, 476 (1951)
- [Shu49] G.G. Shull und J.S. Smart. Detection of Antiferromagnetism by Neutron Diffraction. Phys. Rev. 76, 1256 (1949)
- [Shu64] A.V. Shubnikov und N.V. Belov. Colored Symmetry (Pergamon, Oxford, 1964)
- [Sik86] W. Sikora und V.N. Syromyatnikow. Symmetry Analysis of Magnetic Structure in Hexagonal Manganites LMnO₃ (L = Er, Ho, Lu, Sc, Tm, Y). J. Magn. Magn. Mater. 60, 199 (1986)

- [Sla60] G.A. Slack. Crystallography and Domain Walls in Antiferromagnetic NiO Crystals. J. Appl. Phys. 31 (9), 1571 (1960)
- [Smo58] G.A. Smolenskii und V.A. Ioffe. Communications Nr. 71 du Colloque International de Magnétisme, Grenoble (1958)
- [Smo61] G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, N.N. Krainik und A.I. Agranovskaya. Concerning the Coexistance of the Ferroelectric and Ferrimagnetic States. Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. 25, 1345 (1961)
- [Smo62] G.A. Smolenskii. Thermodynamic Theory of Crystals Possessing Ferroelectric and Ferromagnetic Properties. Sov. Phys. Sol. Stat. 4, 807 (1962)
- [Smo64a] G.A. Smolenskii, V.A. Bokov und A.I. Mitsek. Regarding the Coexistance of Magnetic and Electric Ordering in Crystals. Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. 28, 521 (1964)
- [Smo64b] G.A. Smolenskii und V.A. Bokov. Coexistence of Magnetic and Electric Ordering in Crystals. J. Appl. Phys. 35, 915 (1964)
- [Smo72] G.A. Smolenskii und N.N. Krajnik. *Ferroelektrika und Antiferroelektrika* (Teubner, Leipzig, 1972)
- [Smo82] G.A. Smolenskii und I.E. Chupis. Ferroelectromagnets. Sov. Phys. Usp. 137, 475 (1982)
- [Son57] A. Sonnefeld. Die Hohlspiegel (Technik Berlin, 1957)
- [Son74] A.S. Sonin und B.A. Strukow. *Einführung in die Ferroelektrizität* (Akademie, Berlin, 1974)
- [Sto95] R. Stolle. Aspekte von Phasenmessungen in der Nichtlinearen Optik. Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen (1995)
- [Sto96] R. Stolle, G. Marowsky, E. Schwarzberg und G. Berkovic. Phase Measurements in Nonlinear Optics. Appl. Phys. B 63, 491 (1996)
- [Str98] B.A. Strukov und A.P. Levanyuk. Ferroelectric Phenomena in Crystals (Springer, Berlin, 1998)
- [Sug01] H. Sugie, N. Iwata und K. Kohn. Magnetic Ordering of Rare Earth Ions and Magnetic-Electric Interaction of Hexagonal $RMnO_3$ (R = Ho, Er, Yb or Lu) (2001). Zur Veröffentlichung eingereicht
- [Sve89] O. Svelto. *Principles of Lasers* (Plenum, New York, 1989)
- [Tan02] Y. Tanabe, E. Hanamura und K. Hagita (2002). Nicht veröffentlicht
- [Tea67] R.W. Teale und D.W. Temple. Photomagnetic Anneal, a New Magneto-Optic Effect, in Si-Doped Yttrium Iron Garnet. Phys. Rev. Lett. 19, 904 (1967)
- [Tok96] Y. Tokura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, Y. Morimoto und M. Kasai. Origins of Colossal Magnetoresistence in Perovskite-Type Manganese. Appl. Phys. 79, 5288 (1996)

- [Tom96] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Morimoto und Y. Tokura. Magnetic-Field-Induced Metal-Insulater Phenomena in $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ with Controlled Charge-Ordering Instability. Phys. Rev. B 53, R1689 (1996)
- [Tom01] D.G. Tomuta, S. Ramakrishnan, G.J. Nieuwenhuys und J.A. Mydosh. The Magnetic Susceptibility, Specific Heat and Dielectric Constant of Hexagonal YMnO₃, LuMnO₃ and ScMnO₃. J. Phys.: Condens. Matt. 13, 4543 (2001)
- [Tou77] G. Toulouse. Theory of the Frustration Effect in Spin Glasses: I. Commun. Phys. 2, 115 (1977)
- [Tsu96] Tsukada. TFT/LCD: Liquid-Crystal Displays Addressed by Thin-film Transistors. Japanese Technology Reviews Section A: Electronics (Gordon and Breach, Amsterdam, 1996)
- [Ues89] Y. Uesu, K. Yamane und B.A. Strukov. Optical Second-Harmonic Generation of Ammonium Fluoroberyllate Crystal in the Incommensurate and Ferroelectric Phase. Jap. J. Appl. Phys. 28, 453 (1989)
- [Ues95] Y. Uesu, S. Kurimura und Y. Yamamoto. Optical Second Harmonic Images of 90° Domain Structure in BaTiO₃ and Periodically Inverted Antiparallel Domains in LiTaO₃. Appl. Phys. Lett. **66**, 2165 (1995)
- [Ues98] Y. Uesu. SHG Microscope: Principle and its Application. J. Korean Phys. Soc. 32, S461 (1998)
- [Val21] J. Valasek. Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt. Phys. Rev. 17, 475 (1921)
- [Vee98] K.J. Veenstra, A.V. Petukhov, A.P. de Boer und Th. Rasing. *Phase-Sensitive Detection Technique for Surface Nonlinear Optics*. Phys. Rev. B 58, R16020 (1998)
- [Ven87] Yu.N. Venevtsev, V.V. Gagulin und I.D. Zhitomirsky. Material Science Aspects of Seignette-Magnetism Problem. Ferroelectrics 73, 221 (1987)
- [Ven94] Yu.N. Venevtsev und V.V. Gagulin. Search, Design and Investigation of Seignettomagnetic Oxides. Ferroelectrics 162, 23 (1994)
- [Vet93] C. Vettier. Neutrons and X-Rays: Two Probes for Magnetism. Physica B 192, 1 (1993)
- [Voi66] W. Voigt. Lehrbuch der Kristallphysik (Teubner, Stuttgart, 1966)
- [Wan72] B.M. Wanklyn. Flux Growth of some Complex Oxide Materials. J. Mater. Sci. 7, 813 (1972)
- [Wei07] P. Weiss. L'Hypothèse du Champ Moléculaire et la Propriété Ferromagnétique. J. Physique Rad. 6, 661 (1907)
- [Wol55] E.O. Wollan und W.C. Koehler. Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds [(1-x)La, xCa]MnO₃. Phys. Rev. 100, 545 (1955)
- [Woo73] V.E. Wood, A.E. Austin, E.W. Collings und K.C. Brog. Magnetic Properties of Heavy-Rare-Earth Orthomanganites. J. Phys. Chem. Sol. 34, 859 (1973)

- [Wu00] Y.Z. Wu, R. Vollmer, H. Regensburger, X.-F. Jin und J. Kirschner. Magnetization-Induced Second Harmonic Generation from the Ni/Cu Interface in Multilayers on Cu(001). Phys. Rev. B 63, 4401 (2000)
- [Xu95] H.W. Xu, J. Iwasaki, T. Shimizu und N. Kamegashira. Structure, Magnetic Susceptibility and Heat Capacity of ScMnO₃. J. Alloys Comp. 221, 274 (1995)
- [Yak55] H.L. Yakel. On the Structures of some Compounds of the Perovskite Type. Acta Cryst.
 8, 394 (1955)
- [Yak63] H.L. Yakel, W.C. Koehler, E.F. Bertaut und E.F. Forrat. On the Crystal Structures of the Manganese (III) Trioxides of the Heavy Lanthanides and Yttrium. Acta Cryst. 16, 957 (1963)
- [Yar89] A. Yariv. Quantum Electronics. 3. Auflage (John Wiley, New York, 1989)
- [Yi00] W. Yi, S. Kwun und J. Yoon. Study on the Electronic Structure of Hexagonal and Orthorhombic YMnO₃. J. Phys. Soc. Jpn. 69, 2706 (2000)
- [Yos98] T. Yoshimura, N. Fujimura und T. Ito. Ferroelectric Properties of c-oriented YMnO₃ Films Deposited on Si Substrates. Appl. Phys. Lett. 73, 414 (1998)
- [Yos00] T. Yoshimura, N. Fujimura, D. Ito und T. Ito. Characterization of Ferrolectricity in Metal/Ferroelectric/Insulator/Semiconductor Structure by Pulsed C-V Measurement; Ferroelectricity in YMnO₃/Y₂O₃/Si Structure. J. Appl. Phys. 87, 3444 (2000)
- [Zhe90] I.S. Zheludev. Kristallphysik und Symmetrie (Akademie, Berlin, 1990)
- [Zwi44] B. Zwicker und P. Scherrer. Elektrooptische Eigenschaften der seignette-elektrischen Kristalle KH₂PO₄ und KD₂PO₄. Helv. Phys. Acta 17, 346 (1944)
Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die in den letzten Jahren ihren Anteil am Gelingen der vorliegenden Arbeit hatten. Dabei geht mein Dank an erster Stelle an Prof. Dr. D. Fröhlich, der mir die Möglichkeit gab, an seinem Lehrstuhl als Diplomand und Doktorand zu arbeiten. Seine Ideen und Anregungen, seine reiche Erfahrung und das fortwährende große Interesse an den verschiedenen Projekten machten deren Gelingen oftmals erst möglich. Bedanken möchte ich mich aber nicht nur für das, was mir die Arbeit an Einblicken und Erfahrungen auf vielen Gebieten der Forschung und Technik gab, sondern auch für die vielen Begegnungen und Gespräche mit zahlreichen interessanten Menschen und die Möglichkeit wenigstens einmal einen kleinen Teil von der Welt zu sehen.

Mein Dank geht weiterhin an Priv.-Doz. Dr. Manfred Fiebig für die sehr gute Betreuung und die freundschaftliche Zusammenarbeit in den vergangenen drei Jahren. Seine Erfahrungen und Kenntnisse haben in zahlreichen Diskussionen und Gesprächen und bei der praktischen Arbeit im Labor über viele Hürden hinweg geholfen und ein erfolgreiches Erreichen der Ziele in vielen Fällen erst möglich gemacht. Neben diesen fachlichen Dingen werden mir die vielen interessanten Unterhaltungen, die wir nicht nur in Dortmund, sondern auch auf den zahlreichen gemeinsamen Dienstreisen, die uns unter anderem quer über den amerikanischen Kontinent führten, in guter Erinnerung bleiben.

Außerdem möchte ich mich bei Prof. Dr. Roman V. Pisarev und Dr. Victor V. Pavlov, die immer wieder für einige Zeit als Gäste an unserem Lehrstuhl mitgearbeitet haben, bedanken für die äußerst fruchtbare und angenehme Zusammenarbeit.

Ein Großteil der hier vorgestellten Ergebnisse wurde nicht von mir allein gewonnen. Vielmehr sind sie das Resultat der intensiven Zusammenarbeit mit denen, die als wissenschaftliche Mitarbeiter und Diplomanden in unserer Arbeitsgruppe tätig waren. Ohne ihren unermüdlicher Einsatz, ihre Kreativität und Ideen, wären die Ergebnisse dieser Arbeit nicht zustande gekommen. Mein besonderer Dank gilt an dieser Stelle Lars Hanke und Stefan Leute sowie Thorsten Kiefer und Claudia Reimpell für das enge, weniger nur kollegiale, sondern mehr freundschaftliche Arbeitsverhältnis. Sie sorgten dafür, daß sich während der Arbeitszeit nicht alles nur um die Physik drehte und dadurch die vielen langen Tage (und Nächte) im Labor oft wie im Fluge dahingingen.

Bedanken möchte ich mich auch bei den technischen Mitarbeitern unseres Lehrstuhls, Frank Plückebaum, Thomas Stöhr und Najiba Shirin, die dafür sorgten, daß alle Geräte liefen, das Helium floß und wir immer über neue Proben für unsere Messungen verfügten. Besonders bei Frank möchte ich mich bedanken für die stets prompte und zuverlässige Erledigung meiner vielen Sonderwünsche und Eilaufträge. Ich hoffe, daß sich sein Wunsch, einmal an der Copacabana zu liegen, bald erfüllt. Weiterhin möchte ich meinen Dank an die Mitarbeiter der technischen Einrichtungen des Instituts für Physik richten. An Herrn Gall von der Tieftemperatur, an Frau Fricke, Herrn Ernst und Herrn Noffke aus der mechanischen Werkstatt, Herrn Koch von der Elektronikentwicklung und nicht zuletzt an Giesela Pike und Dirk Schemionek, die im Präparationslabor die Proben herrichteten, die wir für unsere Experimente benötigten.

Bei unseren Sekräterinnen Mov-Ching Brosig und Michaela Wäscher möchte ich mich dafür bedanken, daß sie mich in den vergangenen Jahren durch die Untiefen der Bürokratie geleitet haben sowie für die Geduld, die sie bewiesen, wenn ich zum Beispiel auch nach fünf Jahren noch so manches Formular nicht immer ganz korrekt ausgefüllt habe (wenn sie es denn lesen konnten...).

Und dann sind da noch Barbara, Manfred, Matthias, Stefan, Thomas und Tim, die sich uneigennützig und spontan bereit erklärten, sich diese Arbeit vorab einmal durchzulesen und deren Ratschläge, Anmerkungen und Korrekturvorschläge an vielen Stellen in den Text eingeflossen sind, wofür ich mich auf das herzlichste bei ihnen allen bedanken möchte.

Zum Schluß möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken. Ohne sie wäre nichts von dem, was hier aufgeschrieben wurde, je geschehen.