

# Kristallzüchtung von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Physik der  
Johann Wolfgang Goethe-Universität  
in Frankfurt am Main

von  
Frank Büllersfeld  
aus Ludwigshafen/Rhein

Frankfurt am Main  
2001  
(DF 1)

vom Fachbereich Physik der Johann Wolfgang Goethe-Universität  
als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. W. Mäntele  
Gutachter: Prof. Dr. W. Aßmus  
Prof. Dr. E. Mohler

Datum der Disputation: 23.2.2001

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Eigenschaften von <math>\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3</math></b>	<b>3</b>
1.1 Kristallstruktur . . . . .	3
1.1.1 Ideale Perowskitstruktur und Goldschmidtfaktor . . . . .	3
1.1.2 $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ . . . . .	4
1.1.3 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . . . . .	7
1.2 Magnetische und elektrische Eigenschaften . . . . .	8
1.2.1 Kolossaler Magnetowiderstand . . . . .	8
1.2.2 Spin- und Ladungsordnung . . . . .	10
<b>2 Präparation von <math>\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3</math></b>	<b>12</b>
2.1 Phasendiagramme . . . . .	12
2.1.1 Mn-O . . . . .	12
2.1.2 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ . . . . .	13
2.1.3 $\text{LaMnO}_3\text{-O}$ . . . . .	14
2.2 Bisherige Züchtungsexperimente . . . . .	16
2.3 Zwillinge . . . . .	17
<b>3 Grundlagen der Züchtungsverfahren</b>	<b>19</b>
3.1 Skullschmelzen . . . . .	19
3.1.1 Grundlagen zum Skullschmelzen . . . . .	19
3.1.2 Skullschmelzen von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . . . . .	23

---

3.2	Laserzonenschmelzen . . . . .	26
3.2.1	Das Floating-Zone-Verfahren . . . . .	26
3.2.2	Laserheizung . . . . .	29
3.2.3	Laserzonenschmelzen von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . . . . .	30
<b>4</b>	<b>Züchtung von <math>\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3</math>-Einkristallen</b>	<b>31</b>
4.1	Präparation der Ausgangsmaterialien . . . . .	31
4.2	Skullschmelzen . . . . .	33
4.2.1	Aufbau der Züchtungsanlage . . . . .	33
4.2.2	Durchführung der Züchtungsexperimente . . . . .	33
4.3	Laserzonenschmelzen . . . . .	37
4.3.1	Aufbau der Züchtungsanlage . . . . .	37
4.3.2	Vorüberlegungen zum Stabdurchmesser . . . . .	42
4.3.3	Herstellen der Fütterstäbe . . . . .	43
4.3.4	Vorbereitung der Züchtungsexperimente . . . . .	44
4.3.5	Durchführung der Züchtungsexperimente . . . . .	46
4.3.6	Einfluss der Züchtungsatmosphäre . . . . .	48
<b>5</b>	<b>Charakterisierungsmethoden</b>	<b>50</b>
5.1	Röntgenpulverdiffraktometrie und Rietveldanalyse . . . . .	50
5.2	Rasterelektronenmikroskopie mit wellenlängendispersiver Röntgenanalyse . . . . .	51
5.3	Bestimmen des Sauerstoffgehaltes mit Thermogravimetrie . . . . .	52
5.4	Polarisations- und Ultraschallmikroskopie . . . . .	53
<b>6</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>55</b>
6.1	Charakterisierung der mit der Skulltechnik gezüchteten Proben . . . . .	55
6.1.1	$\text{LaMnO}_3$ . . . . .	55
6.1.2	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . . . . .	56
6.2	Charakterisierung der mit dem Laser gezüchteten Proben . . . . .	57

---

6.2.1	Einfluss des Sauerstoffgehaltes der Atmosphäre: Fremdphasen . . . . .	58
6.2.2	Einkristalle . . . . .	60
6.2.3	Sauerstoffgehalt der Einkristalle . . . . .	61
6.3	Zwillinge in $\text{LaMnO}_3$ -Kristallen . . . . .	63
6.4	Einfluss des Tempers auf die Zwillinge in $\text{LaMnO}_3$ . . . . .	68
6.5	Zwillinge in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Kristallen . . . . .	70
6.6	Strukturelle Phasenübergänge von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . . . . .	73
6.6.1	Hochtemperaturdiffraktometrie . . . . .	73
6.6.2	DTA . . . . .	77
<b>7</b>	<b>Diskussion</b>	<b>78</b>
7.1	Skullschmelzen . . . . .	78
7.2	Laserzonenschmelzen . . . . .	80
7.3	Phasenübergänge . . . . .	82
7.4	Zwillinge in $\text{LaMnO}_3$ . . . . .	83
7.5	Zwillinge in rhomboedrischem $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . . . . .	85
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>87</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>89</b>
	<b>Veröffentlichungen</b>	<b>95</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>97</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>99</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Anordnung der Sauerstoffoktaeder im idealen Perowskit [Glazer, 1972]. . . . .	4
1.2	Einheitszellen von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mit pseudokubischer Zelle. . .	5
1.3	Übergangstemperatur in $\text{LaMnO}_3$ als Funktion des $\text{Mn}^{3+}$ Gehaltes [Wold und Arnott, 1959]. . . . .	6
1.4	Magnetisierung und Widerstand von $\text{La}_{0,945}\text{Mn}_{0,945}\text{O}_3$ ( $\simeq 33\%\text{Mn}^{4+}$ ) bei verschiedenen Magnetfeldern und Temperaturen [Mahendiran u. a., 1996]. . . . .	9
1.5	Aufspaltung der 3d-Orbitale und anschauliche Beschreibung des Doppelaustauschs [Inoue, 1998]. . . . .	9
1.6	Magnetisches und strukturelles Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [Yamada u. a., 1996, Urushibara u. a., 1995]. . . . .	11
2.1	Phasendiagramm des Systems Mangan-Sauerstoff [Hed und Tannhauser, 1967]. . . . .	13
2.2	Phasendiagramm des Systems $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_3$ in Luft [van Roosmalen u. a., 1995]. . . . .	14
2.3	Phasenbeziehungen im System La-Sr-Mn-O bei $1100^\circ\text{C}$ . . . . .	15
2.4	Lage der Einheitszellen unterschiedlicher Domänen in orthorhombischem $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ [Shibahara u. a., 1996]. . . . .	17
3.1	Querschnitt durch einen Skullschmelztiegel [Assmus, 1990]. . . . .	20
3.2	Temperaturverteilungen im Skullschmelztiegel. . . . .	21
3.3	Konzentrationsverlauf einer gelösten Komponente bei gerichteter Erstarrung für unterschiedliche Verteilungskoeffizienten. . . . .	23

---

3.4	Hochtemperaturleitfähigkeit und Eindringtiefe für eine Frequenz von 100 kHz. . . . .	24
3.5	Prinzip des Floating-Zone-Verfahrens [Muckenschnabel u. a., 1993]. . . . .	26
3.6	a) Stabile und b) instabile Formen der Floating-Zone [Keck u. a., 1953]. . . . .	27
3.7	Konzentrationsverlauf entlang eines zonengeschmolzenen Kristalls. . . . .	29
4.1	Anodenspannung, Anodenstrom und Leistung als Funktion der Zeit zu Beginn eines Skullzüchtungsexperimentes. . . . .	34
4.2	Aufgeschlagener Schmelzregulus mit $\text{LaMnO}_3$ -Kristallen, Tiegelradius 2,5 cm. . . . .	35
4.3	Aufgeschnittener und polierter Schmelzregulus bei einer Ausgangszusammensetzung von $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{MnO}_3$ . . . . .	36
4.4	Aufgeschlagener Schmelzregulus bei einer Ausgangszusammensetzung von $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{MnO}_3$ , Tiegelradius 4 cm. . . . .	36
4.5	Videobild vor Einschalten des Lasers. . . . .	38
4.6	Aufbau der Spiegeloptik zum Texturieren von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [Wilke, 1997]. . . . .	39
4.7	a) Folge eines leichten Schlages der Probe bei schrägem Lichteinfall; b) seitlicher Lichteinfall durch Ring- bzw Parabolspiegel. . . . .	40
4.8	Strahlengang in der Anlage. . . . .	40
4.9	Temperaturverlauf in einer $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe bei 44 W nomineller Laserleistung. . . . .	41
4.10	Abstrahlung einer zylindrischen Probe mit Durchmesser=Höhe . . . . .	42
4.11	Sinterstäbe auf Millimeterpapier. . . . .	43
4.12	a) Halter mit Keim und Fütterstab, b) Funktionsprinzip. . . . .	45
4.13	Videobilder während der Züchtung. . . . .	46
4.14	Zuchtkörper und Halter nach der Züchtung. . . . .	47
4.15	Zuchtkörper nach der Züchtung. . . . .	48
5.1	Temperaturverlauf für die Reduktionsmessungen in der DTA. . . . .	53

6.1	LaMnO <sub>3</sub> -Einkristalle aus einem Skull-Lauf auf Millimeterpapier.	56
6.2	Strontiumgehalt entlang der nadelförmigen Kristallite. . . . .	57
6.3	Phasen in der Schmelzzone. . . . .	58
6.4	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - und MnO-Einschlüsse in der Restschmelze. . . . .	59
6.5	Einschlüsse eines LaMnO <sub>3</sub> -MnO-Eutektikums (REM-Bild, hell: LaMnO <sub>3</sub> , dunkel: MnO). . . . .	59
6.6	Zuchtkörper und Laueaufnahmen in Wachstumsrichtung. . . . .	60
6.7	Reduktion von LaMnO <sub>2,96</sub> in einer Atmosphäre von 5%H <sub>2</sub> in Argon. . . . .	61
6.8	Diffraktogramm der Produkte nach der Reduktion von LaMnO <sub>3</sub> .	62
6.9	Diffraktogramm der Produkte nach der Reduktion von La <sub>0,65</sub> Sr <sub>0,35</sub> MnO <sub>3</sub> . . . . .	62
6.10	Zwillingsmuster in einem LaMnO <sub>3</sub> -Kristall. . . . .	64
6.11	Reflex der Fläche (2) aus Abbildung 6.10 im Diffraktometer. . .	65
6.12	Laueaufnahme der Fläche (2) aus Abbildung 6.10 und simulier- tes Beugungsbild der (112)-Ebene. . . . .	66
6.13	Laueaufnahme der Fläche (2) aus Abbildung 6.10 und simulier- tes Beugungsbild der (200)-Ebene. . . . .	66
6.14	Die Fläche (3) aus Abbildung 6.10 im Polarisationsmikroskop. . .	67
6.15	Laueaufnahme der Fläche (1) aus Abbildung 6.10 und simulier- tes Beugungsbild . . . . .	68
6.16	Zwillinge in einem LaMnO <sub>3</sub> -Kristall vor (links) und nach dem Tempern von 3h bei 900°C in Luft (rechts). . . . .	69
6.17	Laueaufnahmen eines LaMnO <sub>3</sub> -Kristalls nach Tempern in Luft.	69
6.18	Zwillinge in La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> , $x = 0, 2$ . . . . .	71
6.19	Reflexe der Fläche aus Abbildung 6.18 b) im Diffraktometer. . .	72
6.20	Zwillingsstreifen in einem rhomboedrischen La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> - Kristall. . . . .	72
6.21	Hochtemperaturdiffraktogramme von LaMnO <sub>3</sub> . . . . .	73
6.22	Rietveldauswertung der Hochtemperaturdiffraktogramme von LaMnO <sub>3</sub> . . . . .	74

---

6.23	Röntgenpulverdiffraktogramme bei 103°C (oben) und bei 394°C (unten) und Verfeinerungen. . . . .	75
6.24	Röntgenpulverdiffraktogramm bei 968°C und Verfeinerung . . .	76
6.25	DTA-Peaks im Temperaturbereich 300-900°C für $\text{LaMnO}_{2,96}$ . .	77
7.1	Strontiumgehalt entlang der nadelförmigen Kristallite. . . . .	79
7.2	Hypothetisches Phasendiagramm. . . . .	81
7.3	Simuliertes Beugungsbild für zwei Domänen in (112)-Richtung. .	84
7.4	Simuliertes Beugungsbild für zwei Domänen in (110)-Richtung. .	85

# Tabellenverzeichnis

1.1	Atompositionen der o-orthorhombischen Pbnm-Struktur. . . . .	5
1.2	Atompositionen der rhomboedrischen $R\bar{3}c$ -Struktur. . . . .	6
1.3	Umrechnungen zwischen den Strukturmodellen. . . . .	7
4.1	Sauerstoffpartialdruck $p(O_2)$ der Züchtungsatmosphäre, Stab- durchmesser $d$ und Laserleistung. . . . .	49
5.1	Atompositionen von $Sr_2MnO_4$ . . . . .	53
6.1	Sauerstoffgehalt $y$ der $La_{1-x}Sr_xMnO_y$ -Proben. . . . .	63
7.1	Sauerstoffpartialdruck $p(O_2)$ der Züchtungsatmosphäre, Stab- durchmesser $d$ , Laserleistung und Sauerstoffgehalt $y$ der $LaMnO_y$ -Kristalle. . . . .	82

# Einleitung

Die Manganate  $A_{1-x}^{3+}B_x^{2+}MnO_3$  – A und B sind Metallionen – sind bereits seit den 50er Jahren Gegenstand der Forschung von Festkörperphysikern. In dieser Zeit konzentrierte sich das Interesse vor allem auf die komplizierten magnetischen Ordnungen in diesen Systemen, auch der Metall-Isolatorübergang wurde bereits untersucht und erklärt [Wollan und Koehler, 1955, Zener, 1951].

Eine Renaissance erlebt diese Substanzklasse durch die Entdeckung des „Kolosalen Magnetowiderstandes“ (Colossal-Magneto-Resistance, kurz CMR): Durch Anlegen eines Magnetfeldes verringert sich der Widerstand des Materials um mehrere Größenordnungen. Mit dieser Beobachtung waren auch gleich neue Anwendungsideen geboren, die die heutige rege Forschertätigkeit auf diesem Gebiet motivieren: Leseköpfe für Festplatten, Sensoren und magnetische Speicherbausteine (MRAMs) lassen sich mit diesen Eigenschaften realisieren [Mengel, 1999]. Dazu ist es nötig, eine große Widerstandsänderung bei Zimmertemperatur und kleinen Magnetfeldern zu erreichen. Eine Möglichkeit sind hier Schichtsysteme oder granulare Systeme, die einen durch den Tunnel-effekt vergrößerten negativen Magnetowiderstand zeigen.

Trotz des hohen Anwendungspotentials sind die Eigenschaften der Manganate noch nicht grundlegend verstanden. Zur Untersuchung der materialspezifischen Eigenschaften eignen sich Einkristalle im besonderen Maße, da sie eine Bestimmung der physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit der kristallographischen Richtung erlauben. Diese Arbeit behandelt die Einkristallzüchtung von  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ . Die Substanz zeigt für Dotierungen um  $x = 0,3$  einen großen CMR-Effekt bereits bei Zimmertemperatur.

Arbeiten zur Stabilität der Phase  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  unterhalb der Schmelztemperatur zeigen, dass sie einen Existenzbereich sowohl im (La+Sr)/Mn-Verhältnis, als auch im Sauerstoffgehalt hat [van Roosmalen u. a., 1994, Mizusaki u. a., 2000]. Beide Größen haben Einfluss auf das  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$ -Verhältnis, das die physikalischen Eigenschaften und die Struktur von  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  bestimmt. Dies wird im ersten Kapitel näher erläutert.

Aufgrund des hohen Schmelzpunktes um 2200K [van Roosmalen u. a., 1994]

und der chemisch aggressiven Schmelze müssen bei der Züchtung aus der Schmelze tiegelfreie Methoden benutzt werden. Ein weiteres Problem stellt die Verdampfung von Manganoxid und die damit verbundene Änderung der Zusammensetzung der Schmelze dar [Tanaka u. a., 1982]. Eine Möglichkeit ist,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Kristalle mit dem Skullverfahren zu züchten. Es kombiniert Hochfrequenzheizung mit einem Eigentiegel aus dem zu schmelzenden Material. Durch eine geeignete Prozessführung ist es möglich, eine vollständig geschlossene Kruste zu erreichen, so dass Verdampfungsverluste vermieden werden können. Alternativ dazu können  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Kristalle mit einem Laserzonenschmelzen gezüchtet werden. Dieses Verfahren garantiert einen hohen Temperaturgradient bei einer kleinen Schmelzzone, so dass der Verlust von Manganoxid aus der Schmelze minimiert wird.

# Kapitel 1

## Eigenschaften von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

In diesem Kapitel soll  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  vorgestellt werden. Dazu werden zunächst die strukturellen Merkmale beschrieben, um dann kurz auf die elektrischen und magnetischen Eigenschaften einzugehen.

### 1.1 Kristallstruktur

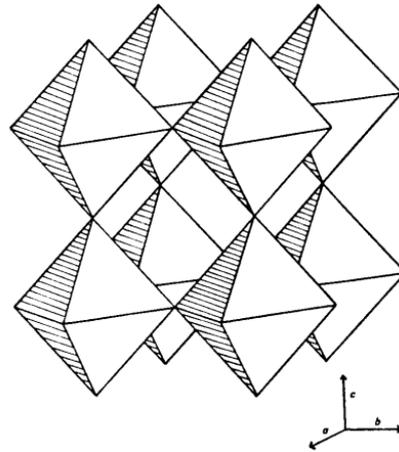
#### 1.1.1 Ideale Perowskitstruktur und Goldschmidtfaktor

Alle Strukturen der Manganate  $\text{AMnO}_3$  lassen sich aus der Perowskitstruktur ableiten, die kubische Symmetrie aufweist [Glazer, 1972]. Bei der idealen Perowskitstruktur befinden sich die A-Kationen auf den Ecken, das Mn-Kation im Zentrum und die Sauerstoffionen flächenzentriert in der kubischen Einheitszelle. Die Sauerstoffionen bilden somit einen Oktaeder um das Mn-Ion (siehe Abbildung 1.1, Seite 4). Charakteristisch für diese ideale Struktur ist, dass der Goldschmidt'sche Toleranzfaktor  $t$  mit

$$t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2}d_{Mn-O}} \quad (1.1)$$

den Wert eins annimmt. Dabei steht  $d_{A-O}$  für den Abstand zwischen dem A-Ion und dem Sauerstoffion und  $d_{Mn-O}$  für den Abstand zwischen dem Mn-Ion und dem Sauerstoffion.

Sobald kleinere A-Ionen in die Struktur eingebaut werden, nimmt  $t$  Werte an, die kleiner als eins sind. Dies äußert sich in der Struktur meist in Form von



**Abbildung 1.1:** Anordnung der Sauerstoffoktaeder im idealen Perowskit [Glazer, 1972].

Verkippungen der Sauerstoffoktaeder. Diese lassen sich nach Glazer [Glazer, 1972] durch die Buchstabentripel  $abc$  charakterisieren. Dabei steht  $a$  für eine Rotation des Oktaeders um die  $[100]$ ,  $b$  für eine Rotation um die  $[010]$  und  $c$  für eine Rotation um die  $[001]$  Achse der kubischen Zelle. Rotationen um den gleichen Betrag werden mit dem gleichen Buchstaben beschrieben, die Rotationsrichtung mit  $^0$  (keine Rotation),  $^+$  (gleiche Rotationsrichtung) oder  $^-$  (entgegengesetzte Rotationsrichtung). So kommt es bei einer kleinen Abweichung des Toleranzfaktors von eins ( $0,8 < t < 0,9$ ) zur Ausbildung der  $a^-a^-a^-$  Rotationen, es ergibt sich eine rhomboedrische  $R\bar{3}c$ -Symmetrie. Für noch kleinere Werte von  $t$  ( $t < 0,8$ ) ergibt sich eine  $a^+b^-b^-$  Rotation und man erhält eine orthorhombische Einheitszelle mit der Raumgruppe  $Pbnm$ .

Neben diesen geometrischen Effekten führt die Oktaederumgebung der  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen, die einen zweifach entarteten elektronischen Grundzustand haben, mit negativen Liganden zu einer weiteren Verzerrung des Gitters. Dies ist eine Folge des Jahn-Teller-Effektes und äußert sich auch in den Gitterkonstanten der Proben, während die  $Pbnm$ -Symmetrie erhalten bleibt. Man unterscheidet daher die o-orthorhombische Phase mit  $c/a > \sqrt{2}$  und  $a < b$  ohne Jahn-Teller-Effekt und die o'-orthorhombische Phase mit  $c/a < \sqrt{2}$  und  $a < b$  mit Jahn-Teller-Effekt.

### 1.1.2 $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$

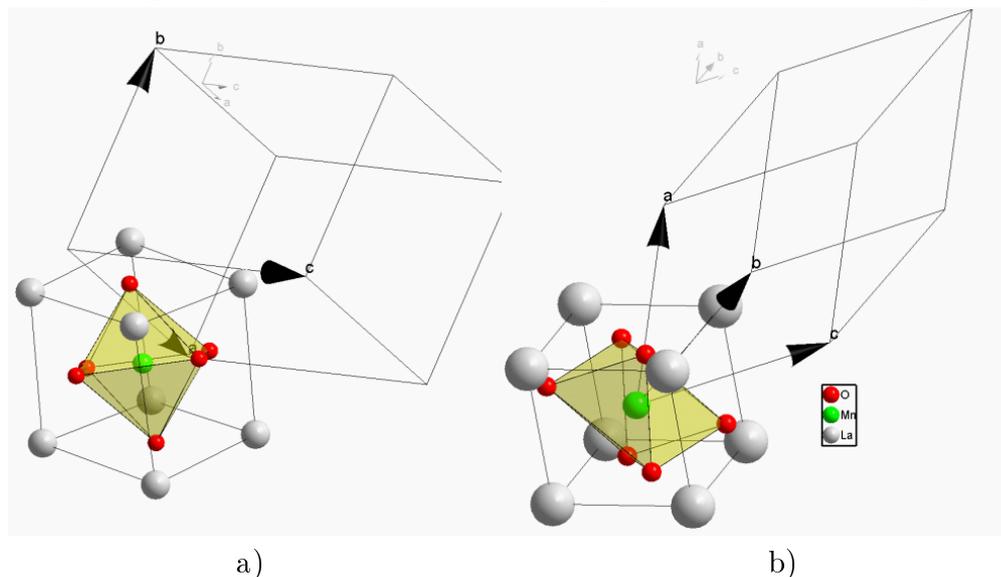
Der Sauerstoffgehalt der Phase  $\text{LaMnO}_3$  kann unterschiedlich groß sein [J.H.Kuo u. a., 1989, Mizusaki u. a., 2000]. In der stöchiometrischen Verbindung  $\text{LaMnO}_3$  haben rechnerisch alle Mn-Ionen die Valenz 3+. Der Gold-

schmidtfaktor ist etwa  $t = 0,89$  [Jonker, 1956];  $\text{LaMnO}_3$  ist also orthorhombisch. Ein Sauerstoffmangel  $\text{LaMnO}_{3-\delta}$  führt zu Leerstellen auf den Sauerstoffplätzen und zur Bildung von  $\text{Mn}^{2+}$ . Da  $\text{Mn}^{2+}$  einen größeren Radius hat als  $\text{Mn}^{3+}$ , nimmt  $t$  noch kleinere Werte an. In Tabelle 1.1 sind die Atompositionen der orthorhombischen Phase dargestellt. Die Gitterkonstanten variieren je nach Sauerstoffgehalt der Proben. Töpfer und Goodenough geben für  $\delta = 0$  bei Zimmertemperatur  $a = 5,532 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,738 \text{ \AA}$  und  $c = 7,693 \text{ \AA}$  an [Töpfer und Goodenough, 1997].

Ion	Wyckoff-Position	x	y	z
4 $\text{La}^{3+}$	4(c)	-0,018	0,06	0,25
4 $\text{Mn}^{3+}$	4(b)	0,5	0	0
4 $\text{O}_1^{2-}$	4(c)	0,05	0,47	0,25
8 $\text{O}_2^{2-}$	8(d)	-0,29	0,275	0,05

**Tabelle 1.1:** Atompositionen der *o*-orthorhombischen *Pbnm*-Struktur (=  $\text{GdFeO}_3$ -Struktur) ( $Z=4$ ) [Goodenough und Longo, 1968, Töpfer und Goodenough, 1997].

Auf der sauerstoffreichen Seite  $\text{LaMnO}_{3+\epsilon}$  enthält das Material mehr  $\text{Mn}^{4+}$ . Auf Grund des kleineren Radius gegenüber dem  $\text{Mn}^{3+}$ -Ion wird  $t$  größer. Dies führt dazu, dass sauerstoffreiches  $\text{LaMnO}_{3+\epsilon}$  für  $\epsilon \geq 0,1$  bei Zimmertemperatur rhomboedrisch ist [Wold und Arnott, 1959]. In Tabelle 1.2 sind die Atompositionen für die rhomboedrische Phase aufgelistet. Auch hier variieren die Gitterkonstanten je nach Sauerstoffgehalt. Für  $\epsilon = 0,09$  geben Töpfer und Goodenough  $a = 5,503 \text{ \AA}$  und  $\alpha = 60,4^\circ$  an [Töpfer und Goodenough, 1997].



**Abbildung 1.2:** Einheitszellen von  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  mit pseudokubischer Zelle a) orthorhombische b) rhomboedrische Struktur. Daten aus [Ibarra, 1998].

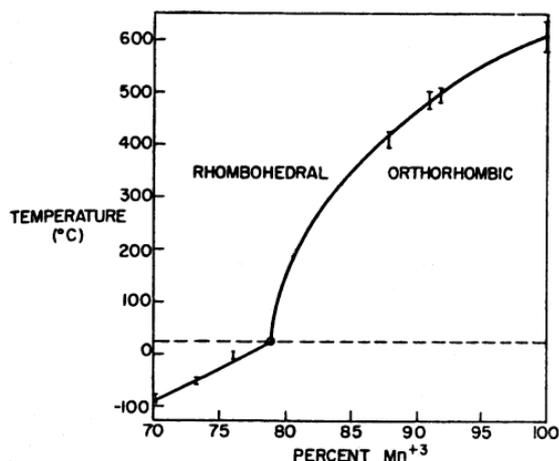
Ion	Wyckoff-Position
2 $\text{La}^{3+}$	2(a)
2 $\text{Mn}^{3+}$	2(b)
6 $\text{O}^{2-}$	6(e) mit $x \approx -0,3$ ; $y \approx 0,8$

**Tabelle 1.2:** Atompositionen der rhomboedrischen  $R\bar{3}c$ -Struktur aus [Töpfer und Goodenough, 1997, van Roosmalen u. a., 1994] für  $\text{LaMnO}_{3,158}$  ( $Z=2$ ).

Die Angabe  $\text{LaMnO}_{3+\epsilon}$  für sauerstoffreiche Proben ist nicht ganz korrekt. Van Roosmalen u.a. diskutieren verschiedene Modelle für die Defektstruktur in  $\text{LaMnO}_{3+\epsilon}$  und schließen Sauerstoffionen auf Zwischengitterplätzen aus [van Roosmalen u. a., 1994]. Die Sauerstoffüberdotierung kann auch als eine Metallionen-Unterstöchiometrie aufgefasst werden. Es kommt also zu gleichverteilten Leerstellen auf den La- und Mn-Plätzen. Da aber die Bezeichnung  $\text{LaMnO}_{3+\epsilon}$  für sauerstoffreiche Proben in der Literatur üblich ist, soll diese Konvention auch in dieser Arbeit gelten.

Die Abstände der Ionen variieren natürlich auch mit der Temperatur. Daher ergibt sich auch eine Temperaturabhängigkeit der Struktur in  $\text{LaMnO}_3$ . Der Phasenübergang orthorhombisch nach rhomboedrisch als Funktion der Temperatur und des  $\text{Mn}^{3+}$ -Gehaltes wurde von Wold und Arnett [Wold und Arnett, 1959] in  $\text{LaMnO}_3$  untersucht (Abbildung 1.3).

Neuere Untersuchungen der Struktur als Funktion des Sauerstoffgehaltes



**Abbildung 1.3:** Übergangstemperatur in  $\text{LaMnO}_3$  als Funktion des  $\text{Mn}^{3+}$ -Gehaltes [Wold und Arnett, 1959]:

Der unterschiedliche  $\text{Mn}^{3+}$ -Gehalt wird durch unterschiedlich starke Beladung mit Sauerstoff erreicht.

Struktur	Raumgruppe	Umrechnungen	Referenz
orthorhombisch	Pbnm (Nr.62)	$\vec{a}_0 = \vec{a}_c + \vec{b}_c$ $\vec{b}_0 = \vec{a}_c - \vec{b}_c; \quad \vec{c}_0 = 2\vec{c}_c;$ $a_0^2 = a_c^2 + b_c^2 - 2a_cb_c \cos \gamma_c$ $b_0^2 = a_c^2 + b_c^2 - 2a_cb_c \cos (180 - \gamma_c);$ $ c_0  =  2a_c $	[Ibarra, 1998, van Roos- malen u. a., 1994]
rhomboedrisch	R $\bar{3}c$ (Nr.167)	$\vec{a}_r = \vec{a}_c + \vec{b}_c;$ $\cos \alpha_r = \frac{1+3 \cos \gamma_c}{2(\cos \alpha_c+1)}$ $\vec{c}_h = 2(\vec{a}_c + \vec{b}_c + \vec{c}_c)$	[van Roos- malen u. a., 1994]

**Tabelle 1.3:** Umrechnungen zwischen den Strukturmodellen ( $c$ =pseudokubische Perowskitzelle,  $o$ =orthorhombisch,  $r$ =rhomboedrisch,  $h$ =hexagonal).

berücksichtigen die Existenz der zwei orthorhombischen Phasen:  $o$  und  $o'$  [Tovar u. a., 1999]. Obwohl sich der Übergang in der Differenzthermoanalyse als Peak bemerkbar macht, finden Prado u.a. in einer Untersuchung mit Röntgenpulverdiffraktometrie einen Übergangsbereich in dem beide Phasen gleichzeitig vorliegen [Prado u. a., 1999].

### 1.1.3 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

In  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  teilen sich La und Sr den A-Platz. Dies führt zu einer Variation der Ionengröße am A-Platz, zum anderen resultieren aus der unterschiedlichen Valenz von La und Sr zwei unterschiedliche Typen von Mn-Ionen:  $\text{Mn}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{4+}$ .

Im System  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  findet man daher je nach  $\text{Mn}^{4+}$ -Gehalt orthorhombische und rhomboedrische Strukturen. Der  $\text{Mn}^{4+}$ -Gehalt lässt sich durch den Sauerstoff- und durch den Strontiumgehalt einstellen. Dabei ergibt sich bei  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  mit  $x < 0,175$  bei Zimmertemperatur eine orthorhombische, mit  $x > 0,175$  eine rhomboedrische Struktur. Allerdings kann es auch bei  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  zu einer Abweichung des idealen Sauerstoffgehaltes kommen ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ), was den Übergang ebenfalls verschieben kann.

Bei höheren Temperaturen steigt der Toleranzfaktor  $t$  weiter an. Daher wird bei sehr hohen Temperaturen ein weiterer struktureller Phasenübergang in eine kubische Phase erwartet [Rodriguez-Carvajal u. a., 1998, Déchamps u. a., 2000]. Dies bedeutet, dass aus der Schmelze gezüchtete Kristalle zunächst ku-

bisch wachsen und es dann in Folge des strukturellen Phasenübergangs zur Ausbildung verschiedener Domänen der rhomboedrischen Struktur kommt.

## 1.2 Magnetische und elektrische Eigenschaften von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

### 1.2.1 Kolossaler Magnetowiderstand

Charakteristisch für das Verhalten des Widerstandes als Funktion der Temperatur in den gemischtvalenten Manganaten  $\text{A}_{1-x}^{3+}\text{B}_x^{3+}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{O}_3$  ist der Metall-Isolatorübergang. Dieser äußert sich in dem metallischen Widerstandsanstieg mit der Temperatur in der metallischen (Tieftemperatur-) Phase und dem Absinken des Widerstandes mit der Temperatur in der (Hochtemperatur-) Isolator-Phase. Das daraus resultierende Maximum des Widerstandes lässt sich durch das Anlegen eines Magnetfeldes verkleinern, so dass sich für den Magnetowiderstand  $MR$  mit

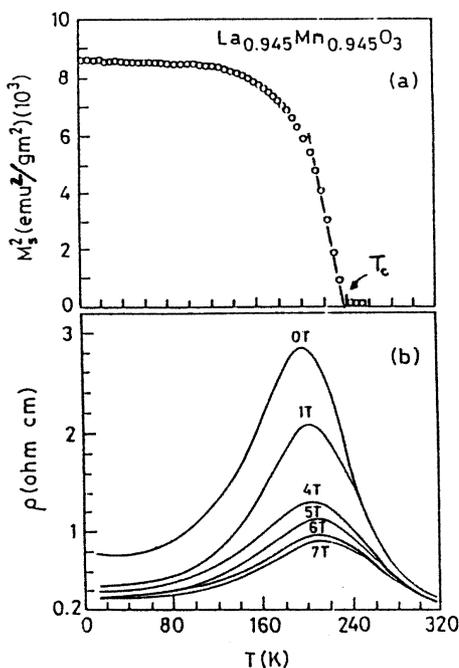
$$MR = \frac{\rho(H) - \rho(H = 0)}{\rho(H = 0)} \quad (1.2)$$

( $\rho(H)$ : Widerstand bei Magnetfeld  $H$ ) hier sehr große negative Werte ergeben (siehe Abbildung 1.4). Jing u.a. führten dafür den etwas irreführenden Begriff „colossal magnetoresistance“ (=„CMR“) ein [Jing u. a., 1994]. Im Gegensatz dazu ist die Widerstandsabhängigkeit vom Magnetfeld - also der Magnetowiderstand - bei Metallen normalerweise positiv.

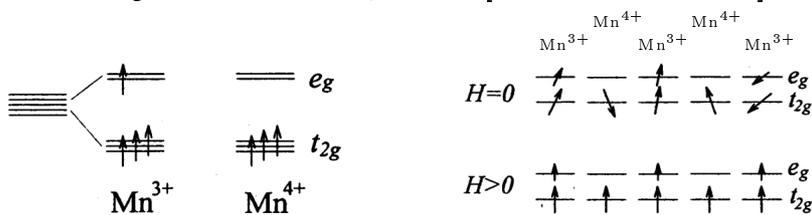
In der Nähe des maximalen Widerstands liegt auch oft die Curie-Temperatur. Dies bedeutet, dass das Material mit dem Einsetzen des Ferromagnetismus auch metallisch leitend wird.

Eine Schlüsselrolle zur Erklärung dieses Verhaltens kommt den Mn-Ionen zu. Diese liegen je nach Dotierung als  $\text{Mn}^{4+}$  oder  $\text{Mn}^{3+}$  vor. In einer Oktaederumgebung mit negativen Liganden spalten die 3d-Niveaus in einen dreifach entarteten Zustand mit  $t_{2g}$ -Symmetrie als Grundzustand und ein zweifach entarteten Zustand mit  $e_g$ -Symmetrie auf (Abbildung 1.5, links). Nach Jahn und Teller ist es für das  $\text{Mn}^{3+}$ -Ion in oktaedrischer Umgebung energetisch günstiger, durch eine Gitterverzerrung den entarteten Grundzustand aufzuheben (Jahn-Teller-Effekt).

Einen ersten Ansatz zur Erklärung des Verhaltens gemischtvalenter Manganverbindungen lieferte Zener [Zener, 1951]. Er führte den Doppel-Austausch ein:



**Abbildung 1.4:** Magnetisierung und Widerstand von  $\text{La}_{0,945}\text{Mn}_{0,945}\text{O}_3$  ( $\approx 33\% \text{Mn}^{4+}$ ) bei verschiedenen Magnetfeldern und Temperaturen [Mahendiran u. a., 1996].



**Abbildung 1.5:** Aufspaltung der 3d-Orbitale und anschauliche Beschreibung des Doppelaustauschs [Inoue, 1998]. Die unteren Pfeile in der Abbildung rechts stehen für den Gesamtspin der  $t_{2g}$ -Elektronen.

Er bezeichnet damit den gleichzeitigen Elektronentransfer von einem  $\text{Mn}^{3+}$ -Ion zu einem  $\text{O}^{2-}$ -Ion und von dem  $\text{O}^{2-}$ - zu einem  $\text{Mn}^{4+}$ -Ion. Die Hund'sche Regel verlangt dabei, dass der Gesamtspin des neu gebildeten  $\text{Mn}^{3+}$ -Ions maximal ist. Daher ist dieser Ladungstransfer zwischen benachbarten  $\text{Mn}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{4+}$  nur möglich, wenn der Spin des transferierten Elektrons parallel zum Spin des  $\text{Mn}^{4+}$ -Ions ausgerichtet ist (Abbildung 1.5, rechts). Es kommt zu einer ferromagnetischen Kopplung über das transferierte Elektron. Die ferromagnetische Ordnung hängt demnach stark mit der Beweglichkeit der Elektronen, also dem metallischen Verhalten zusammen.

Das Bild der isolierten Ionen ist nicht ganz richtig, da die Mn-O-Mn-Bindung auch kovalenten Charakter über die Sauerstoff p- und die Mangan d-Orbitale hat. Dies führt zu einem antiferromagnetischen Superaustausch, was den antiferromagnetischen Grundzustand von  $\text{LaMnO}_3$  erklärt.

Nach dem einfachen Doppel-Austausch-Modell müsste das Maximum der Cu-

rietemperatur bei der größtmöglichen Beweglichkeit der Elektronen, also bei  $x = 0,5$  liegen. Experimentell findet man das Maximum der Curietemperatur jedoch bei etwa  $x = 0,3$ . Die Abweichung lässt sich mit dem Einfluss des Gitters erklären [Millis u. a., 1995, Röder u. a., 1996]. Diese Elektron-Phonon-Wechselwirkung führt bei hohen Temperaturen zur Bildung von "kleinen Polaronen" und moduliert bei tiefen Temperaturen die Ein-Elektron-Bandbreite. Experimentelle Hinweise für die Beteiligung des Gitters liefern ein großer anharmonischer magnetoelastischer Effekt [Ibarra u. a., 1995] und ein großer Isotopeneffekt auf die Curietemperatur [Zhao u. a., 1996].

Unter einem „kleinen Polaron“ wird hierbei folgendes verstanden: Durch die Bewegung des Elektrons in einem sehr schmalen Band oder durch andere Effekte kann es passieren, dass sich das Elektron lange genug in der Nähe eines Ions aufhält, um das Gitter durch seine Ladung zu verzerren. Diese Verzerrung führt dazu, dass das Elektron sich nicht mehr leicht weiterbewegt, sondern an diesem Platz gebunden ist.

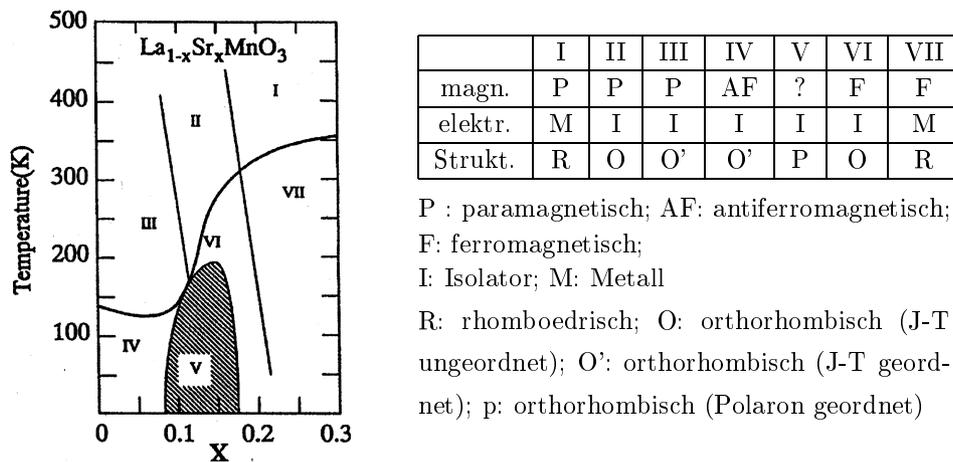
Während das Elektron in der „Polaronenzeitskala“ an diesem Ort gebunden ist, besucht es kurzzeitig die benachbarten  $Mn^{4+}$ -Ionen und führt so zu der Bildung einer ferromagnetischen Umgebung. Man spricht nun vom „magnetischen Polaron“.

## 1.2.2 Spin- und Ladungsordnung

Abbildung 1.6 zeigt einen Teil des magnetischen und strukturellen Phasendiagramms von  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ . Neben den bereits beschriebenen ferromagnetischen metallischen (FMM) und der paramagnetischen isolierenden (PI) Phase treten noch weitere Phasen auf: Es gibt Bereiche, wo sich das Material wie ein paramagnetisches Metall (PM), ein ferromagnetischer Isolator (FI) oder ein antiferromagnetischer (AFI) Isolator verhält.

Die antiferromagnetische Phase hat eine schichtartige Spinstruktur, die Wollan und Koehler mit A-Typ antiferromagnetisch bezeichnen [Wollan und Koehler, 1955]. In anderen Manganaten kommt es zur Ausbildung noch weiterer antiferromagnetischen Spinanordnungen.

In Bereich V (Abbildung 1.6) tritt ein weiteres interessantes Phänomen auf: Die Ladungsordnung. Hier friert die Bewegung der Polaronen ein und sie bleiben an bestimmten Gitterplätzen lokalisiert. Dabei kommt es zu einer kommensurablen Struktur im Gitter, die sich in Neutronenstreuexperimenten durch zusätzliche Peaks bemerkbar macht [Yamada u. a., 1996].



**Abbildung 1.6:** Magnetisches und strukturelles Phasendiagramm von  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  [Yamada u. a., 1996, Urushibara u. a., 1995].

# Kapitel 2

## Präparation von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

### 2.1 Phasendiagramme

In diesem Kapitel soll auf die für die Materialpräparation und Kristallzüchtung wichtigen Eigenschaften von  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  näher eingegangen werden. Für das System La-Sr-Mn-O ist das Schmelzphasendiagramm noch nicht experimentell untersucht worden. An dieser Stelle wird daher auf Phasenbeziehungen der festen Phasen bei unterschiedlichen Ausgangszusammensetzungen eingegangen.

#### 2.1.1 Mn-O

Je nach Sauerstoffpartialdruck und Temperatur bilden sich im System Mangan-Sauerstoff verschiedene Phasen aus. Bei Zimmertemperatur an Luft liegt das Manganoxid viervalent als Braunstein  $\text{MnO}_2$  vor [Holleman und Wiberg, 1964]. Mit zunehmender Temperatur wird das Mangan weiter reduziert:

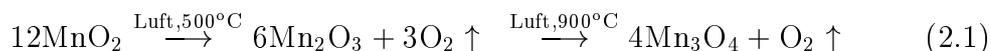
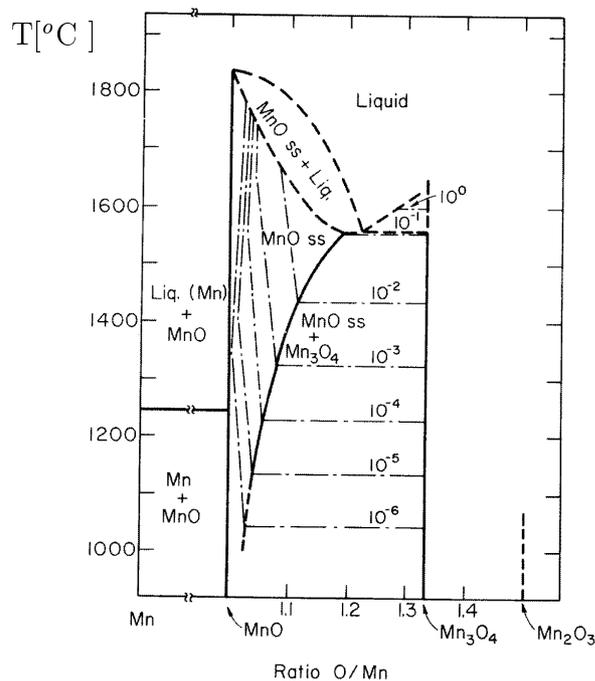


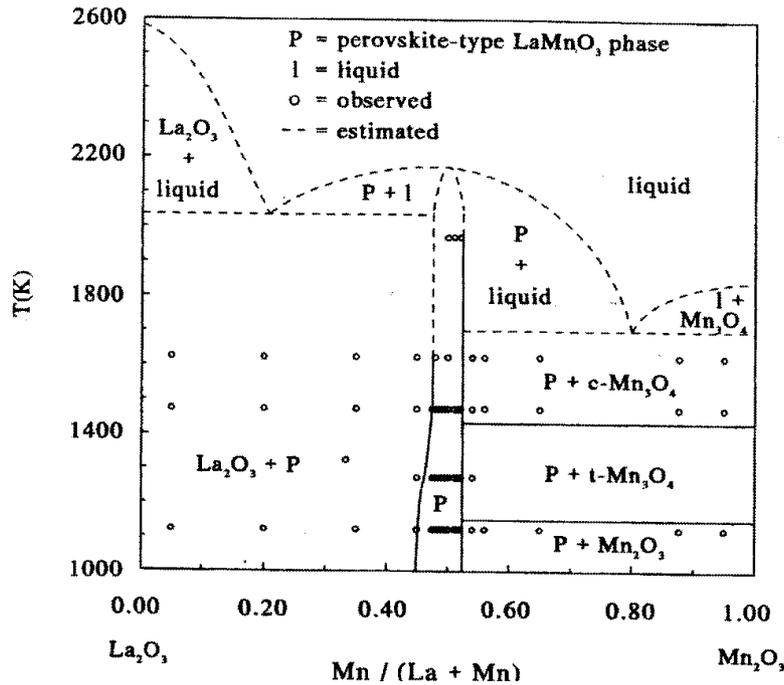
Abbildung 2.1 zeigt die Phasenbeziehungen im System Mangan-Sauerstoff [Hed und Tannhauser, 1967].  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  schmilzt in 1 Bar Sauerstoff bei etwa  $1600^\circ\text{C}$ , kann aber in kleineren Sauerstoffpartialdrücken noch weiter zu  $\text{MnO}$  reduziert werden.  $\text{MnO}$  kann auch mit Sauerstoffüberschuss vorliegen:  $\text{MnO}_{1+x}$ .



**Abbildung 2.1:** Phasendiagramm des Systems Mangan-Sauerstoff [Hed und Tannhauser, 1967].

### 2.1.2 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$

Van Roosmalen u.a. [van Roosmalen u. a., 1995] untersuchten die festen Phasen im Phasendiagramm  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_3$  in Luft (Abbildung 2.2, Seite 14). Sie finden einen Existenzbereich von  $\text{LaMnO}_3$  im Mn/La-Verhältnis. Dieser wird zu tiefen Temperaturen hin breiter. Da die Autoren aber nur feste Phasen untersuchten, können sie über den genauen Verlauf der Liquiduslinie nur spekulieren. Ihre Annahme zur Lage der Liquiduslinie wird jedoch von dem Schmelzverhalten der Randsysteme und dem Verlauf der Liquiduslinien in dem ähnlichen System  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  gestützt. Danach gibt es ein Eutektikum der Phasen  $\text{LaMnO}_3$  und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  bei  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Mn})=0,8$ . Die eutektische Temperatur beträgt etwa 1700K. Ein weiteres Eutektikum befindet sich zwischen den Phasen  $\text{La}_2\text{O}_3$  und  $\text{LaMnO}_3$ . Das eutektische Gemisch schmilzt hier bei etwa 2050K.



**Abbildung 2.2:** Phasendiagramm des Systems  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_3$  in Luft [van Roosmalen u. a., 1995].

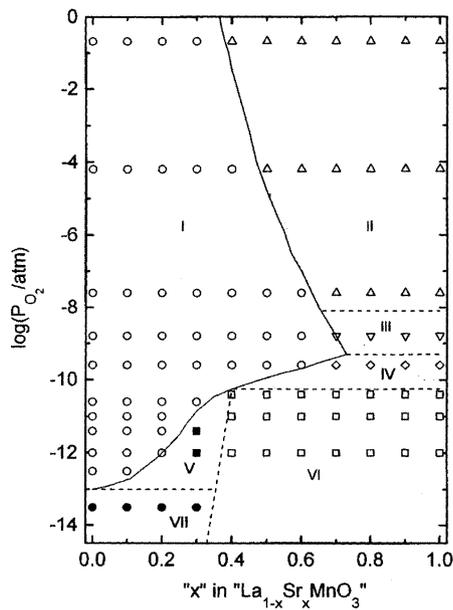
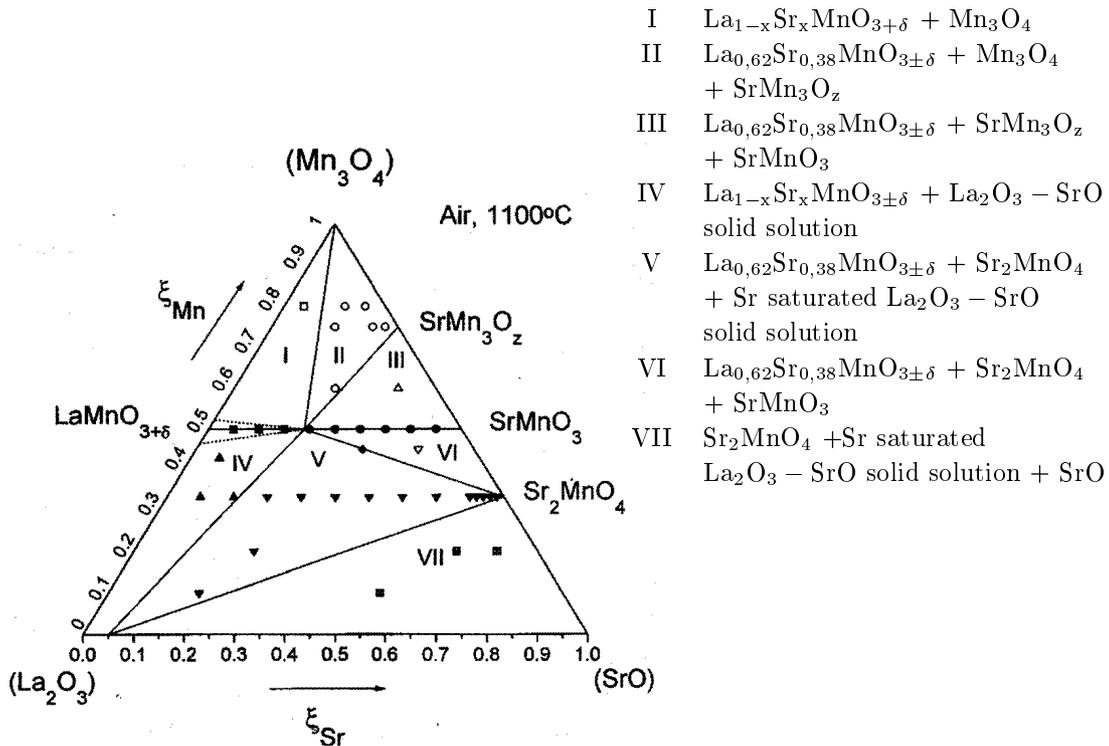
### 2.1.3 $\text{LaMnO}_3$ -O

Cherepanov u.a. [Cherepanov u. a., 1997] untersuchten Phasengleichgewichte im System La-Sr-Mn-O bei  $1100^\circ\text{C}$  und unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken. Abbildung 2.3 oben zeigt die Ergebnisse in Luft, in Abbildung 2.3 unten ist der Schnitt  $\text{LaMnO}_3$ - $\text{SrMnO}_3$  bei unterschiedlichem Sauerstoffgehalt der Atmosphäre dargestellt. Man erkennt, dass die Phase  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  in Luft nur bis zu  $x_{max} = 0,38$  stabil ist. Mehr Strontium führt zusätzlich zur Bildung der Phase  $\alpha - \text{SrMnO}_3$ .

Wie Abbildung 2.3 unten zeigt, ist  $x_{max}$  von dem Sauerstoffgehalt der Atmosphäre während der Präparation abhängig. Der Existenzbereich wird zunächst zu niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken breiter, um dann ab etwa  $10^{-9}\text{atm}$  wieder schmaler zu werden.

In stark reduzierender Atmosphäre zerfällt  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  zu La-gesättigtem  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{MnO}_{4\pm\lambda}$ , Sr-gesättigtem  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$  und  $\text{MnO}$ . Nach Mizusaki u.a. sind  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{MnO}_{4\pm\lambda}$  und  $\text{MnO}$  nur für  $x \geq 0,1$  Reduktionsprodukte [Mizusaki u. a., 2000]. Bei  $x = 0$  bildet sich  $\text{La}_2\text{O}_3$  und  $\text{MnO}$ .

Bei diesen Reduktionsreaktionen wird Sauerstoff frei, der Masseverlust der Substanzen kann daher für  $\lambda = konst$  als Indikator für den Sauerstoffgehalt der Ausgangssubstanz dienen.



**Abbildung 2.3:** Phasenbeziehungen im System La-Sr-Mn-O bei 1100°C in Luft (oben) und Phasenbeziehungen entlang des Schnittes La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken (unten) [Cherepanov u. a., 1997].

Die Arbeit von Cherepanov u.a. zeigt nur die Verhältnisse bei einer Temperatur von  $1100^\circ\text{C}$ . Zu noch höheren Temperaturen, wie z. B. bei der Schmelztemperatur, ist die Tendenz des Materials Sauerstoff abzugeben größer. Die reduzierten Phasen könnten dann schon bei höheren Sauerstoffpartialdrücken entstehen.

## 2.2 Bisherige Züchtungsexperimente

Die interessanten und vielfältigen Eigenschaften der Manganate haben eine ganze Reihe von Arbeiten zur Kristallzüchtung ausgelöst. Die meisten Autoren benutzen dazu tiegelfreies Zonenschmelzen in einem Spiegelofen. Die japanischen Gruppen favorisieren dabei Anordnungen von zweifach- oder vierfach Ellipsoid-Spiegeln, die die senkrecht stehende Probe seitlich beleuchten. Russische Gruppen benutzen einen Ofen mit einem aufrecht stehendem Ellipsoidspiegel.

Schon Tanaka u.a. [Tanaka u. a., 1982] zeigen, dass die Kristallzüchtung der Manganate mit der Floating-Zone-Methode möglich ist. Sie weisen auf einen Verteilungskoeffizienten für Kalzium in  $La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_3$  kleiner als 1 und auf die Verdampfung von MnO aus der Schmelze hin.

Hashimoto u.a. [Hashimoto u. a., 1987] stellen fest, dass die aus der Schmelze gezüchteten Kristalle stark verzwillingt sind. Die Zwillinge machen es sogar unmöglich die a-, b- und c-Achsen zu unterscheiden [Niemöller u. a., 1999].

Balbashov u.a. [Balbashov u. a., 1996] benutzen einen in der Anlage eingebauten Temperofen, um die Abkühlrate am Ende der Züchtung zu verkleinern. Shulyatev u.a. [Shulyatev u. a., 1999] finden  $La_2O_3$ -Einschlüsse in Kristallen, die aus stöchiometrischem  $LaMnO_3$  gezüchtet werden. Nach ihren Angaben lassen sich diese Einschlüsse durch die Verwendung von nominell  $(La_{1-x}Sr_x)_{0,9}MnO_3$  als Ausgangsmaterial vermeiden, da man damit die Verluste aus der MnO-Verdampfung kompensiert und außerdem einen größeren Abstand zum Eutektikum  $La_2O_3-LaMnO_3$  hat.

Shulyatev u.a. untersuchen auch den Einfluss unterschiedlicher Atmosphären auf den Verteilungskoeffizienten von Strontium und Kalzium in  $La_{1-x}(Ca, Sr)_xMnO_3$ . Einen weiteren Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes auf die Kristalle erwähnen sie jedoch nicht.

Der kubisch-rhomboedrisch (-orthorhombisch) Phasenübergang erschwert die Züchtung zwillingsfreier Kristalle. Einige Autoren versuchen daher mit Hilfe anderer Verfahren bei niedrigen Temperaturen zu züchten.

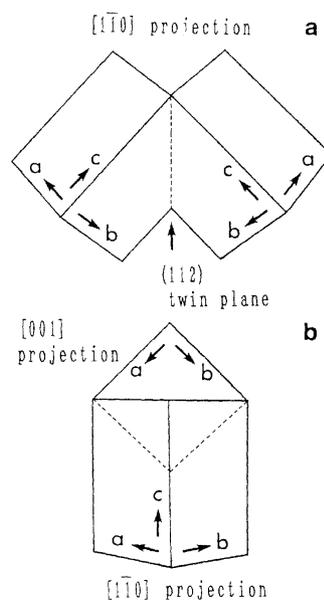
Eine vielversprechende Methode ist dabei die Elektrokristallisation aus einer  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{MoO}_3 - \text{SrMoO}_4$ -Lösung bei  $975\text{-}1000^\circ\text{C}$  [McCarroll u. a., 1997, 1998, 1999]. Die so hergestellten Kristalle zeigen einen kubischen Habitus und nur Kleinwinkelkorngrenzen  $<1^\circ$ . Allerdings lässt sich bei diesem Verfahren die Konzentration von Strontium nicht direkt aus der Einwaage bestimmen.

Barilo u.a. gelingt es,  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ -Kristalle aus einem  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{BaF}_2$ -Flux zu züchten [Barilo u. a., 2000]. Diese Methode eignet sich aber nur für  $x > 0,2$ , da es immer zu einem Einbau der zweiwertigen Ionen kommt.

## 2.3 Zwillinge

Mit der kristallographischen Orientierung der Zwillinge in sauerstoffdefizitärem  $\text{LaMnO}_{3-\delta}$  beschäftigen sich Shibahara u.a. [Shibahara u. a., 1996]. Ihre Messungen mit einem hochauflösendem 200 kV-Elektronenmikroskop zeigen, dass es sich bei den Zwillingebenen um (110)- und (112)-Ebenen handelt. Sie stellen weiterhin fest, dass sich die Sauerstoffleerstellen in diesen Ebenen befinden. Abbildung 2.4 zeigt, wie die Einheitszellen der einzelnen Domänen gegeneinander orientiert sind.

Déchamps u.a. untersuchen mit einem Strahlungssofen gezüchtete ortho-



**Abbildung 2.4:** Lage der Einheitszellen unterschiedlicher Domänen in orthorhombischem  $\text{LaMnO}_{3-\delta}$  [Shibahara u. a., 1996].

rhombische  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ -Kristalle mit Hilfe eines Polarisationsmikroskopes [Déchamps u. a., 2000]. Relativ zu einer Bezugsdomäne finden sie Zwillings Ebenen  $(1\bar{1}\bar{2})$ ,  $(112)$  und  $(100)$ . Mit der Voraussetzung, dass die drei Zwillings Ebenen die gemeinsame Richtung  $[02\bar{1}]$  aufweisen, können die Autoren den Scherwinkel mit  $5,06^\circ$  angeben. Die beobachteten Zwillingsgeometrien lassen sich durch einen kubisch-orthorhombischen Phasenübergang erklären, wie er auch aus den Überlegungen zum Goldschmidt'schen Toleranzfaktor erwartet wird. Falls der gleiche Zwillingsmechanismus auch für rhomboedrische Kristalle gilt, erwarten die Autoren, dass die pseudokubischen  $(011)$ -Ebenen die Zwillings Ebenen sind.

# Kapitel 3

## Grundlagen der Züchtungsverfahren

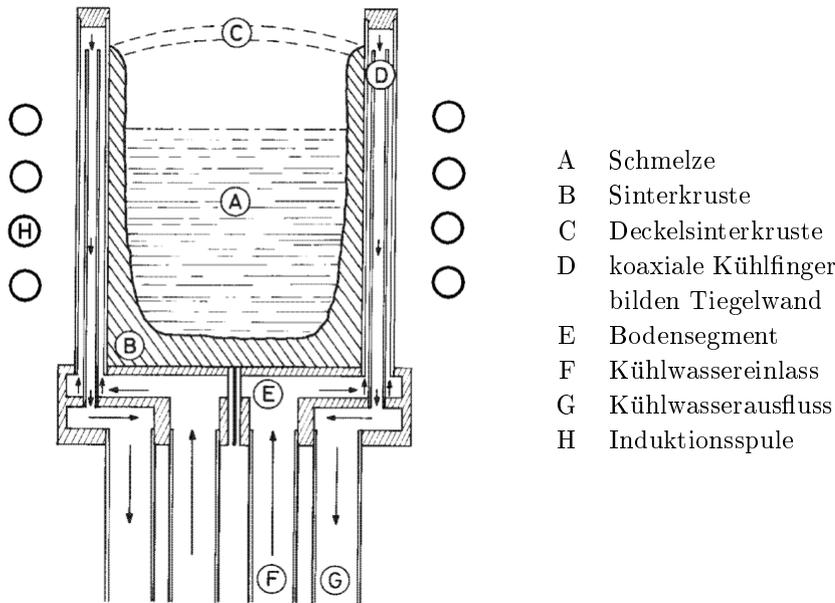
In dieser Arbeit werden zwei Verfahren zum Züchten von  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  benutzt: das Skullschmelzverfahren und das Laserzonenschmelzen. Beide sollen hier kurz prinzipiell vorgestellt und ihre Eignung für die Herstellung von  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Einkristallen diskutiert werden.

### 3.1 Skullschmelzen

Die Skulltechnik ist ein quasi-tiegeelfreies Verfahren zum Schmelzen von Materialien mit Hilfe eines Hochfrequenzfeldes. Charakteristisch dabei ist, dass sich durch geeignete Wahl der Eindringtiefe des Hochfrequenzfeldes und der Kühlung von außen ein Sinterkrustentiegel aus arteigenem Material bildet.

#### 3.1.1 Grundlagen zum Skullschmelzen

Abbildung 3.1 (Seite 20) zeigt einen schematischen Schnitt durch einen Skullschmelztiegel, wie er in dieser Arbeit benutzt wird. Die äußere Wandung besteht aus einer Palisade koaxial mit Wasser gekühlter Kupferrohre. Diese kühlen das Material von außen ohne das Hochfrequenzfeld abzuschirmen. Das Hochfrequenzfeld führt über Wirbelströme zu einem Aufheizen des Materials. Das eigentliche Kristallwachstum kann nun durch das Absenken des Tiegels im Feld der Hochfrequenzspule oder durch eine Reduktion der Leistung des Generators in Gang gebracht werden.



**Abbildung 3.1:** Querschnitt durch einen Skullschmelztiegel [Assmus, 1990].

### Eindringtiefe des elektromagnetischen Feldes

Grundlage für das Verhalten elektromagnetischer Wellen sind die Maxwell'schen Gleichungen. Trifft eine elektromagnetische Welle aus dem Vakuum auf einen halbumendlichen Körper, so ergibt sich für die Amplituden der magnetischen und elektrischen Felder  $H$  und  $E$  im Körper:

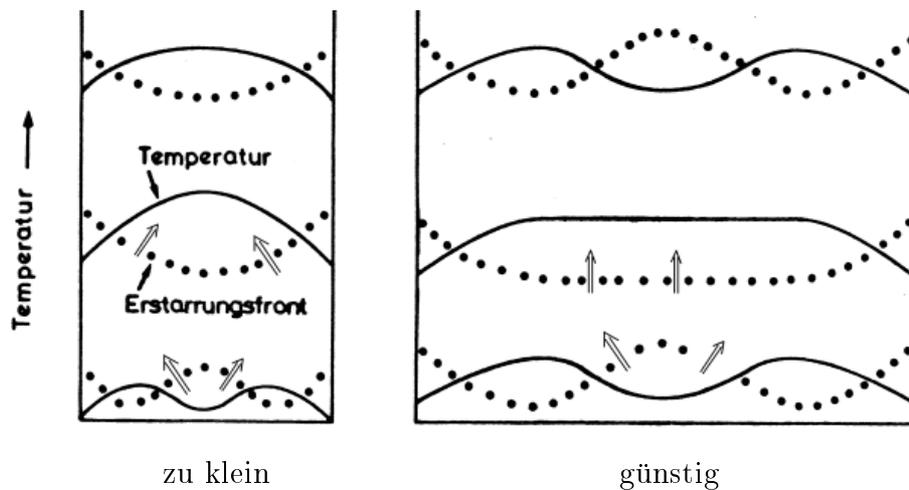
$$H = H_0 e^{-\frac{x}{\delta}} \quad \text{und} \quad (3.1)$$

$$E = \frac{H_0 \sqrt{2}}{\sigma \delta} e^{-\frac{x}{\delta}}, \quad (3.2)$$

dabei bezeichnet  $H_0$  die Amplitude des magnetischen Feldes an der Grenzfläche,  $\sigma$  die elektrische Leitfähigkeit und  $\delta$  die Eindringtiefe des Feldes. Für die Eindringtiefe  $\delta$  ergibt sich dabei:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi \sigma \mu_0 \mu \nu}}. \quad (3.3)$$

Hier steht  $\mu$  für die magnetische Permeabilität,  $\mu_0$  für die magnetische Feldkonstante und  $\nu$  für die Frequenz des Hochfrequenzfeldes. Der Eindringtiefe kommt bei den Skull-Experimenten eine besondere Bedeutung zu, da sie die Länge angibt, in der 86% der Hochfrequenzenergie absorbiert werden. Damit



**Abbildung 3.2:** Temperaturverteilungen im Skullschmelztiegel bei einem zu kleinen und bei einem günstigen Tiegelradius. Die Wachstumsrichtung der Kristalle ist durch Doppelpfeile angedeutet [Assmus, 1990].

ein Großteil der Hochfrequenzenergie im Material absorbiert wird, müssen Arbeitsfrequenz und Tiegelradius so auf das Material abgestimmt werden, dass der Radius des Tiegels größer als die Eindringtiefe ist.

Die Eindringtiefe im Verhältnis zum Tiegelradius bestimmt auch die Temperaturverteilung im Tiegel. Da die Kristallite immer senkrecht zur Erstarrensfront wachsen, ist die Temperaturverteilung auch für eine wirkungsvolle Keimauslese wichtig. Eine zu große Eindringtiefe führt zu einer für das Wachsen großer Kristallite ungünstigen Form der Phasengrenze fest-flüssig, wie sie z.B. in Abbildung 3.2 links dargestellt ist. Im unteren Teil führt die starke Kühlung des Materials durch den Tiegelboden zu einer Absenkung der Temperatur auf der Rotationsachse des Tiegels. Im mittleren Teil erkennt man jedoch, dass die Erstarrensfront so verläuft, dass sich die wachsenden Kristalle gegenseitig behindern. Durch die Verwendung eines größeren Tiegels lässt sich dieses Problem vermeiden: In der Mitte des Tiegels ergibt sich eine flache Erstarrensfront. Bei einer zu kleinen Eindringtiefe wird ein Großteil der Energie direkt wieder an die gekühlte Palisade abgeführt. Sie führt ebenfalls zu Inhomogenitäten in der Temperaturverteilung, da das Material im Inneren nicht geheizt wird.

### Gerichtete Erstarrung

Im allgemeinen ist die Konzentration einer bestimmten Komponente in der Flüssigkeit nicht gleich ihrer Konzentration im Kristall. Dies wird durch den

Verteilungskoeffizienten  $k$  ausgedrückt, der das Verhältnis der Konzentration der Komponente im Kristall  $c_K$  zur Konzentration in der Schmelze  $c_S$  angibt:  $k = c_K/c_S$ . Schmilzt man also ein Material vollständig auf und lässt es dann wieder kristallisieren, so führt dies bei Materialien, die eine Komponente mit einem Verteilungskoeffizienten  $k \neq 1$  enthalten, zu einem ungleichmäßigen Einbau dieser Komponente. Nach Pfann [Pfann, 1952] ergibt sich im Fall sehr guter Durchmischung der Schmelze für die Konzentration der Komponente

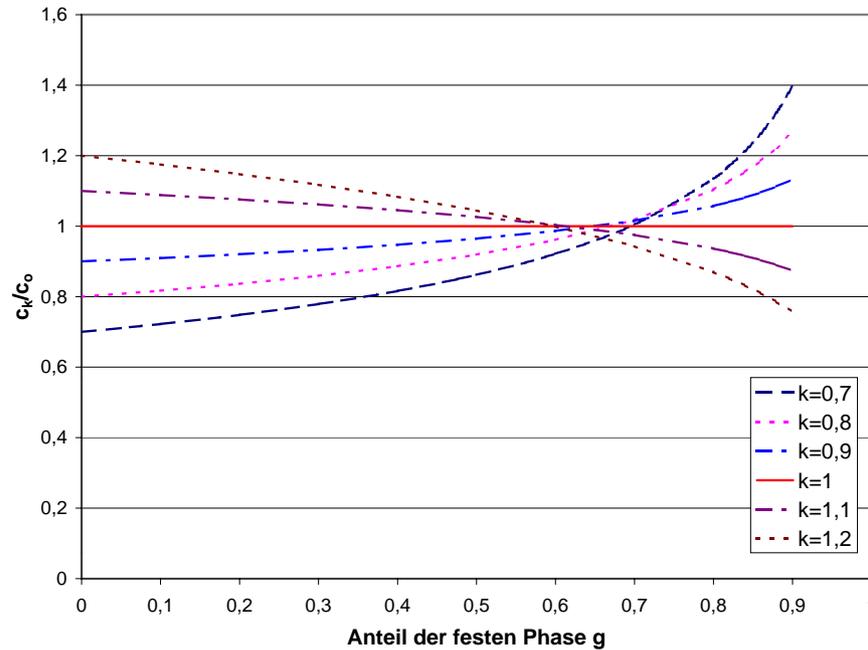
$$\frac{c_K}{c_0} = k_{eff}(1 - g)^{k_{eff}-1}. \quad (3.4)$$

Dabei bezeichnet  $c_K$  die Konzentration der betrachteten Komponente entlang des gewachsenen Kristalls,  $c_0$  die Ausgangskonzentration,  $g$  den Anteil der festen Phase und  $k_{eff}$  den effektiven Verteilungskoeffizienten. Dieser ergibt sich nach einem Modell von Burton, Prim und Slichter [Burton u. a., 1953] zu

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-\frac{\nu d}{D}}}, \quad (3.5)$$

wobei  $\nu$  die Wachstumsrate,  $d$  die Dicke der Diffusionsgrenzschicht,  $D$  der Diffusionskoeffizient und  $k_0$  der Gleichgewichtsverteilungskoeffizient des jeweiligen Materials ist. Der Gleichgewichtsverteilungskoeffizient  $k_0$  kann dabei aus dem Phasendiagramm entnommen werden. Für das Modell wird vorausgesetzt, dass die Durchmischung der Schmelze mit Ausnahme einer Diffusionsgrenzschicht der Dicke  $d$  sehr gut ist.

In Abbildung 3.3 ist der Konzentrationsverlauf einer Komponente mit unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten  $k$  bei gerichteter Erstarrung nach Gleichung 3.4 aufgetragen. Man sieht, dass es je nach Verteilungskoeffizienten der Komponente und fortschreitender Kristallisation zu einem unterschiedlichen Einbau der Komponente in die Kristallmatrix kommt.



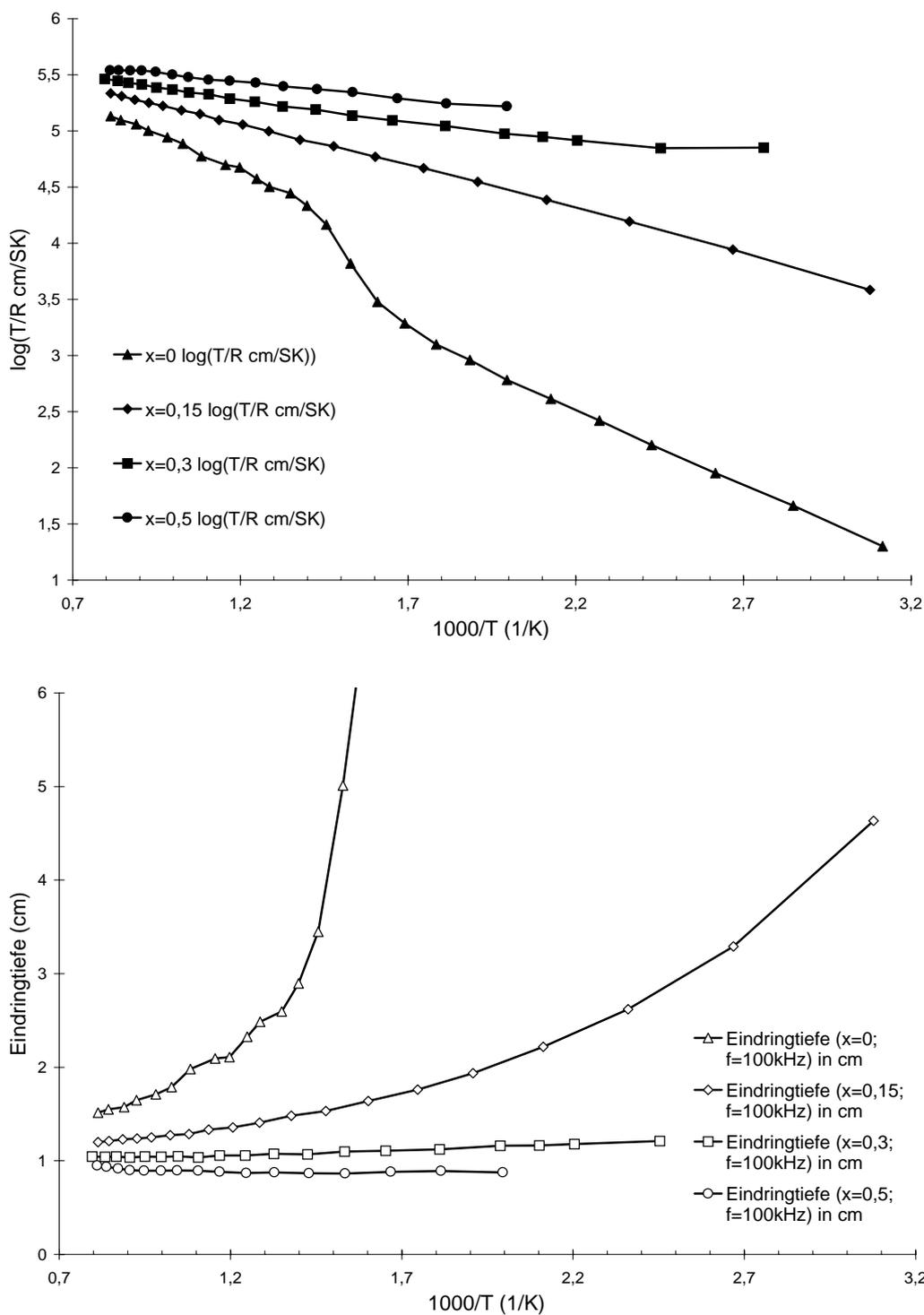
**Abbildung 3.3:** Konzentrationsverlauf einer gelösten Komponente bei gerichteter Erstarrung für unterschiedliche Verteilungskoeffizienten.

### 3.1.2 Skullschmelzen von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Ein Problem bei der Züchtung von  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Kristallen ist die Verdampfung von  $\text{MnO}$  aus der Schmelze [Tanaka u. a., 1982]. Beim Skullschmelzen entsteht eine geschlossene Sinterkruste um die Schmelze, die das Verdampfen von Schmelzkomponenten reduzieren kann.

#### Hochtemperaturleitfähigkeit von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Für die richtige Wahl der Arbeitsfrequenz und des Tiegelradius ist die Kenntnis der Hochtemperaturleitfähigkeit von  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  wichtig. Abbildung 3.4 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit  $1/R$  [van Roosmalen u. a., 1993]. Im unteren Diagramm ist die aus den Leitfähigkeitsdaten resultierende Eindringtiefe nach Gleichung 3.3 für eine Frequenz von 100 kHz bei den entsprechenden Temperaturen eingetragen. Dabei wurde  $\mu = 1$  gesetzt. Man erkennt, dass die Eindringtiefe für  $x < 0,3$  stark temperaturabhängig ist; bei Zimmertemperatur ist sie größer als der Tiegelradius. In diesem Dotierungsbereich muss also zum Starten des Skull-Laufes das Pulver über eine sekundäre Heizquelle vorgeheizt werden, um die Eindringtiefe zu verkleinern. Bei Dotierungen mit  $x \geq 0,3$  koppelt das Material bei ausreichender Schüttdichte schon bei Zimmertemperatur an.



**Abbildung 3.4:** Hochtemperaturleitfähigkeit und Eindringtiefe als Funktion der reziproken Temperatur für eine Frequenz von 100 kHz. Die Leitfähigkeitsdaten stammen aus van Roosmalen u. a. [1993].

Die Leitfähigkeit von  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ist deutlich besser als die von  $\text{ZrO}_2$ , dem „Paradematerial“ der Skullschmelztechnik. Für einen Tiegelradius von ca. 4 cm wird dabei ein Hochfrequenzgenerator mit einer Frequenz von 3,8 MHz benutzt. Für Zirkonoxid ergibt sich bei dieser Frequenz und der Schmelztemperatur eine Eindringtiefe von etwa 1 cm. Durch die Wahl einer Arbeitsfrequenz von 100 kHz für  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  liegt die Eindringtiefe hier in der gleichen Größenordnung.

### Verteilungskoeffizienten

Aus Arbeiten zur Kristallzüchtung ist bekannt, dass der Verteilungskoeffizient von Strontium in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  kleiner als eins ist. Balbashov u.a. geben für  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Kristalle, die mit dem Floating-Zone-Verfahren im Ellipsoidofen hergestellt wurden, einen effektiven Verteilungskoeffizienten von  $k_{eff} = 0,91$  an.

Beim Skullschmelzen können die für den effektiven Verteilungskoeffizienten  $k_{eff}$  wichtigen Größen wie z.B. die Dicke der Diffusionsgrenzschicht durch eine andere Temperaturverteilung andere Werte annehmen als beim tiegelfreien Zonenschmelzen. In dieser Arbeit soll daher untersucht werden, ob es auch zu einem ungleichmäßigen Einbau von Strontium in Kristallen kommt, die mit der Skullschmelztechnik gezüchtet werden. In diesem Fall muss der Strontiumgehalt von Kristallstücken nach der Züchtung analysiert werden. Es ist dann nicht möglich, ihn aus der Einwaage abzuleiten.

Bei der Züchtung von  $\text{LaMnO}_3$ -Kristallen ist dieses Problem jedoch nicht zu erwarten.

## 3.2 Laserzonenschmelzen

### 3.2.1 Das Floating-Zone-Verfahren

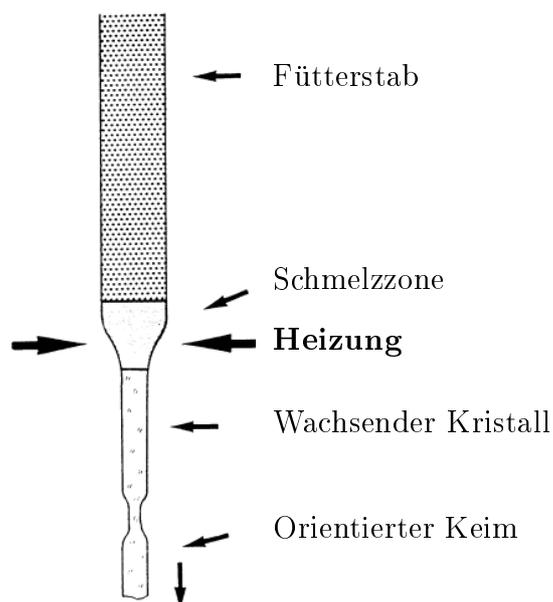
Abbildung 3.5 zeigt das Prinzip des vertikalen tiegelfreien Zonenschmelzens (Floating-Zone-Verfahren). Die Schmelze wird von der Oberflächenspannung zwischen Fütterstab und wachsendem Kristall gehalten, kommt also mit keinem Tiegelmaterial, das Verunreinigungen in der Probe verursachen kann, in Berührung. Der Fütterstab und der Kristall werden nun nach unten bewegt, wobei immer neues Material am Fütterstab aufschmilzt und am Keim erstarrt. Aus dem Prinzip lassen sich einige wichtige Beziehungen direkt ableiten:

#### Massenerhaltung

Aus der Massenerhaltung resultiert eine wichtige Beziehung für das Verhältnis der Querschnittsflächen von Fütterstab und Kristall:

$$\frac{\nu_F}{\nu_K} = \left( \frac{A_K}{A_F} \right)^2 \frac{\rho_K}{\rho_F} \quad (3.6)$$

Dabei sind  $\nu_F$  und  $\nu_K$  die Verschiebegeschwindigkeiten,  $A_F$  und  $A_K$  die Querschnittsflächen und  $\rho_F$  und  $\rho_K$  die Dichten des Fütterstabes und des Kristalls.



**Abbildung 3.5:** Prinzip des Floating-Zone-Verfahrens [Muckenschnabel u. a., 1993].

### Zonenstabilität

Eine zylindrische Flüssigkeitszone zwischen zwei Stäben ist nur bis zu einer bestimmten Länge und bei bestimmten Formen stabil. Die Schmelzzone wird durch den Kapillardruck  $P_\gamma$  stabilisiert, der aus der Oberflächenspannung resultiert:

$$P_\gamma = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (3.7)$$

Dabei bezeichnet  $\gamma$  die Oberflächenspannung und  $R_i$  die Hauptkrümmungsradien in jedem Punkt auf der Oberfläche der Schmelze. Daraus ermitteln Pfann und Hagelbarger [Pfann und Hagelbarger, 1956] für eine zylindrische Zone mit dem Radius  $r$  eine maximale stabile Zonenlänge  $l_{max} = 2\pi r$ .

Unter Einfluss der Schwerkraft wirkt zusätzlich der hydrostatische Druck, so dass sich die Gleichung von Laplace und Young ergibt:

$$\gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = -\rho gh. \quad (3.8)$$

Dabei bezeichnet  $\rho$  die Dichte der Flüssigkeit,  $g$  die Erdbeschleunigung und  $h$  die Höhe der Flüssigkeitssäule über der aktuellen Position. Daraus ermittelt Heywang [Heywang, 1956] eine maximale stabile Zonenlänge von  $l_{max} = 2.84(\gamma/\rho g)^{\frac{1}{2}}$  für dicke und  $l_{max} = 3.46r_0$  für dünne Stäbe mit dem Radius  $r_0$ . Aus Gleichung 3.8 lassen sich mit Kenntnis der Oberflächenspannung  $\gamma$  und der Dichte  $\rho$  der Flüssigkeit auch stabile und instabile Formen bestimmen

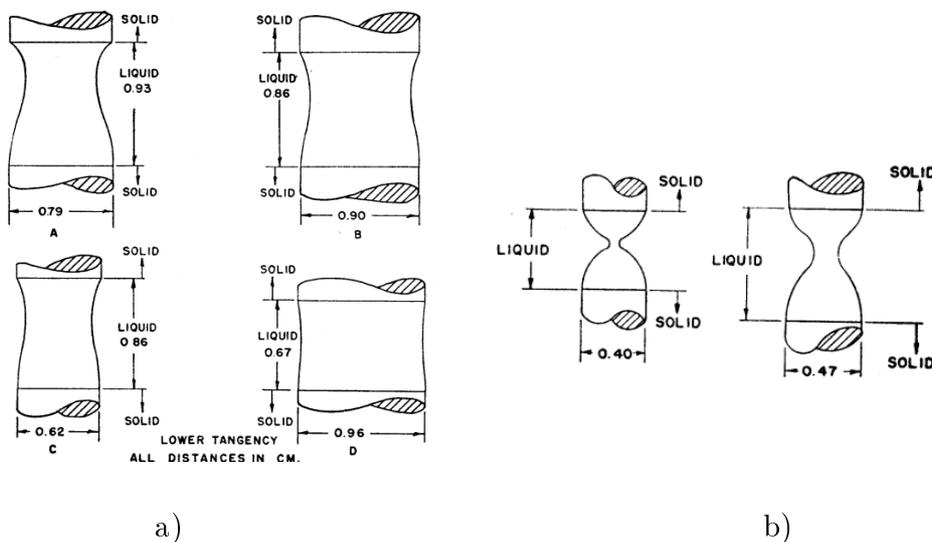


Abbildung 3.6: a) Stabile und b) instabile Formen der Floating-Zone [Keck u. a., 1953].

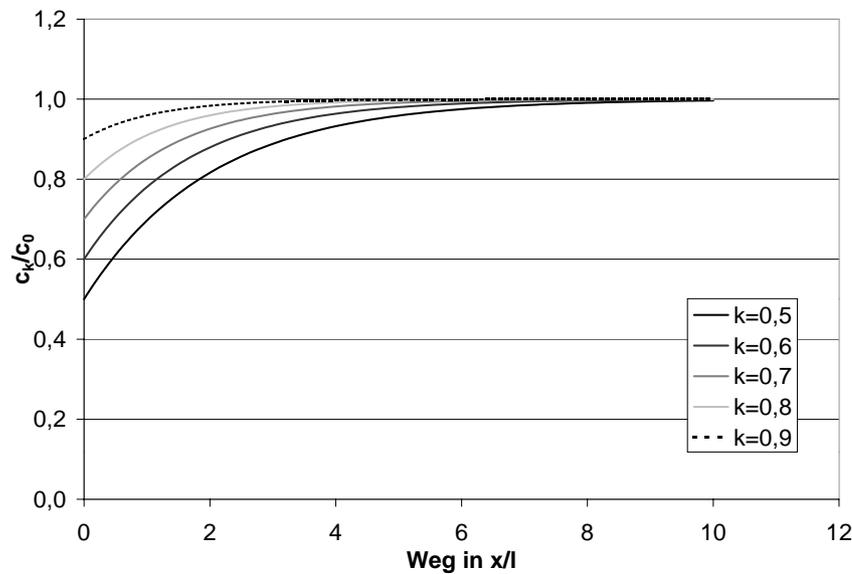
[Keck u. a., 1953] (s. Abbildung 3.6). Man erkennt, dass sich instabile Formen durch eine starke Einschnürung auszeichnen. Diese muss daher bei der Züchtung vermieden werden.

### Konzentrationsverlauf

Wie bei der gerichteten Erstarrung kommt es beim Zonenschmelzen zunächst zu einer Anreicherung (bei  $k < 1$ ) bzw. zu einer Abnahme (bei  $k > 1$ ) einer Komponente mit  $k \neq 1$  in der Schmelze. Da jedoch immer neues Material nachgeführt wird, stellt sich nach einer gewissen Züchtungsdauer ein Gleichgewicht ein, bei dem genau so viel neu aufgeschmolzen wird, wie auch wieder eingebaut werden kann. Die Konzentration einer Komponente mit dem effektiven Verteilungskoeffizienten  $k_{eff}$  in einem zonengeschmolzenen Stab ist bei sehr guter Durchmischung der Schmelze:

$$\frac{c_k}{c_0} = 1 - (1 - k_{eff})e^{-\frac{k_{eff}x}{l}}. \quad (3.9)$$

Dabei bezeichnet  $c_k$  die Konzentration einer Komponente entlang des gewachsenen Kristalls,  $c_0$  die Konzentration im Fütterstab,  $l$  die Länge der flüssigen Zone und  $k_{eff}$  den effektiven Verteilungskoeffizienten. Der aus dieser Gleichung resultierende Konzentrationsverlauf einer Komponente im Kristall nach einem Zonendurchgang ist in Abbildung 3.7 für unterschiedliche Verteilungskoeffizienten dargestellt. Man erkennt, dass es nach einer bestimmten Länge zu einem gleichmäßigen Einbau des Dotierstoffes mit der Ausgangskonzentration kommt.



**Abbildung 3.7:** Konzentrationsverlauf entlang eines zonengeschmolzenen Kristalls ( $x$ : Verschiebeweg;  $l$ : Länge der flüssigen Zone). Die letzte Schmelzzone ist nicht berücksichtigt [Muckenschnabel u. a., 1993].

### 3.2.2 Laserheizung

Für die Heizung der Schmelze kommen bei dem Floating-Zone-Verfahren Widerstandsheizier, Elektronenstrahlen, Hochfrequenz oder optische Strahlung in Frage. Dabei müssen Widerstandsheizier aus einem Material bestehen, welches noch gut über der Schmelztemperatur des zu züchtenden Materials einsetzbar ist. Dies limitiert die erreichbaren Temperaturen. Elektronenstrahlheizier erfordert ein sehr gutes Vakuum, was das Züchten von Materialien mit leicht flüchtigen Komponenten verhindert. Eine reine Hochfrequenzheizung muss in der Wahl der Arbeitsfrequenz an das Material angepasst werden. Dies ist nicht immer möglich, vor allem bei schlecht leitenden Substanzen und kleinen Stabdurchmessern sind sehr hohe Frequenzen nötig.

Bei Heizung mit optischer Strahlung muss man zwischen verschiedenen Arten unterscheiden: Thermische Strahlung und Laserstrahlung. Zur Fokussierung von thermischen Strahlungsquellen werden ellipsoidförmige Spiegel benutzt. Dabei befindet sich die Strahlungsquelle in einem und die Probe in dem anderen Brennpunkt. Aus thermodynamischen Gründen kann die Schmelze bei einer thermischen Strahlungsquelle nie heißer werden, als die Strahlungsquelle selbst. Durch die Verwendung von Plasmen (z.B. in einem Lichtbogen) kann die erreichbare Temperatur stark nach oben verschoben werden. Wegen der Abstrahlcharakteristik der thermischen Strahler wird für die Fokussierung jedoch ein großer Raumwinkel benötigt.

Laser stellen eine nicht thermische Strahlung mit guter Parallelität zur

Verfügung. Mit Laserstrahlung lassen sich also, bei ausreichender Leistung, durch Fokussierung sehr hohe Temperaturen erzeugen. Dabei kann eine relativ einfache optische Anordnung benutzt werden und der geringe Raumbedarf der Strahlführung erlaubt die Kombination mit anderen Heizmethoden oder Messeinrichtungen.

Durch eine geeignete Wahl der Wellenlänge der Laserstrahlung lässt sich die Eindringtiefe des Lichtes in das Material variieren. Dies wird durch den von der Wellenlänge abhängigen Absorbtionskoeffizienten ermöglicht.

### 3.2.3 Laserzonenschmelzen von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

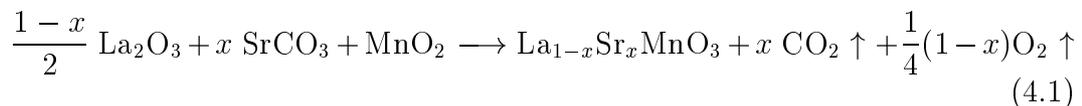
Die Verwendung des Zonenschmelzens für die Züchtung von  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  bietet prinzipiell den Vorteil, dass es in bestimmten Bereichen des gezüchteten Kristalls zu einem gleichmäßigen Einbau von Strontium kommt, obwohl der Verteilungskoeffizient von Strontium  $k_{eff}^{Sr} \neq 1$  ist. Dies ist in einem Zuchtkörper nach etwa 3 Zonenlängen der Fall (Abbildung 3.7). Eine kurze Schmelzzone mit steilen Temperaturgradienten, wie es für das Laserheizen typisch ist, wird dabei zusätzlich den Verlust von MnO aus der Schmelze durch Verdampfung minimieren.

# Kapitel 4

## Züchtung von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Einkristallen

### 4.1 Präparation der Ausgangsmaterialien

Als Ausgangssubstanzen zur Herstellung der Phase  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  werden  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{MnO}_2$  benutzt. Diese Substanzen reagieren dann bei hohen Temperaturen zu  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [Jonker, 1966]:



**Lanthanoxid**  $\text{La}_2\text{O}_3$  ist ein weißes Pulver, das stark dazu neigt, Wasser anzulagern. Dabei bildet sich Lanthanhydroxid. Daher wird das  $\text{La}_2\text{O}_3$  vor dem Einwiegen der einzelnen Komponenten bei etwa  $900^\circ\text{C}$  für 12h gebrannt, wobei ein Gewichtsverlust von etwa 2,4% auftritt. Es wird  $\text{La}_2\text{O}_3$  mit einer Reinheit von 99,999% der Firma Auer Remy benutzt.

**Strontiumcarbonat**  $\text{SrCO}_3$  ist ebenfalls ein weißes Pulver. Eine Behandlung bei  $500^\circ\text{C}$  an Luft führt zu keinem Masseverlust, das Pulver wird also ohne Vorbehandlung weiterverarbeitet. Für die Skull-Experimente wird Strontiumcarbonat der Firma Cerac mit einer Reinheit von 99,9% eingesetzt; bei den Laserzüchtungsläufen findet  $\text{SrCO}_3$  der Firma Cerac mit einer Reinheit von 99,999% Verwendung.

Das Mangan kann in unterschiedlichen Valenzen in **Manganoxiden** vorliegen, wobei auch nichtstöchiometrische Mangan-Sauerstoffverbindungen existieren (siehe Abschnitt 2.1.1).  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ist bezüglich des Mangan-Sauerstoffverhältnisses die stabilste Verbindung im System Mn-O. Im Rahmen dieser Arbeit

wird jedoch  $MnO_2$  (Braunstein) eingesetzt, da dies sich als reaktiver erweist als  $Mn_3O_4$  und man so mit weniger Vorreaktionszyklen auskommt. Der Sauerstoffgehalt des benutzten  $MnO_2$  ist sehr nahe an der nominellen Angabe. Dies zeigt sich beim Aufheizen des  $MnO_2$  in Luft auf  $1200^\circ C$ . Dabei läuft die Reaktion  $3MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4 + O_2$  ab. Der mit der Sauerstoffabgabe verbundene Masseverlust entspricht dabei dem theoretischen Wert. Zur Synthese von  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  wird  $MnO_2$  der Firma ChemCo mit der Reinheit 99,9% benutzt<sup>1</sup>.

Die einzelnen Materialien werden für die Experimente mit dem Skullverfahren gemäß der Zusammensetzung  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  eingewogen, für die Experimente mit dem Laser wird zur Kompensation der  $MnO$ -Verdampfung  $(La_{1-x}Sr_x)_{0,9}MnO_3$  benutzt [Shulyatev u. a., 1999]. Die Pulver werden bei kleinen Mengen im Mörser, bei größeren Mengen in der Kugelmühle für 10min gemischt. Das graue Pulvergemisch wird nun in  $Al_2O_3$ -Tiegel gefüllt und im Ofen ein erstes Mal vorreagiert. Da bei dem ersten Heizen Gas frei wird, ist es nötig, dabei eine kleine Heizrate von  $50^\circ C/h$  zu benutzen. Eine zu große Heizrate führt dazu, dass das frei werdende Gas in großen Mengen entweicht und dadurch das pulverförmige Material aus dem Tiegel geblasen wird. Als Endtemperatur wird  $1350^\circ C$  gewählt, da sich diese Temperatur einerseits als ausreichend für die Reaktion erweist, das Pulver andererseits aber nicht zu stark gesintert wird. Die Brenndauer beträgt etwa 12h-14h. Bei dieser ersten Vorreaktion ändert sich die Farbe des Materials von grau nach schwarz und das Pulver sintert etwas zusammen. Im Röntgenpulverdiffraktogramm dieses Pulvers lässt sich neben  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  auch noch  $La_2O_3$  nachweisen.

Das Material wird daher mit einer hydraulischen Presse grob zerkleinert und dann nochmals in der Kugelmühle für 20 min gemahlen. Das folgende 2. Brennen kann nun mit größerer Heizrate beginnen, da keine nennenswerten Mengen an Gasen mehr entstehen. Die Endtemperatur für das zweite Vorreagieren beträgt  $1400^\circ C$ , die Dauer etwa 12-14h. Das so erhaltene Material wird wiederum mit Hilfe der hydraulischen Presse grob zerkleinert und mit der Kugelmühle etwa 20 min gemahlen.

Mit dem Röntgenpulverdiffraktometer lassen sich in so synthetisiertem Material keine Fremdphasen mehr nachweisen.

---

<sup>1</sup>Nach Angaben des Herstellers liegen die Verunreinigungen mit Al, Ca, Co, Cu, und Mg unter 0,01%.

## 4.2 Skulkschmelzen

### 4.2.1 Aufbau der Züchtungsanlage

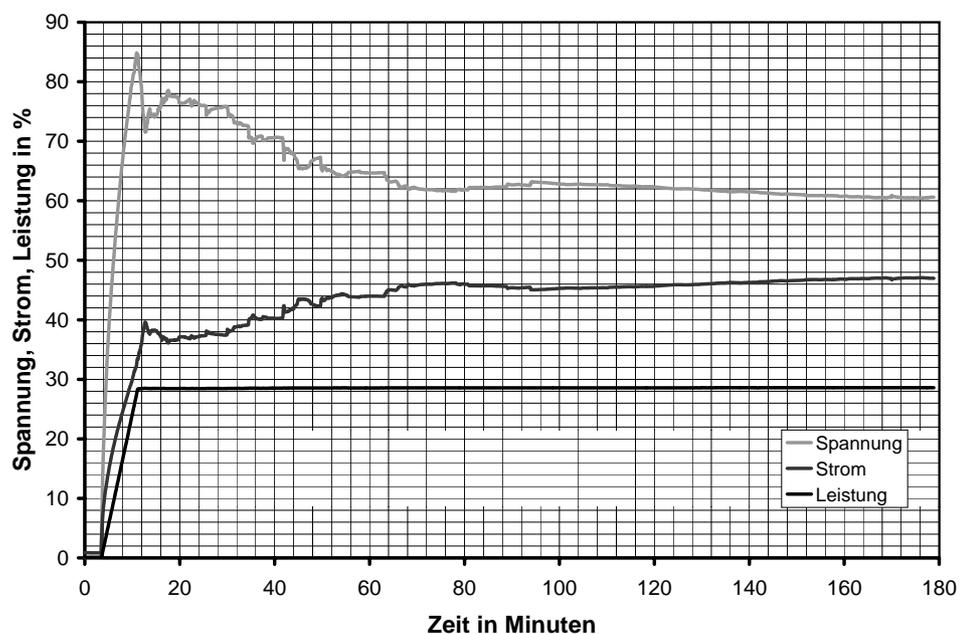
Die im Kristall- und Materialentwicklungslabor vorhandene Skulkschmelzanlage wird für die Kristallzüchtung von  $\text{ZrO}_2$ -Einkristallen eingesetzt. Dabei wird eine Frequenz von etwa 3,8 MHz benutzt. Um mit einer Frequenz von 100 kHz arbeiten zu können, ist es nötig den Außenschwingkreis eines anderen Hochfrequenzgenerators der Firma Hüttinger mit einer maximalen Ausgangsleistung von 60 kW zu benutzen. Die Skullanlage wird daher so umgebaut, dass es ohne wesentliche Änderungen möglich ist, einen weiteren Außenschwingkreis anzuschließen. Dazu wird der Kessel mit einer weiteren Spulendurchführung versehen und die Kühlwasseranschlüsse werden so verändert, dass verschiedene Außenschwingkreise daran betrieben werden können. Die meisten Versuche werden mit einem Skulkschmelztiegel mit einem Innenradius von 2,5 cm und einer Höhe von 15 cm sowie einer Hochfrequenzspule mit 5 Windungen, 4,6 cm Radius und 4,2 cm Höhe durchgeführt.

Hochfrequenzgeneratoren können mit Anodenstrom-, Anodenspannung- und Leistungstabilisation betrieben werden. Für das Skulkschmelzen ist die Leistungstabilisation am besten geeignet [Assmus, 1990].

### 4.2.2 Durchführung der Züchtungsexperimente

Das  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  Pulver wird in einen Skultiegel gefüllt und verdichtet. Dabei werden Schüttdichten von etwa 50% erreicht. Für einen Tiegel mit etwa 2,5 cm Radius und 15 cm Höhe ist dazu etwa 1,3 kg Material nötig. Zur Erstankopplung werden bei  $\text{LaMnO}_3$  etwa 4 g Mn-Metall etwa 3 cm unterhalb der Tiegeloberkante als Koppelhilfe in das Pulver eingegraben. Das Mangan wird nicht chemisch kompensiert. Bei  $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{MnO}_3$  ist die Zugabe einer Koppelhilfe nicht erforderlich, es reichen einige Stücke festgesintertes oder bereits geschmolzenes Material aus, die ebenfalls im oberen Teil des Tiegels in das Pulver gelegt werden.

Zu Beginn der Züchtung wird die Tiegelposition in der Hochfrequenzspule so gewählt, dass die Koppelhilfe etwa in der Mitte der Spule liegt. Die Leistung des Hochfrequenzgenerators wird nun mit etwa 3%/min erhöht. Dabei wird der Anstieg der Spannung und des Stromes beobachtet. Sobald die Spannung zu sinken beginnt wird, koppelt das Material an und die Leistung wird konstant gehalten. Dies ist bei etwa 28-30% der Generatorleistung der Fall. Abbildung



**Abbildung 4.1:** Anodenspannung, Anodenstrom und Leistung als Funktion der Zeit zu Beginn eines Skullzüchtungsexperimentes.

4.1 zeigt einen typischen Verlauf von Spannung, Strom und Leistung am Anfang eines Züchtungsexperimentes.

Sobald das Material koppelt, wird der Tiegel alle 10min um etwa 10 mm nach oben gefahren, da die Schmelze im Pulver nach unten sinkt und so nicht mehr im Zentrum der Spule sitzt. Dies macht sich durch eine schlechtere Kopplung bemerkbar (Anstieg der Anodenspannung in Abbildung 4.1 bei etwa 13-18 min). Dabei wird außerdem das gesamte Material aufgeschmolzen. Der Tiegel wird so lange abgesenkt, bis sich die Spulenunterkante etwa 5 cm oberhalb des Tiegelbodens befindet.

Um weiteres Material nachfüllen zu können, wird zunächst etwas Pulver auf die obere Sinterkruste gegeben. Dies verkleinert die Abstrahlung und ermöglicht es, die Deckelsinterkruste nach etwa 1 min mit einer  $Al_2O_3$ -Stange zu durchstoßen. Nun wird durch ein Quarzglasrohr Material nachgefüllt. Dies muss langsam erfolgen, da  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  bei hohen Temperaturen Sauerstoff abgibt und das entweichende Gas Schmelze aus dem Tiegel schleudern kann. Dies führt dazu, dass sich eine Deckelkruste bildet, die zu stabil ist, um sie mit dem  $Al_2O_3$ -Stab zu durchbrechen.

Nach 1h Homogenisierungszeit wird der Tiegel mit 3-6 mm/h abgesenkt. Dabei wird die Leistung konstant gehalten. Der Züchtungslauf wird mit einer langsamen Reduktion der Leistung beendet, sobald der Tiegel so weit abgesenkt wurde, dass seine Oberkante und die oberste Wicklung der Hochfrequenzspule auf einer Höhe sind.

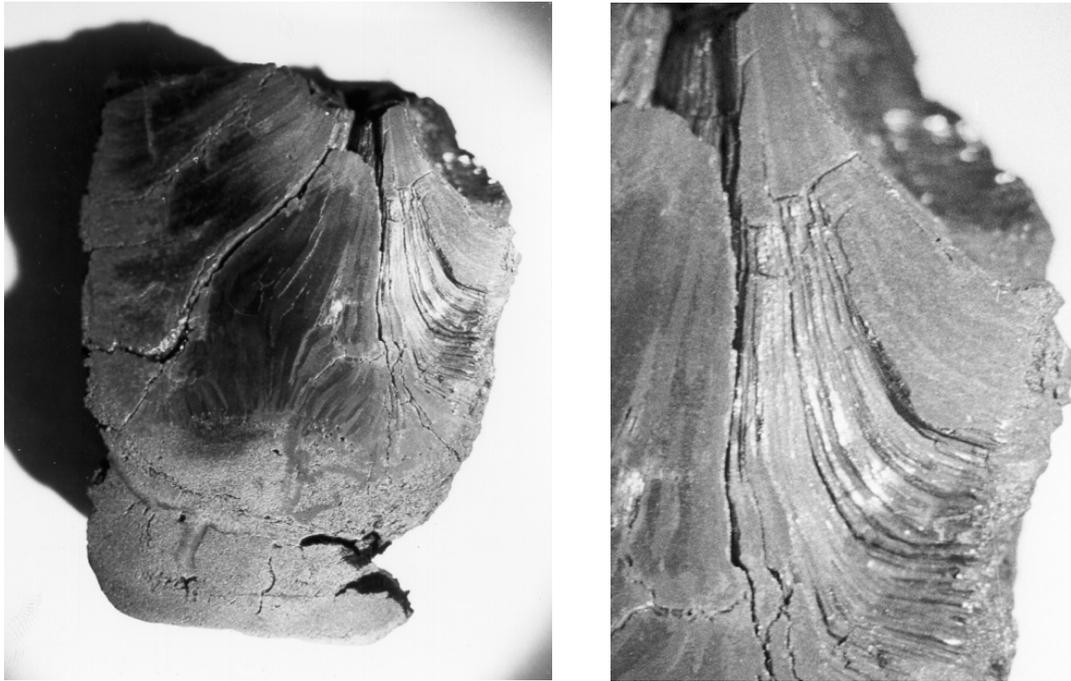


**Abbildung 4.2:** Aufgeschlagener Schmelzregulus mit  $\text{LaMnO}_3$ -Kristallen, Tiegelradius 2,5 cm.

Nach der Züchtung findet man im unteren Teil des Tiegels einen kompakten Schmelzregulus. In der Mitte des Tiegels befindet sich meist eine Zwischenkruste aus erstarrtem Material mit einigen großen Gasblasen. In diesem Abschnitt findet man zum Teil auch große Einkristalle. Der obere Teil des Tiegels ist von einer hohlen Sinterkruste ausgefüllt. Auf ihrer Innenseite findet man etwas Niederschlag einer bräunlichen Substanz.

Abbildung 4.2 zeigt den aufgeschlagenen Schmelzregulus nach einem Züchtungslauf mit  $\text{LaMnO}_3$ . Deutlich sind Kristallflächen mit einer Größe von einigen  $\text{cm}^2$  zu erkennen. Abbildung 4.3, Seite 36 zeigt dagegen einen aufgesägten und polierten Schmelzregulus aus einem Lauf mit der Ausgangszusammensetzung  $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{MnO}_3$ . Man erkennt, dass nur dünne Kristallnadeln entstanden sind, die zum Teil nach innen wachsen und sich gegenseitig im Wachstum behindern. Um zu klären, ob das nadelförmige Wachstum dabei eine Folge einer falsch gewählten Eindringtiefe ist, wird das Experiment bei sonst gleichen Bedingungen mit einem Tiegel mit einem Radius von 4 cm wiederholt. Abbildung 4.4, Seite 36 zeigt den so erhaltenen Schmelzregulus. Obwohl die Erstarrungsfront in der Mitte deutlich nach oben gekrümmt ist, vergrößern sich die einzelnen Kristallite nicht (vergl. Abbildung 3.2, Seite 21).

Weitere Untersuchungen zeigen, dass die Kristallnadeln keinen einheitlichen Gehalt an Strontium haben. Dies sollte sich durch Verwendung eines Zonenschmelzens vermeiden lassen. Durch Vorgabe eines einkristallinen Keimes ist es dabei auch möglich, größere Einkristalle zu züchten.



**Abbildung 4.3:** Links: Aufgeschnittener und polierter Schmelzregulus bei einer Ausgangszusammensetzung von  $La_{0,65}Sr_{0,35}MnO_3$ , Tiegelradius 2,5 cm. Rechts: Detail.



**Abbildung 4.4:** Aufgeschlagener Schmelzregulus bei einer Ausgangszusammensetzung von  $La_{0,65}Sr_{0,35}MnO_3$ , Tiegelradius 4 cm.

## 4.3 Laserzonenschmelzen

Beim Laserzonenschmelzen wird fokussierte Laserstrahlung benutzt, um das Material aufzuheizen und zu schmelzen. Dabei muss die Probe während des gesamten Züchtungsexperimentes im Fokus des Laserlichtes bleiben. Um eine möglichst radialsymmetrische Temperaturverteilung zu erreichen, ist es in den meisten Fällen nötig, die Probe zu rotieren.

### 4.3.1 Aufbau der Züchtungsanlage

Die Anlage zum Laserzonenschmelzen wurde von Thorsten Wilke [Wilke, 1997] aufgebaut und zum Texturieren von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  benutzt. Die einzelnen Komponenten der Anlage sollen im folgenden kurz beschrieben und ihre Funktion erläutert werden.

#### Der Laser

Als Quelle der Laserstrahlung kommt ein  $\text{CO}_2$ -Industrielaser der Firma Rofin-Sinar zum Einsatz. Er liefert Infrarotstrahlung mit einer Wellenlänge von  $10,6 \mu\text{m}$  und einer optischen Leistung von maximal 150 Watt. Für den Betrieb benötigt er einen Gasdurchfluss von 3,5 Normlitern pro Minute einer industriell hergestellten Gasmischung aus 4,5vol% Kohlendioxid und 13,5vol% Stickstoff in Helium. Die Resonatorspiegel werden so einjustiert, dass ein ringförmiges Strahlprofil entsteht, wie es zum symmetrischen Aufheizen der Proben gebraucht wird.

#### Die Kammer

Durch die hohe Laserleistung bei einer Wellenlänge von  $10,6 \mu\text{m}$  bilden der Strahl selbst und das Streulicht ein Gefahrenpotential. Daher ist der gesamte Strahlengang gekapselt. Der eigentliche Züchtungsaufbau ist in einer Edelstahlkammer untergebracht. Diese garantiert einerseits, dass kein Laserlicht austritt, andererseits ermöglicht sie die Züchtungsexperimente in verschiedenen Atmosphären durchzuführen.

An der Kammer sind verschiedene Flansche und Durchführungen angebracht. Durch mehrere Fenster ist die Beobachtung der Züchtung möglich. Der Laserstrahl wird gekapselt an die Kammer herangeführt und tritt durch ein Fenster aus Zinkselenid (Durchmesser 1 Zoll, 3 mm dick, antireflexbeschichtet) in die Anlage ein. Durch zwei große Türen ist der Aufbau im Inneren gut zu erreichen.



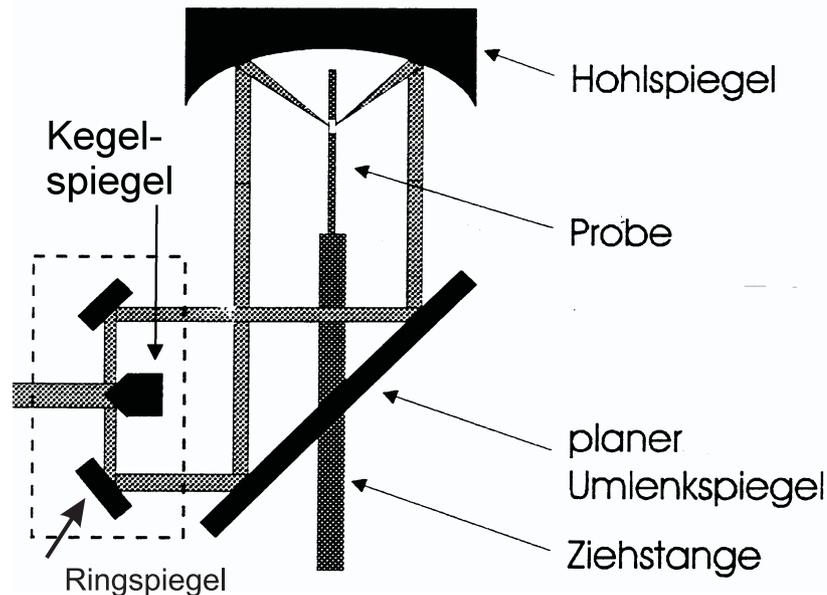
**Abbildung 4.5:** Videobild vor Einschalten des Lasers: Unten ist der Keim, oben der Fütterstab zu erkennen. Der Blickwinkel beträgt etwa  $30^\circ$ , der Durchmesser des Fütterstabes 2,4 mm.

An der Kammer befinden sich zwei Drehdurchführungen, die es mit Hilfe geeigneter Mechanik erlauben, den Fütterstab und den wachsenden Kristall unabhängig voneinander und präzise zu verschieben und zu rotieren. Die Steuerungseinheit für den unteren Ziehstab der Firma Crystalox (Typ DPH 4000) besitzt eine Anzeige für die Position und Verschiebegeschwindigkeit. Die obere Mechanik (Eigenbau) wird zu diesem Zweck mit einem digitalen Wegaufnehmer und einem Tachometer versehen. Dies erlaubt eine ausreichende Synchronisierung von Hand während der Züchtungsexperimente.

Die Schmelzzone wird über ein Videosystem vergrößert (ca. 1:10) auf einem Monitor abgebildet (Abbildung 4.5).

### Die Spiegeloptik

Abbildung 4.6 zeigt das Prinzip der von T. Wilke [Wilke, 1997] eingesetzten Optik: Der Strahl des Lasers trifft auf einen Kegelspiegel und wird so um  $90^\circ$  umgelenkt. Um eine zu starke thermische Beanspruchung der Kegelspitze zu vermeiden, sind die Spiegel des Laserresonators dabei so justiert, dass der Lichtstrahl am Ausgang des Lasers ein ringförmiges Strahlprofil hat. Der 1. Ringspiegel bringt das Licht nun wieder auf die ursprüngliche Achse zurück. So ergibt sich ein ringförmiges Strahlprofil mit einem Durchmesser von etwa 50 mm. Mit dem Umlenkspiegel wird dieser Strahl parallel zu der Achse der Ziehstäbe ausgerichtet, um dann von dem Hohlspiegel auf die Probe fokussiert

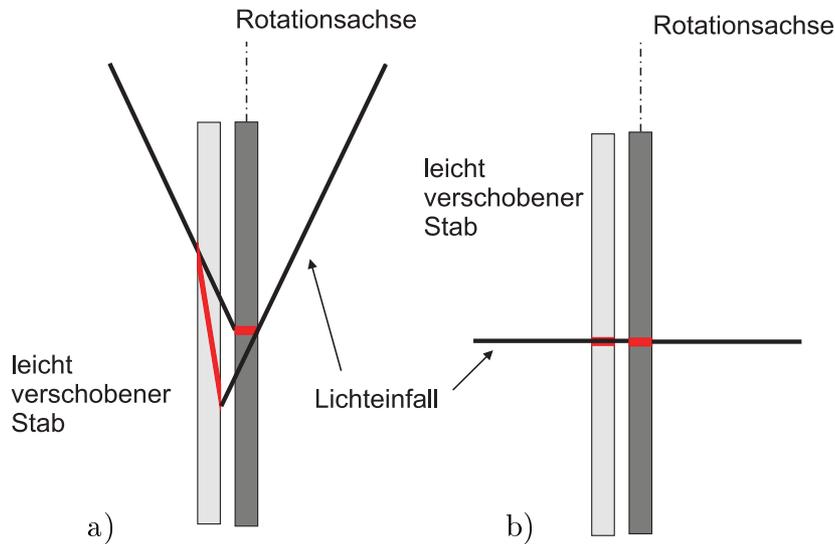


**Abbildung 4.6:** Aufbau der Spiegeloptik zum Texturieren von  $YBa_2Cu_3O_7$  [Wilke, 1997].

zu werden. Man erkennt sofort, dass es mit diesem Aufbau zu einem Schatten der unteren Ziehstange auf der Probe kommt. Dieser Schatten lässt sich wie von U. Becker [Becker, 1993] beschrieben vermeiden. Die Experimente zeigen jedoch, dass dies bei einer rotierenden Probe nicht nötig ist.

Die bei dieser Optik eingesetzten Ring- und der Kegelspiegel werden aus massivem Kupfer gedreht und dann die spiegelnden Flächen von Hand poliert. Nun werden sie mit einer  $100\text{\AA}$  dicken Chrom-Zwischenschicht und anschließend mit einer  $1500\text{\AA}$  dicken Goldschicht bedampft. Der Umlenkspiegel besteht aus einer Quarzglasplatte, die ebenfalls mit Chrom und Gold bedampft ist. Die so gefertigten Spiegel haben eine Reflektivität von etwa 99%. Auf den Spiegeln schlägt sich im Zuge einiger Züchtungsläufe eine dünne nichtreflektierende Schicht nieder. Sie lassen sich jedoch gut mit verdünnter Salzsäure reinigen. Details zur Spiegelherstellung finden sich in der Dissertation von T. Wilke [Wilke, 1997].

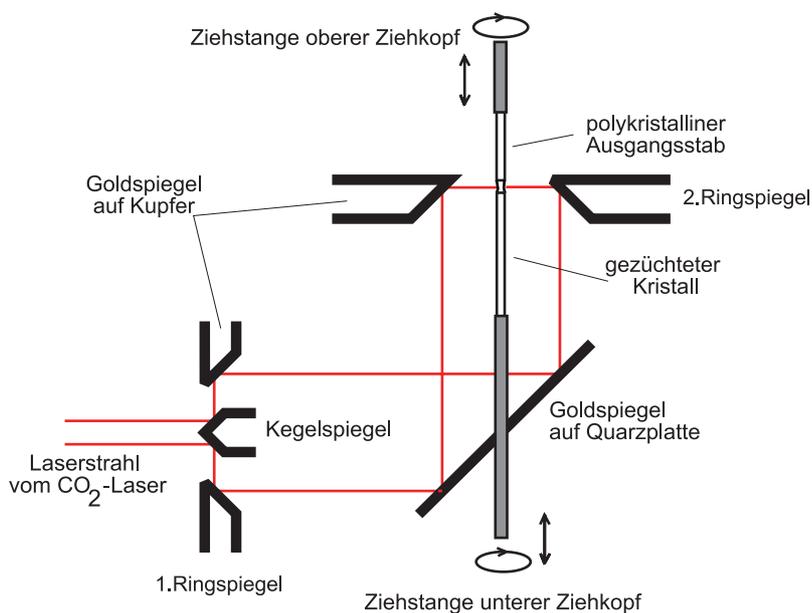
Versuche, mit diesem Aufbau  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  aufzuschmelzen, zeigen, dass das Laserlicht zu stark auf die Probenoberfläche fokussiert wird. Zusätzlich führt durch den kleinen Einfallswinkel des Lichteinfalls bereits ein leichter Schlag in der Rotation des Fütterstabes zu einem starken Verschieben der heißen Zone bei jeder Umdrehung (siehe Abbildung 4.7, Seite 40). Es kommt daher zu starken axialen Temperaturschwankungen, die das Kristallwachstum erschweren.



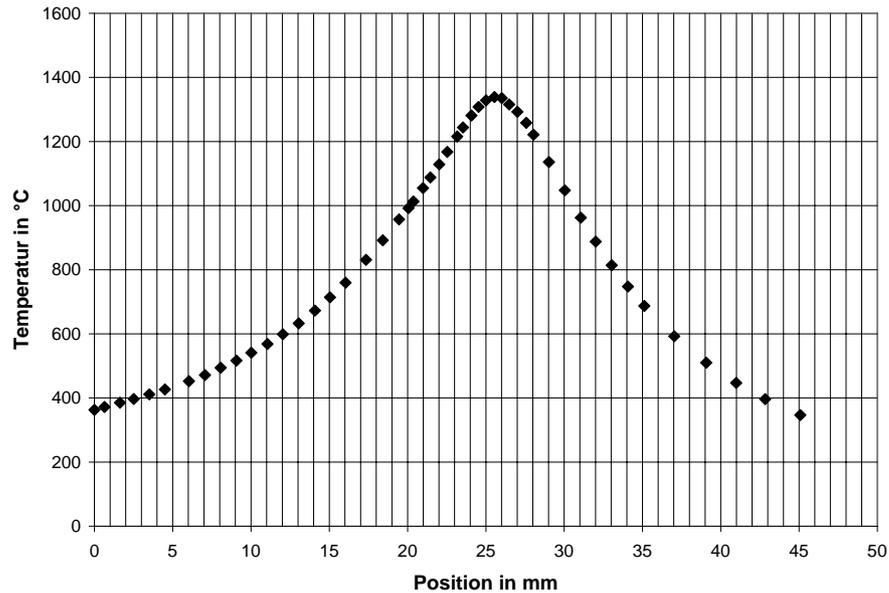
**Abbildung 4.7:** a) Folge eines leichten Schlages der Probe bei schrägem Lichteinfall; b) seitlicher Lichteinfall durch Ring- bzw Parabolspiegel.

Dieses Problem lässt sich vermeiden, indem man dafür sorgt, dass das Licht seitlich auf die Probe trifft. Ein eventuell vorhandener Schlag bei der Rotation des Fütterstabes führt dann nicht mehr zu einer axialen Verschiebung des Fokus auf dem Stab. Die dabei auftretenden radialen Temperaturunterschiede lassen sich durch hinreichend schnelle Rotation der Probe ausgleichen.

Der Hohlspiegel wird zu diesem Zweck durch einen weiteren ebenen Ringspiegel ersetzt. Dieser fokussiert das Licht zwar nur noch in einer Ebene, im Experiment erweist sich dies jedoch als ausreichend. Soll aber mit wesentlich kleineren Stabdurchmessern als 2 mm gearbeitet werden, wie es zum Erreichen



**Abbildung 4.8:** Strahlengang in der Anlage.



**Abbildung 4.9:** Temperaturverlauf in einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe bei 44 W nomineller Laserleistung.

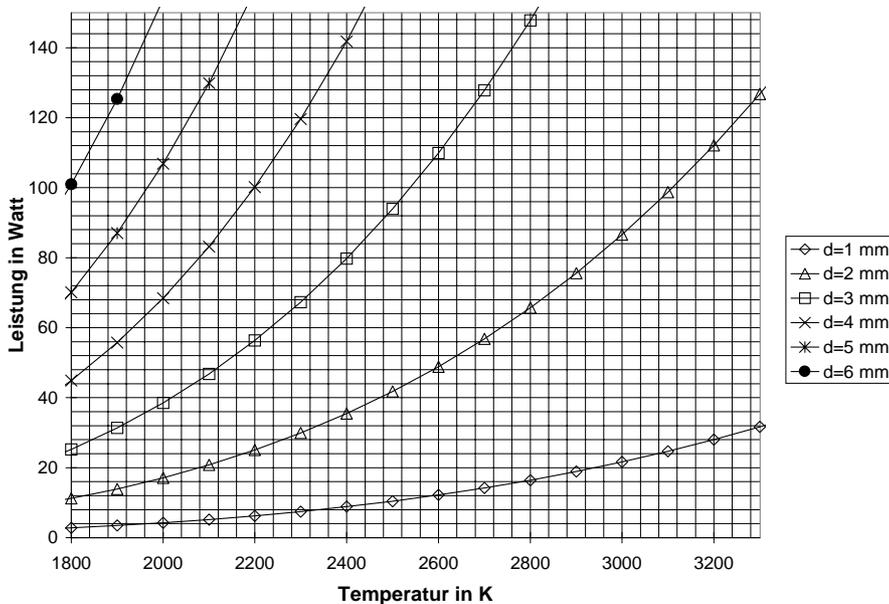
noch höherer Temperaturen nötig wäre, kann dieser Spiegel leicht durch einen Parabolspiegel ersetzt werden.

Der Temperaturverlauf entlang der Stabachse wird mit einer „Dummy“-Probe ermittelt (Abbildung 4.9): In ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Röhrchen von 2,9 mm wird ein zweites Röhrchen mit einem Pt/PtRh10%-Thermoelement eingeführt. Dabei wird auf einen symmetrischen Aufbau geachtet, um einen gleichmäßigen Wärmeabfluss in beide Richtungen zu gewährleisten. Die beiden Röhrchen werden mit Hochtemperaturkleber in eine Messinghülse geklebt, die es erlaubt den „Dummy“ an der oberen Ziehstange zu befestigen und zu zentrieren. Abbildung 4.9 zeigt den Temperaturverlauf entlang der Probenachse bei einer nominellen Laserleistung von 44 W.

### 4.3.2 Vorüberlegungen zum Stabdurchmesser

Der geeignete Stabdurchmesser lässt sich aus der nominellen Leistung des Lasers ableiten, da dieser im Gleichgewicht genau so viel Leistung einstrahlen muss, wie durch Wärmetransport verloren geht. Dazu wird folgendes angenommen: Bei einer erwarteten Schmelztemperatur von ca. 2200K überwiegt die Wärmeabstrahlung, die Konvektion des Gases in der Kammer und Wärmeleitung durch den Stab werden deshalb vernachlässigt. Setzt man weiter voraus, dass  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ein schwarzer Strahler und die Schmelzzone ein Zylinder ist, der an den Mantel- und Deckelflächen frei abstrahlt, so lässt sich die abgestrahlte Leistung aus dem Stefan-Boltzmann-Gesetz berechnen und als Funktion der Temperatur und des Stabdurchmessers darstellen (Abbildung: 4.10).

T. Wilke [Wilke, 1997] ermittelte mit kalorimetrischen Messungen einen Verlust von etwa 60% an den optischen Teilen, so dass sich bei 100 W nomineller Leistung ein Leistungseintrag von etwa 40 W auf der Probe ergibt. Den höheren Verlust der Laserstrahlung an den optischen Bauteilen führt T. Wilke auf ihre höhere effektive Absorption in Folge ihrer Alterung zurück. Aus dem Diagramm ergibt sich also für eine Schmelztemperatur von etwa 2200K und etwa 100 W nomineller Leistung ein Stabdurchmesser von etwa 2-3 mm. Die Experimente bestätigen diese Abschätzung.



**Abbildung 4.10:** Abstrahlung einer zylindrischen Probe mit Durchmesser=Höhe  $d$  (in mm), Mantel- und Deckelflächen Schwarze Strahler.

### 4.3.3 Herstellen der Fütterstäbe

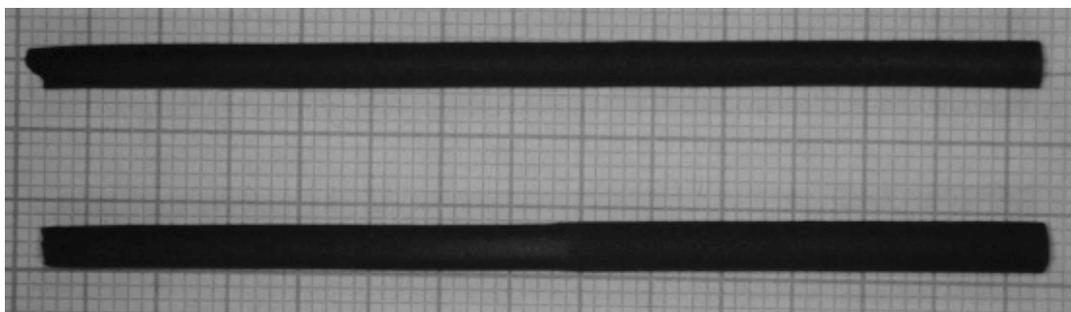
An den keramischen Fütterstab werden verschiedene Anforderungen gestellt. Zunächst muss er gerade sein, damit er in der Anlage ohne seitlichen Schlag montiert werden kann. Zusätzlich sollte er einen runden Querschnitt, einen gleichmäßigen Durchmesser und eine konstante Dichte aufweisen. Natürlich ist auch eine gewisse Länge nötig.

Zusätzlich ist es natürlich wünschenswert, bei der Präparation ohne zusätzliche Binde- und Hilfsmittel auszukommen, da diese eine mögliche Quelle für Verunreinigungen sind.

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Stäbe, die diese Kriterien ausreichend erfüllen, lassen sich durch dichtes Einfüllen in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Röhrchen und anschließendem Sintern herstellen. Im Einzelnen wird dabei wie folgt vorgegangen: Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Röhrchen von ca. 4 und 2,9 mm Durchmesser und 85-90 mm Länge werden einseitig mit einem Klebestreifen zugeklebt. Nun wird jeweils etwas Pulver mit Hilfe eines gefalteten Streifens Papier eingefüllt und dann seitlich mit einem Spatel an das Röhrchen geklopft. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis das Röhrchen gefüllt ist. Die dabei erreichte Schüttdichte beträgt etwa 50%. Nun wird der Klebestreifen abgezogen und das gefüllte Röhrchen in eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schale gelegt. Die Schale wird abgedeckt und so in einen Ofen eingebracht. Dieser wird nun innerhalb von 1,5h auf  $800^\circ\text{C}$  und dann mit  $100^\circ\text{C}/\text{h}$  auf  $1400^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Auf dieser Temperatur wird er 16h gehalten und dann abgeschaltet. Nach dieser Prozedur lassen sich die Stäbe durch leichtes Klopfen auf eine Unterlage aus den Formen lösen.

Die so gefertigten Stäbe sind gerade, 70-80 mm lang und haben einen Durchmesser von 3,2-3,5 mm bzw. 2,2-2,4 mm. Sie verjüngen leicht zu der Seite, die beim Einfüllen oben war. Aus dieser Geometrie und ihrer Masse ergibt sich eine Dichte von etwa 75%.

Um die Stäbe an der Ziehstange in der Anlage zu fixieren, werden sie mit



**Abbildung 4.11:** Sinterstäbe auf Millimeterpapier.

Hochtemperaturkleber (Autostik, Firma HKO) in Messinghülsen (30 mm lang, Außendurchmesser 5 mm, Innendurchmesser je nach Stab 2,5-3,5 mm) geklebt. Dabei ist es wichtig, dass die Stäbe mit den Hülsen einigermaßen fluchten. Kleine Abweichungen lassen sich später noch mit dem Halter an der Ziehstange ausgleichen.

#### 4.3.4 Vorbereitung der Züchtungsexperimente

Während der gesamten Züchtung ist es wesentlich, dass der Fütterstab im Fokus des Laserlichtes bleibt. Um dies zu erreichen, müssen der Laserstrahl, unterer und oberer Ziehkopf zueinander ausgerichtet werden. Die Vorgehensweise dabei soll im Folgenden beschrieben werden.

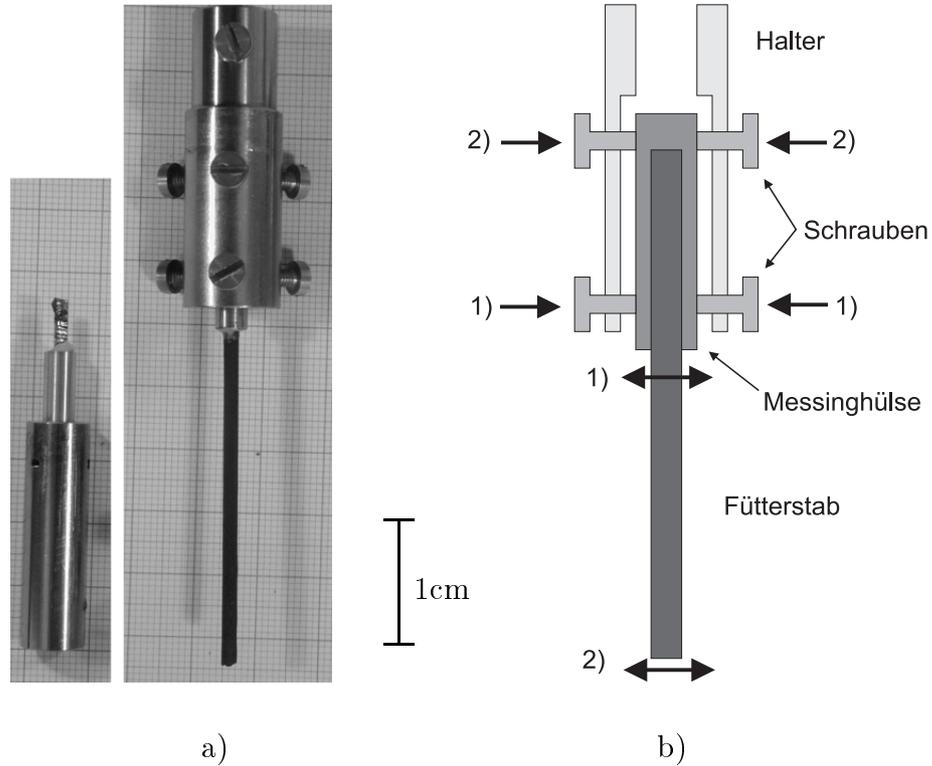
Zur Detektion der unsichtbaren Laserstrahlung werden hierbei zwei Verfahren eingesetzt. Zum einen wird der unaufgeweitete Laserstrahl durch den Einbrand bei geringer Laserleistung in einer Sperrholzplatte lokalisiert. Das aufgeweitete Laserlicht lässt sich durch die Schwärzung von Thermopapier bei kurzer Bestrahlungsdauer gut nachweisen.

Zunächst wird der Laserstrahl bei ausgebaute Spiegeloptik so justiert, dass er durch das Kammerfenster auf den unteren Ziehstab trifft. Damit wird gewährleistet, dass der Strahl mit dem Ziehstab in einer Ebene liegt und so die Optik symmetrisch durchläuft. Der Kegelspiegel der Spiegeloptik (siehe Abbildung 4.8, Seite 40) wird außerhalb der Kammer mittig zum 1. Ringspiegel ausgerichtet. Jetzt wird die ganze Optik in die Kammer gesetzt und so ausgerichtet, dass hinter dem 1. Ringspiegel ein rundes Strahlprofil entsteht. Nun wird der Umlenkspiegel so eingestellt, dass sich kurz unterhalb des 2. Ringspiegels ebenfalls ein ringförmiges Strahlprofil zentriert um die untere Ziehstange ergibt.

Nun wird eine Zentrierhilfe auf den 2. Ringspiegel gelegt und der Spiegel so verschoben, dass der untere Ziehstab in seinem Zentrum liegt.

Zur weiteren Feinjustierung sind Einbrandexperimente in  $Al_2O_3$ -Stäbchen nötig. Diese werden auf den unteren Ziehstab gesteckt, kurz angeschmolzen und danach die Form der Schmelzzone untersucht. Unterschiedliche Leistungsdichte entlang des Umfangs des Stäbchens gleicht man durch leichtes Verschieben des 2. Ringspiegels aus, eine schräge Schmelzzone durch leichtes Verstellen des unteren Umlenkspiegels.

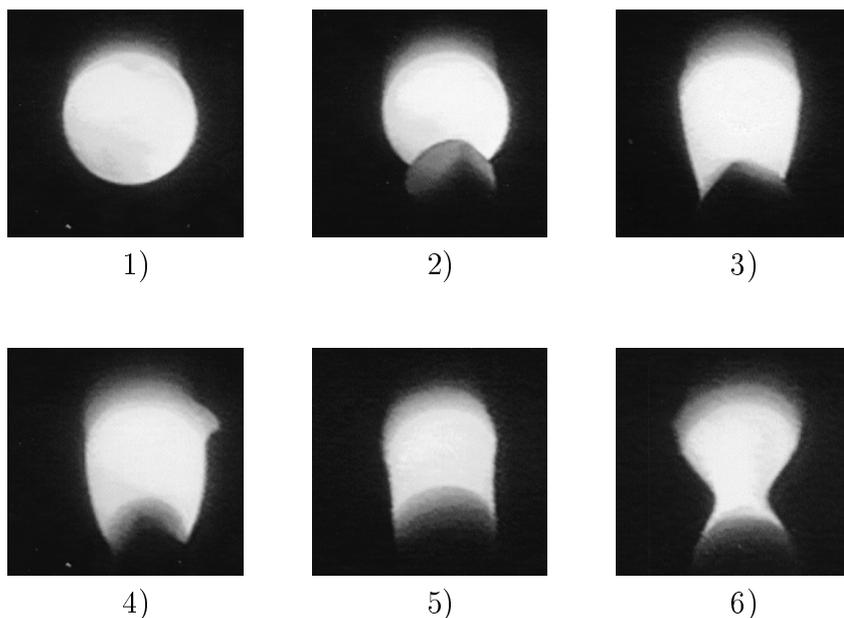
Sobald sich auf dem  $Al_2O_3$ -Stäbchen eine symmetrische Schmelzzone zeigt, wird es am oberen Ziehkopf angebracht und dieser als ganzes so verschoben, dass das Stäbchen im Fokus des 2. Ringspiegels liegt.



**Abbildung 4.12:** a) Halter mit Keim und Fütterstab, b) Funktionsprinzip.

Nun wird der Halter mit dem grob ausgerichteten Fütterstab am oberen Ziehkopf befestigt (Abbildung 4.12). Mit Hilfe des Videosystems und der drei unteren Schrauben des Halters lässt sich das obere Ende des Fütterstabes auf die Rotationsachse ausrichten. Nun wird der Ziehkopf nach oben gefahren, um mit den oberen Schrauben auch das untere Ende des Fütterstabes auf die Achse zu justieren. Diese Prozedur wird so lange wiederholt, bis entlang des gesamten Stabes die Abweichungen von der Rotationsachse kleiner als 0,1 mm sind.

Als Keim wird ein kleiner Einkristall aus einem der vorhergegangenen Züchtungsläufen oder aus einem Skull-Experiment benutzt. Dieser wird ebenfalls mit Hochtemperaturkleber in eine Messinghülse geklebt und diese in einem Halter befestigt.



**Abbildung 4.13:** Videobilder während der Züchtung: 1) Aufgeschmolzener Schmelztropfen; 2) Keim kurz vor dem Eintauchen; 3) Keim eingetaucht; 4) es hat sich ein Wulst gebildet; 5) Schmelzzone während der Züchtung; 6) Schmelzzone mit starker Einschnürung.

### 4.3.5 Durchführung der Züchtungsexperimente

Zu Beginn der Züchtung wird das untere Ende des Fütterstabes bei einer Laserleistung von etwa 60 W in den Fokus des Laserlichtes gefahren und anschließend die Leistung so erhöht, dass sich ein Schmelztropfen bildet (Abbildung 4.13, 1). Dies ist für einen  $LaMnO_3$ -Stab mit 2.2 mm Durchmesser bei etwa 106 W der Fall. Sobald der Tropfen eine symmetrische Form annimmt, kann die Laserleistung wieder etwas reduziert werden. Nun wird der Keim langsam nach oben gefahren (Abbildung 4.13, 2) und in den Schmelztropfen getaucht. Dabei wird der Durchmesser der Schmelze kleiner und sie nimmt eher die Form eines Zylinders an (Abbildung 4.13, 3). Dadurch wird die Leistungsdichte der Laserstrahlung auf der Oberfläche größer und die Abstrahlung geringer. Es ist jetzt also nötig die Leistung vorsichtig noch etwas zu reduzieren. Dieses Verhalten zeigt, dass die Wärmeleitung durch den Ziehstab und den Keim klein gegenüber der Wärmeabfuhr durch Strahlung ist.

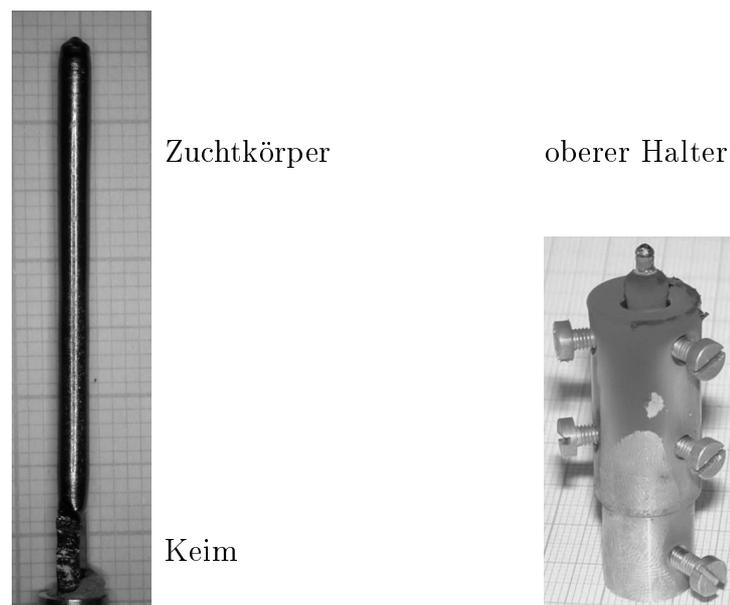
Wird eine zu hohe Leistung eingestellt, so ergibt sich eine zu eine hohe Schmelzzone mit einer starken Einschnürung (Abbildung 4.13, 6). Eine solche Schmelzzone ist sehr instabil und kleine Störungen können dazu führen, dass es für die Schmelze energetisch günstiger ist, sich in zwei Halbkugeln zu trennen (siehe Abschnitt 3.2.1, Seite 27).

Sobald sich ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat, wird der Keim mit

6 mm/h und der Fütterstab mit etwa 8 mm/h nach unten bewegt (Abbildung 4.13, 5). Während der Züchtung wird auf dem Videomonitor der Durchmesser der Einschnürung beobachtet. Sobald dieser zu klein wird, muss die Geschwindigkeit des oberen Ziehkopfes etwas vergrößert werden. Es erweist sich dabei als wichtig, schon zu Beginn der Züchtung darauf zu achten, dass der Durchmesser des wachsenden Kristalls nicht zu groß wird, da es sich als äußerst schwierig erweist, den Durchmesser wieder zu verkleinern.

Eine kleinere Ziehgeschwindigkeit als 6 mm/h erweist sich als nicht praktikabel. Es kommt dabei, vor allem bei strontiumreichen Proben, zu der Ausbildung eines Wulstes am porösen Fütterstab. Dadurch wird der Schmelzzone Material entzogen. Somit vergrößert sich die Einschnürung sehr stark und es kommt oft zu einem Abreißen der Schmelze vom Fütterstab. Das Aufsaugen von Material aus der Schmelze ist auch bei einer Züchtungsgeschwindigkeit von 6 mm/h zu beobachten (Abbildung 4.13, 4), der Wulst wird hier aber aufgeschmolzen, bevor sein Durchmesser zu groß geworden ist.

Ist der Fütterstab aufgebraucht, wird der obere Ziehkopf angehalten und der Zuchtkörper weiter mit 6 mm/h herausgezogen. Sobald der Zuchtkörper und der Fütterstab keinen Kontakt mehr haben, wird der Laser abgeschaltet. Abbildung 4.14 zeigt den Zuchtkörper und den Rest des Fütterstabes mit ihren Haltern. Es fällt auf, dass der Halter des Fütterstabes stark bedampft ist. Eine Analyse des Niederschlages mit dem Röntgenpulverdiffraktometer zeigt, dass es sich dabei um  $\text{MnO}$  handelt. Es verdampft aus der Schmelze, wird durch



**Abbildung 4.14:** Zuchtkörper und Halter nach der Züchtung: Man erkennt deutlich den Niederschlag am oberen Halter.



**Abbildung 4.15:** Zuchtkörper nach der Züchtung.

die Gaskonvektion in der Kammer nach oben geführt und kondensiert dort am Halter des Fütterstabes.

Bei einigen Züchtungsläufen wird am Ende nur Rotation und Verschieben gestoppt und der Laser abgeschaltet, um die Schmelzzone nach der Züchtung in ihrer Form zu erhalten (Abbildung 4.15). Die mikroskopische Verteilung der Phasen nach dem Abschrecken lässt außerdem Rückschlüsse auf das Phasendiagramm zu.

### 4.3.6 Einfluss der Züchtungsatmosphäre

Die ersten Züchtungsexperimente von  $LaMnO_3$  werden nach Urushibara u.a. in einer Argonatmosphäre (Sauerstoffpartialdruck etwa  $10^{-5}$  mbar) durchgeführt [Urushibara u. a., 1995]. Dabei ist eine Laserleistung von etwa 90 W nötig. Eine Phasenanalyse der zuletzt erstarrten Schmelzzone und des Endbereiches der Kristalle zeigt jedoch, dass es dabei zu einer Bildung von  $La_2O_3$  und  $MnO$  kommt (siehe Abschnitt 6.2.1, Seite 58). Dies deutet darauf hin, dass das Material bei dieser Atmosphäre und Schmelztemperatur reduziert wird.

Es wird daher versucht die in reinem Argon benutzten Sinterstäbe mit einem

Durchmesser von 3,2-3,5 mm in Luft aufzuschmelzen. Es zeigt sich, dass die zu Verfügung stehende Laserleistung dafür nicht ausreicht. Erst nach einer Reduktion des Sauerstoffgehaltes durch teilweises Abpumpen auf  $10^{-2}$  mbar und erneutem Fluten des Kessels mit Argon lässt sich das Material aufschmelzen. Es wird dazu jedoch eine größere Leistung benötigt, als in einer reinen Argonatmosphäre.

Um das Material in Luft aufschmelzen zu können, muss mit kleineren Stabdurchmessern gearbeitet werden. So lässt sich mit einem  $\text{LaMnO}_3$ -Stab von 2,2 - 2,4 mm Durchmesser mit einer Leistung von 105 W eine stabile Schmelzzone erzeugen.

Experimente mit der „Dummy“-Probe (siehe Abschnitt 4.3.1, Seite 41) zeigen, dass diese bei verschiedenen Atmosphären gleiche Temperaturen annimmt. Der Unterschied in der Laserleistung kann also nicht auf Absorptionseffekte oder eine veränderte Wärmeabfuhr durch die unterschiedlichen Gase zurückgeführt werden kann.

$p(\text{O}_2)$	Fütterstab $d$	Laserleistung
$10^{-5}$ mbar	3,2-3,5 mm	90 Watt
$10^{-2}$ mbar	3,2-3,5 mm	130 Watt
Luft	2,2-2,4 mm	105 Watt

**Tabelle 4.1:** Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2)$  der Züchtungsatmosphäre, Stabdurchmesser  $d$  und Laserleistung.

# Kapitel 5

## Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit benutzten Charakterisierungsmethoden vorgestellt. Dabei soll jedoch nur auf die Besonderheiten bei der Charakterisierung von  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  eingegangen werden.

### 5.1 Röntgenpulverdiffraktometrie und Rietveldanalyse

Die Phasenzusammensetzung der Proben wird mit einem Röntgenpulverdiffraktometer D500 der Firma Siemens untersucht. Dazu werden die Proben pulverisiert und auf ein mit Vakuumschmiermittel bestrichenes Diadeckgläschen gestreut. Die Diffraktogramme können auf einem Rechner dann direkt mit denen aus der JCPDF-Datei verglichen werden [JCPDF, 1998]. Diese Behandlung reicht im Allgemeinen für eine schnelle und einfache Phasenanalyse aus. So sind je nach Elementgehalt Fremdphasen in den Proben ab etwa 3wt% nachweisbar.

Zur Untersuchung der für die Zwillinge verantwortlichen strukturellen Phasenübergänge bei hohen Temperaturen wird die vorhandene Hochtemperaturkammer des Diffraktometers so umgebaut, dass Hochtemperaturmessungen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre möglich sind [Uhrig, 2000].

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten oder des Strontiumgehaltes aus den Diffraktogrammen wird die Rietveldsoftware Winriet [Win-Rietveld, 1998] benutzt. Für Diffraktogramme, die mit dem Programm verfeinert werden sollen, wird Pulver benutzt, das feiner als  $20\ \mu\text{m}$  gemahlen wurde. Die Profilparameter zur Verfeinerung der Reflexe werden aus einer Standardmessung mit Siliziumpulver gewonnen.

Das Programm Winriet wird ebenfalls dazu benutzt, Diffraktogramme von Substanzen zu simulieren, die nicht in der JCPDF-Datei vorhanden sind.

## 5.2 Rasterelektronenmikroskopie mit wellenlängendispersiver Röntgenanalyse

Für eine mikroskopische Phasenanalyse wird ein Rasterelektronenmikroskop (REM) DSM 940A der Firma Zeiss mit wellenlängendispersiver Röntgen-diagnostik (WDX) der Firma Microspec benutzt. Dazu werden die Proben zunächst trocken mit Polierfolie mit einer Rauigkeit von  $60\ \mu\text{m}$  plan geschliffen. Nun werden sie durch eine sukzessive Halbierung der Rauigkeit der Polierfolie bis auf  $1\ \mu\text{m}$  poliert. Dabei zeigt sich, dass sich das Material je nach Orientierung unterschiedlich gut polieren lässt. In einigen Richtungen kommt es dabei leicht zur Bildung von Löchern in der Oberfläche, die eine Phasenanalyse mit dem WDX-Verfahren ungenau machen.

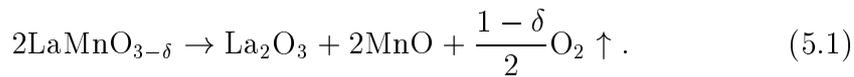
Bei dem WDX-Verfahren werden die Zählraten der charakteristischen Röntgenstrahlung der einzelnen Elemente in der zu untersuchenden Probe mit den Zählraten einer Standardprobe (=Standard) verglichen. Diese sollte also eine möglichst homogene und eindeutige Zusammensetzung haben. Dies wird durch die Verwendung von Mn-Metall, einem  $\text{LaPd}_3$ -Einkristall für Lanthan, einem  $\text{SrF}_2$ -Einkristall für Strontium und einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Einkristall für Sauerstoff als Standards für die quantitativen Messungen sichergestellt. Die Standards werden vor den Messungen mit  $1\ \mu\text{m}$ -Polierfolie gereinigt und dann zusammen mit den Proben mit Graphit bedampft.

Um den relativen Gehalt einzelner Probenbereiche miteinander vergleichen zu können, reicht ein Eigenstandard aus. Dazu wird ein fester Punkt auf der Probe selbst als Standard eingezählt. So ergeben sich dann nur relative Werte, jedoch mit höherer Genauigkeit.

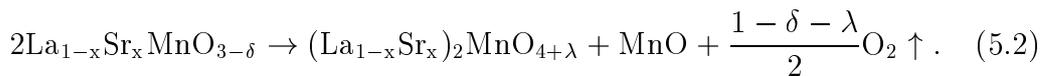
Der Sauerstoffgehalt lässt sich mit dem WDX-Verfahren nicht mit ausreichender Sicherheit bestimmen, da die Zählraten für Sauerstoff sehr klein sind. Der Sauerstoffgehalt muss daher über den Masseverlust bei der Reduktionsreaktion gewonnen werden.

### 5.3 Bestimmen des Sauerstoffgehaltes mit Thermogravimetrie

Um die Proben zu reduzieren, werden sie pulverisiert und in einer DTA/TG-Anlage der Firma Netzsch in einer Atmosphäre aus 5vol% H<sub>2</sub> in Argon aufgeheizt. Dabei zerfällt die Phase LaMnO<sub>3</sub> bei Temperaturen oberhalb von 800°C unter Sauerstoffabgabe in La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MnO:



La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> ist ebenfalls in stark reduzierender Atmosphäre bei hohen Temperaturen nicht stabil. Die Produkte sind dabei (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>MnO<sub>4±λ</sub> und MnO:

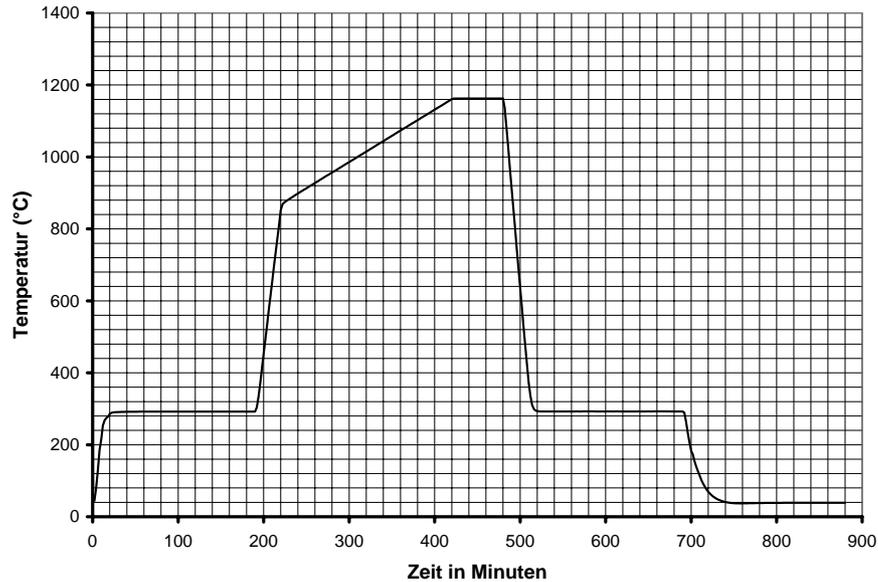


Der Sauerstoffgehalt von (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>MnO<sub>4±λ</sub> hängt dabei von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre ab. Der mit diesen Reaktionen verbundene Gewichtsverlust kann also zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Probe benutzt werden.<sup>1</sup>

Eine Schwierigkeit stellt bei dieser Messmethode die starke Wasseranlagerung an das La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dar. Diese macht es unmöglich, den mit der Sauerstoffabgabe verbundenen Gewichtsverlust direkt aus der Anfangs- und Endmasse abzuleiten. Der Gewichtsverlust wird daher aus dem Gewichtsunterschied zwischen zwei Haltesegmenten bei 300°C vor und nach der Reduktionsreaktion ermittelt. So können zudem auch Auftriebseffekte minimiert werden. Abbildung 5.1 zeigt das gesamte Temperaturprogramm. Durch die hohe Heizrate zwischen 300°C und 900°C ist es möglich, bei orthorhombischen Proben den Übergang o'-orthorhombisch → o-orthorhombisch → rhomboedrisch im DTA-Signal nachzuweisen.

Um sicherzustellen, dass die Reaktion vollständig abgelaufen ist, werden die Produkte mit dem Röntgenpulverdiffraktometer auf Phasenreinheit untersucht. Die Reflexe der Phase (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>MnO<sub>4+λ</sub> werden dabei ausgehend von folgenden Strukturdaten der Phase Sr<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> mit der Rietveldsoftware berechnet.

<sup>1</sup>Für La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> gilt dies nur für λ=0. Aus den Messungen mit LaMnO<sub>3</sub>, dass gleich behandelt wurde geht jedoch hervor, dass diese Bedingung bei den hier benutzten Temperaturen und Atmosphären erfüllt ist.



**Abbildung 5.1:** Temperaturverlauf für die Reduktionsmessungen in der DTA.

Ion	Wyckoff-Position	x	y	z
$\text{Sr}^{2+}$	4(e)	0	0	ca. 0,35
$\text{Mn}^{4+}$	2(a)	0	0	0
$\text{O}_1^{2-}$	4(c)	0	1/2	0
$\text{O}_2^{2-}$	4(e)	0	0	ca. 0,15

**Tabelle 5.1:** Atompositionen von  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  ( $K_2\text{NiF}_4$ -Struktur) [Cherepanov u. a., 1997, Wyckoff, 1965]. Die Gitterkonstanten sind  $a = 3,79\text{\AA}$  und  $b = 12,43\text{\AA}$ .

## 5.4 Polarisations- und Ultraschallmikroskopie

Die Lage der einzelnen Kristallkörner der orthorhombischen Phase lässt sich bei einer polierten Probe sehr gut mit dem Polarisationsmikroskop untersuchen. Je nach Politur wird jedoch der Orientierungskontrast oft von dem Kontrast überdeckt, der durch die unterschiedliche Dichte von Löchern auf der Oberfläche entsteht. In der rhomboedrischen Phase lassen sich Orientierungsunterschiede nur nach sehr gewissenhafter Politur im Polarisationsmikroskop ausmachen. Dies ist verständlich, da die rhomboedrische Struktur der kubischen ähnlicher ist als die orthorhombische (vgl. Abbildung 1.2, Seite 5).

Um das Verhalten der Zwillinge bei hohen Temperaturen untersuchen zu können, wird der Mikroskopofen von S. Kirchmaier [Kirchmaier, 1993] mit einem Platinheizer ausgestattet. So ist es möglich, die Zwillingstreifen im Po-

larisationsmikroskop bis zu einer Temperatur von 1400°C zu beobachten.

Für Untersuchungen bei Zimmertemperatur stellt das Ultraschallmikroskop eine gute Alternative dar. Hier ergeben sich gute Kontraste aus den Verkipungen der einzelnen Körner und Domänen zueinander. Bei diesen Untersuchungen wird Wasser als Kopplungsmedium eingesetzt und eine Frequenz von 200 MHz benutzt.

# Kapitel 6

## Ergebnisse

Die hergestellten Proben werden mit den in dem letzten Kapitel vorgestellten Charakterisierungsmethoden untersucht. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse über ihre Eigenschaften werden in diesem Kapitel vorgestellt.

### 6.1 Charakterisierung der mit der Skultech- nik gezüchteten Proben

Nach dem Züchtungsexperiment wird der Schmelzregulus aus dem Tiegel herausgenommen und aufgeschlagen oder aufgesägt und poliert. Nun lassen sich große Kristalle bereits mit bloßem Auge erkennen (siehe Abbildung 4.2, Seite 35, Abbildung 4.3 und 4.4, Seite 36). Für die weitere Charakterisierung werden aus den Zuchtkörpern Proben entnommen, die dann weiter untersucht werden.

#### 6.1.1 $\text{LaMnO}_3$

Im Schmelzregulus eines Skull-Laufes mit der Ausgangszusammensetzung  $\text{LaMnO}_3$  findet man Einkristalle bis zu einer Größe von über  $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$  (Abbildung 6.1). Eine Untersuchung mit der Laueanlage zeigt, dass die Kristalle stark verzwillingt sind.

Einzelne Proben aus dem Schmelzregulus werden mit Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. In den Kristallen und in den zuletzt erstarrten Teilen der Schmelze können keine Fremdphasen nachgewiesen werden.



**Abbildung 6.1:**  $\text{LaMnO}_3$ -Einkristalle aus einem Skull-Lauf auf Millimeterpapier.

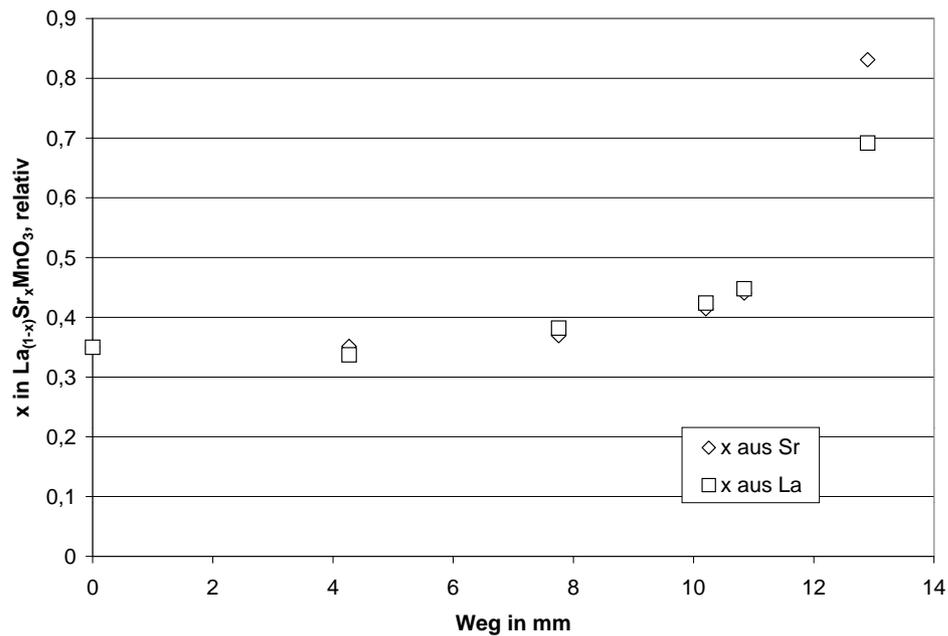
### 6.1.2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Im Schmelzregulus eines Skull-Laufes mit der Ausgangszusammensetzung  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ,  $x = 0,35$  findet man bis zu 20 mm lange, 0,5 mm - 1 mm dünne Kristallnadeln. Größere Einkristalle ( $8 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ ) sind bei dieser Zusammensetzung nur in der Deckelkruste zu finden.

Untersuchungen mit dem WDX-Verfahren zeigen, dass die Kristallnadeln keinen konstanten Strontiumgehalt haben. In Abbildung 6.2 ist der Strontiumgehalt entlang der Nadeln als Funktion des Ortes gezeigt. Die unterschiedlichen Messpunkte an jeder Position ergeben sich einmal aus der ermittelten Strontiumkonzentration  $x$  und einmal aus dem gemessenen Lanthangehalt  $(1 - x)$  der Proben. Eventuell vorhandene Kationenleerstellen werden dabei nicht berücksichtigt.

Der ungleichmäßige Einbau von Strontium lässt sich auch mit dem Röntgenpulverdiffraktometer nachweisen. Zum einen führt dieser zu einer Variation der Gitterkonstante, zum anderen wird dies auch in einer Rietveldanalyse der Diffraktogramme von Pulverproben entlang der Nadeln deutlich. Dabei werden die Besetzungen der Plätze aus den Intensitäten berechnet. Für eine quantitative Aussage erweist sich dieses Verfahren jedoch als zu ungenau.

In Abbildung 6.2 sind nur die Werte eingetragen, die zur Phase  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  gehören. Nach einem Kristallisationsweg von 13 mm findet man jedoch mehrere Phasen. Ihre Identifikation ist wegen der Kleinheit der Strukturen nur bedingt möglich. Eindeutig nachweisbar sind  $\text{MnO}$  und  $\text{SrMnO}_3$ . Für die an-



**Abbildung 6.2:** Strontiumgehalt entlang der nadelförmigen Kristallite. Einwaage  $La_{0,65}Sr_{0,35}MnO_3$ . Für diese Messung dient der Messpunkt bei Weg=0 als Eigenstandard mit  $x = 0,35$ .

deren Phasen finden wir eine Zusammensetzung von etwa 7,5at% Lanthan, 17,5at% Strontium, 15at% Mangan und 60at% Sauerstoff und etwa 11at% Lanthan, 10at% Strontium, 21at%Mangan und 58at% Sauerstoff.

WDX-Messungen an Einkristallen, die aus der Deckelkruste präpariert werden, zeigen, dass diese Kristalle einen Strontiumgehalt von  $x = 0,27 \pm 0,05$  haben. Ein Gradient im Strontiumgehalt kann in diesen Kristallen mit dem WDX-Verfahren jedoch nicht nachgewiesen werden.

## 6.2 Charakterisierung der mit dem Laser gezüchteten Proben

Nach den Züchtungsexperimenten mit dem Laser werden die Proben in Stücke von etwa 10 mm Länge gesägt und diese mit der Laueanlage, dem REM mit WDX und dem Röntgendiffraktometer untersucht. Die Phasenzusammensetzung der zuletzt erstarrten Schmelzzone gibt dabei Hinweise auf die Züchtungsbedingungen, da sich dort die Fremdphasen anreichern, die sich im Laufe der Züchtung bilden.

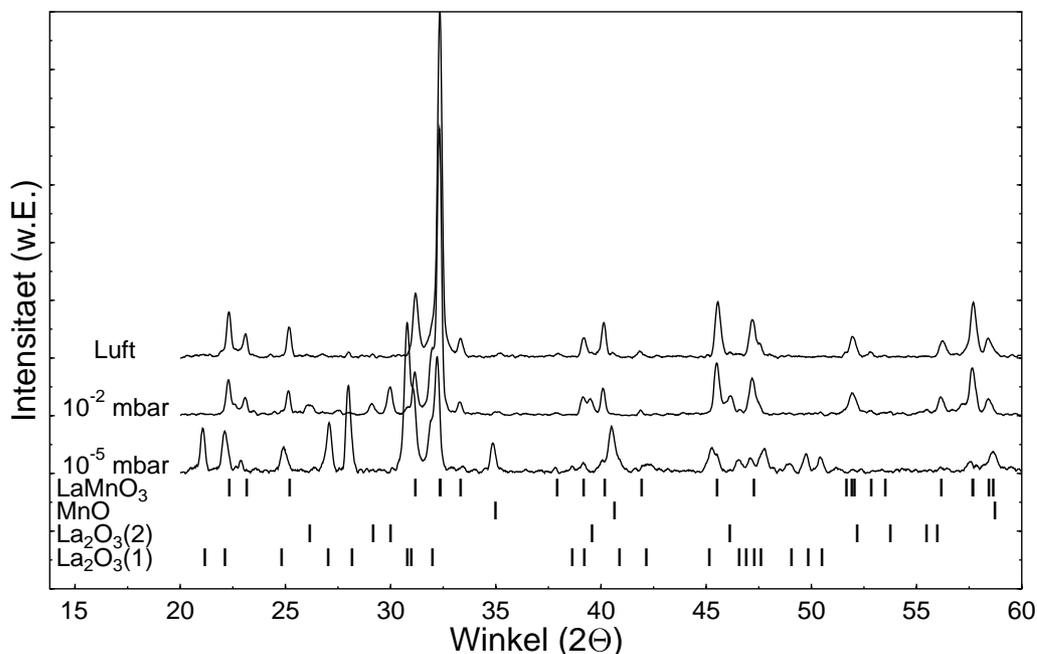
### 6.2.1 Einfluss des Sauerstoffgehaltes der Atmosphäre: Fremdphasen

Neben dem in Abschnitt 4.3.6 beschriebenen Einfluss auf die zum Aufschmelzen des Materials benötigte Laserleistung hat der Sauerstoffgehalt der Züchtungsatmosphäre auch Auswirkungen auf die entstehenden Phasen und auf den Sauerstoffgehalt der Kristalle.

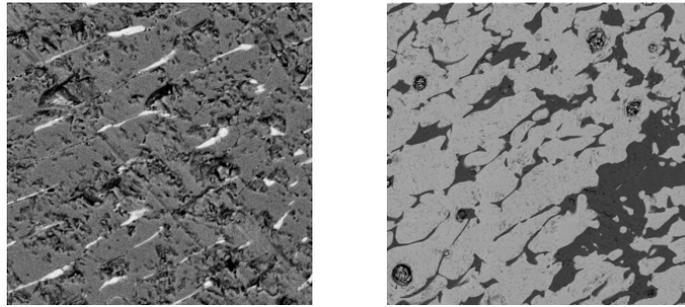
Abbildung 6.3 zeigt die Diffraktogramme von Pulverproben, die der erstarrten letzten Schmelzzone entnommen werden. Man erkennt deutlich, dass es in Züchtungsatmosphären mit einem Sauerstoffpartialdruck von  $10^{-5}$  mbar und  $10^{-2}$  mbar zur Bildung von  $\text{La}_2\text{O}_3$  und MnO kommt.

Interessant ist dabei, dass das  $\text{La}_2\text{O}_3$  jeweils in unterschiedlichen Strukturen vorliegt.  $\text{La}_2\text{O}_3(1)$  wird in der JCPDF-Datei unter Nummer 05-0602 und  $\text{La}_2\text{O}_3(2)$  unter der Nummer 22-0641 geführt. Bei  $\text{La}_2\text{O}_3(1)$  handelt es sich um  $\beta\text{-La}_2\text{O}_3$ , das man nach Massalski zwischen  $550^\circ\text{C}$  und  $2000^\circ\text{C}$  findet [Massalski, 1996].  $\text{La}_2\text{O}_3(2)$  hat eine Struktur, die von NiO stabilisiert wird [Daire und Willer, 1968]. Möglicherweise hat MnO einen ähnlichen Effekt auf die Struktur von  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Man erkennt weiterhin, dass der Fremdphasenanteil mit steigendem Sauer-



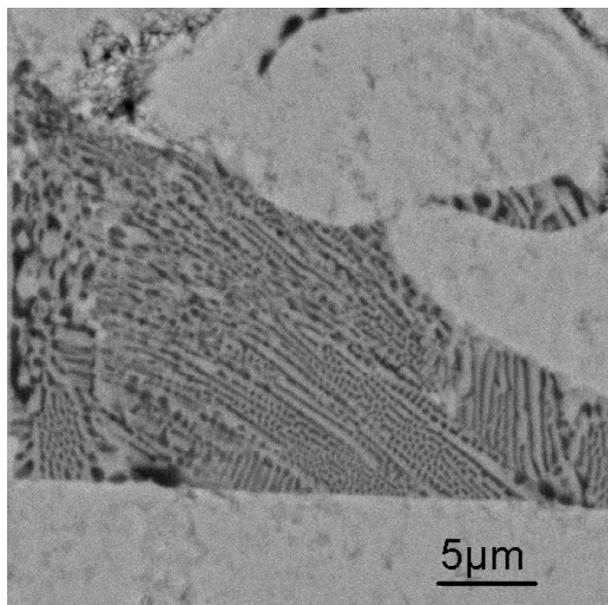
**Abbildung 6.3:** Diffraktogramme der zuletzt erstarrten Schmelzzone für unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke in der Atmosphäre [Büllesfeld u. a.].



**Abbildung 6.4:** Helle  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Einschlüsse im unteren Teil der Schmelzzone (links, Bildbreite  $70\ \mu\text{m}$ ) und dunkle  $\text{MnO}$ -Einschlüsse (rechts, Bildbreite  $140\ \mu\text{m}$ ) im oberen Teil der Restschmelze von  $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,9}\text{MnO}_3$  (REM-Bilder).

stoffpartialdruck abnimmt. Findet die Züchtung an Luft statt, so lassen sich in der Schmelzzone mit dem Diffraktometer nur noch geringe Mengen  $\text{La}_2\text{O}_3$  und  $\text{MnO}$  nachweisen. Interessant ist dabei die räumliche Verteilung dieser Fremdphasen in der Schmelze: Bei einer Untersuchung mit dem REM findet man die  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Ausscheidungen im unteren Bereich der Schmelze, die  $\text{MnO}$ -Ausscheidungen im oberen Bereich. Im mittleren Bereich der Schmelze sind diese jedoch nicht nachweisbar.

In den Kristallen, die in einer Atmosphäre mit einem Sauerstoffpartialdruck von  $10^{-5}$  mbar gezüchtet werden, sind mit dem REM in den ersten 10-18



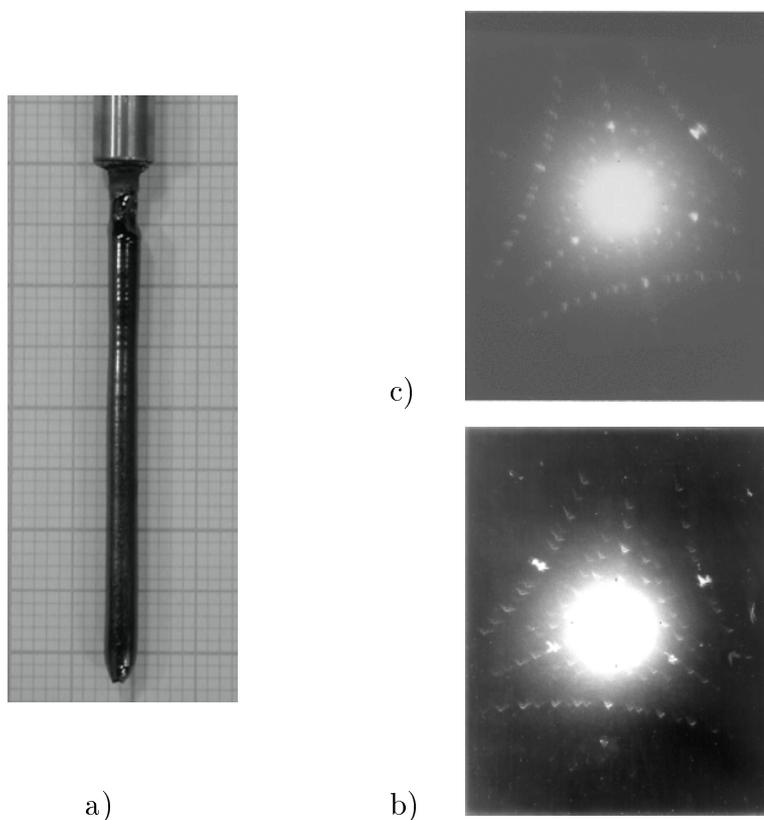
**Abbildung 6.5:** Einschlüsse eines  $\text{LaMnO}_3$ - $\text{MnO}$ -Eutektikums (REM-Bild, hell:  $\text{LaMnO}_3$ , dunkel:  $\text{MnO}$ ).

mm keine Fremdphasen nachweisbar. In dem zuletzt gewachsenen Teil findet man jedoch Einschlüsse eines Eutektikums aus  $\text{LaMnO}_3$  und  $\text{MnO}$  mit einem  $\text{La}/(\text{Mn}+\text{La})$ -Verhältnis von etwa 0,58. Abbildung 6.5 zeigt einen solchen Einschluss. In Kristallen, die an Luft gezüchtet werden, sind solche Einschlüsse nicht nachweisbar.

### 6.2.2 Einkristalle

Durch die Vorgabe eines einkristallinen Keimes ist es in Luft möglich, große Einkristalle zu züchten. Der wachsende Kristall nimmt dabei die Orientierung des Keimes an. Dies ist in Abbildung 6.6 für ein  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Kristall mit  $x = 0,3$  gezeigt: Der Keim und das Ende der gezüchteten Probe zeigen beide in Wachstumsrichtung das 3-zählige Beugungsbild der pseudokubischen [111]-Richtung.

WDX-Untersuchungen zeigen, dass das Strontium in die so gezüchteten Kristalle im Rahmen der Messgenauigkeit homogen eingebaut wird.

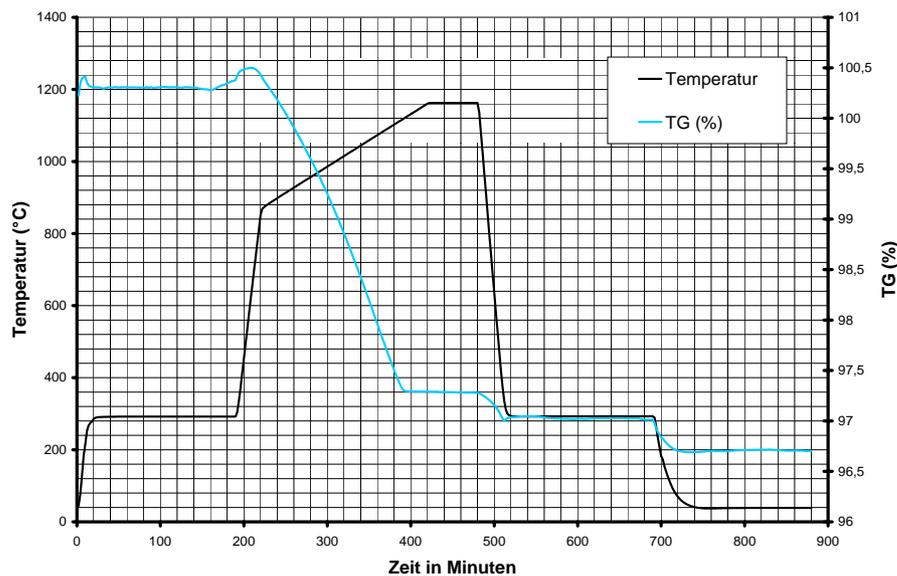


**Abbildung 6.6:** a)  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  nach der Züchtung mit dem Laser auf Millimeterpapier, Keimansatz unten; b) Laueaufnahmen des Keimes und c) der Probe kurz vor der letzten Schmelzzone in Wachstumsrichtung nach dem Zersägen.

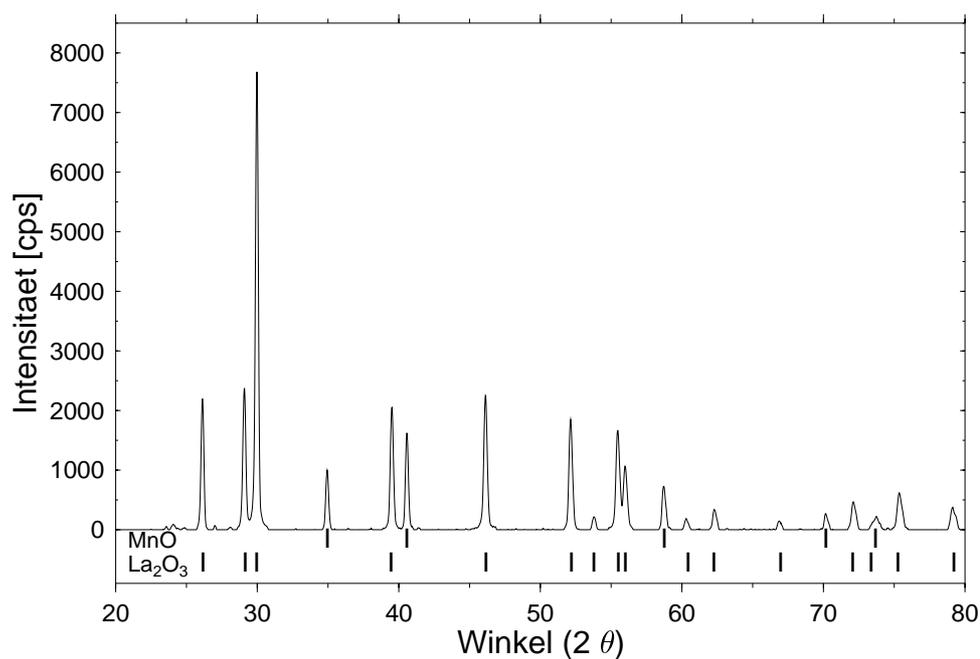
### 6.2.3 Einfluss des Sauerstoffgehaltes der Atmosphäre auf den Sauerstoffgehalt der Kristalle

Der Sauerstoffgehalt der Kristalle, die in verschiedenen Atmosphären gezüchtet wurden, wird über die Gewichtsabnahme während der Reduktionsreaktion bestimmt. In Abbildung 6.7 ist die Gewichtsabnahme während der Reduktion von  $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$  gezeigt. Man erkennt, dass das Gewicht während der  $300^\circ\text{C}$  Haltephase konstant bleibt und die Gewichtsabnahme bei etwa  $800^\circ\text{C}$  beginnt. Der konstante Gewichtswert bei Temperaturen oberhalb von etwa  $1100^\circ\text{C}$  zeigt, dass die Reaktion vollständig ist. Im Röntgenpulverdiagramm lassen sich als Produkte der Reduktionsreaktion nur noch  $\text{La}_2\text{O}_3$  und  $\text{MnO}$  nachweisen (Abbildung 6.8, Seite 62).

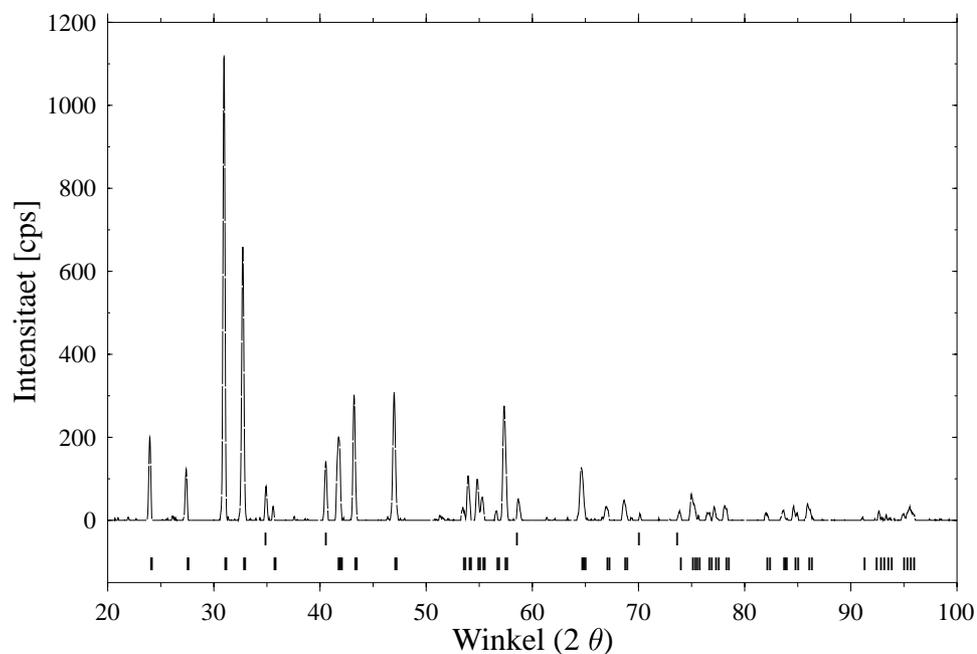
Abbildung 6.9, Seite 62 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm der Produkte nach der Reduktion von  $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{MnO}_3$ . Alle entstandenen Peaks lassen sich den Phasen  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{MnO}_{4\pm\lambda}$  und  $\text{MnO}$  zuordnen. Die Phase  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{MnO}_{4\pm\lambda}$  wurde aus den Parametern von  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  (siehe Tabelle 5.1, Seite 53) verfeinert. Es ergeben sich, wahrscheinlich durch den Einbau von Lanthan, folgende Gitterkonstanten:  $a = 3,86\text{\AA}$  und  $c = 12,99\text{\AA}$ .



**Abbildung 6.7:** Gewichtsverlust TG in % bei der Reduktion von  $\text{LaMnO}_{2,96}$  in einer Atmosphäre von  $5\% \text{H}_2$  in Argon.



**Abbildung 6.8:** Diffraktogramm der Produkte nach der Reduktion von  $\text{LaMnO}_3$ . Es entsteht  $\text{La}_2\text{O}_3$  und  $\text{MnO}$  (Referenz aus JCPDF). Die intensitätsschwachen Reflexe zwischen  $20^\circ$  und  $30^\circ$  passen zu  $\text{La}(\text{OH})_3$ .



**Abbildung 6.9:** Diffraktogramm der Produkte nach der Reduktion von  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ . Es entsteht  $\text{MnO}$  (obere Zeile) und  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{MnO}_{4\pm\lambda}$  (untere Zeile).

Die für verschiedene Proben gemessene Gewichtsabnahme  $dm$  und der daraus ermittelte Sauerstoffgehalt  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_y$  sind in Tabelle 6.1 noch einmal zusammengestellt.

Probe	$dm$ (%)	Sauerstoffgehalt $y$
$\text{LaMnO}_3$ Ausgangsmaterial	$3,97 \pm 0,2$	$3,22 \pm 0,03$
$\text{LaMnO}_3$ geschmolzen Luft (L)	$3,36 \pm 0,2$	$3,00 \pm 0,03$
$\text{LaMnO}_3$ geschmolzen $10^{-2}$ mbar $\text{O}_2$ (L)	$3,29 \pm 0,2$	$2,96 \pm 0,03$
$\text{LaMnO}_3$ geschmolzen $10^{-5}$ mbar $\text{O}_2$ (L)	$2,96 \pm 0,2$	$2,89 \pm 0,03$
$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{MnO}_3$ geschmolzen Luft (S)	$3,63 \pm 0,2$	$3,02 \pm 0,03$

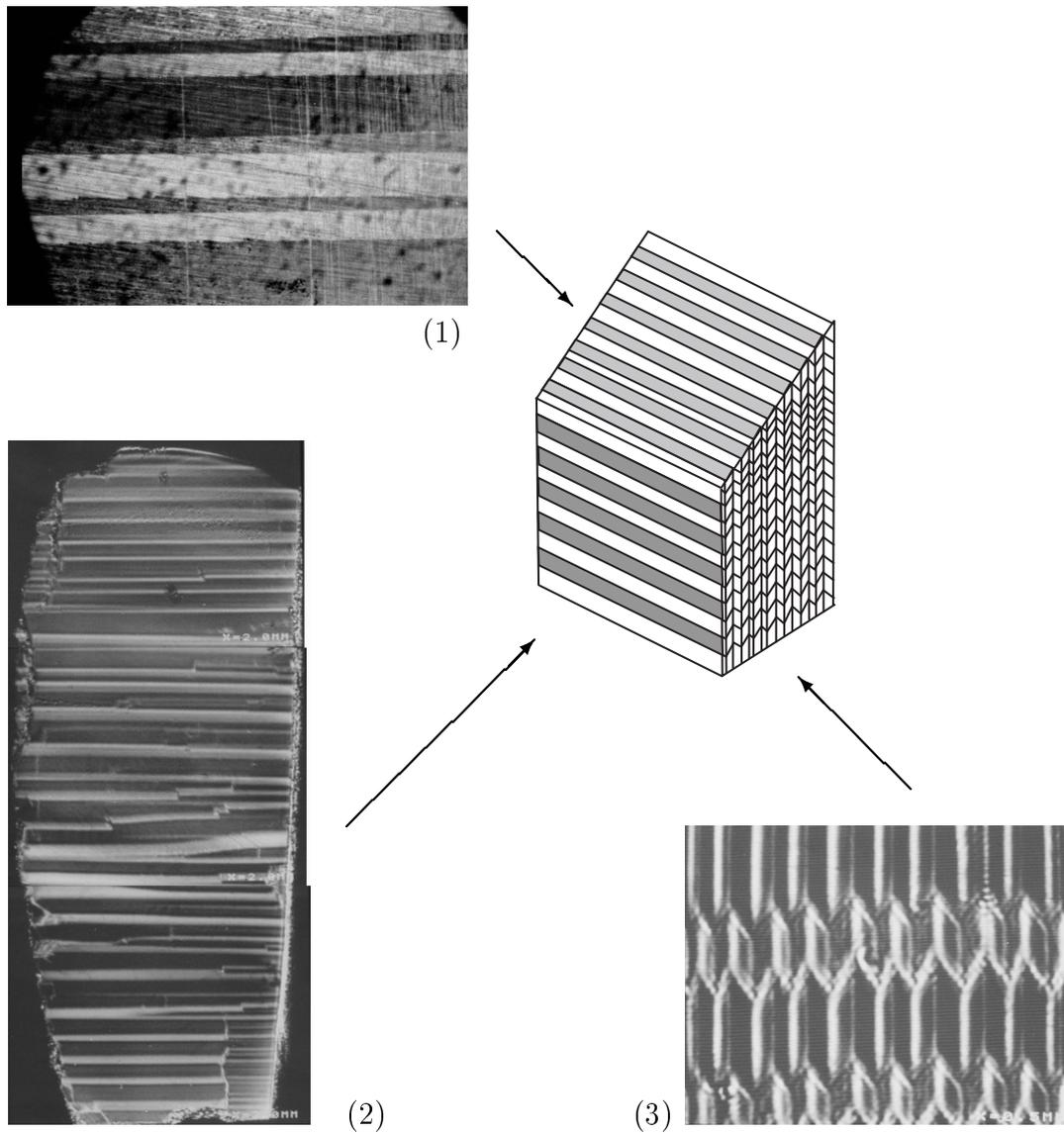
**Tabelle 6.1:** Gewichtsverlust  $dm$  und Sauerstoffgehalt  $y$  der  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_y$ -Proben, (L)=Laser, (S)=Skull.

Während das Ausgangsmaterial einen Sauerstoffüberschuss aufweist, enthalten die in Atmosphären mit einem Sauerstoffpartialdruck von  $10^{-5}$  mbar und  $10^{-2}$  mbar gezüchteten Kristalle zu wenig Sauerstoff. Der Sauerstoffgehalt der in Luft gezüchteten Kristalle ist nahe an dem von stöchiometrischen  $\text{LaMnO}_3$ . Das gleiche gilt im Rahmen der Messgenauigkeit für  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Kristalle, die in Luft gezüchtet wurden. Dies zeigt, dass bei den benutzten Reduktionsbedingungen  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{MnO}_{4\pm\lambda}$  mit  $\lambda \approx 0$  entsteht.

### 6.3 Zwillinge in $\text{LaMnO}_3$ -Kristallen

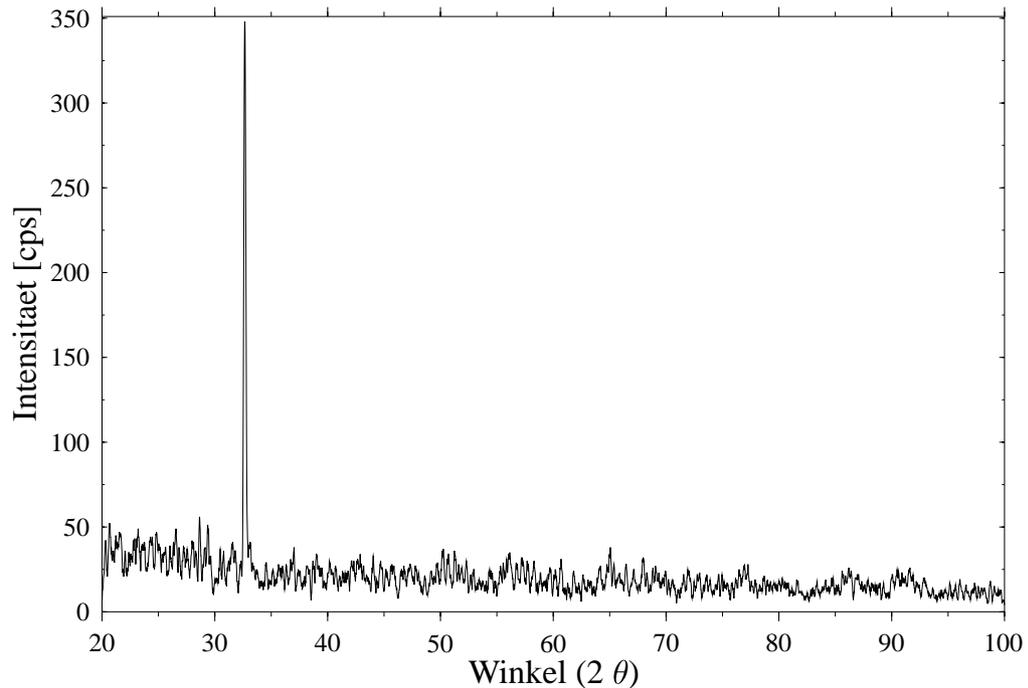
Die  $\text{LaMnO}_3$ -Kristalle sind so stark verzwillingt, dass eine Orientierung nur anhand von Laueaufnahmen sehr schwer möglich ist. Die einzelnen Domänen erzeugen in der Laueaufnahme jeweils eigene Strukturen, so dass man eine Überlagerung von mehreren Beugungsmustern erhält. Um dennoch eine Aussage über die Lage der Kristallebenen in den gezüchteten Proben machen zu können, wird eine Probe zunächst entlang einer Fläche gesägt und poliert, die ein möglichst hoch symmetrisches Lauebild zeigt. Der nächste Schnitt erfolgt nun senkrecht zu den Zwillingsgrenzen auf dieser Fläche und zur ersten Fläche. Durch wiederholtes Anwenden dieses Verfahrens sind die Lagen der Zwillingsgrenzen im Kristall bestimmbar.

Abbildung 6.10 (Seite 64) zeigt das Ergebnis einer solchen Analyse. Die Zwillinge in einem  $\text{LaMnO}_3$ -Kristall werden mit dem Polarisations- und dem Ultraschallmikroskop sichtbar gemacht. Die Skizze verdeutlicht dabei, wie die einzelnen Flächen geometrisch zueinander liegen. Man erkennt, dass die einzelnen Domänen auf zwei ausgewählten Flächen in einem Streifenmuster nachweisbar sind.



**Abbildung 6.10:** Zwillingsmuster in einem  $\text{LaMnO}_3$ -Kristall:

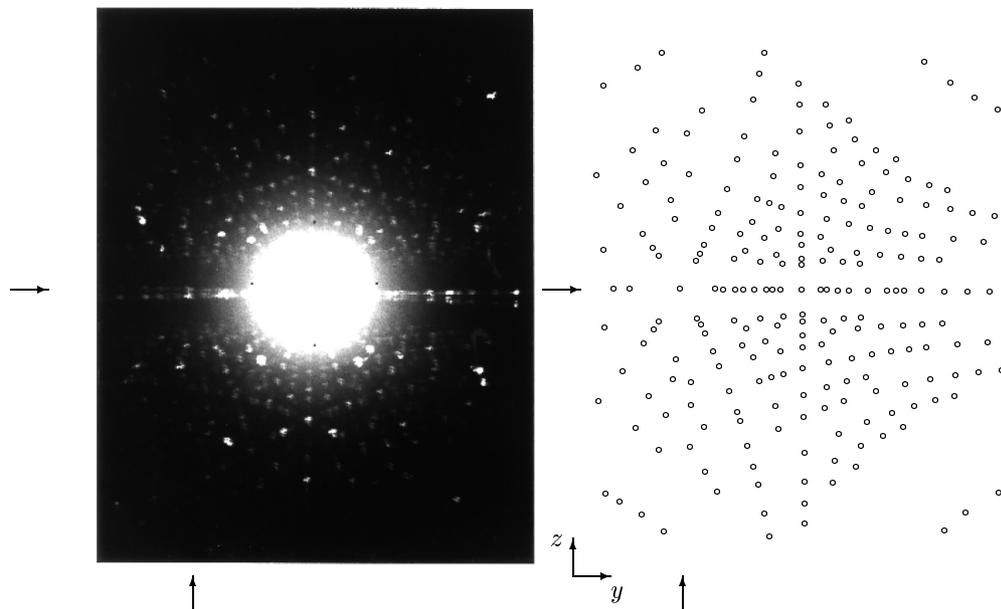
(1) Polarisationsmikroskopische Abbildung (Bildbreite etwa 0,5 mm) ; (2) (Bildbreite 2 mm) und (3) (Bildbreite 0,5 mm) aufgenommen mit dem Ultraschallmikroskop [Büllesfeld u. a.].



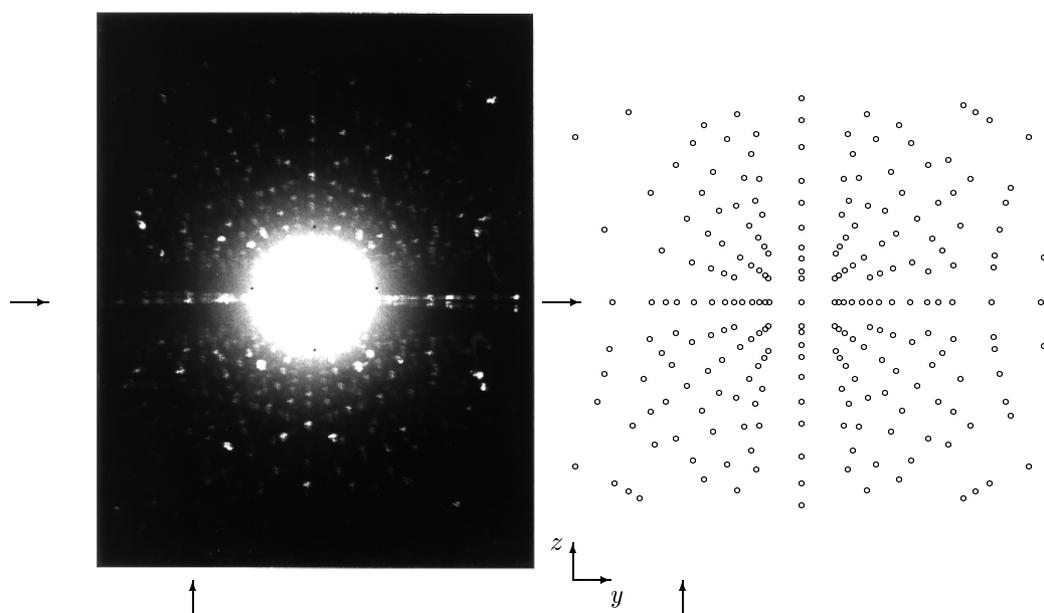
**Abbildung 6.11:** Reflex der Fläche (2) aus Abbildung 6.10 im Diffraktometer.

Einen weiteren Anhaltspunkt zur Orientierung liefert das Röntgendiffraktogramm des Kristalls. Dieser wird dazu mit der großen Fläche (Abbildung 6.10.(2)) auf den Glasträger gebracht und mit etwas Vakuummilch fixiert. Abbildung 6.11 zeigt das so erhaltene Diffraktogramm. Die Lage des Peaks lässt sich dem (112)- oder dem (200)- Peak von  $\text{LaMnO}_3$  zuordnen. Eine leichte Peakverschiebung zum Standard ist durch die Abweichung der Probenoberfläche vom Mittelpunkt des Diffraktometerkreises zu erklären. Diese resultiert aus der Dicke des Kristalls (etwa 0,8 mm).

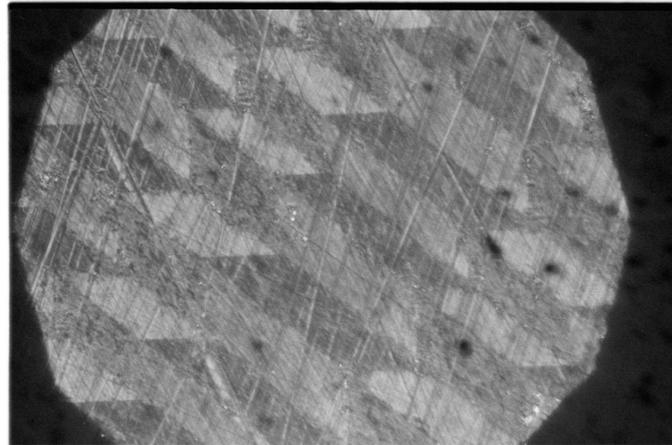
Aus der Diffraktometermessung kann man also schließen, dass zumindest eine Domäne auf Fläche (2) (Abbildung 6.10) so orientiert ist, dass die (112)- oder die (200)-Ebene in der Papierebene liegt. Zur Unterscheidung können die Laueaufnahmen dieser Fläche helfen. Abbildung 6.12 zeigt die entsprechende Laueaufnahme und das berechnete Lauemuster [Orient, 1995] für die [112]-Richtung. Die zusätzlichen Symmetrien der Laueaufnahme im Vergleich mit der Simulation können eine Folge der Überlagerung mehrerer Beugungsbilder der einzelnen Domänen sein. Zum Vergleich ist in Abbildung 6.13 die Laueaufnahme zusammen mit dem simulierten Beugungsbild für die [200]-Richtung gezeigt. Während die Simulation in Abbildung 6.12 bei einem Teil der Reflexe mit der Messung übereinstimmt, passt das für die [200]-Richtung simulierte Bild schlecht, obwohl die gefundenen Symmetrien besser übereinstimmen.



**Abbildung 6.12:** Laueaufnahme der Fläche (2) aus Abbildung 6.10 und simuliertes Beugungsbild der (112)-Ebene. Die Pfeile markieren einen charakteristischen Reflex.



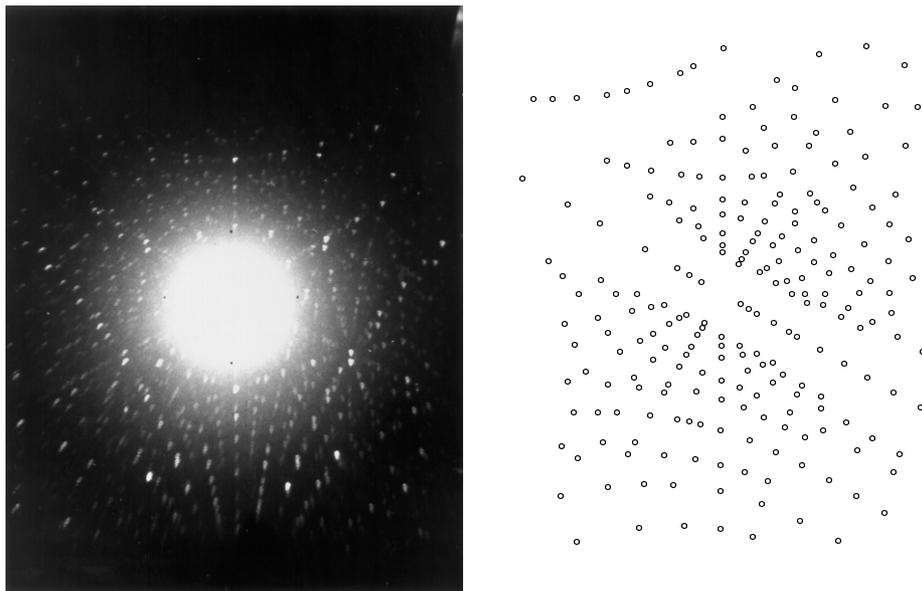
**Abbildung 6.13:** Laueaufnahme der Fläche (2) aus Abbildung 6.10 und simuliertes Beugungsbild der (200)-Ebene. Die Pfeile markieren einen charakteristischen Reflex.



**Abbildung 6.14:** Die Fläche (3) aus Abbildung 6.10 im Polarisationsmikroskop. Es lassen sich vier unterschiedliche Domänen ausmachen. Bildbreite  $350 \mu\text{m}$ .

Mit dem Polarisationsmikroskop lassen sich auf der Fläche (3) (Abbildung 6.10, Seite 64) vier Domänen nachweisen. Dies zeigt sich durch vier unterschiedliche Graustufen in Abbildung 6.14.

Aus den Abbildungen 6.10 (3) und 6.14 lässt sich der Winkel zwischen den Grenzen der Zwillinge zu etwa  $35\text{-}40^\circ$  bestimmen. Eine Laueaufnahme, die man erhält, wenn der Kristall ausgehend von der Orientierung in Abbildung 6.12 um  $35^\circ$  um die  $y$ -Achse gedreht wird, ist in Abbildung 6.15 gezeigt. Auch in dieser Richtung setzt sich das Beugungsmuster aus einer Überlagerung der einzelnen Domänen zusammen.

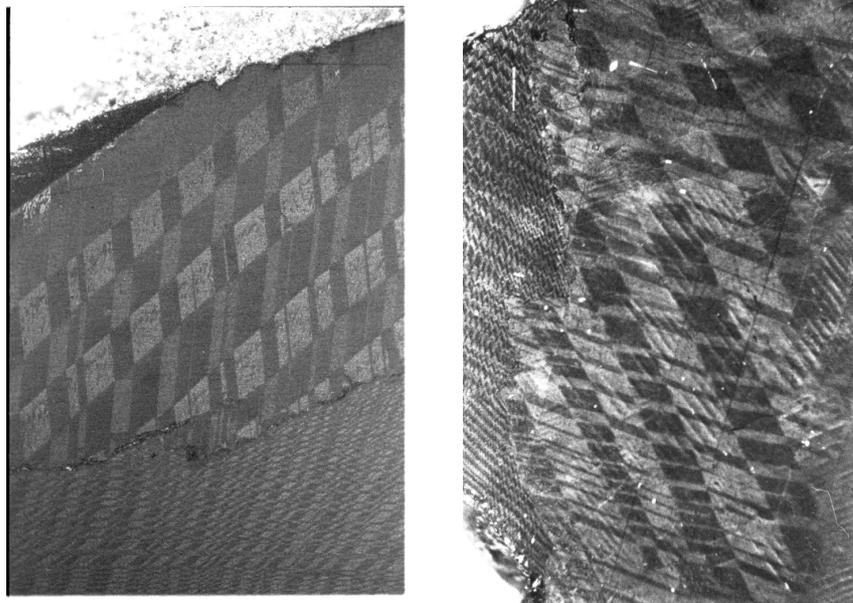


**Abbildung 6.15:** Laueaufnahme der Fläche (1) aus Abbildung 6.10 und simuliertes Beugungsbild. Das simulierte Bild erhält man aus einer  $35^\circ$ -Drehung des Kristalls um die  $y$ -Achse in Abbildung 6.12.

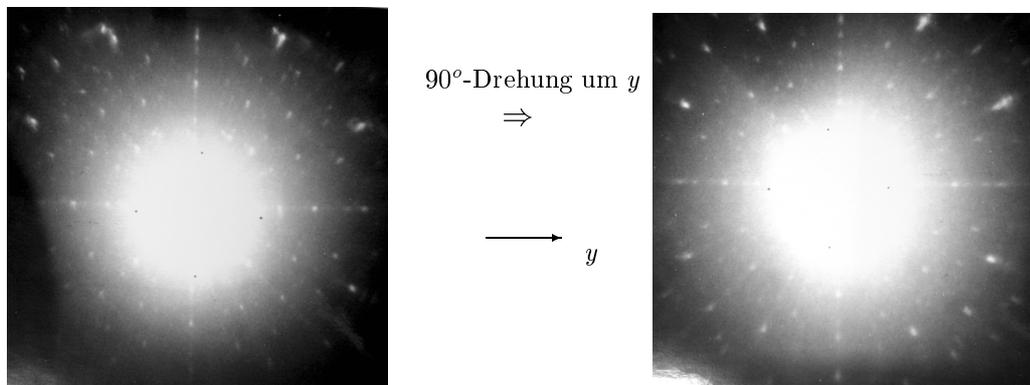
## 6.4 Einfluss des Temperns auf die Zwillinge in $\text{LaMnO}_3$

Durch eine Beladung mit Sauerstoff ist es möglich, die Struktur von  $\text{LaMnO}_3$  von orthorhombisch zu rhomboedrisch zu ändern (siehe Abschnitt 1.1.2, Seite 4). Abbildung 6.16 zeigt die Zwillingsmuster in einem  $\text{LaMnO}_3$ -Kristall vor und nach einem Tempern von 3h bei  $900^\circ\text{C}$  in Luft. Links ist die für orthorhombische Proben charakteristische Rautenstruktur zu erkennen. Nach dem Tempern tauchen zusätzlich Querstreifen auf, wie sie für Zwillinge in rhomboedrischen Kristallen typisch sind (siehe Abschnitt 6.5, Seite 70).

Laueaufnahmen eines Kristalls nach einer Temperung von 48h bei  $1000^\circ\text{C}$  in Luft lassen sich mit einer kubischen Struktur erklären: Man findet zwei vierzählige Achsen, die einen Winkel von  $90^\circ$  einschließen. Im Röntgenpulverdiffraktogramm erhält man allerdings Reflexe, die sich mit der orthorhombischen Struktur beschreiben lassen. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass das Material zumindest innerhalb der Eindringtiefe der Röntgenstrahlung durch das Tempern die rhomboedrische Struktur annimmt.



**Abbildung 6.16:** Zwillinge in einem  $\text{LaMnO}_3$ -Kristall vor (links) und nach dem Tempern von 3h bei  $900^\circ\text{C}$  in Luft (rechts). Bildhöhe: 2 mm, Polarisationsmikroskopische Aufnahme.

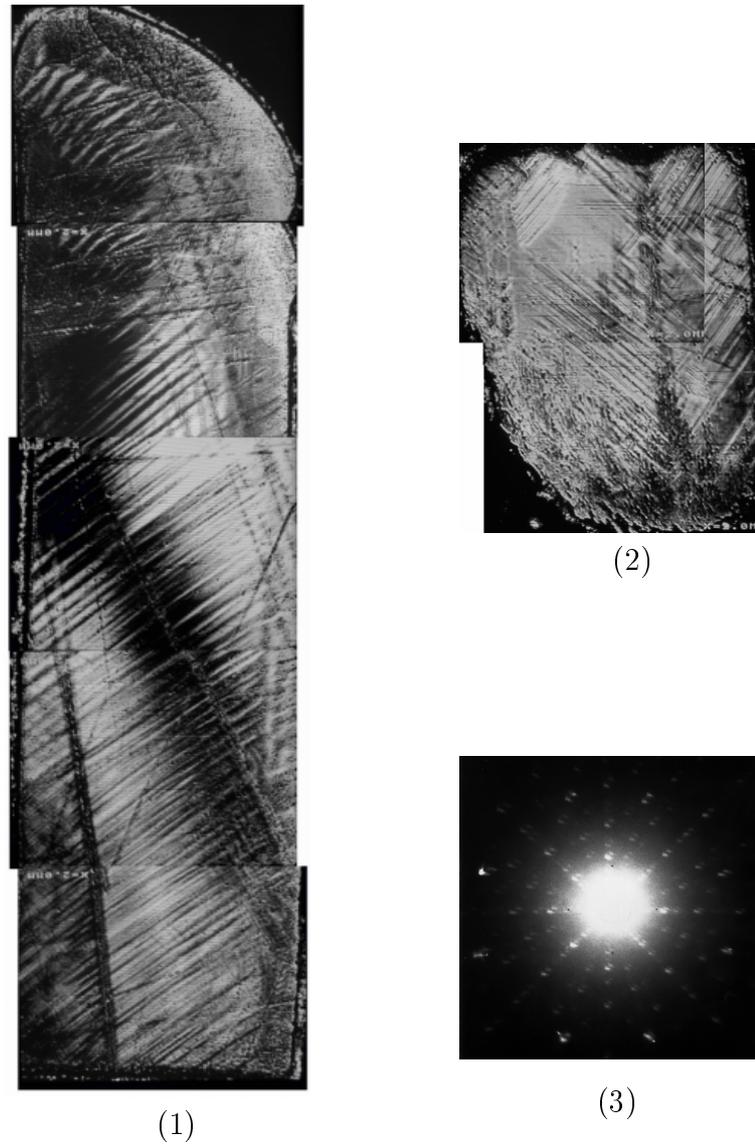


**Abbildung 6.17:** Laueaufnahmen eines  $\text{LaMnO}_3$ -Kristalls nach dem Tempern bei  $1000^\circ\text{C}$  in Luft.

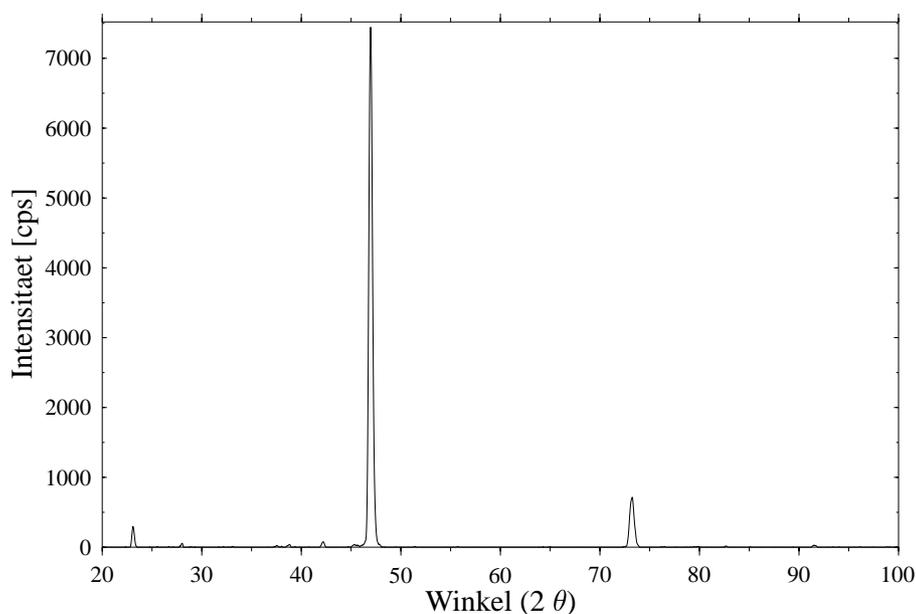
## 6.5 Zwillinge in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Kristallen

In rhomboedrischem  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  sind die strukturellen Unterschiede der einzelnen Domänen kleiner als in orthorhombischem  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . Daher lassen sich die gezüchteten Kristalle mit Laueaufnahmen entlang der pseudokubischen Achsen orientieren. Die Aufnahmen zeigen auch hier eine Überlagerung der Beugungsmuster der einzelnen Domänen, so dass die einzelnen Reflexe aufgespalten sind. Die Angabe der Orientierung bezogen auf die rhomboedrischen Achsen ist jedoch wegen der unterschiedlichen Lage der Rhomboederachse in den einzelnen Domänen nicht sinnvoll.

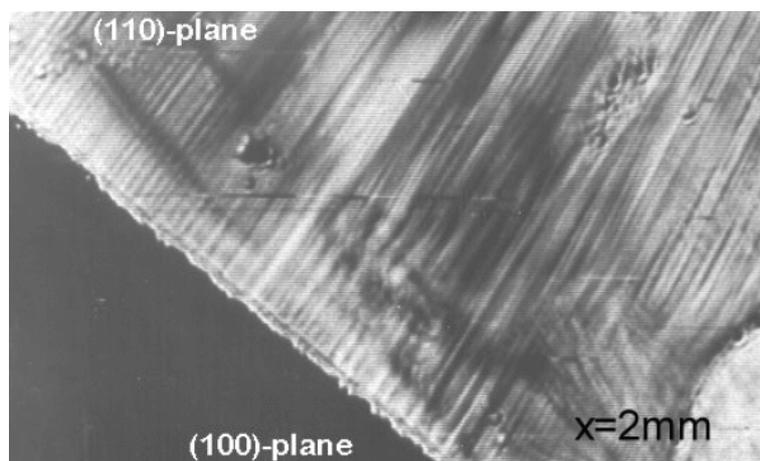
Abbildung 6.18 zeigt die Zwillingsmuster in einer  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Probe, die mit dem Laser gezüchtet wurde. Im oberen Bereich ist auf Fläche (1) die erstarrte letzte Schmelzzone zu erkennen. Die Wachstumsrichtung ist die pseudokubische [111]-Richtung, die pseudokubische (110)-Ebene liegt in der Papierebene. Man erkennt gleichmäßige Querstreifen. Abbildung 6.18 (2) zeigt einen Schnitt senkrecht zu den Streifen und senkrecht zur Fläche (1). Die Zwillingsstreifen lassen sich hier also senkrecht in die Papierebene hinein fortsetzen. Die Laueaufnahme auf die Fläche (2) zeigt, dass die pseudokubische (100)-Ebene in der Papierebene liegt (3). Die Grenzen der einzelnen Domänen laufen entlang der pseudokubischen (100)-Ebenen. Die Orientierung von Fläche (2) (Abbildung 6.18) wird zusätzlich mit dem Diffraktometer überprüft. Dazu wird das Kristallplättchen mit etwas Vakuumfett auf dem Glasträger fixiert. Aufgrund der Kristalldicke kommt es dabei zu Abweichung der Probenoberfläche vom Mittelpunkt des Diffraktometerkreises und so zu einer Peakverschiebung der Reflexe relativ zum Standard. Bei einer solchen Messung entstehen nur Peaks der kubischen (100)-, (200)- und (300)-Ebenen (Abbildung 6.19).



**Abbildung 6.18:** Zwillinge in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$   $x = 0,2$ : (1) pseudokubische (110)-Ebene in der Papierebene, Wachstumsrichtung  $[111]$ , (2) pseudokubische (100)-Ebene in der Papierebene,  $[110]$ -Richtung rechts, (3) Laueaufnahme der Fläche (2). (Bildbreite der ultraschallmikroskopischen Aufnahmen 2 mm, aus Teilbildern zusammengesetzt).



**Abbildung 6.19:** Reflexe der Fläche (2) aus Abbildung 6.18 im Diffraktometer.



**Abbildung 6.20:** Zwillingsstreifen in einem rhomboedrigen  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Kristall, der mit der Skullschmelztechnik gezüchtet wurde. Die rechte Bildkante entspricht der pseudokubischen (111)-Ebene.

Abbildung 6.20 zeigt die Zwillingsmuster in einem mit der Skullschmelztechnik hergestellten Kristall. Man erkennt ebenfalls die gleichmäßigen Querstreifen entlang der pseudokubischen [100]-Richtung. Eine Untersuchung mit Hilfe des Mikroskopofens zeigt, dass die Zwillinge in rhomboedrischem  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  mit  $x = 0,27 \pm 0,05$  bis zu einer Temperatur von  $1400^\circ\text{C}$  erhalten und die Domänengrenzen ortsfest bleiben.

## 6.6 Strukturelle Phasenübergänge von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

In diesem Abschnitt werden einige Untersuchungen der für die Verzwilligung verantwortlichen Phasenübergänge vorgestellt. Zunächst werden dazu Experimente mit der Hochtemperaturkammer des Röntgenpulverdiffraktometers beschrieben. Anschließend werden diese mit den aus den Untersuchungen zum Sauerstoffgehalt gewonnenen DTA-Messungen verglichen.

### 6.6.1 Hochtemperaturdiffraktometrie

Als Atmosphäre für die Hochtemperaturmessungen mit dem Röntgenpulverdiffraktometer wird Helium gewählt, da die Probe in Luft bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlich stark Sauerstoff aufnimmt oder abgibt. Dies führt zusätzlich zu dem Effekt der Temperatur zu einer Änderung der Struktur, allerdings mit einer von der Temperatur abhängigen Geschwindigkeit. Dieser Effekt ist bei  $\text{LaMnO}_3$ -Pulver so stark, dass bei einer solchen Probe schon bei einem Heizen auf  $500^\circ\text{C}$  in Luft von einigen Minuten Dauer die charakteristi-

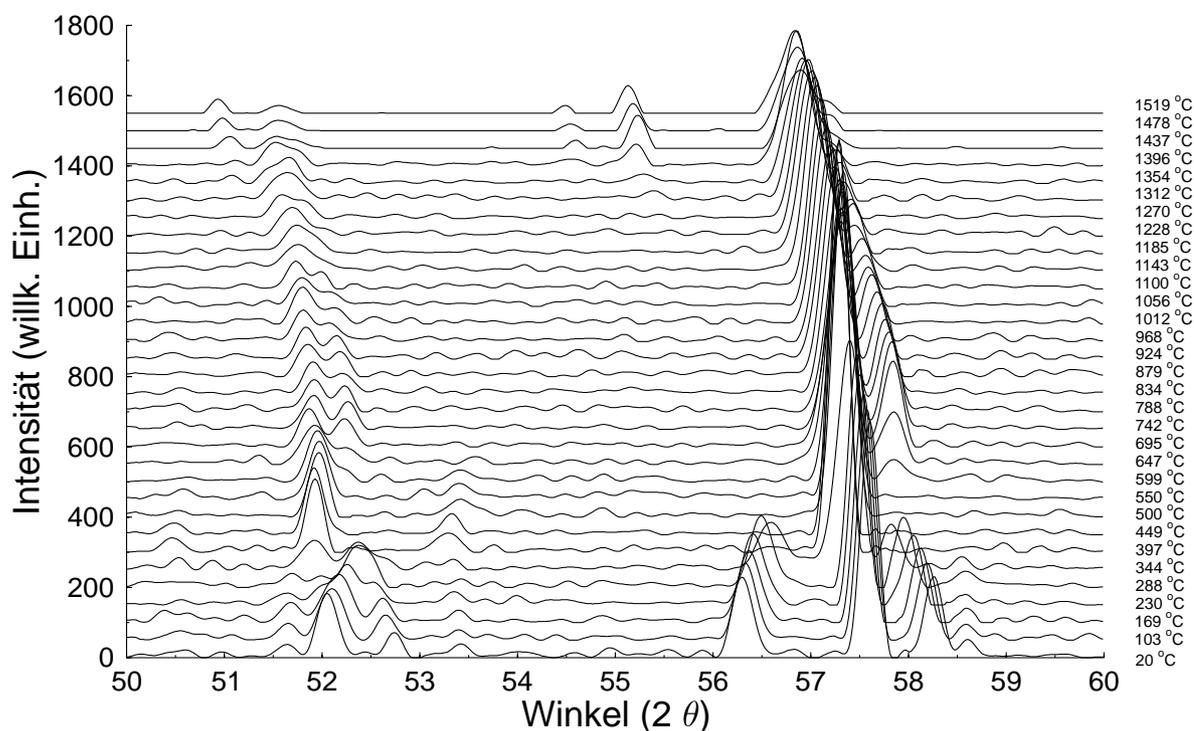
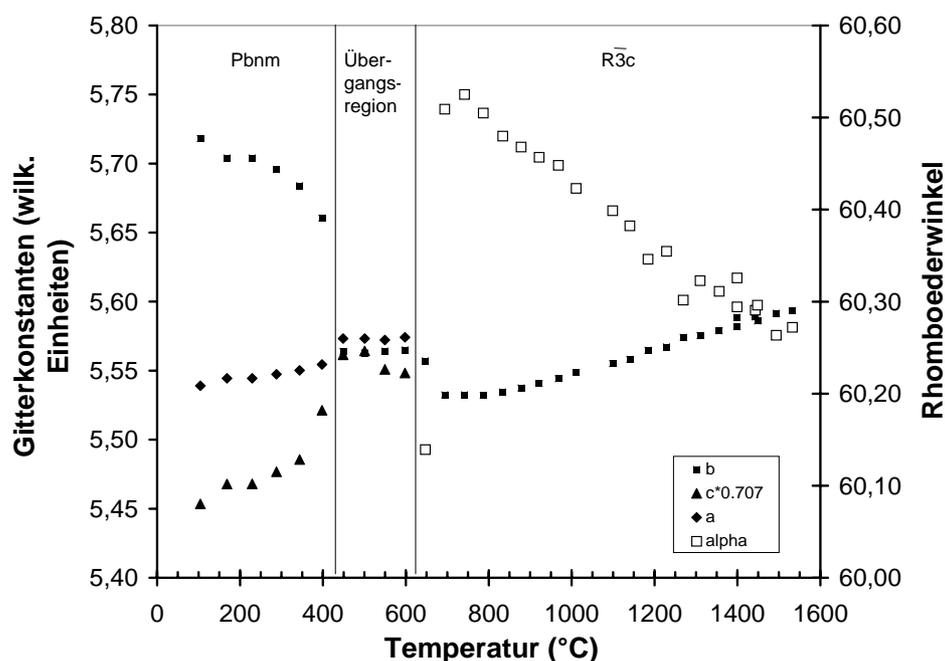


Abbildung 6.21: Hochtemperaturdiffraktogramme von  $\text{LaMnO}_3$  in Helium.

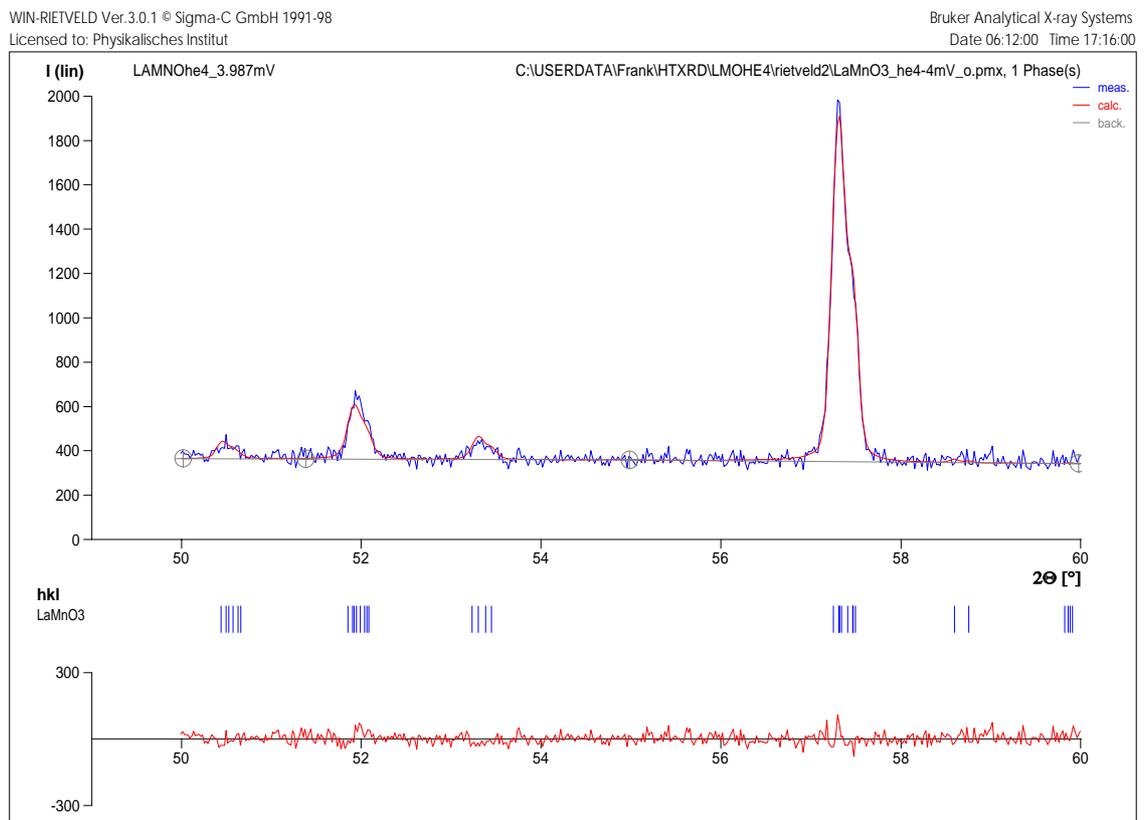
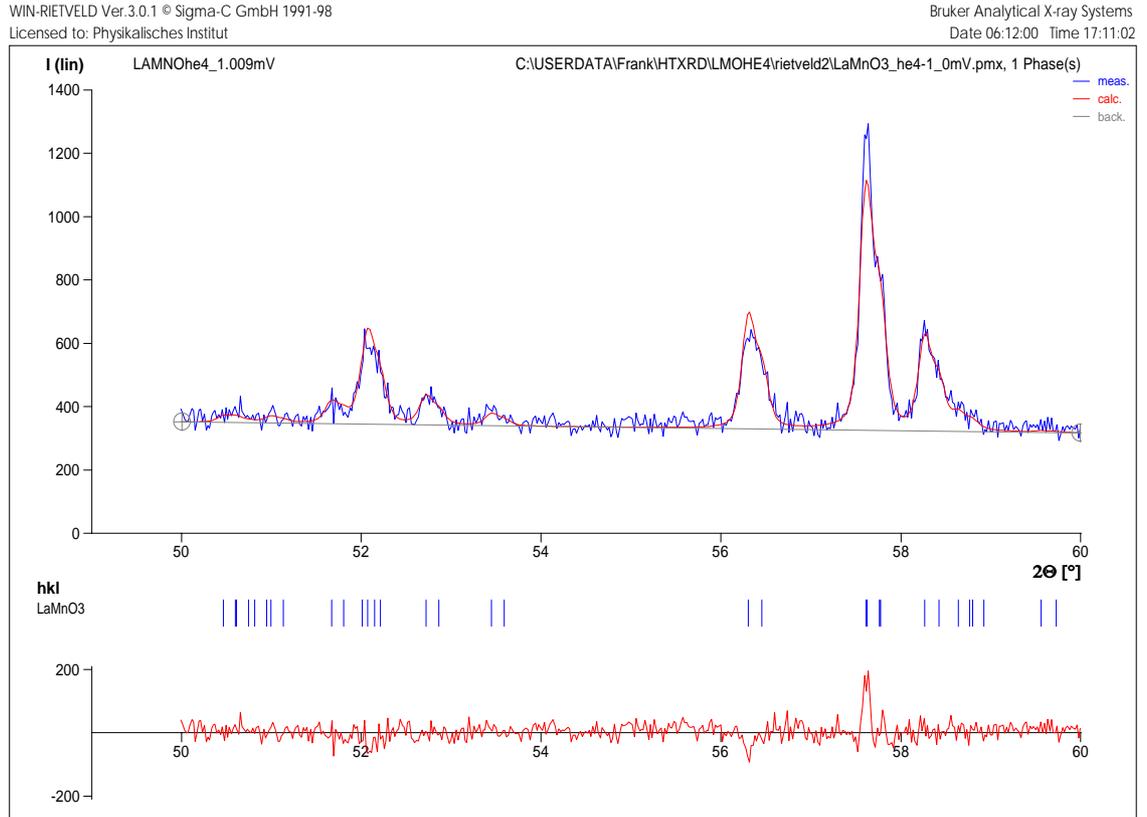


**Abbildung 6.22:** Rietveldauswertung der Hochtemperaturdiffraktogramme von  $\text{LaMnO}_3$ .

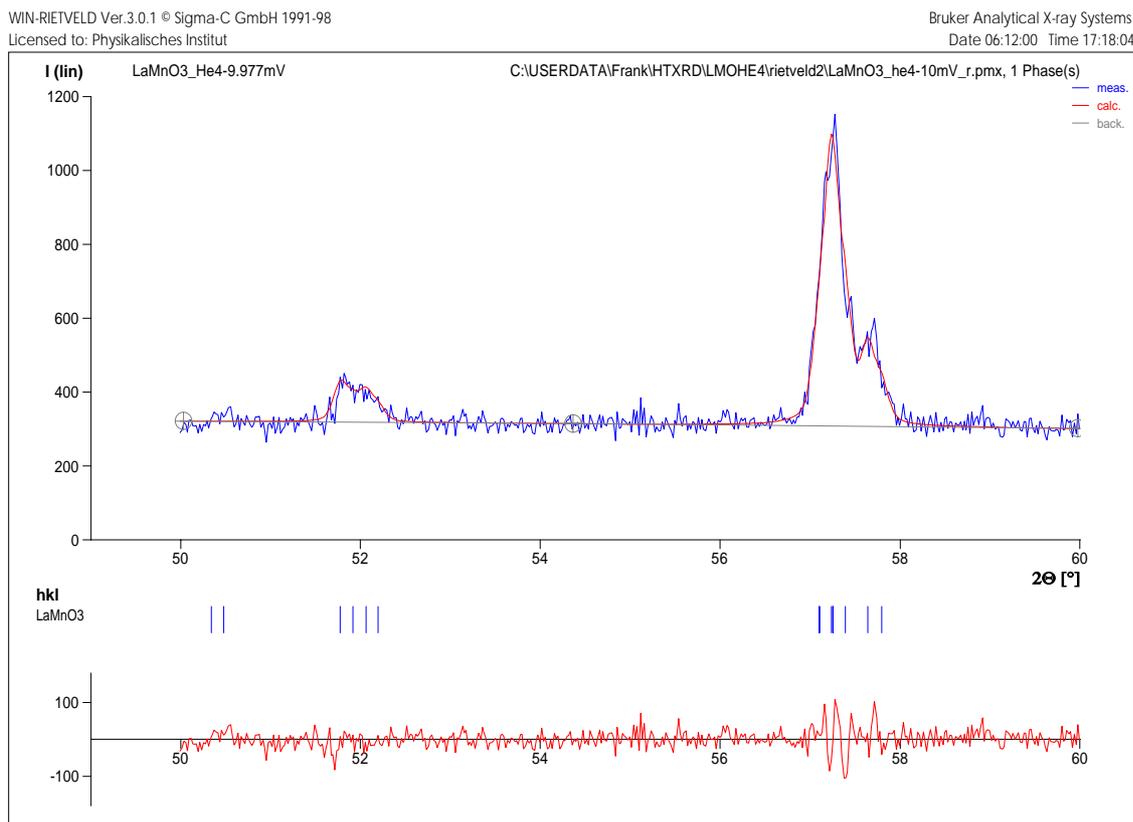
sche Reflexaufspaltung verschwindet. Dies beobachtet man ebenfalls bei einer erneuten Messung bei Zimmertemperatur.

Abbildung 6.21 (Seite 73) zeigt Diffraktogramme von  $\text{LaMnO}_3$ , die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden. Die Probe wurde zuvor in Argon für 24h bei 1000°C getempert. Bei der Reduktion dieses Materials analog Abschnitt 6.2.3 (Seite 61) ergibt sich ein Gewichtsverlust  $dm$  von  $3,28 \pm 0,1\%$ . Der daraus ermittelte Sauerstoffgehalt  $y$  von  $\text{LaMnO}_y$  ist  $y = 2,99 \pm 0,02$ . Das Ergebnis einer Rietveldanalyse der einzelnen Diffraktogramme zeigt Abbildung 6.22.

Bis zu einer Temperatur von etwa 430°C hat das Material die orthorhombische  $Pbnm$ -Struktur. Beispielhaft für die Diffraktogramme in diesem Bereich ist in Abbildung 6.23 die Messung und die Verfeinerung bei 103°C gezeigt. Zwischen 430°C bis 610°C gibt es einen Übergangsbereich in dem die für die orthorhombische Phase charakteristische Peakauftspaltung verschwindet. Dies bedeutet, dass die Gitterkonstanten  $a$  und  $b$  nahe beieinander liegen. Bei der Auswertung mit Hilfe der Rietveldsoftware ist dieser Übergangsbereich besonders problematisch. Erst durch die Freigabe der Profilparameter und Vergrößerung des Konvergenzlimits lässt sich eine konvergierende Lösung erreichen (Abbildung 6.23, unten). Dies ist wahrscheinlich auf die Koexistenz zweier Phasen in diesem Bereich zurückzuführen [Prado u. a., 1999]. Eine Verfeinerung mit der Vorgabe von zwei Phasen in diesem Bereich führt allerdings zu keinem auswertbaren Ergebnis. Dies liegt wahrscheinlich an dem geringen Winkelbereich der Messung.



**Abbildung 6.23:** Röntgenpulverdiffraktogramme bei  $103^\circ\text{C}$  (oben) und bei  $394^\circ\text{C}$  (unten) und Verfeinerungen.



**Abbildung 6.24:** Röntgenpulverdiffraktogramm bei  $968^\circ\text{C}$  und Verfeinerung.

Bei Temperaturen oberhalb von  $630^\circ\text{C}$  zeigt sich die für die rhomboedrische Phase typische Peakaufspaltung (Abbildung 6.24). Diese bleibt bis zu der maximalen Temperatur von  $1520^\circ\text{C}$  erhalten. Eine Messung bei noch höheren Temperaturen ist nicht möglich, da es dabei zum Durchschmelzen des Platinheizers kommt.

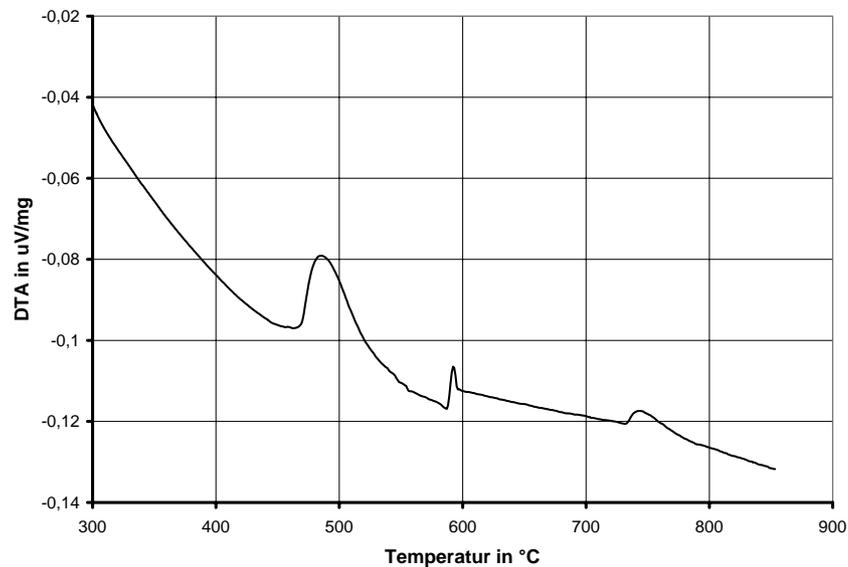
Ab einer Temperatur von  $1396^\circ\text{C}$  erscheinen drei neue Reflexe. Diese erweisen sich als reversibel, da sie bei einer späteren Messung der gleichen Probe bei Zimmertemperatur verschwunden sind.

Bei Diffraktogrammen, die bei Temperaturen von  $20^\circ\text{C}$  bis  $1400^\circ\text{C}$  an rhomboedrischem  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  in Luft aufgenommen werden, ist die für die rhomboedrische Kristallstruktur charakteristische Aufspaltung nicht erkennbar. Auch die Wärmeausdehnung als Funktion der Temperatur lässt keinen Rückschluss auf einen möglichen Phasenübergang zu.

### 6.6.2 DTA

Die in der Hochtemperaturdiffraktometrie beobachteten Übergänge lassen sich auch in den DTA-Kurven aus den Reduktionsmessungen nachweisen. Abbildung 6.25 zeigt eine entsprechende Messkurve für eine  $LaMnO_{2,96}$ -Probe. Man erkennt, dass es bei etwa  $465^\circ\text{C}$ ,  $590^\circ\text{C}$  und  $734^\circ\text{C}$  zu Wärmeumsätzen kommt, die sich im DTA-Signal bemerkbar machen. Der Peak bei etwa  $590^\circ\text{C}$  ist auch bei Leermessungen in reduzierender Atmosphäre vorhanden. Er entsteht durch die Reaktion des Wasserstoffs mit dem Restsauerstoff in der Atmosphäre der Apparatur, die bei etwa  $600^\circ\text{C}$  einsetzt [Holleman und Wiberg, 1964]. Dies führt durch die unterschiedliche Wärmekapazität von Referenz und Probe zu einer Signatur im DTA-Signal.

Die beiden anderen Ereignisse sind Phasenumwandlungen in  $LaMnO_3$ . Dabei entspricht der erste Peak bei etwa  $465^\circ\text{C}$  der Umwandlung  $o'$ -orthorhombisch  $\rightarrow$   $o$ -orthorhombisch. Bei der Temperatur von  $734^\circ\text{C}$  geht das Material dann in die rhomboedrische Struktur über.



**Abbildung 6.25:** DTA-Peaks im Temperaturbereich  $300\text{-}900^\circ\text{C}$  für  $LaMnO_{2,96}$ . Der Peak bei etwa  $590^\circ\text{C}$  ist auch bei Leermessungen in einer Atmosphäre von  $5\%H_2$  in Argon vorhanden. Er entsteht durch die Reaktion des Wasserstoffs mit dem Restsauerstoff in der Atmosphäre.

# Kapitel 7

## Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser Arbeit noch einmal diskutiert und im Vergleich mit der Literatur betrachtet. Dabei sollen auch Möglichkeiten zum weiteren Vorgehen diskutiert werden.

### 7.1 Skulenschmelzen

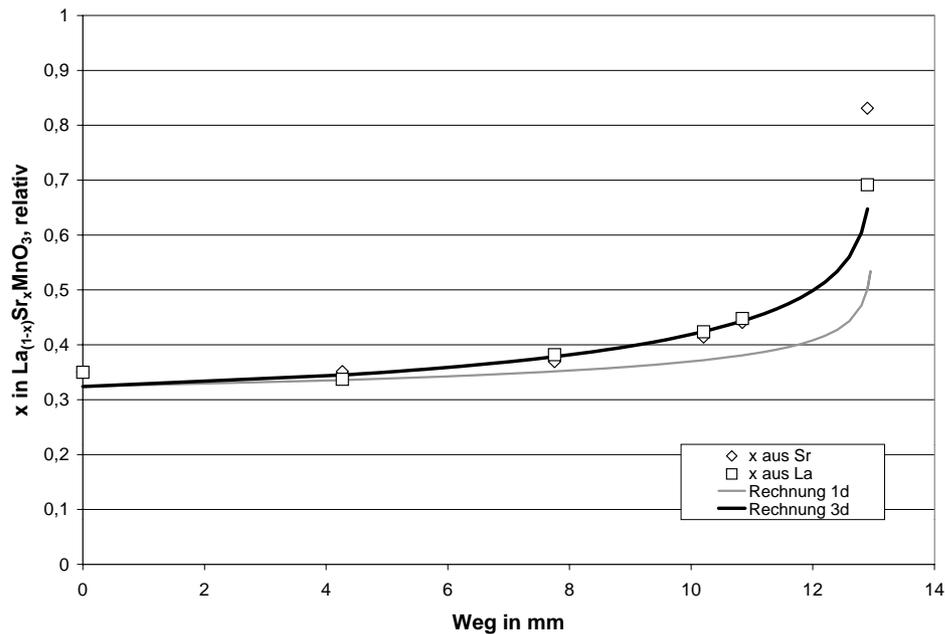
Die Experimente zeigen, dass sich  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  mit dem Skullverfahren aufschmelzen lässt, wenn mit einer Frequenz von 100 kHz gearbeitet wird. Dabei gelingt es durch Absenken des Tiegels im Hochfrequenzfeld  $\text{LaMnO}_3$ -Kristalle mit einer Größe von bis zu  $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$  zu züchten.

Es ist ebenfalls möglich  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Kristalle mit  $x > 0$  mit dem Skullverfahren herzustellen. Bei einer Zusammensetzung mit  $x = 0,35$  und einer Absenkgeschwindigkeit des Tiegels von  $\geq 3 \text{ mm/h}$  kristallisiert das Material jedoch in langen dünnen Nadeln. Eine weitere Reduktion der Absenkgeschwindigkeit ist mit der bestehenden Anlage nicht möglich. Entlang dieser nadelförmigen Kristallite ist mit dem WDX-Verfahren ein Gradient in der Strontiumkonzentration nachweisbar (Abbildung 7.1).

Neben den Meßwerten sind in dem Diagramm noch zwei gerechnete Kurven eingetragen. Sie basieren auf Gleichung 3.4, Seite 22. Im eindimensionalen Fall (1d) wird dabei eine gerichtete Erstarrung in eine Richtung angenommen. Die dreidimensionale Rechnung (3d) berücksichtigt, dass die Kristalle nicht nur von unten nach oben, sondern auch seitlich in die Schmelze hinein wachsen. Die Rate dieses Wachstums wird aus den Daten angepasst<sup>1</sup>, für den effektiven

---

<sup>1</sup>Es ergibt sich  $R_{\text{Schmelze}} = R_{\text{Tiegel}} - 0,05x + 0,0075x^2$ , mit  $R_{\text{Schmelze}}$ : Radius der Schmelze,  $R_{\text{Tiegel}}$ : Radius des Tiegels,  $x$ : Strecke entlang des Kristalls.



**Abbildung 7.1:** Strontiumgehalt entlang der nadelförmigen Kristallite, Einwaage  $La_{0,65}Sr_{0,35}MnO_3$ .

Für diese Messung dient der Messpunkt bei Weg=0 als Eigenstandard mit  $x=0,35$ . Die Kurven werden aus Gleichung 3.4 errechnet (siehe Text).

Verteilungskoeffizienten wird  $k_{eff} = 0,91$  angenommen. Dieser Wert wurde von Balbashov u.a. [Balbashov u. a., 1996] für  $x = 0,3$  gefunden.

Die in der Restschmelze vorhandenen identifizierbaren Fremdphasen sind  $SrMnO_3$  und  $MnO$ . Dies zeigt zum einen, dass die gegen Ende der Züchtung in der Schmelze vorhandene Strontiumkonzentration größer ist als  $x_{max}$  für die Phase  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (Abbildung 2.3, Seite 15, Cherepanov u. a. [1997]). Zum anderen ist es wohl auch schon in Luft möglich, die Phase  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  zu reduzieren, etwa durch eine starke Überhitzung der Schmelze.

Größere Einkristalle findet man bei einer Ausgangszusammensetzung von  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  mit  $x = 0,35$  in der Deckelkruste. In diesen Kristallen lässt sich im Rahmen der Messgenauigkeit kein Strontiumgradient nachweisen. Allerdings enthalten sie mit  $x = 0,27 \pm 0,05$  etwas weniger Strontium als das Ausgangsmaterial.

Dies lässt sich dadurch erklären, dass diese Kristalle in einem frühen Stadium des Züchtungsexperimentes entstanden sind. In dieser Phase ist noch ein großes Schmelzvolumen vorhanden, das als Reservoir für das Strontium dient. Außerdem wird wegen  $c = k_{eff}c_0$  (Gleichung 3.4, Seite 22 mit  $g = 0$ ) für  $k_{eff} < 1$  weniger Strontium in die wachsenden Kristalle eingebaut, als im Ausgangsmaterial vorhanden ist. Balbashov u.a. finden in Kristallen, die mit dem

Zonenschmelzen hergestellt wurden, bei  $x = 0,3$  einen effektiven Verteilungskoeffizienten von  $k_{eff} = 0,91$ . Bei einer Einwaage von  $x = 0,35$  und einem effektiven Verteilungskoeffizienten von  $k_{eff} = 0,91$  ergibt sich aus Gleichung 3.4 eine Anfangskonzentration von etwa  $x = 0,32$ .

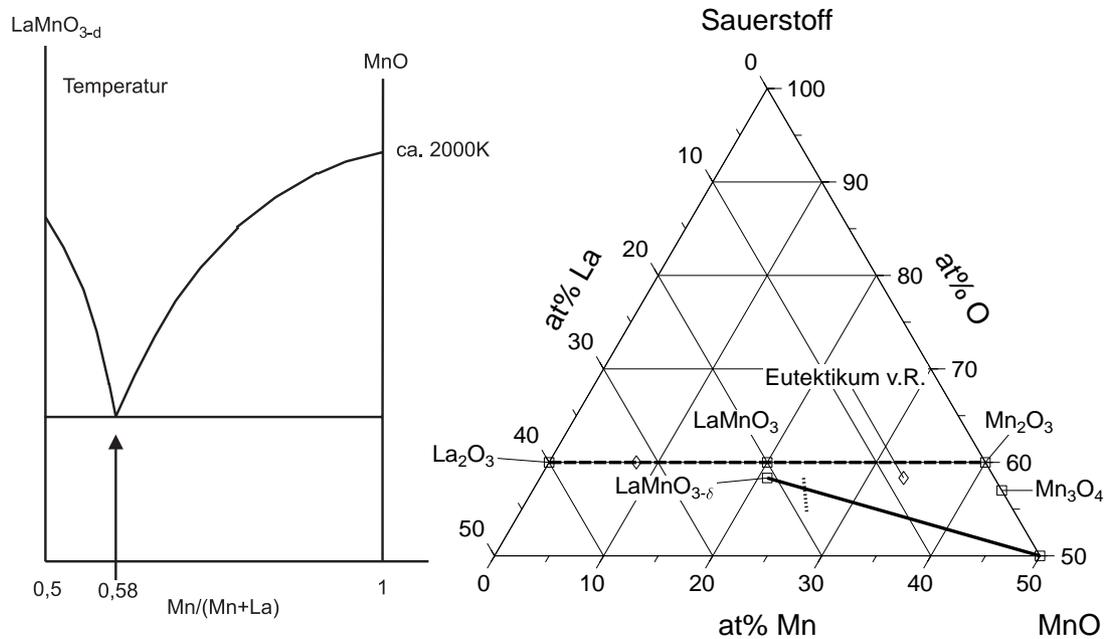
Aus dem gemessenen Wert von  $x = 0,27 \pm 0,05$  und der Ausgangszusammensetzung  $x = 0,35$  lässt sich auch direkt der Verteilungskoeffizient von Strontium bestimmen. Er beträgt  $k_{eff} = \frac{c}{c_0} = 0,77 \pm 0,14$ . Diese Abnahme des Verteilungskoeffizienten mit einer Vergrößerung der Konzentration des zweiwertigen Ions entspricht dem Verhalten, das Balbashov u.a. für Ca dotierte Proben gefunden haben.

Allerdings führt auch eine kleinere Wachstumsgeschwindigkeit zu einer Annäherung des effektiven Verteilungskoeffizienten  $k_{eff}$  an den Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten  $k_0$  (siehe Gleichung 3.5, Seite 22). Dieser ist im allgemeinen kleiner als der effektive Verteilungskoeffizient.

## 7.2 Laserzonenschmelzen

Bei der Züchtung von  $\text{LaMnO}_3$ -Kristallen mit dem Laserzonenschmelzen hat der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre einen starken Einfluss auf die Phasen in der letzten Schmelzzone (Abbildung 6.3, Seite 58). In einer Atmosphäre, die weniger als  $10^{-2}$  mbar Sauerstoff enthält, ist  $\text{LaMnO}_3$  bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur nicht mehr stabil: Es bildet sich  $\text{MnO}$  und  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Diese Phasen entstehen nach Cherepanov u.a. [Cherepanov u. a., 1997] bei  $1100^\circ\text{C}$  erst bei wesentlich geringeren Sauerstoffaktivitäten. Dies zeigt, dass der Existenzbereich von  $\text{LaMnO}_3$  bezüglich des Sauerstoffgehaltes der Atmosphäre zu höheren Temperaturen schmaler wird. In der letzten Schmelzzone der in Luft prozessierten Proben findet man mit dem REM geringe Mengen von  $\text{La}_2\text{O}_3$  und  $\text{MnO}$ . Das heißt, dass es bei der Schmelztemperatur auch in Luft zu einer Reduktion von  $\text{LaMnO}_3$  kommt. Allerdings führt dies bei den in dieser Arbeit benutzten Geometrien noch nicht zu einem nachweisbaren Einbau von Fremdphasen in die Kristalle.

Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt der Atmosphäre steigt auch die benötigte Laserleistung, um das Material aufzuschmelzen. Bei Experimenten in Luft ist es dabei sogar nötig, mit kleineren Stabdurchmessern zu arbeiten. Messungen mit einer „Dummy“-Probe zeigen, dass diese Leistungserhöhung nicht mit einer veränderten Absorption der Laserstrahlung in der Atmosphäre oder Unterschiede in der Wärmeableitung durch das Gas erklärt werden kann (siehe Abschnitt 4.3.1, Seite 41). Vernachlässigt man eine mögliche Veränderung des Ab-



**Abbildung 7.2:** Hypothetischer Schnitt durch das Phasendiagramm von La-Mn-O (links) und die Lage des Schnittes im ternären Diagramm (rechts).

Rechts ist zusätzlich der Schnitt  $La_2O_3$ - $Mn_2O_3$  aus Abbildung 2.2, Seite 14 [van Roosmalen u. a., 1995] gestrichelt eingezeichnet. Die Abweichung des Eutektikums  $LaMnO_3$ - $Mn_3O_4$  (Eutektikum v.R.) von dieser Linie resultiert aus der Darstellung des Sauerstoffgehaltes in at%. Die kurze gestrichelte Linie steht für  $\frac{Mn}{Mn+La} = 0,58$ .

sorptionsvermögens der Probe, lässt sich schließen, dass sich die Schmelztemperatur mit steigendem Sauerstoffpartialdruck in der Züchtungsatmosphäre ebenfalls ansteigt.

In den Zuchtkörpern, die in Atmosphären mit einem Sauerstoffpartialdruck von weniger als  $10^{-2}$  mbar prozessiert werden, sind mit dem WDX-Verfahren Einschlüsse eines  $MnO$ - $LaMnO_3$ -Eutektikums mit dem  $\frac{Mn}{Mn+La}$ -Verhältnis von 0,58 nachweisbar. Das Eutektikum verschiebt sich also im Vergleich zu dem  $Mn_3O_4$ - $LaMnO_3$ -Eutektikum im Phasendiagramm von van Roosmalen (Abbildung 2.2, Seite 14, van Roosmalen u. a. [1995]) mit abnehmendem Sauerstoffgehalt der Atmosphäre zu einem höheren Gehalt an  $LaMnO_3$ . Dies ist ebenfalls konsistent mit dem sinkenden Schmelzpunkt. Diese Beobachtungen motivieren den schematischen Schnitt durch das Phasendiagramm von La-Mn-O in Abbildung 7.2.

Die folgende Tabelle stellt diese Beobachtungen noch einmal zusammen:

$p(\text{O}_2)$	Fütterstab $d$	Laserleistung	Sauerstoffgehalt $y$
$10^{-5}$ mbar	3,2-3,5 mm	90 Watt	$2,89 \pm 0,03$
$10^{-2}$ mbar	3,2-3,5 mm	130 Watt	$2,96 \pm 0,03$
Luft	2,2-2,4 mm	105 Watt	$3,00 \pm 0,03$

**Tabelle 7.1:** Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2)$  der Züchtungsatmosphäre, Stabdurchmesser  $d$ , Laserleistung und Sauerstoffgehalt  $y$  der  $\text{LaMnO}_y$ -Kristalle.

### 7.3 Phasenübergänge

Mit der Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie lässt sich der Übergang o'-orthorhombisch  $\rightarrow$  o-orthorhombisch  $\rightarrow$  rhomboedrisch in  $\text{LaMnO}_3$  temperaturabhängig untersuchen (Abbildung 6.21, Seite 73). Die erhaltenen Diffraktogramme lassen sich in der o'-orthorhombischen-Phase und der rhomboedrischen Phase gut mit der Rietveldsoftware anpassen. Die charakteristische Aufspaltung verschwindet im Temperaturbereich von  $430^\circ\text{C}$  bis  $610^\circ\text{C}$ . In diesem Temperaturbereich scheint das Material kubisch zu sein. Dies ist konsistent mit frühen Arbeiten an dieser Substanz [Matsumoto, 1970]. Neuere Studien zeigen jedoch, dass diese Phase ebenfalls orthorhombisch ist [Rodríguez-Carvajal u. a., 1998, Tovar u. a., 1999], auch wenn sich die Peaklage der Reflexe mit einer kubischen Einheitszelle erklären lassen. Rodríguez-Carvajal u. a. finden eine gute Übereinstimmung der Intensitäten des aus Neutronenstreuung gewonnenen Pulverdiffraktogramms durch die Annahme einer orthorhombischen Phase mit den Gitterkonstanten  $a = 5,5817\text{Å}$ ,  $b = 5,5834\text{Å}$  und  $c/\sqrt{2} = 5,5788\text{Å}$ . Für diese Unterscheidung reicht die Auflösung des Röntgenpulverdiffraktometers nicht aus.

Bei den Verfeinerungen dieses Übergangsbereiches ( $430^\circ\text{C}$  -  $610^\circ\text{C}$ ) müssen die Profilparameter freigegeben und das Konvergenzlimit erhöht werden, um eine mäßig gute Übereinstimmung zwischen Simulation und experimentellen Daten zu erreichen. Tovar u.a. [Tovar u. a., 1999] finden mit einem Röntgenpulverdiffraktometer mit einem C-Monochromator und Rietveldauswertung in diesem Bereich ein Zweiphasenfeld, in dem o'- und o-orthorhombische Phase parallel vorliegen. Dies kann bei ähnlichen Gitterkonstanten zu einer starken Überlagerung der einzelnen Reflexe und damit zu einer Änderung der Profilkurve führen. Der Versuch, die gemessenen Daten mit zwei Phasen zu verfeinern, führt jedoch zu keinem auswertbaren Ergebnis.

Bis zur Maximaltemperatur der Hochtemperaturkammer mit Platinheizer zeigt sich kein Übergang zu einer kubischen Phase. Der strukturelle Übergang, der für die Entstehung der Zwillinge in den Kristallen verantwortlich ist, muss also

bei  $T > 1550^\circ\text{C}$  liegen. Dies macht es für zukünftige Untersuchungen nötig, mit einem Heizblech aus einem anderen Material zu arbeiten. Für den zu untersuchenden Temperaturbereich bei sauerstoffhaltiger Atmosphäre kommt dabei nur Iridium (Schmelzpunkt  $2716\text{K}$ ) in Frage, die chemische Verträglichkeit mit  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  vorausgesetzt. Eine andere (optische) Heizmethode in die Hochtemperaturkammer zu implementieren wäre im Vergleich dazu wesentlich aufwendiger.

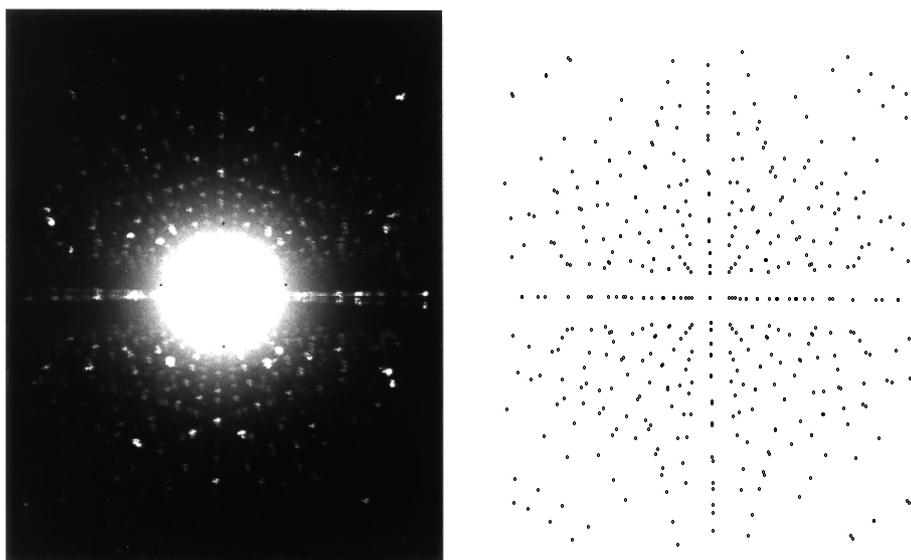
Bei einer Messung mit einer  $\text{LaMnO}_3$ -Probe erscheinen neue Peaks ab einer Temperatur von  $1396^\circ\text{C}$ . Diese Reflexe sind in einer Messung bei Raumtemperatur direkt im Anschluss an die Hochtemperaturmessung nicht mehr vorhanden. Solche zusätzliche Reflexe können durch eine Änderung der Struktur oder durch die Entstehung einer weiteren Phase entstehen. Im ersten Fall würde man jedoch mit zunehmender Temperatur eine Struktur mit höherer Symmetrie erwarten, was eher zu einem Verschwinden von Reflexen führt. Die Bildung einer Fremdphase ist in diesem Fall wahrscheinlicher, da die Reflexlagen auch gut zu  $\text{La}_2\text{O}_3$  passen (vgl. Abbildung 6.8, Seite 62). Allerdings müsste die Rückreaktion bei niedrigen Temperaturen sehr schnell erfolgen, da in der anschließenden Messung kein  $\text{La}_2\text{O}_3$  mehr nachweisbar ist.

Die an  $\text{LaMnO}_3$  mit der Hochtemperaturröntgendiffraktometrie nachweisbaren Phasenübergänge sind ebenfalls in den DTA-Kurven erkennbar. Sowohl der o'-orthorhombisch  $\rightarrow$  o-orthorhombisch als auch der o-orthorhombisch  $\rightarrow$  rhomboedrisch-Übergang zeigt sich durch ein endothermes Signal.

## 7.4 Zwillinge in $\text{LaMnO}_3$

Die gezüchteten  $\text{LaMnO}_3$ -Kristalle sind stark verzwillingt. Die einzelnen Domänen lassen sich mit dem Polarisations- und dem Ultraschallmikroskop sichtbar machen. Der so untersuchte  $\text{LaMnO}_3$ -Kristall zeigt entlang zwei ausgewählter Ebenen streifenförmige Domänenstrukturen (siehe Abbildung 6.10 (1),(2)). Das Röntgendiffraktogramm der Fläche (1) zeigt, dass wenigstens eine der Domänen die (112)- oder die (200)-Ebene parallel zur Oberfläche hat.

Die Laueaufnahmen von  $\text{LaMnO}_3$  zeigen eine Überlagerung der Beugungsmuster einiger Domänen. Dies kann zu zusätzlichen Symmetrien in den Aufnahmen führen und muss in der Simulation der Beugungsbilder berücksichtigt werden. Das in Abbildung 7.3 noch einmal gezeigte Beugungsbild der Fläche (2) in Abbildung 6.10 zeigt eine vertikale und eine horizontale Symmetrieachse. Dies kann in der Simulation erreicht werden, in dem man davon ausgeht, dass die beiden in Abbildung 6.10 (2) erkennbaren Domänen die (112)-Ebene parallel



**Abbildung 7.3:** Laueaufnahme der Fläche (2) aus Abbildung 6.10 und simuliertes Beugungsbild.

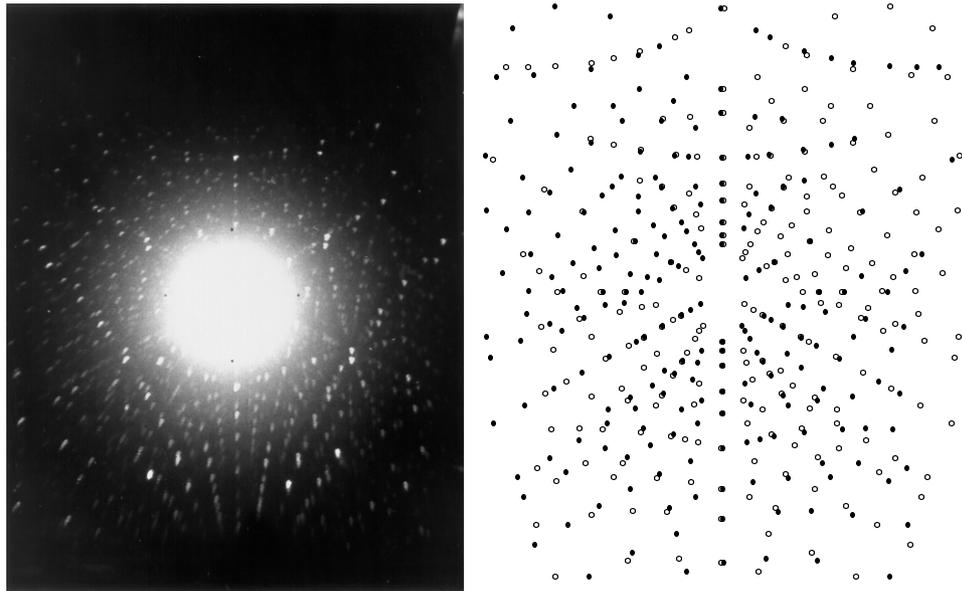
Für die Simulation wird angenommen, dass zwei Domänen von dem Röntgenstrahl getroffen werden, die relativ zueinander um  $180^\circ$  um die Achse des Strahls gedreht sind.

zur Oberfläche haben und durch eine Drehung oder eine Spiegelung entlang der Vertikalen ineinander überführt werden können. Ein so erzeugtes Bild stimmt gut mit der Messung überein (Abbildung 7.3).

Daraus folgt, dass die vertikalen Zwillingsmuster in Abbildung 6.10 (3) den (112)-Ebenen der Domänen entsprechen. Diese Beobachtung sind konsistent mit den Beobachtungen von Shibahara [Shibahara u. a., 1996] und Déchamps [Déchamps u. a., 2000], die ebenfalls die (112)-Ebene als Zwillingssebene identifizieren können.

In einem Schnitt senkrecht zur (112)-Ebene schließen die Muster der raute-förmigen Domänen einen Winkel von etwa  $35\text{-}40^\circ$  ein (siehe Abbildung 6.10 (3), Seite 64 und Abbildung 6.14, Seite 67). Poliert man den Kristall senkrecht zu diesen Grenzen, so lassen sich im Polarisationsmikroskop Querstreifen erkennen (Abbildung 6.10 (1)). Das simulierte Bild erhält man unter Berücksichtigung der Drehung aus der Simulation von Abbildung 7.3. Das Zentrum des neu erzeugten Beugungsbildes bildet dabei der (011)-Reflex.

Zusammen mit den Bildern des Ultraschall- und Polarisationsmikroskopes (Abbildung 6.10) lässt sich daraus schließen, dass zumindest ein Teil der vom Röntgenstrahl getroffenen Domänen mit ihrer (011)-Fläche senkrecht zum Strahl orientiert sein muss. Je nach Bezugsdomäne können so die (011)- oder die (101)-Ebenen die Zwillingssebenen sein. Diese Ebenen werden in den Arbeiten



**Abbildung 7.4:** Laueaufnahme der Fläche (1) aus Abbildung 6.10 und simuliertes Beugungsbild.

Für die Simulation wird angenommen, dass zwei Domänen (ausgefüllte bzw. leere Kreise) von dem Röntgenstrahl getroffen werden, die durch eine Spiegelung um die vertikale Achse durch den Ursprung ineinander überführt werden können. Das Zentrum des Bildes entspricht dem (011)-Reflex.

zu den Zwillingen nicht angegeben [Déchamps u. a., 2000, Shibahara u. a., 1996].

## 7.5 Zwillinge in rhomboedrischem $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Die Zwillingsmuster in rhomboedrischen Kristallen zeigen sich ebenfalls im Polarisations- und Ultraschallmikroskop. Eine Auswertung der Richtungen der Streifen zeigt, dass diese entlang der pseudokubischen (100)-Ebenen liegen. Dies widerspricht den Erwartungen von Déchamps u.a. [Déchamps u. a., 2000], die für den Fall einer kubischen Ausgangsphase die Zwillingsgrenzen entlang der pseudokubischen (110)-Ebenen erwarten.

Die Zwillingsstreifen bleiben in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  mit  $x = 0,27 \pm 0,05$  bis zu einer Temperatur von  $1400^\circ\text{C}$  erhalten. Eine Umwandlung in eine kubische Phase müsste zu einem Verschwinden des Kontrastes führen. Daraus kann geschlossen werden, dass die Umwandlung bei Temperaturen oberhalb von  $1400^\circ\text{C}$  liegen muss.



# Zusammenfassung

Diese Arbeit behandelt die Züchtung von  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Einkristallen. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes und der Aggressivität der Schmelze muss bei der Züchtung aus der Schmelze mit tiegelfreien Verfahren gearbeitet werden. Diese Bedingung wird von beiden in dieser Arbeit eingesetzten Züchtungsverfahren erfüllt.

Mit dem Skullverfahren, das Hochfrequenzheizung mit einem geschlossenen Eigentiegel aus dem zu schmelzenden Material kombiniert, werden mit einer Arbeitsfrequenz von 100 kHz  $\text{LaMnO}_3$ -Einkristalle mit einer Größe von bis zu  $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$  gezüchtet. Bei der Züchtung von  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  mit dem Skullverfahren kommt es jedoch zu einem ungleichmäßigen Einbau von Strontium. Dies ist auf einen Verteilungskoeffizienten von  $k_{eff} < 1$  für Strontium in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  zurückzuführen.

Für die Kristallzüchtung von  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  mit  $x > 0$  wird ein lasergeheiztes tiegelfreies vertikales Zonenschmelzen eingesetzt. Dazu ist es nötig die Spiegeloptik einer für Materialien mit niedrigeren Schmelztemperaturen bereits eingesetzten Anlage für Materialien mit einem Schmelzpunkt von etwa 2200K zu optimieren. Dies wird durch eine Spiegelanordnung erreicht, die das Laserlicht senkrecht und homogen auf die Probe fokussiert. Der fokussierende Spiegel ist auswechselbar, so dass leicht Kristalle aus Materialien mit einem noch höheren Schmelzpunkt gezüchtet werden können. Dies macht die Anlage flexibel einsetzbar. Mit einem Sinterverfahren gelingt es, die für das Laserzonenschmelzen benötigten geraden und homogenen keramischen Fütterstäbe herzustellen. Die aus diesen Stäben mit dem Laser gezüchteten  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Kristalle sind zylinderförmig mit einem Durchmesser von etwa 2,5 mm und eine Länge von bis zu 35 mm und haben einen konstanten Strontiumgehalt.

Mit dem Laserzonenschmelzen wird der Einfluss des Sauerstoffgehaltes der Züchtungsatmosphäre auf die Kristallzüchtung von  $\text{LaMnO}_3$  untersucht. Es zeigt sich, dass Kristalle, die in Argonatmosphären mit einem Sauerstoffpartialdruck von  $10^{-5}$  mbar und  $10^{-2}$  mbar gezüchtet werden, Einschlüsse eines  $\text{LaMnO}_3$ -MnO-Eutektikums enthalten. Solche Einschlüsse werden in Kristal-

len, die in Luft gezüchtet werden, nicht gefunden. Der für die Bestimmung des  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ -Verhältnisses wichtige Sauerstoffgehalt der Kristalle wird mittels Thermogravimetrie in einer reduzierenden Atmosphäre bestimmt. Der Sauerstoffgehalt  $y$  der in Luft gezüchteten  $\text{LaMnO}_y$ -Kristalle beträgt  $y=3,00 \pm 0,03$ .

Die aus der Schmelze hergestellten Kristalle sind verzwillingt. Die einzelnen Domänen lassen sich mit Polarisations- und Ultraschallmikroskopie nachweisen. Zusammen mit Röntgendiffraktometrie und Laueverfahren wird die (112)-Ebene in orthorhombischen  $\text{LaMnO}_3$ -Kristallen als Zwillingssebene identifiziert. In rhomboedrischen  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Kristallen findet man mit den gleichen Verfahren, dass die Zwillingssebenen parallel zu den pseudokubischen (100)-Ebenen liegen.

Die für die Entstehung der Zwillinge verantwortlichen Phasenübergänge werden mit Röntgendiffraktometrie und Polarisationsmikroskopie bei hohen Temperaturen untersucht. Der strukturelle Übergang von orthorhombisch nach rhomboedrisch lässt sich mit Röntgendiffraktometrie nachweisen. Der Übergang zu einer kubischen Phase in  $\text{LaMnO}_3$  wird bis zu einer Temperatur von  $1520^\circ\text{C}$  nicht gefunden.

# Literaturverzeichnis

- [Assmus 1990] ASSMUS, W.: *Züchtung von Zirkonoxid-Einkristallen mit dem Skullschmelz-Verfahren*. Habilitationsschrift, 1990
- [Balbashov u. a. 1996] BALBASHOV, A.M. ; KARABASHEV, S.G. ; MUKOVSKIY, Y.M. ; ZVERKOV, S.A.: Growth and giant magnetoresistance effect in La-Ca-Mn-O and La-Sr-Mn-O single crystals. In: *J. Crystal Growth* 167 (1996), S. 365–368
- [Barilo u. a. 2000] BARILO, S.N. ; BYCHKOV, G.L. ; KURNEVICH, L.A. ; SHIRYAEV, S.V. ; KUROCHKIN, L.A. ; LYNN, J.W. ; VASILIU-DOLOC, L.: Seeded growth from flux and neutron study of  $\text{La}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $0,2 < x < 0,5$ ) single crystals. In: *J. Cryst. Growth* 211 (2000), S. 480–484
- [Becker 1993] BECKER, U.: In: *Patentschrift* DE 4332328 C2 (1993)
- [Büllesfeld u. a.] BÜLLESFELD, F. ; RITTER, F. ; ASSMUS, W.: Crystal Growth and Twins in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , accepted to be published. In: *J. Magn. Magn. Mater*
- [Burton u. a. 1953] BURTON, J.A. ; PRIM, R.C. ; SLICHTER, W.C.: The Distribution of Solute in Crystals Grown from the Melt. Part I. Theoretical. In: *J. Chem. Phys.* 21 (1953), S. 1987ff
- [Cherepanov u. a. 1997] CHEREPANOV, V.A. ; BARKHATOVA, L.Y. ; VORONIN, V.I.: Phase equilibria in the La-Sr-Mn-O System. In: *J. Solid State Chem.* 134 (1997), S. 38–44
- [Daire und Willer 1968] DAIRE, M. ; WILLER, B.: In: *Compt. Rend. C* 266 (1968), Nr. 8, S. 548–550
- [Déchamps u. a. 2000] DÉCHAMPS, M. ; LEON GUFVARA, A.M. de ; PINSARD, L. ; REVOLEVSCHI, A.: Twinned microstructure of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  solid solutions. In: *Philosophical Magazine A* 80 (2000), Nr. 1, S. 119–127

- [Glazer 1972] GLAZER, A.M.: The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites. In: *Acta Cryst.* B28 (1972), S. 3384ff
- [Goodenough und Longo 1968] GOODENOUGH ; LONGO: Crystallographic and magnetic properties of perovskite and perovskite related compounds. In: *Landoldt Börnstein* (1968)
- [Hashimoto u. a. 1987] HASHIMOTO, T. ; ISHIZAWA, N. ; MIZUTANI, N. ; KATO, M.: Crystal Growth and Characterisation of  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  (M=Ca,Sr). In: *J. Cryst. Growth* 84 (1987), S. 207–211
- [Hed und Tannhauser 1967] HED, A.Z. ; TANNHAUSER, D.S.: In: *J. Electrochem. Soc.* 114 (1967), Nr. 4, S. 316ff
- [Heywang 1956] HEYWANG: In: *Z. Naturforschung* 11a (1956), S. 238
- [Holleman und Wiberg 1964] HOLLEMANN, A.F. ; WIBERG, E.: *Lehrbuch der anorganischen Chemie.* 57-70. Walter de Gruyter, 1964
- [Ibarra 1998] Kap. Magnetotransport and Magnetoelastic Effects in Manganese-Oxide Perovskites In: : *Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides.* C.N.R. Rao und B. Raveau. 1998, S. 83–154. – ISBN 981-02-3276-4
- [Ibarra u. a. 1995] IBARRA, M.R. ; ALGARABEL, P.A. ; MARQUINA, C. ; BLASCO, J. ; GARCÍA, J.: Large magnetovolume effect in yttrium doped La-Ca-Mn-O perovskite. In: *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995), S. 3541ff
- [Inoue 1998] INOUE, J.: Magnetic and transport properties of Mn oxides films. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998), S. 643–648
- [JCPDF 1998] JCPDF. *Powder Diffraction File.* 1998
- [J.H.Kuo u. a. 1989] J.H.KUO ; H.U.ANDERSON ; D.M.SPARLIN: Oxidation-Reduction Behavior of undoped and Sr doped  $\text{LaMnO}_3$  Nonstoichiometry and defect structure. In: *J. Solid State Chem.* 83 (1989), S. 52–60
- [Jing u. a. 1994] JING, S. ; TIEFEL, T.H. ; MCCORMACK, M. ; FASTNACHT, R.A. ; RAMESH, R. ; CHEN, L.H.: In: *Science* 264 (1994), S. 413ff
- [Jonker 1956] JONKER, G.H.: Magnetic Compounds with Perovskite Structure IV. In: *Physica* 22 (1956), S. 707–722
- [Jonker 1966] JONKER, G.H.: Magnetic and Semiconducting Properties of Perovskites Containig Manganese and Cobalt. In: *J. Appl. Phys.* 37 (1966), Nr. 3, S. 1424–1430

- [Keck u. a. 1953] KECK, P.H. ; GREEN, M. ; POLK, M.L.: Shapes of Floating Liquid Zones between Solid Rods. In: *J. Appl. Phys.* 24 (1953), Nr. 12, S. 1479–1481
- [Kirchmaier 1993] KIRCHMAIER, S. *Untersuchung zur optischen Anisotropie des Hochtemperatursupraleiters  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* . Staatsexamensarbeit, Frankfurt a.M. 1993
- [Mahendiran u. a. 1996] MAHENDIRAN, R. ; TIWARY, S. K. ; RAYCHAUDHURI, A. K. ; RAMAKRISHNAN, T. V.: Structure, electron-transport properties, and giant magnetoresistance of hole-doped  $LaMnO_3$  systems. In: *Phys. Rev. B.* 53 (1996), S. 3348–3358
- [Massalski 1996] MASSALSKI, T. B.: *Binary Alloy Phase Diagrams*. Bd. 3. W.W. Scott, Jr., 1996. – ISBN 0–87170–406–X
- [Matsumoto 1970] MATSUMOTO, G.: Study of  $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$ . II Magnetic Properties. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 29 (1970), Nr. 3, S. 615–621
- [McCarroll u. a. 1999] MCCARROLL, W.H. ; RAMANUJACHARY, K.V. ; FAWCETT, I.D. ; GREENBLATT, M.: Electrical and Magnetic Properties of Strontium Substituted Lanthanum Manganate Perovskite Crystals Prepared using fused salt electrolysis. In: *Journal of Solid State Chem.* 145 (1999), S. 88–96
- [McCarroll u. a. 1997] MCCARROLL, W.H. ; RAMANUJACHARY, K.V. ; GREENBLATT, M.: Synthesis of Doped Rare Earth Manganate Perovskite Crystals Using Fused Salt Electrolysis. In: *J. Solid State Chem.* 130 (1997), S. 327–329
- [McCarroll u. a. 1998] MCCARROLL, W.H. ; RAMANUJACHARY, K.V. ; GREENBLATT, M. ; COSANDEY, F.: Large Magnetoresistance Effects in Self Doped  $La_{0,936}Mn_{0,982}O_3$  Single Crystals. In: *Journal of Solid State Chem.* 136 (1998), S. 322–327
- [Mengel 1999] MENGEL, S.: Innovationspotential Magnetoelektronik. In: *Phys. Bl.* 55 (1999), Nr. 5, S. 53–56
- [Millis u. a. 1995] MILLIS, A.J. ; LITTLEWOOD, P.B. ; SHRAIMAN, B.J.: Double Exchange alone does not explain the Resistivity of  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ . In: *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995), Nr. 25, S. 5144ff
- [Mizusaki u. a. 2000] MIZUSAKI, J. ; N.MORI ; TAKAI, H. ; YONEMURA, Y. ; MINAMIUE, H. ; TAGAWA, H. ; DOKIYA, M. ; INABA, H. ; NARAYA,

- K. ; SASAMOTO, T. ; HASHIMOTO, T.: Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\epsilon}$ . In: *Solid State Ionics* (2000), Nr. 129, S. 163–177
- [Muckenschnabel u. a. 1993] MUCKENSCHNABEL, J. ; BECKER, U. ; BRAUCH, U. ; COHEN, A.: Float Zone Crystal Growth Using Laser Radiation / DLR. 1993 (93-10). – Forschungsbericht
- [Niemöller u. a. 1999] NIEMÖLLER, T. ; ZIMMERMANN, M. von ; UHLENBRUCK, S. ; FRIEDT, O. ; BÜCHNER, B. ; FRELLO, T. ; ANDERSEN, N.H. ; BERTHET, P. ; PINSARD, P. ; LÉON-GUEVARA, A.M. D. ; REVCOLEVCHI, A. ; J.R.SCHNEIDER: The Charge ordered phase in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  studied by means of high energy X-ray diffraction. In: *Eur. Phys. J. B* 8 (1999), S. 5–8
- [Orient 1995] ORIENT. *Orient Express, Programm zur Berechnung von Lauebildern, Version V2-04*. Copyright CEA-ILL. 1995
- [Pfann 1952] PFANN, W. G.: Segregation of two solutes, with particular reference to semiconductors. In: *Trans. AIME* 194 (1952), S. 861–865
- [Pfann und Hagelbarger 1956] PFANN, W.G. ; HAGELBARGER, D.W.: Electromagnetic Suspension of a Molten Zone. In: *J. Appl. Phys.* 27 (1956), Nr. 1, S. 12–18
- [Prado u. a. 1999] PRADO, F. ; ZYSLER, R. ; MORALES, L. ; CANEIRO, A. ; TOVAR, M. ; CAUSA, M.T.: Two-phase field at high temperature in  $\text{LaMnO}_3$ . In: *J. Magn. Magn. Mater.* 196-197 (1999), S. 481–483
- [Röder u. a. 1996] RÖDER, H. ; ZHANG, Jun ; BISHOP, A.: Lattice Effects in the Colossal-Magnetoresistance Manganites. In: *Phys. Rev. Lett* 76 (1996), S. 1356ff
- [Rodriguez-Carvajal u. a. 1998] RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. ; HENNION, M. ; MOUSSA, F. ; MOUDDEN, A.H. ; PINSARD, L. ; RECOLEVSCHI, R.: Neutron diffraction study of the Jahn-Teller transition in stoichiometric  $\text{LaMnO}_3$ . In: *Phys. Rev B* 57 (1998), Nr. 6, S. R 3189–R3192
- [van Roosmalen u. a. 1993] ROOSMALEN, J.A.M van ; HUIJSMANS, J.P.P. ; PLOMP, L.: Electrical conductivity in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\epsilon}$ . In: *Solid State Ion.* 66 (1993), S. 279–284
- [Shibahara u. a. 1996] SHIBAHARA, H. ; NUMAGUCHI, K. ; SEO, N. ; KAWASAKI, M. ; IBE, K. ; TAGUCHI, H.: HREM Study of Oxygen Defective  $\text{LaMnO}_{3-x}$  with Twin Structure. In: *Journal of the Ceramic Society of Japan, Int. Edition* 104-13 (1996), S. 13–18

- [Shulyatev u. a. 1999] SHULYATEV, S. ; KARABASHEV, S. ; ARSENOV, A. ; MUKOVSKII, Ya.: Growth and investigation of doped rare earth manganite single crystals. In: *Journal Cryst. Growth* 198-199 (1999), S. 511–515
- [Tanaka u. a. 1982] TANAKA, J. ; BANNAI, E. ; TSUTSUMI, M. ; TSUKIOKA, M.: Crystal Growth of  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$  by the TSFZ Method. In: *J. Cryst. Growth* 60 (1982), S. 191–194
- [Töpfer und Goodenough 1997] TÖPFER, J. ; GOODENOUGH, J.B.:  $\text{LaMnO}_{3+d}$  Revisited. In: *J. Solid State Chem.* 130 (1997), S. 117–128
- [Tovar u. a. 1999] TOVAR, M. ; ALEJANDRO, G. ; BUTERA, A. ; CANEIRO, A. ; M.T.CAUSA ; PRADO, F. ; SANCHEZ, R.D.: ESR and magnetization in Jahn-Teller-distorted  $\text{LaMnO}_{3+c}$ : Correlation with crystal structure. In: *Phys. Rev. B* 60 (1999), Nr. 14, S. 10199–10205
- [Uhrig 2000] UHRIG, E.: *Einfluss des Sauerstoffgehalts in der Atmosphäre auf die Kristallzüchtung von  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$* , Frankfurt, Diplomarbeit, 2000
- [Urushibara u. a. 1995] URUSHIBARA, A. ; MORITOMO, Y. ; ARIMA, T. ; ASAMITSU, A. ; KIDO, G. ; TOKURA, Y.: Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . In: *Phys. Rev B* 51 (1995), Nr. 20, S. 14103–14109
- [van Roosmalen u. a. 1994] VAN ROOSMALEN, J.A.M ; VAN VLAANDEREN, P. ; CORDFUNKE, E.HP. ; IJDO, W.L. ; IJDO, D.J.W.: The Defect Chemistry of  $\text{LaMnO}_{3\pm d}$ : 2. Structural Aspects of  $\text{LaMnO}_{3\pm d}$ . In: *J. Solid State Chem.* 110 (1994), S. 100–117
- [van Roosmalen u. a. 1995] VAN ROOSMALEN, J.A.M ; VLAANDEREN, P. van ; CORDFUNKE, E.HP. ; IJDO, W.L. ; IJDO, D.J.W.: Phases in the Perovskite-Type  $\text{LaMnO}_{3+d}$  Solid Solution and the  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_3$  Phase Diagram. In: *J. Solid State Chem.* 114 (1995), S. 516–523
- [Wilke 1997] WILKE, T.: *Laserzonenschmelzen von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$* , Johann Wolfgang Goethe Universität, Dissertation, 1997
- [Win-Rietveld 1998] WIN-RIETVELD. *Version 3.0.1*. Bruker AXS, Copyright SIGMA-C GmbH. 1998
- [Wold und Arnett 1959] WOLD, A. ; ARNOTT, R.J.: Preparation and Crystallographic Properties of the Systems  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3+\lambda}$  and  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3+\lambda}$ . In: *J. Phys. Chem. Solids* 9 (1959), S. 176–180

- [Wollan und Koehler 1955] WOLLAN, E.O. ; KOEHLER, W.C.: Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . In: *Phys. Rev.* 100 (1955), Nr. 2, S. 545–563
- [Wyckoff 1965] WYCKOFF, R.W.G.: *Crystal Structures*. Bd. 3. Interscience Publishers, 1965
- [Yamada u. a. 1996] YAMADA, Y. ; HINO, O. ; NOHDO, S. ; KANAO, R.: Polaron Ordering in Low Doping  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), Nr. 5, S. 904–907
- [Zener 1951] ZENER, C.: Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. In: *Phys. Rev.* 82 (1951), Nr. 3, S. 403–405
- [Zhao u. a. 1996] ZHAO, G. ; CONDER, K. ; KELLER, H. ; MÜLLER, K.A.: In: *Nature* 381 (1996), S. 676

# Veröffentlichungen

Büllesfeld, F.; Ritter, F.; Assmus, W.  
Growth and Twins in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$   
J. Magn. Magn. Mater. (accepted)

Prokofiev, A.V.; Büllesfeld, F.; Assmus, W.  
Oxygen stoichiometry and the problem of the growth of  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  single crystals.  
Mater. Res. Bull. (2000), 35(11), 1859-1868

Gerhold, S.; Nücker, N.; Kuntscher, C. A.; Schuppler, S.; Stadler, S.; Idzerda, Y. U.; Prokofiev, A. V.; Büllesfeld, F.; Assmus, W.  
X-ray absorption spectroscopy of single-crystalline  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ : Electronic structure and possible exchange paths.  
to be published in Phys. Rev. B.

Kuhlmann, U; Thomson, C; Prokofiev, A.V.; Büllesfeld, F; Uhrig, E; Assmus, W.  
Raman scattering of magnetic excitations of independent antiferromagnetic spin chains in  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ .  
Phys. Rev. B. (2000), 62(18), 12262-12265

Grove, M.; Lemmens, P; Güntherodt, G; Sales, B.C.; Büllesfeld, F.; Assmus, W.  
Magnetoelastic coupling and spin excitations in the spin-gap system  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ : A Raman scattering study.  
Phys. Rev. B. (2000), 61(9), 6126-6132.

Büllesfeld, F.; Prokofiev, A.V.; Assmus, W.; Schwenk, H.; Wichert, D.; Löw, U.; Lüthi, B.  
Growth and magnetic properties of  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ -single crystals.  
Physica B (Amsterdam) (1999), 259-261, 969-970.

Prokofiev, A.V.; Büllesfeld, F.; Assmus, W.  
Growth of Vanadyl Pyrophosphate Single Crystals.  
Cryst. Res. Technol.(1998), 2, 157-163.

Prokofiev, A. V.; Smirnov, I. A.; Assmus, W.; Bülfeld, F.; Jezowski, A.  
Thermal conductivity of  $(VO)_2P_2O_7$  single crystals.  
Phys. Solid State (1998), 40(11), 1896-1897.

Prokofiev, A. V.; Bülfeld, F.; Assmus, W.; Schwenk, H.; Wichert, D.; Löw,  
U.; Lüthi, B.  
Magnetic properties of the low dimensional spin system  $(VO)_2P_2O_7$ : ESR and  
susceptibility.  
Eur. Phys. J. B (1998), 5(3), 313-316.

Nuettgens, S.; Bülfeld, F.; Reutzel, S.; Finsterbusch, D.; Assmus, W.  
Growth of  $CeCu_2Si_2$  from a levitating melt using the Nacken Kyropoulos tech-  
nique.  
Cryst. Res. Technol. (1997), 32(8), 1073-1077.

# Danksagung

Herrn Prof. Dr. W. Aßmus danke ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, für die ausgezeichnete Betreuung und das Interesse an dieser Arbeit. Seine Unterstützung und fachliche Kompetenz haben zum Gelingen dieser Arbeit wesentlich beigetragen und den nötigen Raum für freies wissenschaftliches Arbeiten gelassen.

Ein ganz besonderer Dank geht an Herrn Dr. A.V. Prokofiev. Es war mir immer eine große Freude mit ihm zusammenzuarbeiten. Nicht nur im Rahmen unseres gemeinsamen  $(VO)_2P_2O_7$ -Projektes habe ich sehr viel von ihm gelernt.

Herrn Dr. F. Ritter danke ich für die Einweisung und Hilfe an der DTA-Anlage und die nützlichen Tipps zum Thema Laser. Für die zahlreichen und oft langen Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop danke ich Frau M. Aigner, Herrn R. Sterzel und Herrn Dr. A. Langsdorf. Für die technische Hilfe im Laboralltag und die Einweisung in die Skullanlage danke ich Herrn K.-D. Luther. Ihm und auch Herrn Dr. C. Gross sei auch für die Betreuung der Rechner und der Software im Kristalllabor gedankt. Herrn E. Uhrig danke ich für die gute Zusammenarbeit beim Umbau der Hochtemperaturkammer des Röntgenpulverdiffraktometers.

Allen Mitarbeitern des Kristall- und Materialentwicklungslabors möchte ich für die ausgezeichnete und offene Atmosphäre danken. Sie hat dafür gesorgt, dass das Labor mehr als nur ein Arbeitsplatz ist.

Allen Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt unter der Leitung von Herrn H. Hassenpflug und Herrn B. Junk danke ich für die Hilfe bei der Konstruktion und den Bau zahlreicher mechanischer Apparaturen. Den Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt unter der Leitung von Herrn Holzmann danke ich für die schnelle Hilfe bei der Reparatur einiger defekter Geräte.

Frau I. Derlin danke ich für die immer freundliche Hilfe bei der Suche nach Literatur.

Schließlich danke ich meinen Eltern, die das Studium für mich ermöglicht haben und meinem Bruder für die andere Sicht der Dinge. Meiner Frau Heike möchte ich für die schöne Zeit außerhalb des Labors und die vielen aufmunternden Worte danken.

Diese Arbeit wurde aus Mitteln des Sonderforschungsbereiches 252 der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name	Frank Büllesfeld
Geburtsdatum	12.9.1971
Geburtsort	Ludwigshafen/Rhein
Wohnort	Frankfurt am Main

## Schulbildung

1978-1982	Besuch der Grundschule Würges
1982-1988	Besuch der Gesamtschule Bad Camberg
1988-1991	Gymnasiale Oberstufe an der Pestalozzischeule Idstein
1991	Abitur

## Hochschulausbildung

1991-1996	Physikstudium an der Universität Frankfurt am Main
Juli 1993	Vordiplom
10/1994-6/1996	Diplomarbeit im Kristall- und Materialentwicklungslabor der Universität Frankfurt mit dem Thema „Czochralski-Züchtung von $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ aus dem Cold-Boat“
7/1996	Diplom mit Auszeichnung
seit 11/1996	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Physikalischen Institut, Mitarbeit im SFB 252: Kristallzüchtung von $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ und Arbeiten an der Dissertation mit dem Thema „Kristallzüchtung von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ “

## Sonstiges

seit 1989	Ersatzdienst im Technischen Hilfswerk
Hobbies	Handball, Joggen