

KfK 2720
Dezember 1978

Neutronenstreu- untersuchungen an $(\text{CD}_3\text{ND}_3)_2\text{MnCl}_4$

N. Lehner
Institut für Angewandte Kernphysik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Angewandte Kernphysik

KEK 2720

NEUTRONENSTREUUNTERSUCHUNGEN AN $(\text{CD}_3\text{ND}_3)_2\text{MnCl}_4$ *)

von

Norbert Lehner

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
*) vom Naturwissenschaftlichen Fachbereich V (Physik und Astronomie)
der Universität Würzburg
genehmigte Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

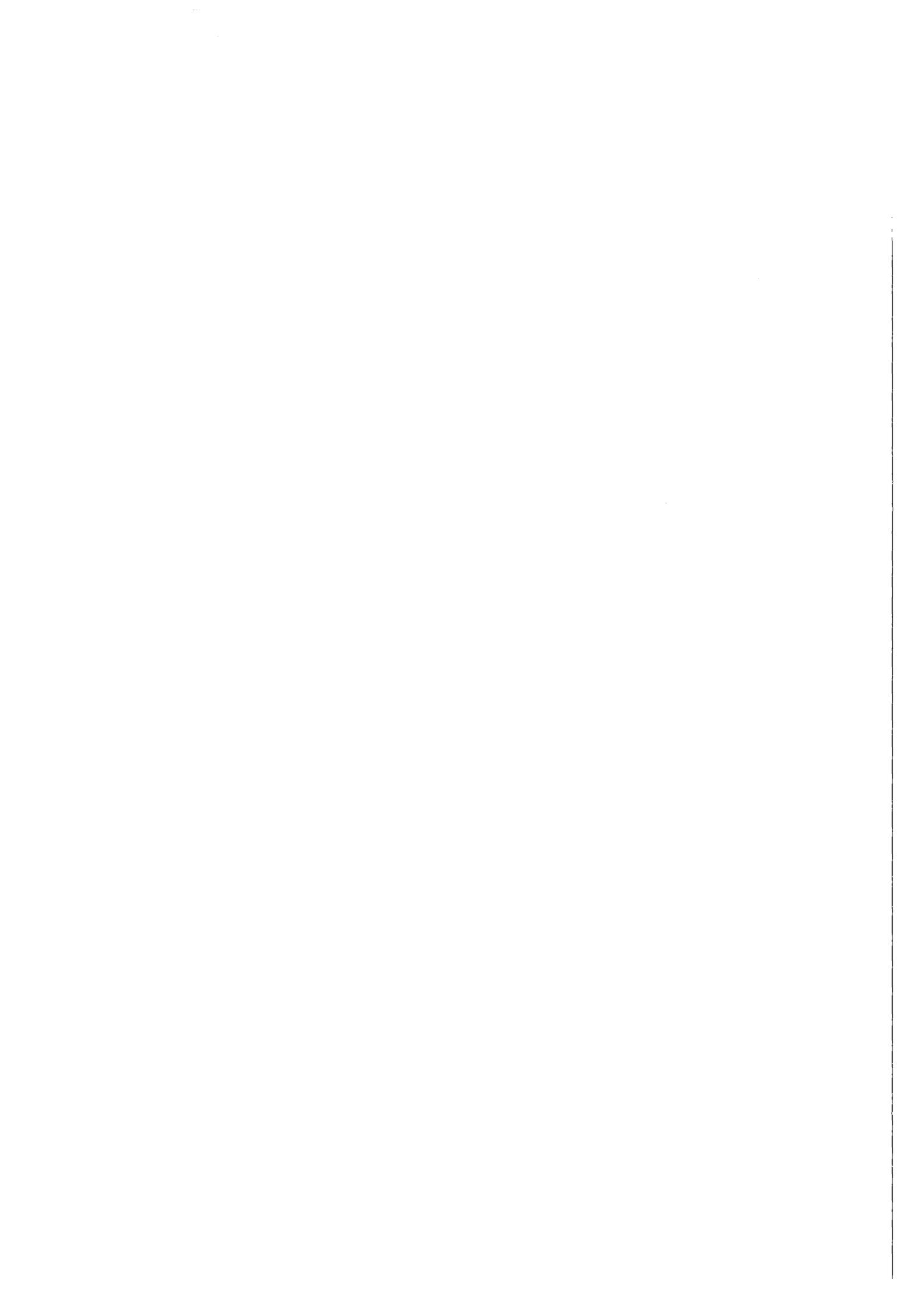
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Neutronenstreuuntersuchungen an $(\text{CD}_3\text{ND}_3)_2\text{MnCl}_4$

An dem perowskitähnlichen Kristall $(\text{CD}_3\text{ND}_3)_2\text{MnCl}_4$ wurden Neutronenstreuexperimente zum magnetischen Verhalten, zu kritischen Phänomenen und zur Gitterdynamik durchgeführt. Der Kristall ist schichtweise aufgebaut, was zu einer quasi zweidimensionalen antiferromagnetischen Ordnung führt, während die Gitterdynamik ein mehr dreidimensionales Verhalten zeigt; dies kann durch langreichweitige Coulombkräfte erklärt werden. Lediglich die Korrelationslängen, die durch die kritische Streuung bestimmt wurden, zeigen eine deutliche Anisotropie.

Neutron Scattering from $(\text{CD}_3\text{ND}_3)_2\text{MnCl}_4$

For the perovskite-type crystal $(\text{CD}_3\text{ND}_3)_2\text{MnCl}_4$ neutron scattering experiments were performed concerning the magnetic behaviour, critical phenomena and lattice dynamics. The crystal is built up from layers, resulting in a quasi two-dimensional antiferromagnetic order, whereas the lattice dynamics shows a more three-dimensional behaviour; this can be explained by long-range Coulomb forces. Only the correlation lengths, which were determined by critical scattering, show a pronounced anisotropy.



ZUSAMMENFASSUNG

Perowskitähnliche Schichtstrukturen vom Typ $(C_n H_{2n+1} NH_3)_2 MnCl_4$ sind aus drei Gründen von besonderem Interesse:

1. Diese Materialien sind nahezu ideale zweidimensionale magnetische Systeme.
2. Aufgrund von Ordnungs- und Umordnungseffekten der organischen Gruppen $(C_n H_{2n+1} NH_3)^+$ durchlaufen sie eine ganze Reihe struktureller Phasenübergänge.
3. Im Fall einer sehr schwachen (van der Waals) Bindung zwischen den Schichten - wie sie für andere Schichtstrukturen typisch ist - wird auch für die Gitterdynamik ein ausgeprägtes zweidimensionales Verhalten erwartet.

In der vorliegenden Arbeit wird im wesentlichen über Neutronenstreuexperimente an $(CD_3 ND_3)_2 MnCl_4$ berichtet. Es wurden Messungen sowohl zum magnetischen Verhalten als auch zu kritischen Phänomenen und zur Gitterdynamik durchgeführt.

Dabei ergaben sich folgende Resultate:

1. Zum magnetischen Verhalten:

Die Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung im dreidimensional antiferromagnetischen Zustand läßt sich durch ein Potenzgesetz beschreiben, das den kritischen Exponenten $\beta_M = 0.21$ liefert. Die gemessene Magnonen-dispersion bei 8 K läßt sich für die $[\xi 00]$ -Richtung innerhalb der Schichten gut durch das Modell eines idealen Heisenberg Antiferromagneten mit kleiner Anisotropie wiedergeben; senkrecht zu den Schichten ist keine Dispersion meßbar. Dies entspricht dem Bild eines quasi zweidimensionalen magnetischen Systems.

2. Zum kritischen Verhalten nahe am kontinuierlichen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang bei $T_{C3} = 390$ K:

Es wurde die Temperaturabhängigkeit der kritischen Streuung oberhalb T_{C3} gemessen. Wichtigstes Ergebnis ist die Bestimmung der Korrelationslängen innerhalb der Schichten und senkrecht dazu. Die Vorordnung oberhalb T_{C3} zeigt eine deutliche Anisotropie. Innerhalb der Schichten sind die Korrelationslängen um einen Faktor von ca. 2.5 größer als senkrecht dazu.

3. Zur Gitterdynamik:

Aus den Anstiegen der akustischen Phononen wurden die elastischen Konstanten bestimmt. Ihre Größenordnung und Anisotropie legt den Schluß nahe, daß es sich bei $(CD_3 ND_3)_2 MnCl_4$ um ein relativ weiches Material mit leichtem Schichtcharakter handelt; d.h. die Gitterdynamik zeigt mehr dreidimensionales als quasi zweidimensionales Verhalten, was durch langreichweitige Coulombkräfte erklärt werden kann. Das für den Fall eines displaziven Phasenübergangs vorhergesagte Weichwerden eines Zonenrandphonons konnte nicht nachgewiesen werden.

NEUTRON SCATTERING FROM $(\text{CD}_3\text{ND}_3)_2\text{MnCl}_4$

ABSTRACT

Perovskite-type layer structures $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ are of special interest for essentially three reasons:

1. These materials are nearly ideal two-dimensional magnetic systems.
2. Due to orientation and reorientation of the organic groups $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)^+$ they undergo a series of structural phase transitions.
3. Assuming an essentially van der Waals-bonding between the layers - as it is typical for other layer structures - also for the lattice dynamics a pronounced two-dimensional behaviour is expected.

In this work there will be reported mainly about neutron scattering experiments in $(\text{CD}_3\text{ND}_3)_2\text{MnCl}_4$. Measurements were performed concerning as well the magnetic behaviour as critical phenomena and lattice dynamics. They yielded the following results:

1. Magnetism:

the temperature dependence of the sublattice magnetization can be described by a power law yielding the critical exponent $\beta_M = 0.21$. The measured magnon dispersion at 8 K in the $[\xi 00]$ -direction within the layers can be fitted using the model of an ideal Heisenberg antiferromagnet with weak anisotropy; perpendicular to the layers no dispersion could be measured. This corresponds to the picture of a two-dimensional magnetic behaviour.

2. Critical scattering near the continuous order-disorder phase transition at $T_{c3} = 390$ K:

the temperature dependence of the critical scattering above T_{c3} was measured. The most important result has been the determination of the correlation lengths within the layers and perpendicular to them. The ordering above T_{c3} shows a pregnant anisotropy. The correlation lengths perpendicular to the layers are smaller by a factor of 2.5 compared with those within the layers.

3. Lattice dynamics:

from the slopes of the acoustic phonon branches the elastic constants have been evaluated. One can conclude from their order of magnitude and from their anisotropy, that $(\text{CD}_3\text{ND}_3)_2\text{MnCl}_4$ is a rather soft material with a slightly two-dimensional character; i.e., the lattice dynamics shows more three-dimensional than two-dimensional behaviour; this can be explained by long-range Coulomb forces.

A softening of a zone boundary phonon - as predicted by group theory - could not be detected.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
0) Einleitung	1
I) Der Kristall $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$	4
1. Allgemeines	4
2. Die Kristallstruktur	5
a) Die tetragonale Struktur bei hohen Temperaturen (HTT-Struktur) 7	
b) Der kontinuierliche Phasenübergang bei $T_{c_3} = 394$ K und die orthorombische Struktur bei Zimmertemperatur (RTO-Struktur) . 8	
c) Der diskontinuierliche Phasenübergang bei $T_{c_2} = 257$ K und die tetragonale Struktur bei tiefen Temperaturen (LTT- Struktur)	10
d) Der diskontinuierliche Phasenübergang bei $T_{c_1} = 95$ K und die monokline Struktur bei tiefen Temperaturen (MLT-Struk- tur)	10
3. Einiges zum dynamischen Verhalten	11
II) Neutronenstreuung	15
1. Grundlegendes	15
2. Wirkungsquerschnitte	16
a) Kernstreuung	17
b) Magnetische Streuung	21
III) Neutronenstreuexperimente	24
1. Zum Unterschied der Streueigenschaften von deuteriertem und nichtdeuteriertem MAMC	24
2. Bestimmung der verallgemeinerten Phononenzustandsdichten an Pulverproben mit der Flugzeitmethode	26
a) Experimentelles	26
b) Auswertung	28
c) Ergebnisse	32

3. Einphononenmessungen mittels inelastischer kohärenter Neutronenstreuung an MAMC-D Einkristallen	36
a) Fragestellung	36
b) Experimentelles	37
c) Akustische Phononen und elastische Konstanten	40
d) Optische Phononen	44
e) Vergleich mit dem rigid-ion Modell von Geick und Strobel	46
4. Quasielastische Streuung in der Nähe T_{c_3}	47
a) Nochmals zum kontinuierlichen Ordnungs-Unordnungs Phasen- übergang bei T_{c_3}	47
b) Erste elastische Messungen für $T \leq T_{c_3}$ (G. Heger et al.)	48
c) Strukturfaktor und Wirkungsquerschnitt für die kriti- sche Streuung	49
d) Experimentelles	52
e) Ergebnisse und Auswertung	53
5. Magnetische Streuung	62
a) Experimentelles	64
b) Untergittermagnetisierung	65
c) Magnonendispersion	65
d) Diskussion	68
IV) Zusammenfassende Diskussion	71
Literaturverzeichnis	73

Dank

0) EINLEITUNG

Ein neuer Kristalltyp, der als Bindeglied zwischen anorganischen Materialien und komplizierten organischen Kettenstrukturen verstanden werden kann, ist in den Blickpunkt der Festkörperphysiker getreten. Es handelt sich dabei um die Klasse der perowskitähnlichen Schichtstrukturen mit der allgemeinen Formel R_2MeX_4 . Hierbei ist R^+ eine organische Molekülgruppe, Me^+ ein Metallion wie Eisen, Mangan, Kupfer oder Kadmium und X^- ein Halogenion wie Chlor oder Brom. Man bezeichnet diese Materialien, die bei hohen Temperaturen im allgemeinen die K_2NiF_4 -Struktur haben, als "perowskitähnliche Schichtstrukturen", weil sie Ebenen von MeX_6 -Oktaedern enthalten, die für Perowskite typisch sind; diese Ebenen werden durch Doppelschichten der organischen Gruppen voneinander getrennt.

Hier soll nur auf Kristalle vom Typ $(C_nH_{2n+1}NH_3)MnCl_4$ mit $n = 1, 2, \dots$ eingegangen werden. Sie zeichnen sich durch einen großen Abstand der Mangan-Chlor-Ebenen voneinander aus, die durch die $(C_nH_{2n+1}NH_3)$ -Moleküle voneinander getrennt werden. Diese organischen Moleküle sind in Doppelschichten parallel zur Schichtnormalen angeordnet und durchdringen sich gegenseitig nicht. Mit wachsendem n nimmt daher der Abstand der perowskitähnlichen Schichten voneinander zu.

Da nur die Manganatome ein magnetisches Moment tragen, führt der große Abstand der perowskitähnlichen Ebenen voneinander zu einem quasi zweidimensionalen magnetischen Verhalten. Wie K_2MnF_4 und Rb_2MnCl_4 zeigt auch $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MnCl_4$ einen nahezu idealen zweidimensionalen Modellcharakter /1,2/.

Bei Temperaturen, die nicht weit über Zimmertemperatur liegen (ca. 400 K), besitzen die $(C_nH_{2n+1}NH_3)$ -Gruppen eine sehr hohe Dynamik; sie rotieren fast frei um die c-Achse senkrecht zu den Schichten. Abkühlen der Kristalle bewirkt eine zunehmende Ordnung der $MnCl_6$ -Oktaeder und der $(C_nH_{2n+1}NH_3)$ -Moleküle, die in Vorzugslagen (Potentialmulden) einrasten. Damit verbunden ist eine ganze

Reihe von strukturellen Phasenübergängen, deren Charakter auch von der Kettenlänge beeinflusst wird /3,4,5,6/.

Die sehr hohe Beweglichkeit der Moleküle bei Temperaturen oberhalb Zimmertemperatur legt es nahe die perowskitähnlichen Schichtstrukturen mit organischen Ketten als "flüssigkristallähnlich" zu bezeichnen, was sie in die Nähe von Polymeren rückt. Die Wechselwirkung zwischen ihren Molekülen sind allerdings nur so weit identisch als man von Effekten absieht, die mit längeren Ketten zusammenhängen. Andererseits sind aber die perowskitähnlichen Strukturen verglichen mit den Polymeren so einfach, daß die externen Schwingungen der Moleküle modellmäßig und meßtechnisch erfaßbar sind.

Ein besonders interessanter Aspekt ist die Analogie der perowskitähnlichen Schichtstrukturen zu gewissen Membranen. Für die Phospho-Lipide /7/ sind Kohlenwasserstoffketten mit endständigen CH_3 -Gruppen typisch, also ähnliche Bausteine wie die $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2)$ - Moleküle. Außerdem machen die Lipide eine Sequenz von Phasenübergängen durch, die der genannten Folge von strukturellen Phasenübergängen bei den perowskitähnlichen Schichtstrukturen ähnlich ist. Es besteht also die Hoffnung durch das Studium der perowskitähnlichen Schichtstrukturen auch zum Verständnis von Membranstrukturen beizutragen, insbesondere was die Wechselwirkung zwischen den Molekülen betrifft.

Logischerweise wurden die Untersuchungen der Klasse der perowskitähnlichen Schichtstrukturen mit organischen Kettenmolekülen mit dem einfachsten Vertreter begonnen, nämlich der Methylverbindung, genauer gesagt mit $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ bzw. mit $(\text{CD}_3\text{ND}_3)_2\text{MnCl}_4$. Da die Neutronenstreuung das vielseitigste Mittel zum Studium von Festkörpern ist, konnten mit ihrer Hilfe Messungen zu den verschiedensten Aspekten der perowskitähnlichen Schichtstrukturen durchgeführt werden. Die wichtigsten Zielvorstellungen sollen hier kurz genannt werden :

1. Messung der Magnonendispersion innerhalb der perowskitähnlichen Schichten und senkrecht dazu. Für einen zweidimensionalen Magneten erwartet man keine

Dispersion senkrecht zu den Schichten.

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung. Der daraus gewonnene kritische Exponent β_M sollte nahe bei $1/8$ liegen (Zweidimensionales Ising-Modell).

2. Messung der Dispersion der akustischen Phononen parallel und senkrecht zu den Schichten um Hinweise über die Dimensionalität der Gitterdynamik zu erhalten.

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Zonenrandphonons mit der Symmetrie X^{2+} , das beim kontinuierlichen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang bei $T_{C3} \approx 390$ K eventuell weich werden sollte /8,9/.

3. Messung der kritischen Streuung oberhalb T_{C3} . Falls die Vorstellung stimmt, daß schon oberhalb T_{C3} eine Vorordnung der (CH_3NH_3) - Moleküle in Clustern auftritt, sollten endliche Korrelationslängen innerhalb der Schichten und senkrecht dazu bestimmbar sein. Aus der Temperaturabhängigkeit der kritischen Streuung (Intensität und Linienbreite) lassen sich kritische Exponenten gewinnen, deren Größe Hinweise auf die Dimensionalität des Phasenübergangs geben können.

I) DER KRISTALL $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$

1. Allgemeines

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ (Methylaminmanganchlorid, abgekürzt als MAMC) kristallisiert in dünnen Blättchen von blaßrosa Farbe. Typische Kristallabmessungen sind einige Quadratmillimeter für die Fläche und weniger als 1 mm für die Dicke. Von den Kristallen lassen sich leicht Schichten abheben. Das schichtweise Wachstum bewirkt an den Rändern oft Stufen. Abb. 1 zeigt ein Photo eines großen MAMC-Kristalls in ca. 6-facher Vergrößerung.

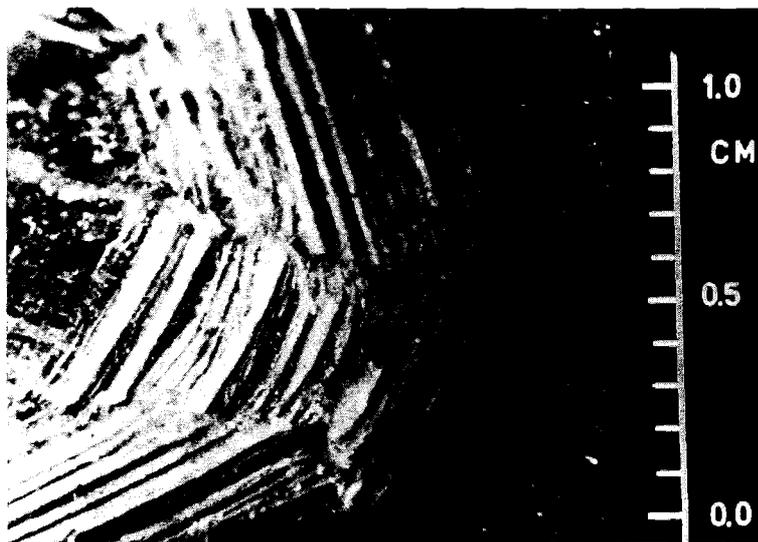


Abb. 1 Photo eines $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ Kristalls (ca. 6-fach vergrößert). Die MnCl_4^- -Schichten liegen in der Bildebene.

Die Herstellung des Kristalls wurde schon früher beschrieben /10/. Die Lösungszucht von volldeutierten Einkristallen aus den deutierten Ausgangsmaterialien erwies sich als schwierig; die erhaltenen Kristalle waren immer relativ klein. Die Herstellung volldeutierter MAMC Einkristalle von bis zu $15 \times 12 \times 1.5$ mm³ Größe gelang erstmals Frau E. Neumann von der Universität Konstanz.

2. Die Kristallstruktur

Den besten Zugang zu den perowskitähnlichen Schichtstrukturen findet man, wenn man vom kubischen Perowskit (z.B. KMnF_3) ausgeht, dann die perowskitähnliche K_2MnF_4 -Struktur betrachtet und schließlich durch Ersetzen der Kaliumatome durch (CH_3NH_3) -Moleküle zum MAMC kommt. Abb. 2 zeigt einen Vergleich der Einheitszellen der genannten Materialien.

Beginnen wir mit dem kubischen Perowskit KMnF_3 /11/. Typisch für seine Struktur sind eckenverknüpfte MnF_6 -Oktaeder, die das kubische Gerüst bilden, in dessen Mitte das Kaliumatom sitzt. Schneidet man den "Deckel" der Perowskit-Elementarzelle ab, so bleibt gerade eine "perowskitähnliche Schicht" übrig. Setzt man nun solche Schichten um eine halbe Flächendiagonale verschoben übereinander, erhält man die perowskitähnlichen Schichtstrukturen vom K_2NiF_4 - bzw. K_2MnF_4 -Typ /12/. Es ist praktisch eine Kalium-Doppelschicht entstanden, die die Ebenen der MnF_6 -Oktaeder voneinander trennt. Analoges gilt

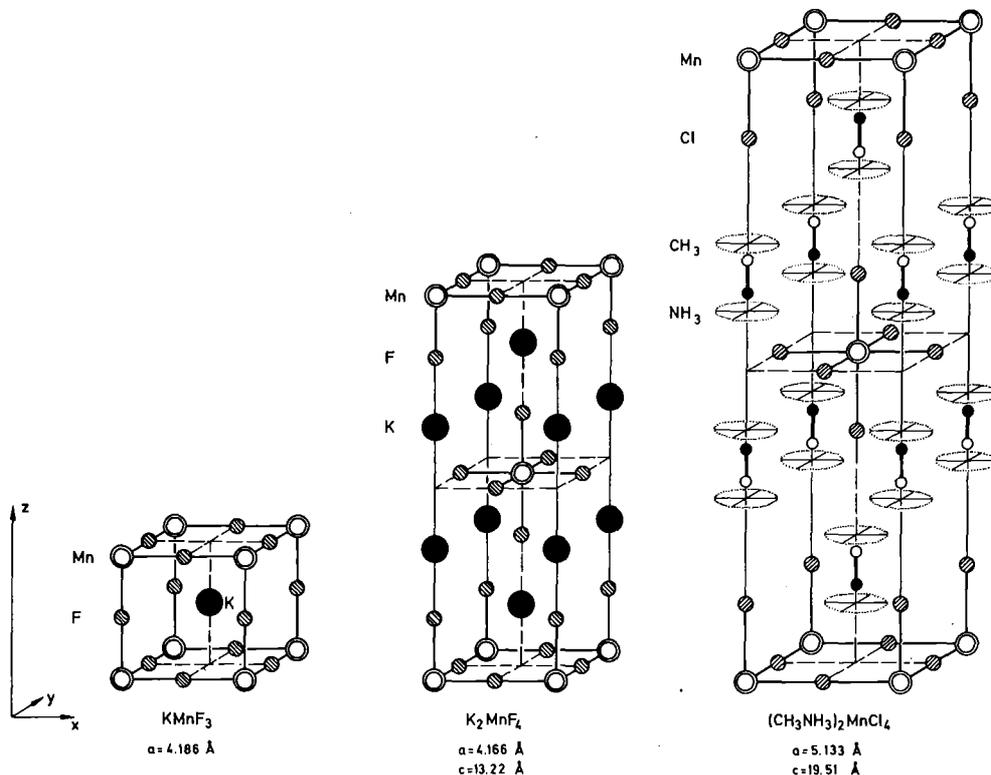


Abb. 2 Kristallstruktur von KMnF_3 , K_2MnF_4 und $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ bei hohen Temperaturen. Gemeinsames Element sind die Mangan-Halogen-Oktaeder.

für die Kristalle der K_2NiF_4 -Struktur, die $MnCl_6$ -Oktaeder enthalten, wie das Rb_2MnCl_4 . Eine noch größere Aufweitung der Elementarzelle in z-Richtung wird dadurch erreicht, daß anstelle des Kalium- bzw. des Rubidiumatoms ein organisches Molekül der Form $(C_nH_{2n+1}NH_3)$ eingebaut wird. Schon für die Methylaminverbindung $(CH_3NH_3)_2MnCl_4$ hat die Gitterkonstante in z-Richtung den beachtlichen Wert $c = 19.51 \text{ \AA}$ erreicht. Ganz rechts in Abb. 2 ist die Einheitszelle von MAMC bei hohen Temperaturen gezeigt. Die nur symbolisch angedeuteten (CH_3NH_3) -Gruppen sind im Mittel parallel zur c-Achse angeordnet und durchdringen sich gegenseitig nicht. Ordnungs- und Umordnungseffekte dieser Gruppen sind Anlaß für eine ganze Reihe von strukturellen Phasenübergängen von der hochsymmetrischen tetragonalen Struktur bei hohen Temperaturen bis zur monoklinen Modifikation bei tiefen Temperaturen.

Erste Hinweise über die Phasenfolge von MAMC lieferten optische Doppelbrechungsexperimente und Röntgenbeugungsexperimente von Knorr et al. /13/. Als Ergebnisse der Röntgenbeugung wurde unter anderem die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten gewonnen wie sie in Abb. 3 gezeigt wird.

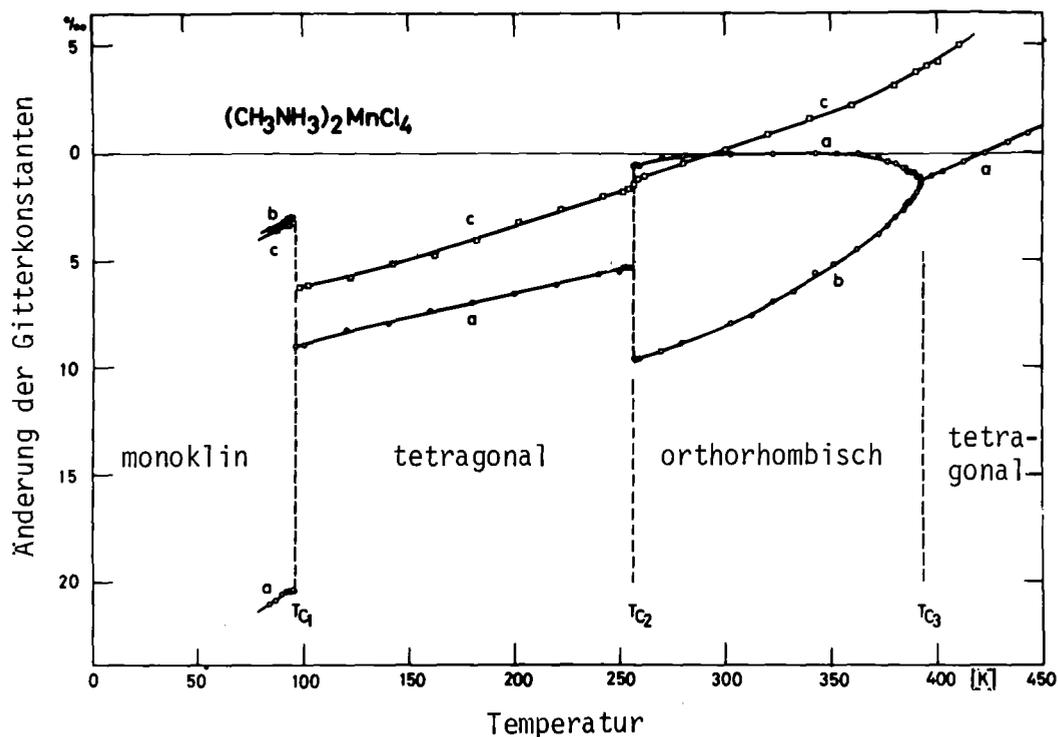


Abb. 3 Änderung der Gitterparameter von MAMC mit der Temperatur.

Zum genauen Studium der verschiedenen strukturellen Modifikationen wurden verschiedene Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt. In erster Linie sind hier die Neutronenbeugungsuntersuchungen von G.Heger et al. /3,4/ zur Strukturbestimmung von MAMC zu nennen. Es wurden die Strukturen der tetragonalen Phase bei hohen Temperaturen, der orthorhombischen Zimmertemperaturmodifikation und der tetragonalen Phase bei tiefen Temperaturen bestimmt. Für das isostrukturelle $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ (=MACdC) wurde von G.Chapuis et al. die analoge Folge von strukturellen Modifikationen mit Hilfe der Röntgenbeugung gemessen /14,15/. Für die monokline Struktur liegen bisher nur die Ergebnisse von Chapuis et al. für MACdC vor.

a) Die tetragonale Struktur bei hohen Temperaturen (HTT-Struktur)

Bei hohen Temperaturen (oberhalb $T_{c3} = 394$ K) hat MAMC die tetragonale K_2NiF_4 -Struktur, wie sie schematisch in Abb. 5 links dargestellt ist. Anstelle der Kaliumatome bei K_2NiF_4 stehen bei MAMC die (CH_3NH_3) -Moleküle, die längs der c-Achse angeordnet sind. Die Hochtemperaturphase in MAMC ist durch eine hohe Dynamik sowohl der (CH_3NH_3) -Gruppen als auch der MnCl_6 -Oktaeder gekennzeichnet. Beide Kristallbausteine haben mehrere Orientierungsmöglichkeiten, die statistisch besetzt werden. Die MnCl_6 -Oktaeder können vier verschiedene leicht ausgelenkte Positionen einnehmen, wobei das Manganatom immer liegen bleibt und sich das starre Chlor-Gerüst verkippt. Der Mittelwert der vier Orientierungen ist genau die hochsymmetrische Lage in Abb. 5. Das (CH_3NH_3) -Hantelmolekül hat acht gleichwertige Orientierungen, die durch Drehung um die c-Achse ineinander übergeführt werden können. Abb. 4 zeigt ein (CH_3NH_3) -Molekül in der HTT-Phase, bei dem alle Orientierungsmöglichkeiten angedeutet sind. Die CH_3 -Gruppe bleibt auf der Achse sitzen, während die NH_3 -Gruppe weniger symmetrische Positionen neben der Achse besetzt. Das gesamte System der (CH_3NH_3) -Hanteln und der damit über Wasserstoffbrücken gekoppelten MnCl_6 -Oktaeder

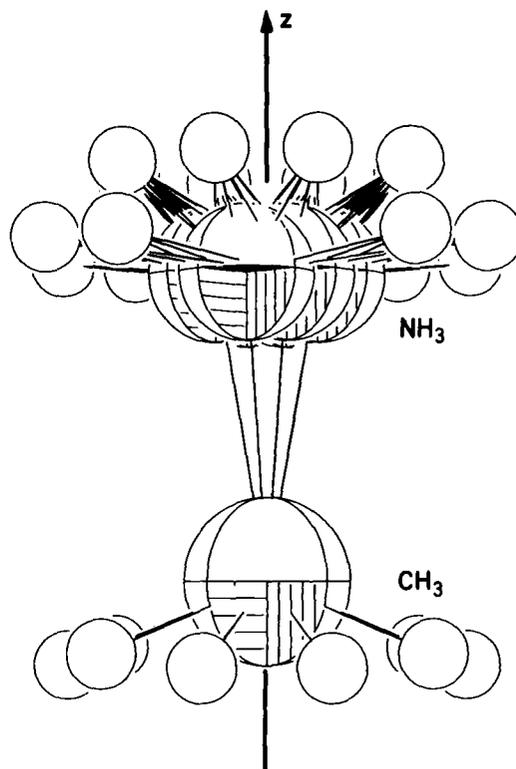


Abb. 4 (CH_3NH_3) - Molekül in der ungeordneten HTT-Struktur. Alle Möglichkeiten der Orientierung sind angedeutet.

führt sprunghafte Rotationen zwischen den möglichen Orientierungen durch. Im Mittel entsteht die in Abb. 5 gezeigte tetragonale HTT-Struktur.

- b) Der kontinuierliche Phasenübergang bei $T_{c3} = 394 \text{ K}$ und die orthorombische Struktur bei Zimmertemperatur (RTO-Struktur)

Mit sinkender Temperatur werden die sprunghaften Rotationen der Moleküle langsamer und bei $T_{c3} = 394 \text{ K}$ (beim volldeutერიerten Kristall ist $T_{c3} = 390 \text{ K}$) rasten die Moleküle schließlich in Vorzugslagen ein (die schon vorher kurzfristig besetzt waren). Dieser Phasenübergang ist kontinuierlich und lässt sich als Ordnungs-Unordnungs-Übergang klassifizieren, der aber einen displaziven Anteil hat, da gleichzeitig die CH_3 -Gruppe aus ihrer Achsenlage ausgelenkt wird. Die Verkipfung der MnCl_6 -Oktaeder von der c-Achse weg erfolgt längs der

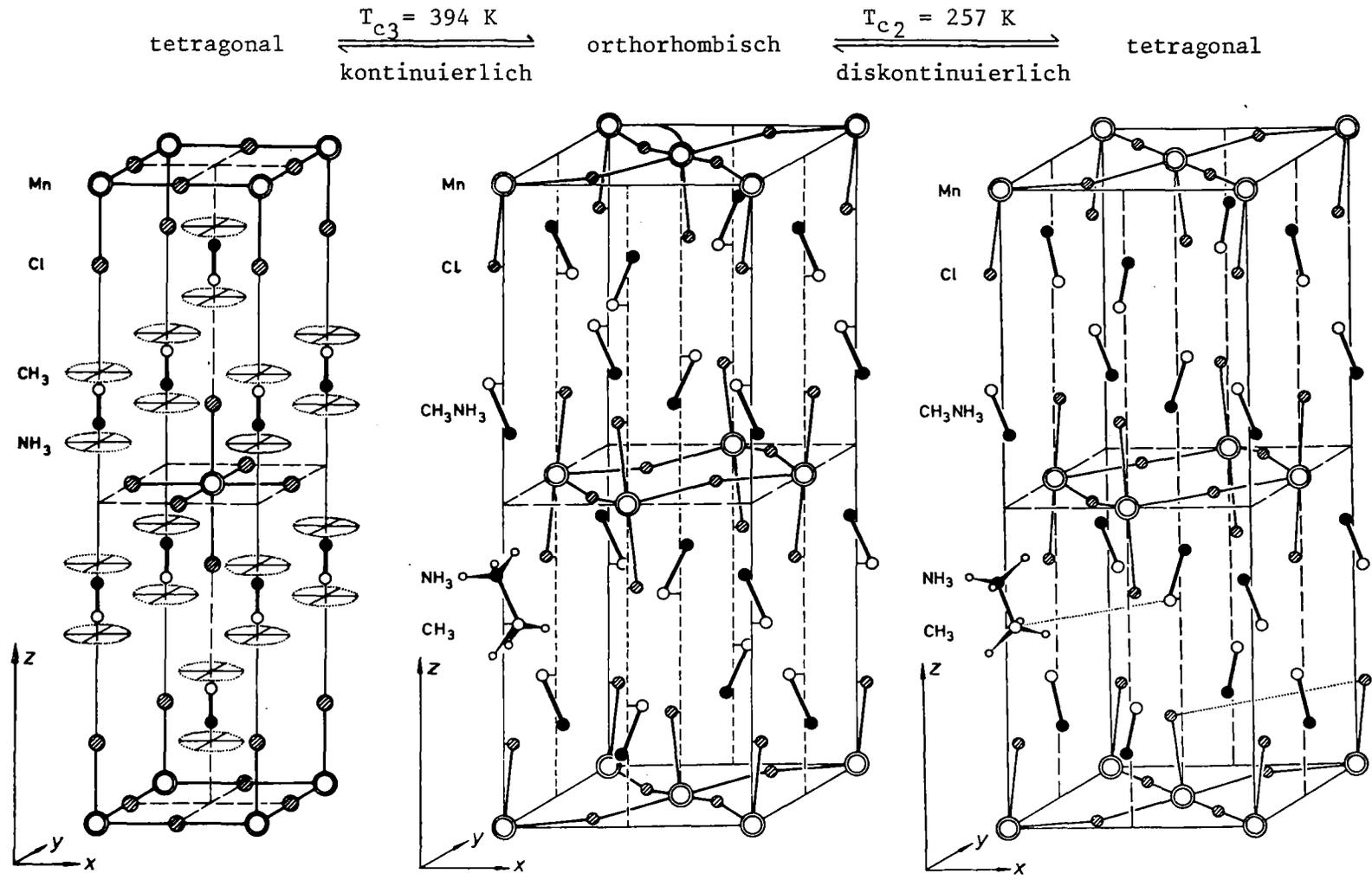


Abb. 5 Strukturelle Modifikation von MAMC: Tetragonale Hochtemperatur (HTT)-, orthorhombische Zimmertemperatur (RTO)- und tetragonale Tieftemperaturstruktur (LTT).

a-Achse der RTO-Einheitszelle (Abb. 5 Mitte) und zwar so, daß sich benachbarte Oktaeder gegeneinander neigen (antiferrodistortives Verhalten). Beim Phasenübergang treten gleichzeitig um 90° um die c-Achse gedrehte Zwillingsdomänen auf, so daß insgesamt vier aufeinander senkrechte Auslenkungen der Moleküle aus der c-Achse möglich sind. Die RTO-Phase läßt sich - abgesehen vom displaziven Anteil (Verschiebung der CH_3 -Gruppe) - als Momentbild der HTT-Struktur verstehen. Der Phasenübergang bei T_{c3} bewirkt eine Verdopplung der Elementarzelle.

c) Der diskontinuierliche Phasenübergang bei $T_{c2} = 257$ K und die tetragonale Struktur bei tiefen Temperaturen (LTT-Struktur)

Beim Phasenübergang bei $T_{c2} = 257$ K findet eine Umorientierung der Verkipfung der MnCl_6 -Oktaeder und der (CH_3NH_3) -Gruppen statt. Waren die Auslenkungen bisher in Richtung der x- oder y-Achse, so zeigen sie nun in Richtung der Flächendiagonale zwischen x- und y-Achse. a- und b-Achse sind wieder gleich lang. Dadurch entsteht wieder eine "overall" tetragonale Symmetrie mit einer vierzähligen Schraubenachse. Abb. 5 zeigt ganz rechts die LTT-Struktur von MAMC. Der Kristall ist in der LTT-Phase nicht verzwillingt.

d) Der diskontinuierliche Phasenübergang bei $T_{c1} = 95$ K und die monokline Struktur bei tiefen Temperaturen (MLT-Struktur)

Bei $T_{c1} = 95$ K erfolgt eine besonders drastische sprunghafte Änderung der Gittermetrik. Die perowskitähnlichen Ebenen zeigen eine Verzerrung ihres quadratischen Grundmusters und die Stapelfolge der Schichten wird instabil. Ein monokliner Winkel von 91° ist die Folge. Für die (CH_3NH_3) -Hanteln, die Kristallbausteine mit der höchsten Dynamik, bedeutet die monokline Konfiguration den Zustand kleinster Beweglichkeit; sie werden durch drei fast gleich-

starke Wasserstoffbrücken N-H...Cl an die umgebenden MnCl_6 -Oktaeder gebunden. In der MLT-Phase ist der Kristall wiederum verzwillingt.

Innerhalb der MLT-Phase tritt bei $T_N = 45$ K ein magnetischer Phasenübergang auf. Er führt von einer quasi zweidimensionalen antiferromagnetischen Vorordnung innerhalb der perowskitähnlichen Schichten zu einer langreichweitigen dreidimensionalen antiferromagnetischen Ordnung bei $T < T_N$.

3. Einiges zum dynamischen Verhalten

An MAMC und eng verwandten Substanzen wurden schon vielfältige Messungen zu ihrem dynamischen Verhalten in verschiedenen Frequenzbereichen durchgeführt.

Von R.Blinc et al. /16/ wurden NMR (Nuclear Magnetic Resonance) Messungen an den Protonen der (CH_3NH_3) - Gruppe in MACdC durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, daß sich die behinderte Rotation sowohl der CH_3 -Gruppen als auch der NH_3 -Gruppen bis in die monokline Phase hinein fortsetzt, wo die Bewegungen der C-N-Molekülachse um die c-Achse des Kristalls schon längst eingefroren sind; letzteres geht aus Kernresonanzmessungen am Stickstoffatom der NH_3 -Gruppe hervor (J.Seliger et al. /17/). Auch an den Chloratomen der MnCl_6 -Oktaeder wurden Kernresonanzmessungen durchgeführt (R.Kind und J.Roos /18/). Dabei konnte zwischen den Cl(1) in der Manganebene und den Cl(2) über bzw. unter den Manganatomen unterschieden werden. Ebenso wie für die (CH_3NH_3) - Gruppen liegen für beide Chloratome die Resonanzfrequenzen im Megahertzbereich, also weit unterhalb der Frequenzen, die den optischen Messungen und der Neutronenstreuung normalerweise zugänglich sind (THz-Bereich). Sämtliche genannten Resonanzeffekte werden von den diskontinuierlichen Phasenübergängen stark beeinflusst. Ähnliches gilt für die statische Dielektrizitätskonstante, die einmal bei ca. 1KHz (A. Levstik et al. /19/) und neuerdings für ca. 1 THz (B.Schröder et al. /20/) gemessen wurde.

Eine wichtige Information über das Phononenspektrum liefern Raman- und Infrarot-Messungen. Es wurden die Eigenfrequenzen für die optisch aktiven Gitterschwingungen im Zentrum der Brillouinzone (Γ -Punkt) bestimmt. Bei den Raman-Messungen von W. Dultz und J.F. Scott /21/ und später auch von M. Couzi et al. /22/ wurden unterhalb von T_{c_3} für $T \rightarrow T_{c_3}$ Hinweise auf das Weichwerden einer Mode gefunden. Oberhalb T_{c_3} konnte die entsprechende Mode nicht gefunden werden. Wegen experimenteller Unsicherheiten kann jedoch noch keine endgültige Aussage gemacht werden.

Besonders ausführliche Untersuchungen wurden mit Hilfe der FIR-Spektroskopie gemacht. Ausgehend von Messungen an einfacheren Systemen wie KMnF_3 (K. Strobel et al. /23/) und K_2MnF_4 (H. Bürger et al. /24/) und einer genauen gruppentheoretischen Analyse (R. Geick und K. Strobel /9/) konnten die komplizierten FIR-Spektren von MAMC (s. /25/) analysiert werden.

Weiterhin wurde das Reflexionsspektrum für einen deuterierten MAMC Kristall gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 6 dargestellt. Erwartungsgemäß ergab sich im Bereich der externen Schwingungen keine Änderung im Vergleich zu den Spektren von MAMC. (Die internen Schwingungen wurden von A. Oxtton und O. Knop /26/ analysiert.)

Ein interessantes Ergebnis brachte der Vergleich zwischen MAMC und $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ (\equiv EAMC). Aufgrund der zahlreichen abgesicherten Informationen über Anzahl und Frequenzbereiche der einzelnen optisch aktiven Schwingungstypen konnte eine isolierte Mode im FIR-Spektrum von EAMC und von $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ (\equiv EAC) (s. Abb. 7) mit großer Wahrscheinlichkeit einer Knickschwingung des $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3$ -Moleküls zugeordnet werden, die für die leichte Diskontinuität des HTT-RTO-Phasenübergangs in EAMC verantwortlich ist. Im Zusammenhang mit den Ergebnissen der inkohärenten Neutronenstreuung an EAMC (s. III) 2.c)) wird hierauf noch näher eingegangen.

Abb. 6

Reflexionsvermögen von MAMC-D im Infraroten bei verschiedenen Temperaturen. Es wurden nur Schwingungen in den Schichten gemessen ($\vec{E} \perp \vec{c}$).

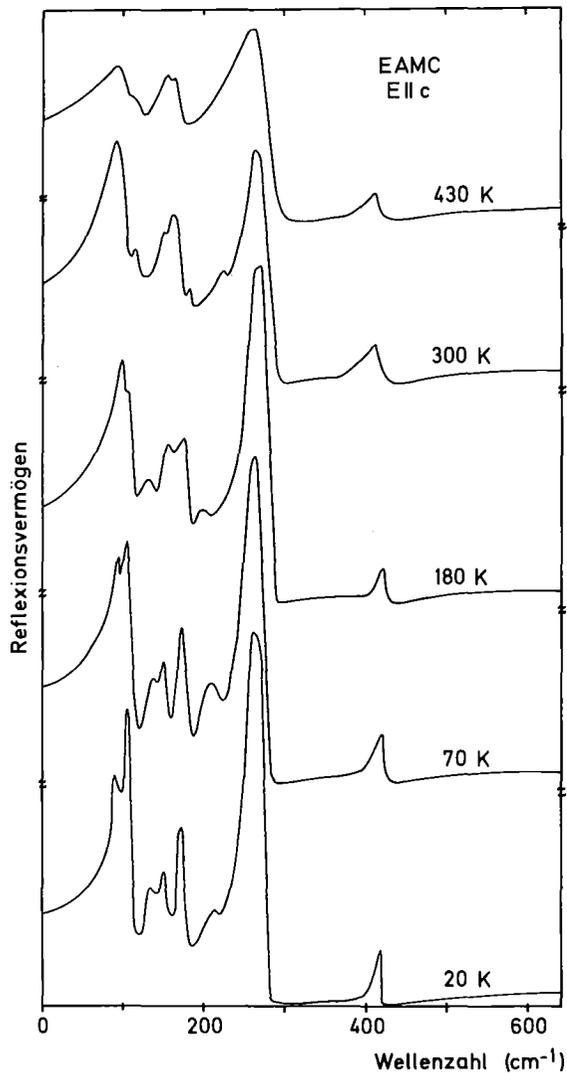
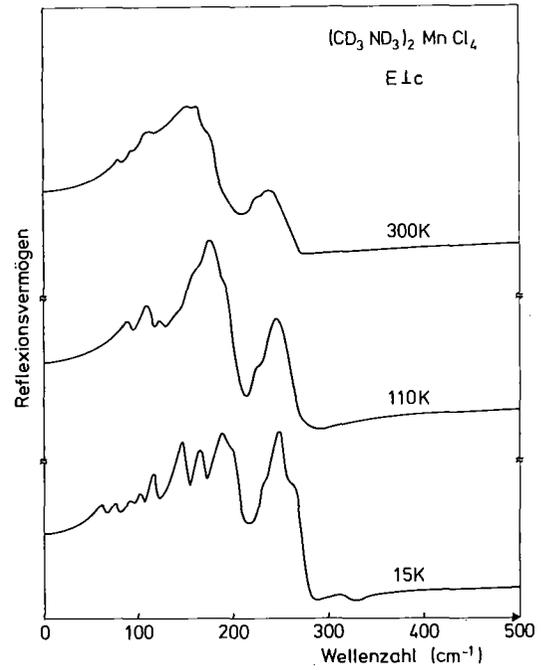
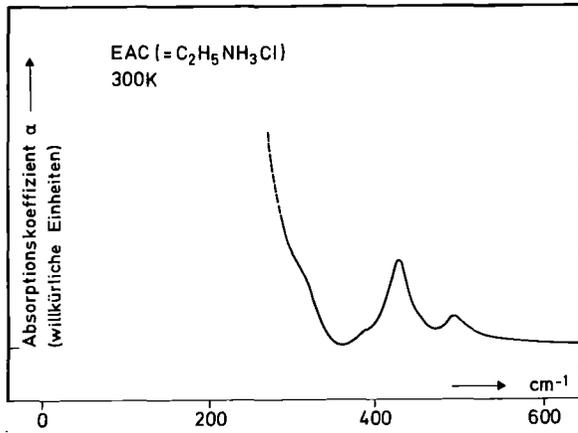


Abb. 7

Reflexionsvermögen von EAMC (s. auch /27/) bei verschiedenen Temperaturen und Verlauf des Absorptionskoeffizienten α von $C_2H_5NH_3Cl$ bei 300 K. Beiden Substanzen ist die Anregung bei ca. 400 cm^{-1} gemeinsam.

Aus allen genannten Messungen und einem kleinen Vorgriff auf die Neutronenstreudaten lässt sich ein Schema für die Frequenzbereiche der Schwingungstypen in MAMC bilden, wie es in Abb. 8 gezeigt ist. Die im folgenden behandelten Neutronenstreumessungen überstreichen den Bereich von 0.1 bis ca. 50 THz.

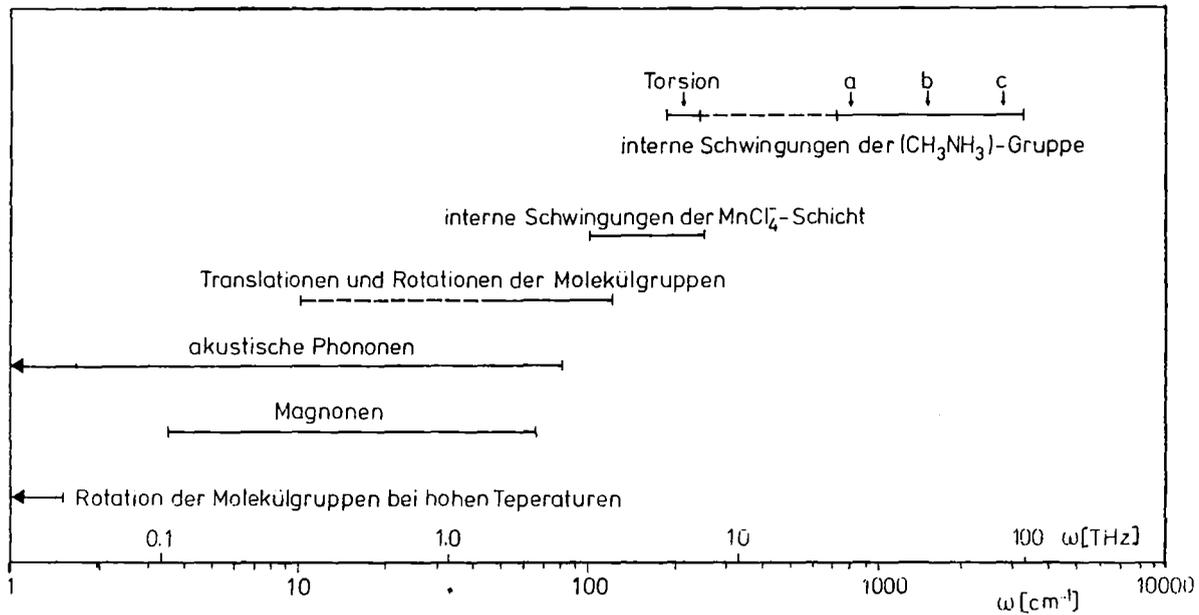


Abb. 8

Übersicht über die Frequenzbereiche der einzelnen Schwingungstypen in MAMC. Im Bereich der internen Schwingungen der CH₃NH₃-Gruppe zeigt a die Frequenz der C-N-Streckschwingung, b die Frequenz der C-H- bzw. N-H-Biegeschwingung und c die Frequenz der C-H- bzw. N-H-Streckschwingung an.

II) NEUTRONENSTREUUNG

1. Grundlegendes

Neutronen sind zur Erforschung von Festkörpern sehr gut geeignete Sonden, denn

1. dringen sie tief in Materie ein, da sie keine Ladung tragen;
2. ist die Energie thermischer Neutronen $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ (\vec{k} ist der Wellenvektor des Neutrons) im Bereich der Energie von elementaren Anregungen des Festkörpers;
3. ist gleichzeitig die de Broglie Wellenlänge der thermischen Neutronen $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ von der Größenordnung der Atomabstände;
4. tragen sie ein magnetisches Moment ($\mu = -1.913 \mu_N$) und können daher mit den magnetischen Momenten der Elektronen in Festkörpern in Wechselwirkung treten. (Der Spin der Neutronen ist $S_z = \pm 1/2$).

Die Wechselwirkung zwischen den Neutronen und den Gitterbausteinen kann sowohl ohne Energieübertrag (elastische Streuung) als auch mit Energieübertrag (inelastische Streuung) erfolgen. Elementare Anregungen, die bei der inelastischen Streuung angeregt werden können, sind Magnonen und Phononen. Diese zeigen im reziproken Gitter eine Dispersion längs bestimmter Richtungen und die Phononen außerdem eine Polarisation (longitudinal oder transversal). Magnonen sind in der Regel Spinfluktuationen transversal zur magnetischen Vorzugsrichtung. Zu ihrer Anregung (oder Vernichtung) muß sowohl der Energieerhaltungssatz erfüllt sein:

$$\hbar\omega = E - E_0 \quad (\text{II.1})$$

($\hbar\omega$: Energie der Anregung; E : Energie des gestreuten Neutrons; E_0 : Energie des einfallenden Neutrons), als auch der Impulserhaltungssatz:

$$\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad (\text{II.2})$$

Im Fall der Streuung an Phononen muß außerdem der Wellenvektor des Neutrons eine Komponente parallel zum Polarisationsvektor \vec{e} des Phonons besitzen, im Fall der Streuung an Magnonen senkrecht zu den Spinfluktuationen. Die Variation der drei Größen \vec{Q} , \vec{k}_0 und E_0 ermöglicht es, gezielt einzelne Phononen bzw. Magnonen anzuregen und dann die gestreuten Neutronen des Wellenvektors \vec{k} nach ihrer Energie E zu analysieren. Je nachdem ob dabei die Energie E oder der Impulsübertrag \vec{Q} konstant gehalten wird, spricht man von "constant-energy-scans" oder von "constant-Q-scans".

Zur genauen Planung und Analyse solcher Messungen muß man sich jedoch etwas genauer mit dem Wirkungsquerschnitt für die Streuung von Neutronen in Festkörpern beschäftigen.

2. Wirkungsquerschnitte

Ausführliche Theorien und ihre Herleitung zum Gebiet der Neutronenstreuung finden sich in /28 - 36/. Hier sollen nur grundlegende Definitionen, Endformeln und einige Spezialfälle angegeben werden.

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Neutron mit der Energie E_0 und dem Wellenvektor \vec{k}_0 nach einem Streuprozess im Raumwinkelsegment $d\Omega$ gefunden werden kann und dann die Energie E und den Wellenvektor \vec{k} hat, wird durch den doppeltdifferentiellen Wirkungsquerschnitt $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}$ beschrieben. Er ist in der Born'schen Näherung /30/ :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k}{k_0} \left(\frac{M}{2\pi}\right)^2 |\langle \vec{k} | \langle f | H' | i \rangle | \vec{k}_0 \rangle|^2 \cdot \delta \left(\frac{E - E_0}{\hbar} - \omega \right) \quad (\text{II.3})$$

M ist die Neutronenmasse, i bzw. f Anfangs- bzw. Endzustand des Systems und H' der Wechselwirkungsoperator. Der doppeltdifferentielle Wirkungsquerschnitt läßt sich aufspalten:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = A(\vec{Q}) \cdot S(\vec{Q}, \omega) \quad (\text{II.4})$$

wobei

$$A(\vec{Q}) = \frac{k}{k_0} \left(\frac{M}{2\pi}\right)^2 \cdot |V(\vec{Q})|^2 \quad (\text{II.5})$$

mit dem Zweiteilchen-Wechselwirkungspotential $V(\vec{Q})$ den Streumechanismus beschreibt, während das Streugesetz:

$$S(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{i\omega t} \sum_{j, \ell} \langle e^{-i\vec{Q}\vec{r}_j(t)} e^{i\vec{Q}\vec{r}_\ell(0)} \rangle_T \quad (\text{II.6})$$

nur durch die Systemeigenschaften bestimmt wird.

$\langle \rangle_T$ bedeutet die thermische Mittelung. Führt man den Dichteoperator:

$$\rho(\vec{Q}, t) = \int d^3r e^{-i\vec{Q}\vec{r}} \sum_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j(t)) = \sum_j e^{-i\vec{Q}\vec{r}_j(t)} \quad (\text{II.7})$$

ein, so läßt sich das Streugesetz auch als Fouriertransformierte der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion:

$$\langle \rho(\vec{Q}, t) \rho^*(\vec{Q}, 0) \rangle \quad (\text{II.8})$$

schreiben:

$$S(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{i\omega t} \langle \rho(\vec{Q}, t) \rho^*(\vec{Q}, 0) \rangle_T \quad (\text{II.9})$$

a) Kernstreuung

Im Fall der Streuung der Neutronen an den Atomkernen ist die Dichte-Dichte-Korrelation in (II.9) als Korrelation der Teilchendichte (II.7) im Gitter zu interpretieren. Diese läßt sich zusammensetzen aus der Ruhelage \vec{r}^0 und der Aus-

lenkung \vec{u} :

$$\vec{r} = \vec{r}^0 + \vec{u} \quad (\text{II.10})$$

Setzt man in (II.6) die Ruhelage ein, so erhält man das Streugesetz für die Neutronenbeugung; Berücksichtigung der Auslenkungen führt zur inelastischen Neutronenstreuung (Anregung und Vernichtung von Phononen). Da verglichen mit der de Broglie Wellenlänge des Neutrons der Atomkern als Streuzentrum sehr klein ist, kann man bei der Kernstreuung das Konzept der isotropen Streulänge b_ℓ des Kerns benutzen. Jedoch können in einem realen Kristall verschiedene Isotope eines Atoms auftreten, die vollkommen verschiedene Streulänge haben, so daß man im allgemeinen nur von einem Mittelwert der Streulängen $\langle b_\ell \rangle^2$ und der Abweichung davon $\langle b_\ell^2 \rangle - \langle b_\ell \rangle^2$ sprechen kann. Diese beiden Komponenten der Streulänge geben zu unterschiedlichen Streuverhalten Anlaß, nämlich der kohärenten $\langle b \rangle^2 = (b_{\text{koh}})^2$ und der inkohärenten $\langle b_\ell^2 \rangle - \langle b_\ell \rangle^2 = (b_{\text{ink}})^2$ Streuung. Der doppeltdifferentielle Streuquerschnitt setzt sich in analoger Weise aus einem kohärenten und einem inkohärenten Anteil zusammen:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)_{\text{koh}} + \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)_{\text{ink}} \quad (\text{II.11})$$

Die Endformel für die kohärente elastische Kernstreuung lautet /31/ :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{koh}} = \frac{(2\pi)^3}{V_0} \cdot N \cdot \sum_{\vec{\tau}} \delta(\vec{Q} - \vec{q} - \vec{\tau}) \cdot \delta(\omega) \cdot |g_j(\vec{Q})_{e1}|^2 \quad (\text{II.12})$$

V_0 ist das Volumen der Einheitszelle;

N ist die Anzahl der Streuzentren;

$\vec{\tau}$ ist ein reziproker Gittervektor;

$\delta(\vec{Q} - \vec{\tau})$ sorgt für die Quasi-Impulserhaltung und

$\delta(\omega)$ für die Energieerhaltung.

$$g_j(\vec{Q})_{el} = \sum_{\ell} b_{\ell}^{koh} e^{-W_{\ell}} \cdot e^{i\vec{T}\vec{r}_{\ell}} \quad (II.13)$$

ist der elastische Strukturfaktor

mit

b_{ℓ}^{koh} : kohärente Streulänge des Atoms ℓ

$e^{-W_{\ell}}$: Debye-Waller-Faktor des Atoms ℓ .

In der harmonischen Näherung ist W_{ℓ} durch

$2 W_{\ell}(\vec{Q}) = \langle (\vec{Q} \cdot \vec{u}_{\ell})^2 \rangle$ definiert und ist über die-

ses mittlere Auslenkungsquadrat ein Maß für die

"Unschärfe" der Kernposition \vec{r}_{ℓ}^0 .

Die Messung von Intensitäten von elastischen Reflexen liefert direkt die relative Größe der elastischen Strukturfaktoren !

Zur Planung und Analyse von Einphononenmessungen benötigt man die Kenntnis des doppeltdifferentiellen inelastischen kohärenten Streuquerschnittes

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)_{koh} = k/k_0 \cdot \frac{(2\pi)^3}{V_0} \cdot \sum_{\vec{\tau}} \delta(\vec{Q} - \vec{q} - \vec{\tau}) \cdot \delta(\omega \mp \omega_j(\vec{q})) \cdot \frac{\hbar(n_j(\vec{q}) + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2})}{2\omega_j(\vec{q})} \cdot |g_j(\vec{Q})|_{inel}^2 \quad (II.14)$$

Hierbei steht das obere Vorzeichen für die Erzeugung und das untere Vorzeichen für die Vernichtung eines Phonons.

Der Faktor

$\delta(\vec{Q} - \vec{q} - \vec{\tau})$ bewirkt die Quasi-Impulserhaltung;

$\vec{q} = \vec{Q} - \vec{\tau}$ ist der Wellenvektor des Phonons in der Brillouinzone, auf deren Zentrum $\vec{\tau}$ zeigt;

$\delta(\omega \pm \omega_j(\vec{q}))$ beschreibt die Energieerhaltung beim inelastischen Streuprozeß;

$\omega_j(\vec{q})$ ist die Phononenfrequenz;

$n_j(\vec{q})$ ist die Besetzungswahrscheinlichkeit
und

$$g_j(\vec{Q})_{\text{inel}} = \sum_{\ell} \frac{b_{\ell}^{\text{koh}}}{\sqrt{m_{\ell}}} (\vec{e}(\ell\vec{q}j) \cdot \vec{Q}) e^{-W_{\ell}} e^{i\vec{Q}\vec{r}_{\ell}} \quad (\text{II.15})$$

der inelastische Strukturfaktor mit

m_{ℓ} : Masse des Atoms ℓ

$\vec{e}(\ell\vec{q}j)$: Polarisationsvektor des j -ten Phononenzweiges;
er hängt mit der Teilchenauslenkung über

$$\vec{u}(m,\ell) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q},j} \frac{\vec{e}(\ell\vec{q}j)}{\sqrt{m_{\ell}}} \cdot A \cdot e^{i(\vec{q}\vec{r}_{\ell} - \omega_j t)} \quad (\text{II.16})$$

(m bezeichnet die Elementarzelle, A ist die Amplitude der Mode).

Im Abschnitt III.2 benötigen wir den inelastischen inkohärenten Streuquerschnitt /31/ :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)_{\text{ink}} = k/k_0 \sum_{\ell} \left(\frac{b_{\ell}^{\text{ink}}}{\sqrt{m_{\ell}}}\right)^2 \cdot e^{-2W_{\ell}(\vec{Q})} \cdot \sum_{\vec{q},j} |\vec{e}(\ell\vec{q}j) \cdot \vec{Q}|^2 \cdot \frac{\hbar(n_j(\vec{q} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}))}{2\omega_j(\vec{q})} \cdot \delta(\omega - \omega_j(\vec{q})) \quad (\text{II.17})$$

der eine Art verallgemeinerte Zustandsdichte der Phononen $G(\omega)$ für MAMC liefert. Bei kubischen Bravaisgittern enthält er die normierte Phononenzustandsdichte

$$Z(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_{j,q} \delta(\omega - \omega_j(\vec{q})) \quad (\text{II.18})$$

Im Gegensatz zum Fall der kohärenten Streuung ist der Impulserhaltungssatz bei der inkohärenten Streuung nicht erfüllt.

b) Magnetische Streuung

Im Fall der Wechselwirkung des magnetischen Moments des Neutrons mit dem Gesamtspin der Elektronenhülle ist die Dichte-Dichte-Korrelation in (II.9) als Korrelation der Spindichte im Gitter zu interpretieren. Der Formalismus ist im Prinzip der gleiche wie bei der Kernstreuung, nur muß wegen der relativ großen Ausdehnung der Elektronenhülle die Streulänge durch den atomaren Formfaktor $F(\vec{Q})$ ersetzt werden. Ein allgemeiner Ansatz für den doppeltdifferentiellen Streuquerschnitt, wie er sich bei Domb und Green /33/ (2.5) und bei Marshall und Lovesey /28/ (8.26a) findet, sieht für ein magnetisches Ion pro Elementarzelle folgendermaßen aus:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{1}{h} \cdot k/k_o \quad (I)$$

$$\cdot \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c^2}\right)^2 \quad (II)$$

$$\cdot \left(\frac{1}{2} g(\vec{Q})\right)^2 \quad (III)$$

$$\cdot e^{-2W(\vec{Q})} \quad (IV) \quad (II.19)$$

$$\cdot \sum_{\alpha \beta} \left\{ \delta_{\alpha\beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{Q^2} \right\} \quad (V)$$

$$\cdot \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \cdot \sum_r \langle S_o^\alpha(0) S_r^\beta(t) \rangle e^{i\vec{Q}\vec{r}} \quad (VI)$$

Die Terme (I)-(IV) bedürfen keiner weiteren Erläuterung;

(V) ergibt sich automatisch aus der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung.

(VI) ist der wesentliche Faktor, der weiter betrachtet werden soll; in Vektorschreibweise gilt:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right) \sim \int \sum \langle \vec{S}_o(0) \vec{S}_r(r) \rangle e^{i\vec{Q}\vec{r}} e^{i\omega t} dt \quad (II.20)$$

Auch die Spin-Spin-Korrelationsfunktion läßt sich in einen elastischen und einen inelastischen Anteil aufspalten:

$$\langle S^z \rangle \langle S^z \rangle \sim M^2(T) \quad (\text{II.21})$$

ist für die elastische magnetische Streuung verantwortlich; $M(T)$ ist die (temperaturabhängige) Untergittermagnetisierung.

$$\langle S^x(0) S^x(t) \rangle \quad \text{und} \quad \langle S^y(0) S^y(t) \rangle \quad (\text{II.22})$$

lassen sich analog zur Phononenentwicklung bei der Teilchen-Teilchen-Korrelation nach Magnonen entwickeln und liefern damit den inelastischen Anteil der magnetischen Neutronenstreuung.

Im weiteren soll nur die longitudinale (elastische) Komponente der Spin-Spin-Korrelationsfunktion betrachtet werden. Sie läßt sich aufspalten in einen Anteil, der einem geordneten Spinsystem entspricht (wie oben stillschweigend angenommen), und einen Anteil, der ein ungeordnetes Spinsystem beschreibt /36/:

$$\langle S_{R_i}(0) S_{R_j}(t) \rangle = \langle S_{R_i} \rangle \langle S_{R_j} \rangle + \{ S_{R_i}(0) S_{R_j}(t) - \langle S_{R_i} \rangle \langle S_{R_j} \rangle \} \quad (\text{II.23})$$

Der zweite Term gibt zur diffusen (kritischen) Streuung Anlaß:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{krit}} \sim \sum_{R_i} \sum_{R_j} \int e^{i\omega t} \{ S_{R_i}(0) S_{R_j}(t) - \langle S_{R_i} \rangle \langle S_{R_j} \rangle \} dt \quad (\text{II.24})$$

Integration über die Frequenz liefert die quasielastische Näherung für die kritische Streuung

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{krit}} \sim \sum_{ij} \chi_{ij} e^{i\vec{Q}\vec{r}} \quad (\text{II.25})$$

χ ist hier die longitudinale magnetische Suszeptibilität

$$\chi_{\parallel} = \chi_{ij}^{zz} \sim \sum_{R_i, R_j} \{ \langle S_{R_i}^z S_{R_j}^z \rangle - \langle S_{R_i}^z \rangle \langle S_{R_j}^z \rangle \} \quad (\text{II.26})$$

Im geordneten Fall gilt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{geordnet}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{krit}} \sim \alpha (M(T))^2 + \chi_{\parallel} (T) \quad (\text{II.27})$$

$\chi_{\parallel} (T)$ steht hierbei für einen ungeordneten Restanteil, für $T \rightarrow 0$ wird $\frac{d\sigma}{d\Omega} \rightarrow \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{geordnet}}$ und $\chi_{\parallel} \rightarrow 0$.

Im ungeordneten Fall (für einen Antiferromagneten $T > T_N$) liefert $\langle S_{R_i}^z \rangle \langle S_{R_j}^z \rangle$ keinen Beitrag:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{krit}} \sim \chi_{\parallel} \quad (\text{II.28})$$

Die Intensität der kritischen Streuung ist also direkt proportional zur Suszeptibilität.

Die Form (im \vec{Q} -Raum) der Intensitätsverteilung der kritischen Streuung kann man in vielen Fällen mit Hilfe der Ornstein-Zernike Korrelationsfunktion beschreiben /37/; es ergibt sich eine Lorentz-Form

$$\chi(\vec{q}) \sim (\kappa^2(T) + q^2)^{-1} \quad (\text{II.29})$$

wobei κ die Linienbreite der Intensitätsverteilung ist.

Diese Betrachtungen gelten nur für χ_{\parallel} , für χ_{\perp} sind gesonderte Überlegungen nötig.

III) NEUTRONENSTREUEXPERIMENTE

1. Zum Unterschied der Streueigenschaften von deuteriertem und nicht-deuteriertem MAMC

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ besteht aus fünf Elementen mit teilweise sehr unterschiedlichen Streueigenschaften:

	Mn	Cl	C	N	H bzw.	D
Masse (amu)	55	35	12	14	1	2
$\sigma_{\text{koh}} [10^{-28} \text{m}^2]$	1.75	11.53	5.55	11.01	1.76	5.60
$\sigma_{\text{ink}} [10^{-28} \text{m}^2]$	0.32	3.5	0.0	0.4	79.9	2.0

*)

Da bei einem Neutronenstreuexperiment die Intensität der gestreuten Neutronen proportional zum Betragsquadrat des gesamten Streuquerschnitts ist, erhält man im allgemeinen eine Überlagerung von kohärenter und inkohärenter Streuung. Das heißt aber, daß bei Experimenten, bei denen die kohärenten Streueigenschaften eines Materials ausgenutzt werden (Strukturbestimmung mittels elastischer Streuung; Einphononenmessung mittels inelastischer Neutronenstreuung), die inkohärente Streuung einen störenden Untergrund liefert. Der Wasserstoff - in MAMC mit 12 Atomen pro Formeleinheit das häufigste Element - zeichnet sich durch ein besonders ungünstiges Verhältnis $\sigma_{\text{ink}}/\sigma_{\text{koh}} = 79.9/1.76 \approx 45$ aus, so daß kohärent elastische Messungen an MAMC sehr erschwert werden.

Hier kann man sich durch vollständiges Deuterieren des Kristalls helfen. Für Deuterium ist das Verhältnis von kohärentem zum inkohärentem Streuquerschnitt wesentlich günstiger: $\sigma_{\text{ink}}/\sigma_{\text{koh}} = 2.0/5.6 \approx 0.36$. Heger u.a. /10/ haben

*) aus /34/

Pulverspektren sowohl für MAMC als auch für MAMC-D bei gleichen Bedingungen aufgenommen. Sie werden in Abb. 9 miteinander verglichen. Während bei MAMC die einzelnen Reflexe nur schwer identifizierbar sind, heben sie sich bei MAMC-D ganz deutlich von Untergrund ab.

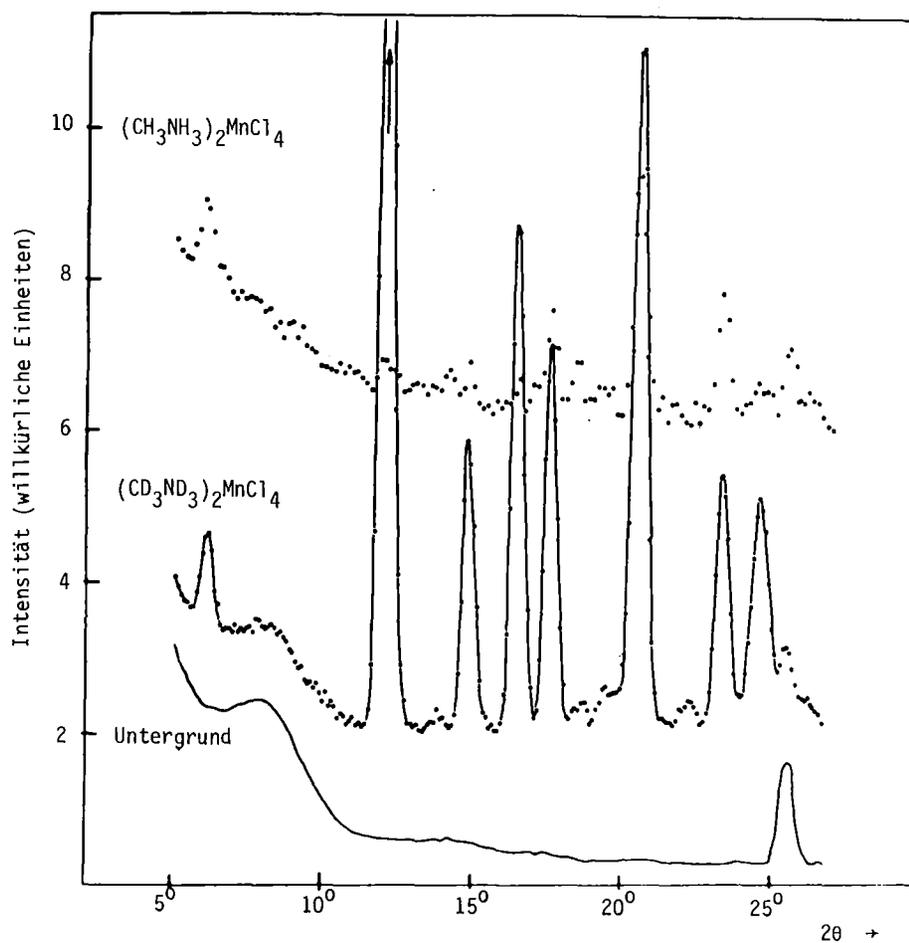


Abb. 9

Vergleich von Neutronenstreuintensitäten von nichtdeutertem und deutertem MAMC-Pulver. Die Deuterierung verbessert das Peak-zu-Untergrund Verhältnis ganz erheblich.

Noch wichtiger wird die Verwendung deuterierter Proben bei Einphononenmessungen mittels inelastischer kohärenter Neutronenstreuung. Hier wird der Streuquerschnitt σ noch mit der reziproken Masse für jedes Atom gewichtet. Wegen der kleinen Masse des Wasserstoffes (und auch des Deuteriums) wird damit sein Beitrag zur gesamten Streuintensität absolut dominierend. Für nichtdeutertes MAMC verschwinden inelastische kohärente Beiträge im inelastischen inkohärenten Untergrund. Daher sind Einphononenmessungen an nichtdeutertem Material praktisch unmöglich !

2. Bestimmung der verallgemeinerten Phononenzustandsdichten an Pulverproben mit der Flugzeitmethode

Wie aus (II.17) und (II.18) hervorgeht, ist der inelastische doppelt-differentielle Streuquerschnitt für inkohärente Streuer im Falle kubischer Systeme mit nur einer Atomsorte und ohne Mehrphononenanregungen der Phononenzustandsdichte proportional. Die Summation über alle Phononenzweige j und alle \vec{q} -Werte wird in der Praxis erreicht durch Streuung an einer Pulverprobe, die alle Kristallorientierungen gleichzeitig anbietet /38/. Im allgemeinen Fall eines nicht kubischen Systems mit verschiedenen Atomsorten in der Einheitszelle erhält man eine komplizierte Überlagerung der verschiedenen Streubeiträge. Man spricht dann von einer "verallgemeinerten Zustandsdichte" $G(\omega)$.

a) Experimentelles

Eine Meßanordnung für Flugzeitmessungen ist in Abb. 10 schematisch dargestellt. Der aus dem Reaktor kommende Neutronenstrahl wird durch einen rotierenden Kristall in monochromatische Impulse zerteilt und trifft dann auf die pulverförmige Streuprobe. Die dort gestreuten Neutronen werden in einer

kreissegmentförmigen Multidetektoranordnung nachgewiesen. Der Flugweg der Neutronen vom Drehkristall bis zu den Detektoren ist für jeden Streuwinkel gleich groß, so daß eine Energieanalyse der gestreuten Neutronen mit Hilfe der Flugzeitbestimmung durchgeführt werden kann. Dazu werden die in jeder einzelnen Zählrohrbank registrierten Impulse in einem Vielkanalanalysator nach der Ankunftszeit geordnet. Der Zeitnullpunkt wird durch die Reflexionsstellung des Drehkristalls geliefert.

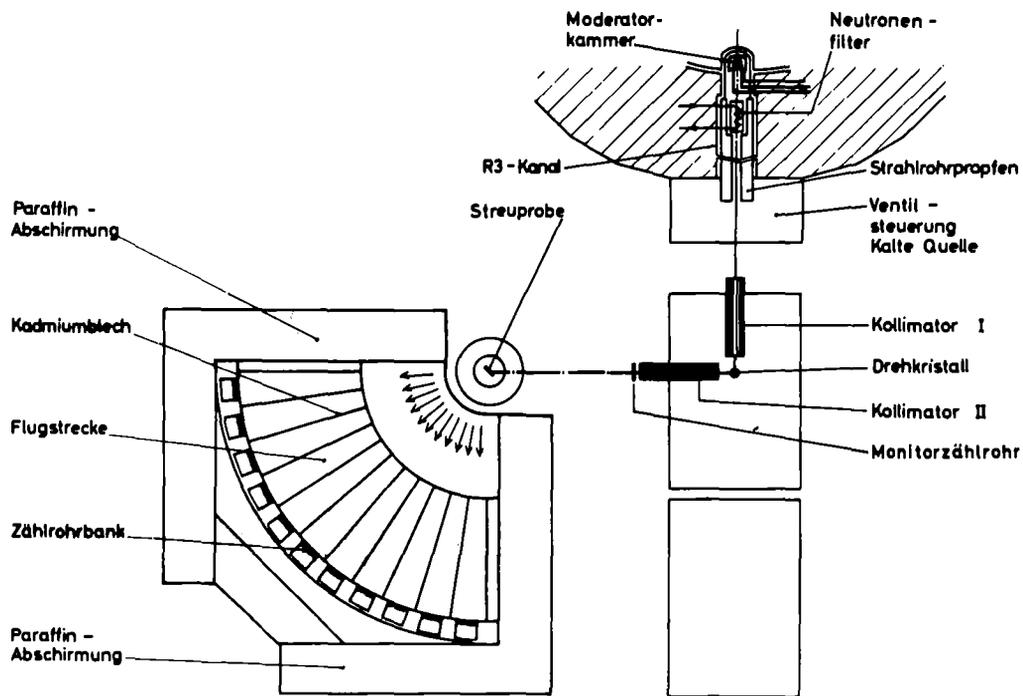


Abb. 10

Meßanordnung zur Bestimmung der Phononenzustandsdichte an Pulverproben.
(Spektrometer TOF 1 im Forschungsreaktor FR2 in Karlsruhe)

b) Auswertung

Als Ergebnis des Experiments erhält man für jede Detektorbank ein Flugzeitspektrum (Zählrate über der Zeit). Für beinahe rein inkohärente Streuer (wie MAMC) unterscheiden sich die Flugzeitspektren für verschiedene Streuwinkel praktisch nicht in ihrer Form, so daß einfach die Summe aus allen Einzelspektren - gewichtet mit dem Sinus des Streuwinkels - gebildet werden kann. Abb. 11 zeigt das so erhaltene Summenspektrum für MAMC bei 405 K. Die elastische Linie (hervorgerufen durch die elastische inkohärente Streuung) ist in der Darstellung weggelassen. Sie liegt bei Kanal Null.

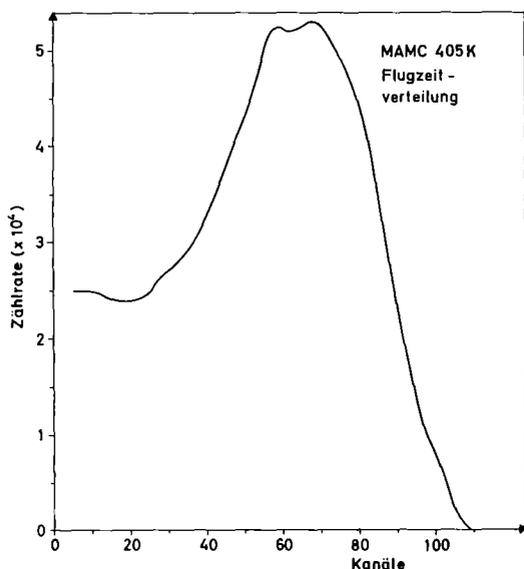


Abb. 11

Flugzeitspektrum von MAMC bei 405 K. Außer dem Abziehen des Untergrundes und Weglassen des elastischen Peaks (Kanal 0) wurden noch keine Korrekturen angebracht.

Das so erhaltene Flugzeitspektrum wird im nächsten Schritt in ein Frequenzspektrum umgerechnet, wobei die elastische Linie den Energienullpunkt liefert. Anschließend wird das Spektrum Punkt für Punkt durch den Besetzungsfaktor dividiert und mit dem Verhältnis Streulänge zu Masse sowie dem Debye-Waller Faktor gewichtet. Für den Fall monoatomarer kubischer Systeme ohne Mehrphononenstreuung hätte man jetzt als Ergebnis die Phononenzustandsdichte. Das Ergebnis für die Messung an MAMC ist in Abb. 12 dargestellt.

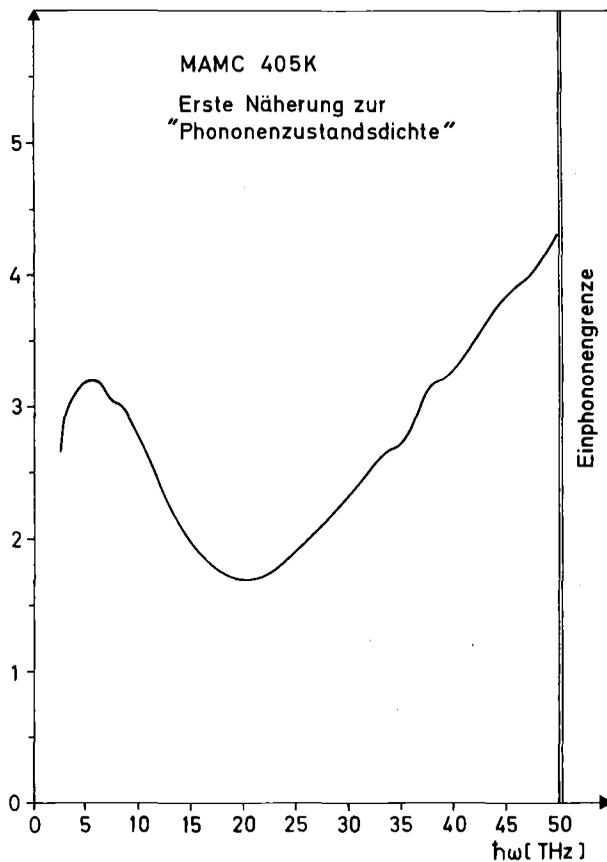


Abb. 12

Erste Näherung zur verallgemeinerten "Phononzustandsdichte" von MAMC: Das Flugzeitspektrum der Abb.11 wurde in den Energiemaßstab umgerechnet und mit dem energieabhängigen Besetzungsfaktor gewichtet. Dadurch werden Meßungenauigkeiten am hochfrequenten Ende der Verteilung sehr stark überbewertet !

Durch den frequenzabhängigen Besetzungsfaktor ist der hochfrequente Teil des Spektrums sehr stark gewichtet worden, so daß statistische Fehler sowie Fehler durch Mehrphononenbeiträge überaus stark zum Tragen kommen.

Bei Systemen, die unterschiedliche Atomsorten enthalten, addieren sich deren einzelne Streubeiträge mit verschiedener Wichtigung $b_{\ell}^{\text{ink}}/\sqrt{m_{\ell}}$. Bei der Auswertung der Flugzeitspektren wird im allgemeinen ein mittleres b^{ink}/\sqrt{m} - Verhältnis gewählt.

Eine weitere Verfälschung der "wahren" Zustandsdichte kommt durch Mehrphononenbeiträge zustande. Das Streugesetz eines inkohärenten Polykristalls läßt sich nach Phononentermen entwickeln /39/ :

$$S(Q,\omega) = e^{-2W} \left(\delta(\omega) + \sum_n \left(\frac{\hbar Q^2}{2M} \right)^n \cdot \frac{f_n(\omega)}{n!} \right) \quad (\text{III.1})$$

$$\text{mit} \quad f_n = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' f_{n-1}(\omega') f(\omega - \omega') \quad (\text{III.2})$$

wobei f_n die Faltung der Verteilungen $f(\omega)$ ist, die im wesentlichen die verallgemeinerte Zustandsdichte enthalten :

$$\begin{aligned} f_0 &= \delta(\omega) \\ f_1 &\sim G(\omega) \end{aligned} \quad (\text{III.3})$$

Eine Methode, die Mehrphononenbeiträge herauszukorrigieren, ist bei Suck /40/ beschrieben. Dazu werden auf der Grundlage der oben erwähnten "ersten Näherung" zum Einphononenspektrum die Mehrphononenbeiträge berechnet und der ersten Näherung überlagert. Danach wird der Quotient aus dem berechneten Gesamtspektrum $G_{i+1}(\omega)$ und der "ersten Näherung" $G_i(\omega)$ gebildet:

$$C(\omega) = G_i(\omega) / G_{i+1}(\omega) \quad (\text{III.4})$$

Die ursprüngliche Verteilung $G_i(\omega)$ wird mit dem Korrekturfaktor $C(\omega)$ ($C(\omega) \leq 1$ für alle ω) multipliziert und mit dem Ergebnis wird dann das Verhalten iterativ fortgesetzt. Diese Methode beruht also darauf, daß die Mehrphononenbeiträge im berechneten Vergleichsspektrum $G_{i+1}(\omega)$ überschätzt werden, da die Ausgangsspektren $G_i(\omega)$ noch Beiträge der Mehrphononenprozesse enthalten. Werden in der Berechnung alle Mehrphononenterme mitgenommen, die im gemessenen Spektrum enthalten sind, so konvergiert das Verfahren und liefert das Einphononenspektrum. Für die Berechnung der Mehrphononenbeiträge muß die "Einphononengrenze" eingegeben werden. Bei falscher Wahl dieser Grenze können eventuell reelle Phononenbeiträge wegekoriert werden.

Für MAMC konvergierte das Verfahren erst bei Berücksichtigung von 20 Mehrphononentermen und Einsetzen einer Masse von 2, also nahezu der Wasserstoffmasse. Das ist vereinbar mit der oben gemachten Aussage, daß der weitaus größte Anteil der Streuung von Wasserstoff herrührt. Es zeigte sich im Laufe der Auswertung, daß immense Korrekturen nötig waren, um die "wahre" Phononenzustandsdichte zu erhalten. Aus dem nahezu kontinuierlichen Verlauf des Originalspektrums wurde ein im wesentlichen zweigeteiltes Frequenzspektrum, das die aus der Optik bekannten Bereiche der externen Kristallschwingungen und der internen Schwingungen des CH_3NH_3 -Moleküls zeigt. Abb. 13 zeigt die "wahre" Zustandsdichte verglichen mit einem typischen IR-Spektrum. Der Vergleich zeigt, daß die erhaltene verallgemeinerte Phononenzustandsdichte die Grobstruktur der Frequenzverteilung offensichtlich richtig wiedergibt. Feinere Strukturen im hochfrequenten Teil sind nicht ernstzunehmen, da hier die Meßgenauigkeit sehr schlecht war.

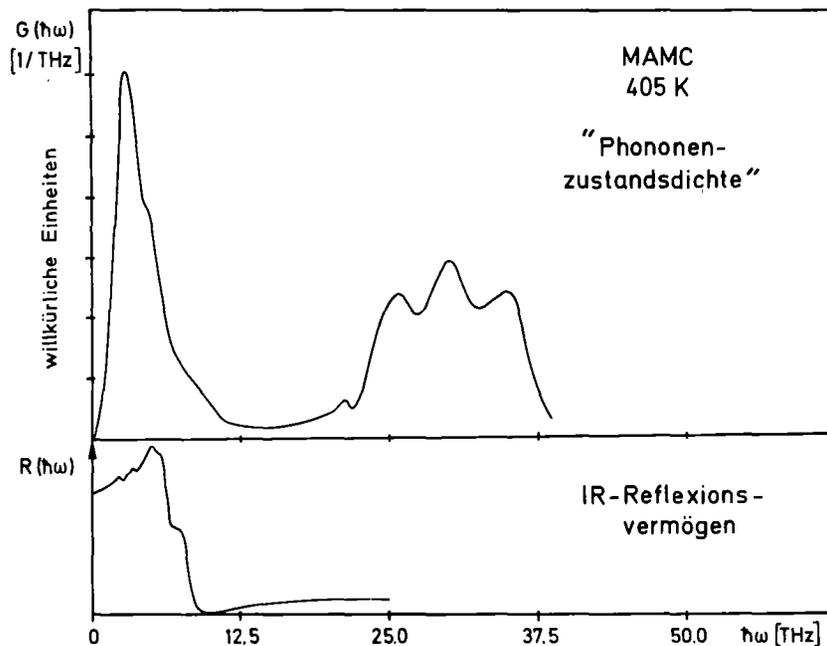


Abb. 13

Verallgemeinerte Phononenzustandsdichte von MAMC, wie sie aus der in Abb. 12 gezeigten ersten Näherung hervorgeht, wenn man die umfangreichen Mehrphononenkorrekturen durchführt. Zum Vergleich das entsprechende Infrarotspektrum bei 405 K.

Um zuverlässigere Informationen über den niederfrequenten Teil der Zustandsdichte bei 10 THz zu erhalten, der den externen Schwingungen in MAMC zugeordnet wird, wurde das iterative Verfahren zur Mehrphononenkorrektur noch einmal, aber nur auf diesen Frequenzbereich, angewandt. Als Einphononengrenze wurden 12.5 THz eingegeben. Diesmal ließ sich Konvergenz schon mit 15 Mehrphononentermen und einer mittleren Masse 6 erreichen, was auch vernünftig erscheint, da die reinen Wasserstoff-Schwingungen nicht berücksichtigt werden mußten.

c) Ergebnisse

Für MAMC wurden bei verschiedenen Temperaturen verallgemeinerte Frequenzverteilungen bestimmt; sie sind in Abb. 14 gemeinsam dargestellt (Auswertung nur für den Bereich der externen Schwingungen). Es zeigt sich, daß für alle Temperaturen der Bereich der externen Schwingungen bei ca. 10 THz endet und ein erstes Maximum der Zustandsdichte bei ca. 3 THz liegt; ein weiteres Maximum ist bei ca. 9 THz zu finden. Wegen der hohen Dichte von Phononenzweigen (405 K : 29 Zweige auf 10 THz)^{*)} und ihrer endlichen Linienbreite (405 K : bis zu 1 THz) ergibt sich ein ziemlich unstrukturiertes Spektrum. Auffällig ist eine relativ starke Verschiebung der Frequenzen zu höheren Werten bei tiefen Temperaturen. Im Bereich der akustischen Phononen und der tiefliegenden optischen Moden nimmt ihre Dichte ab, während sich bei ca. 9 THz ein kräftiges Maximum der Zustandsdichte ausbildet.

*) Die 29 Zweige ergeben sich aus 21 translatorischen, 6 rotatorischen externen Freiheitsgraden und 2 Torsionsfreiheitsgraden der CH_3NH_3 -Gruppen.

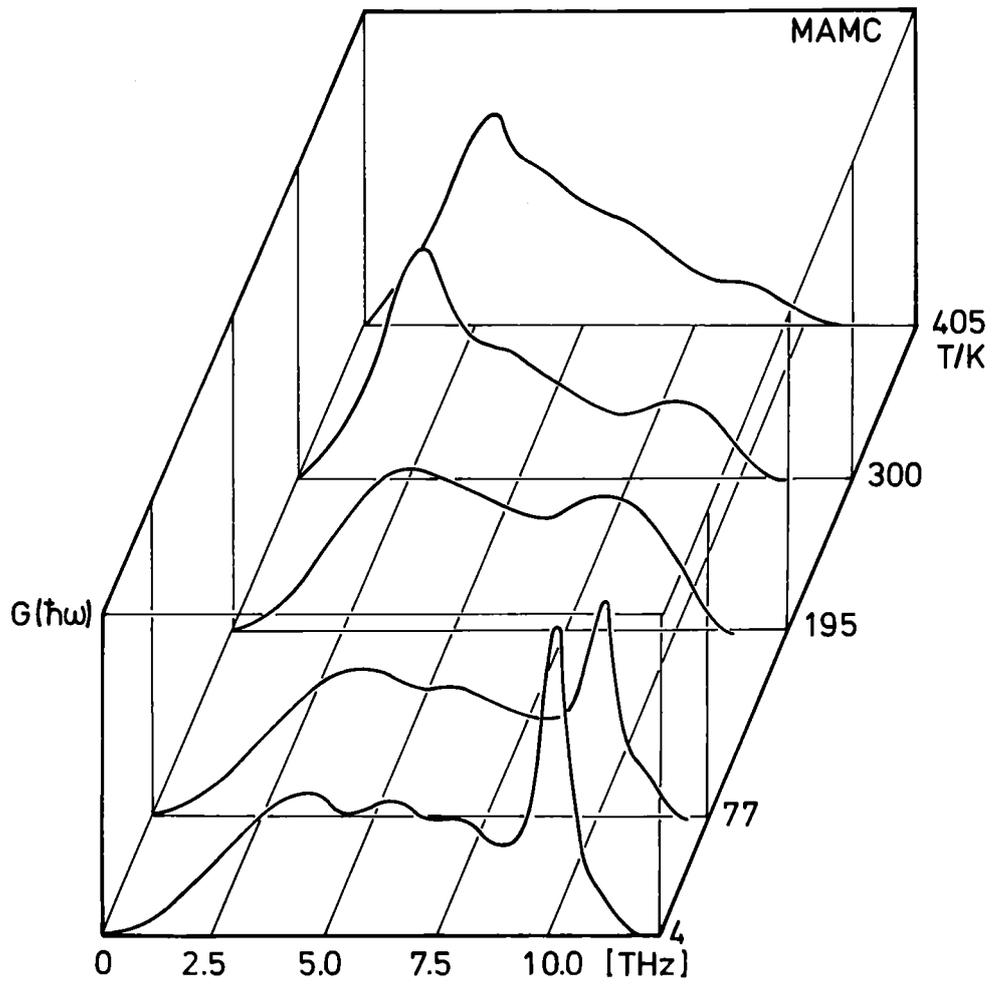


Abb. 14

Überblick über die verallgemeinerte Phononenzustandsdichte von MAMC (nur externe Schwingungen) bei verschiedenen Temperaturen.

Zusätzlich zu den temperaturabhängigen Messungen an MAMC wurde bei Zimmertemperatur noch die verallgemeinerte Phononenzustandsdichte für MAMC-D, $(C_2H_5NH_3)_2MnCl_4$ und $C_2H_5NH_3Cl$ bestimmt. Bei MAMC-D (Abb. 15) war der Beitrag der Mehrphononenanregungen nicht so stark wie bei MAMC. Daher waren die "echten" Strukturen in Flugzeitspektrum weniger überdeckt und die errechnete Zustandsdichte besser strukturiert. Aus dem Vergleich mit Information aus den Einphononmessungen (nächstes Kapitel) und den optischen Messungen lassen sich wiederum einige Schultern bzw. Maxima bestimmte Schwingungstypen zuordnen. Bei ca. 1 - 1.5 THz enden die meisten akustischen Phononen; um 2.5 THz häufen sich tiefliegende optische Zweige und um 9 THz sind die optischen Phononen zu finden, die den internen Schwingungen der $MnCl_6$ -Oktaeder entsprechen.

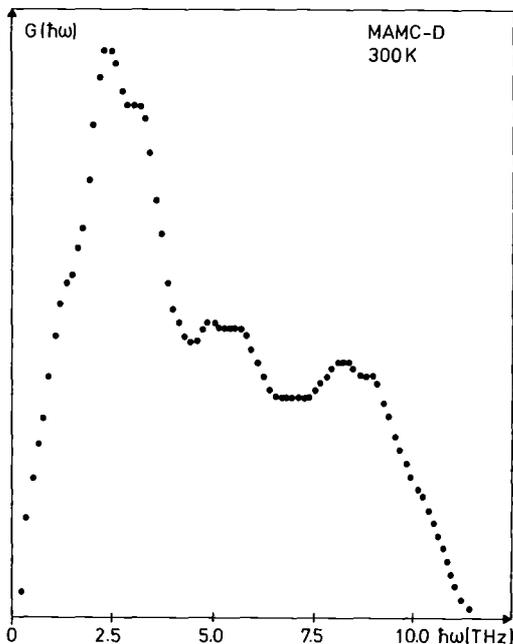


Abb. 15

Verallgemeinerte Phononenzustandsdichte von MAMC-D bei Zimmertemperatur.

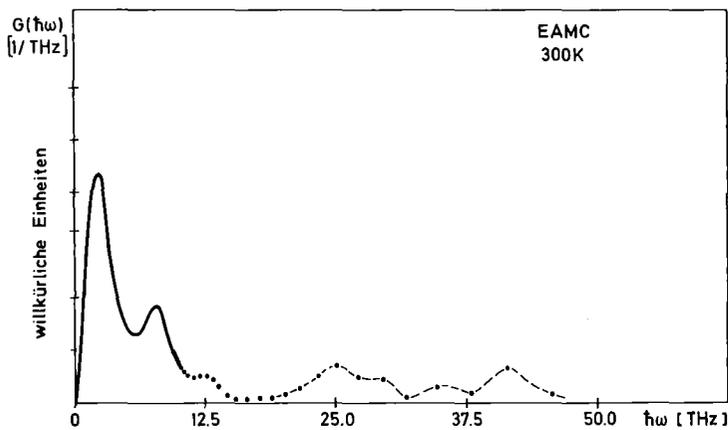
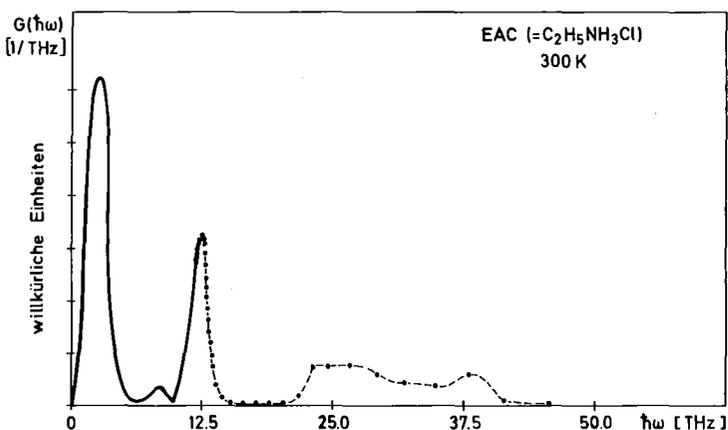


Abb. 16

Verallgemeinerte Phononenzustandsdichte von $(C_2H_5NH_3)_2MnCl_4$ und von $C_2H_5NH_3Cl$. Bemerkenswert bei beiden Spektren ist die Streuintensität bei ca. 12.5 THz, die einer Knickschwingung des $CH_3CH_2NH_3$ -Moleküls zugeordnet wird.



Die Messungen an EAMC und EAC (s. Abb. 16) wurden hauptsächlich durchgeführt, um die aus der Optik erhaltenen Informationen über eine zusätzliche Mode bei 12.5 THz (400 cm^{-1}) zu bestätigen. Während für MAMC zwischen 12 THz und 20 THz keine Gitterschwingungen zu finden sind, tritt bei EAMC eine zusätzliche Knickschwingung oder Torsionsschwingung des $CH_3CH_2NH_3$ -Moleküls bei 12.5 THz auf. Diese Anregung konnte in der verallgemeinerten Phononenzustandsdichte von EAMC gefunden werden und tritt in der Zustandsdichte von EAC als kräftiger Peak auf. Diese zusätzliche Mode bei 12.5 THz, die für MAMC nicht gefunden wird, paßt in das Bild, das man sich von Ordnungs-Unordnungs Phasenübergang bei T_{c_3} macht. Für EAMC liegt er bei einer höheren Temperatur ($T_{c_3} = 424\text{ K}$) als für MAMC und besitzt einen leicht diskontinuierlichen Charakter. Die wachsende Diskontinuität mit zunehmender Kettenlänge der organischen Moleküle läßt sich durch Be-

hinderung der Rotation um die c-Achse erklären. Während CH_3NH_3 noch als einfache Hantel anzusehen ist, ist $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3$ ein gewinkeltes Molekül mit der Möglichkeit relativ langsamer Biegeschwingungen. Diese zusätzlichen internen Freiheitsgrade sollten - zusammen mit der geknickten Form des Moleküls - bewirken, daß die Rotationsbewegung um die c-Achse eher gehemmt wird als in MAMC. Nun ist aus den optischen Messungen und aus den verallgemeinerten Zustandsdichten von MAMC, EAMC und EAC bekannt, daß die externen Schwingungen (außer der Torsion) der CH_3NH_3 -Gruppe bei ca. 20 THz beginnen. Die Mode bei 12.5 THz muß also entweder eine Torsionsschwingung oder die Biegeschwingung der $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3$ -Gruppe sein, die die Art und die Temperatur des Phasenübergangs entscheidend beeinflusst.

3. Einphononenmessungen mittels inelastischer kohärenter Neutronenstreuung an MAMC-D Einkristallen

a) Fragestellung

Die detaillierteste Information über die Gitterdynamik eines Festkörpers liefert die genaue Kenntnis der Phononendispersionsbeziehung. Speziell für den Schichtkristall MAMC mit seinem zweidimensionalen magnetischen Verhalten /1,2/ scheint es interessant zu sein, die Phononendispersion in den Schichten mit der senkrecht zu den Schichten zu vergleichen, um so Hinweise über die Dimensionalität der Gitterdynamik und somit die Art der Bindungskräfte zu erhalten. In mehreren Literaturstellen /5,8,16,18,19,22/ wird gesagt, daß die Bindung zwischen den Schichten von MAMC, MACdC und verwandten Substanzen nur von van-der-Waals-Kräften zwischen den endständigen CH_3 -Gruppen bewirkt wird. Das bedeutet aber, verglichen mit der Bindung innerhalb der Schichten, eine relativ sehr schwache Bindung der Schichten aneinander. Man würde daher im wesentlichen Schwingungen

voneinander unabhängiger Ebenen erwarten und somit eine vergleichsweise geringe Steigung der Dispersion der longitudinalen akustischen Phononen senkrecht zu den Ebenen. Dieser Unterschied in den Steigungen sollte sich in den entsprechenden elastischen Konstanten widerspiegeln.

Eine andere Frage von großem Interesse ist die nach dem "Weichwerden" eines Phonons beim Phasenübergang bei $T_{c_3} = 390$ K. Die Auslenkung der Atome beim Phasenübergang (displaziver Anteil!) kann sowohl oberhalb als auch unterhalb T_{c_3} durch Eigenvektoren von Gitterschwingungen beschrieben werden /9/. Für $T > T_{c_3}$ hat die entsprechende Mode die Symmetrie X_2^+ und für $T < T_{c_3}$ die Symmetrie Γ_1^+ . Die Frequenz dieses Phonons könnte beim Phasenübergang am X-Punkt der Hochtemperatur-Brillouinzone theoretisch gegen Null gehen (soft mode Verhalten!).

b) Experimentelles

Die Messung der Dispersionsbeziehung eines Phonons erfordert die Bestimmung des inelastischen kohärenten Streugesetzes $S(\vec{Q}, \omega)$ für diskrete \vec{q} - und ω -Werte.

Die geeignete Meßapparatur zur Bestimmung des kohärenten inelastischen doppeltdifferentiellen Streuquerschnittes ist das Dreiachsenspektrometer. Abb. 17 zeigt eine schematische Darstellung des Dreiachsenspektrometers am C3-Strahlrohr des FR2 in Karlsruhe.

Die erste Achse bestimmt die Drehung des Monochromatorkristalls. Der aus dem Reaktor kommende "weiße" Neutronenstrahl wird durch Bragg-Reflektion am Monochromatorkristall monochromatisiert (Wellenvektor \vec{k}_0) und fällt dann auf die Probe (2. Achse). Nach der Streuung an der Probe werden alle Neutronen mit dem Wellenvektor \vec{k} vom Analysatorkristall in den Detektor reflektiert. Die Bragg-reflexion am Analysatorkristall (3. Achse) besorgt die Energieselektion der ge-

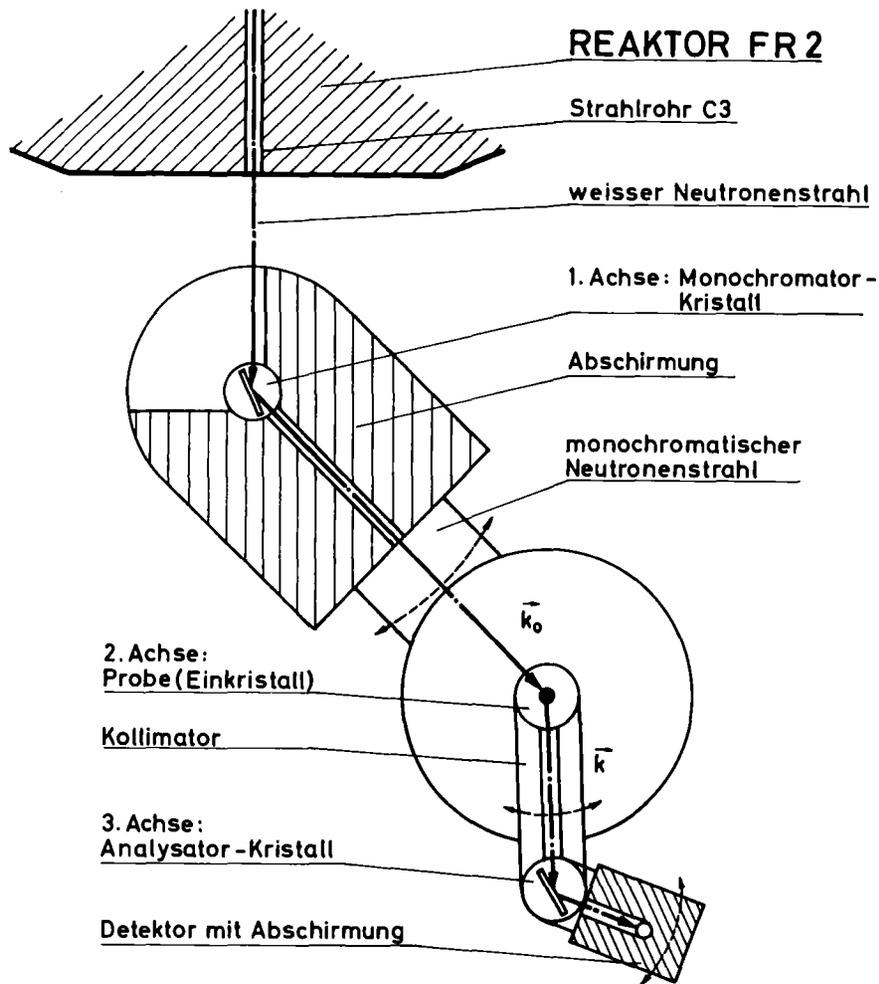


Abb. 17

Schematische Darstellung eines Dreiachsenspektrometers (aus /41/).

streuten Neutronen. Durch Variation der drei Winkel (3 Achsen) können in bestimmten Grenzen Impulsübertrag und Energieübertrag des Neutrons an die Probe beliebig variiert und gemessen werden.

Das bedeutet, daß man im reziproken Kristallgitter Messungen in verschiedenen Brillouinzonen durchführen kann und somit die Möglichkeit hat, sich Brillouinzonen mit gutem Strukturfaktor für das zu messende Phonon (oder Magnon) herauszusuchen. Die Berechnung des Strukturfaktors für bestimmte Brillouinzonen geschieht direkt mit Formel II.15, in die die aus den Strukturbestimmungen

bekanntem Atompositionen, die Atommassen und Streulängen eingesetzt werden. Außerdem muß der Polarisationsvektor des Phonons bekannt sein.

Für akustische Phononen nahe an Gitterpunkten kann man annehmen, daß alle Teilchen in Phase schwingen und somit $\vec{u}(m, \ell) \sim \frac{1}{\sqrt{m_\ell}} \vec{e}(\ell \vec{q}_j)$ (vgl. II.16) für alle Teilchen ℓ gleich ist; dann läßt sich das Produkt aus Teilchenauslenkung und Impulsübertrag aus dem inelastischen Strukturfaktor herausziehen und es bleibt

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{ak.Ph.}} \sim |\vec{Q} \cdot \vec{u}|^2 \cdot |g_j|_{e1}^2 \quad (\text{III.5})$$

also eine Proportionalität der Streuintensität an akustischen Phononen zum Quadrat des elastischen Strukturfaktors.

Somit ist es möglich, auch ohne große Rechnung die günstigsten Gitterpunkte für die Messung von akustischen Phononen zu finden: entweder kennt man aus der Strukturbestimmung die stärksten Reflexe oder kann sie durch direkte Messung sehr schnell finden.

Im Fall von MAMC wurden die elastischen Strukturfaktorrechnungen durch Einführung der positiven Streulänge von Deuterium modifiziert. In der $[\xi 00]$ -Richtung ist der Gitterpunkt mit dem größten Strukturfaktor $(4,0,0)$, in der $[\xi \xi 0]$ -Richtung $(2,2,0)$ und in der $[00\xi]$ -Richtung $(0,0,10)$. An diesen Gitterpunkten wurden dann auch die akustischen Phononen gemessen.

Diese Näherung gilt nicht mehr am Zonenrand; dort schwingen die Teilchen nicht mehr in Phase. Abb. 18 zeigt zwei typische constant-Q-Scans in der gleichen Brillouinzone zur Messung eines akustischen Phonons. Relativ nahe am Gitterpunkt ($q_x = 0.4$) ist es gut definiert; das peak-zu-Untergrund-Verhältnis ist gut. Für $q_x = 0.6$ hat das Phonon bereits mehr optischen Charakter (die Messung wurde in der HTT-Phase gemacht, wo der Zonenrand bei $q_x = 1.0$ ist!) und ist bei gleicher Meßzeit kaum mehr meßbar.

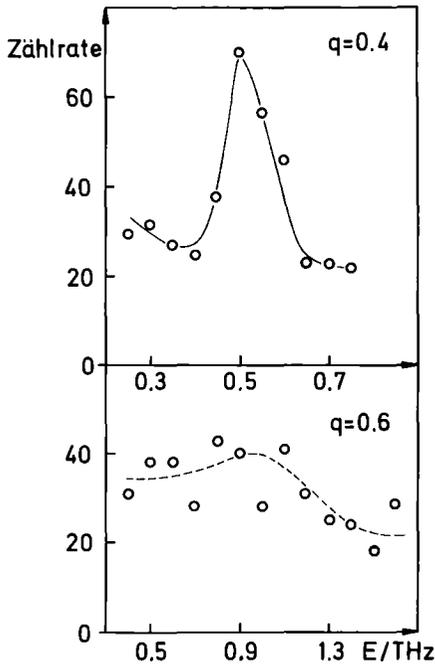


Abb. 18

Typisches Beispiel für constant-Q-scans an akustischen Phononen. Nahe am Gitterpunkt ist der Strukturfaktor für das Phonon noch sehr gut; zum Zonenrand hin wird er immer schlechter.

c) Akustische Phononen und elastische Konstanten

In drei Hauptsymmetrierichtungen wurden die akustischen Phononen gemessen, nämlich in $[\xi 0 0]$, $[\xi \xi 0]$ und $[0 0 \xi]$ -Richtung. Longitudinale Phononen wurden - für das Beispiel der $[\xi 0 0]$ -Richtung - in der Geometrie $(4 + q_x, 0, 0)$. transversale in der Geometrie $(4, q_y, 0)$ bzw. $(4, 0, q_z)$ gemessen. Die Ergebnisse aller Phononenmessungen - auch der optischen Phononen - bei Zimmertemperatur sind in Abb. 19 zusammengefaßt. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Anstiegen der akustischen Phononen.

Im Frequenz-Wellenvektor-Diagramm ist der Anstieg der akustischen Phononen für kleine \vec{q} -Werte identisch mit der entsprechenden Schallgeschwindigkeit in dieser Richtung, z.B.

$$\begin{aligned} \omega(q_x) / q_x &= (2\pi \cdot v_x) / (2\pi \cdot x_a^{-1}) \\ &= x_a \cdot v_x \left[\frac{\text{m}}{\text{sec}} \right] \\ &= v_x \text{ [m/sec]} \end{aligned} \tag{III.6}$$

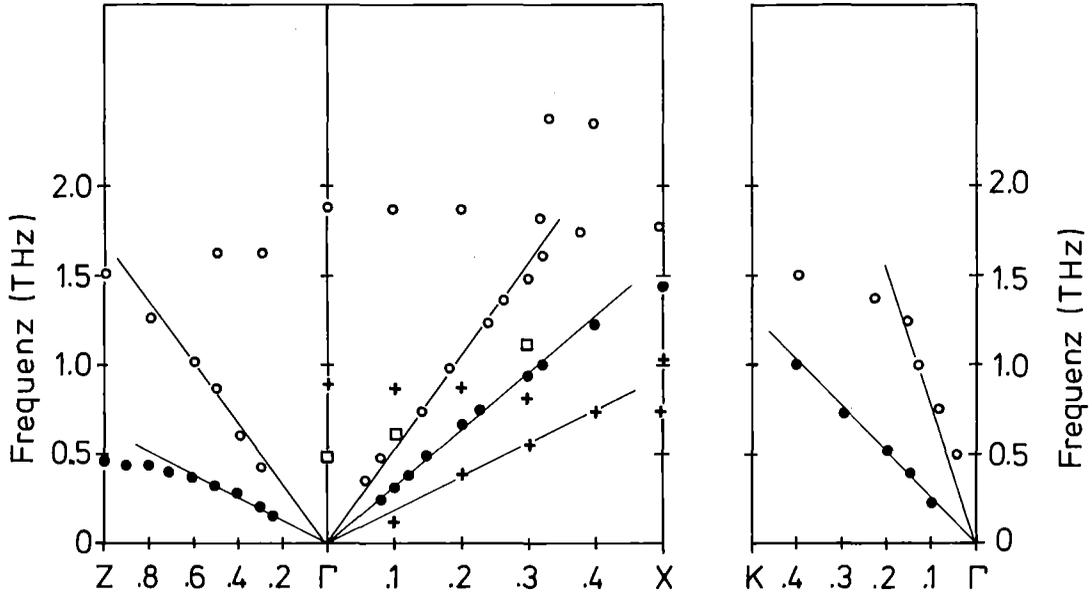


Abb. 19

Summe der Meßergebnisse von Phononenmessungen mit dem Dreiachsenspektrometer bei Zimmertemperatur. Es wurde die Auftragung im reduzierten Zonenschema der RTO-Struktur gewählt. Die durchgezogenen Linien deuten die Steigung der akustischen Phononen an, aus denen die elastischen Konstanten bestimmt wurden.

Andererseits ist $\rho \cdot v_{xx}^2 = c_{11}$ gerade die elastische Konstante, die die Dehnbarkeit des Kristalls in x-Richtung beschreibt

$$\sigma_{xx} = c_{11} \cdot e_{xx} \quad (\text{III.7})$$

(σ_{xx} : Spannung in x-Richtung; e_{xx} : Dehnung in x-Richtung).

Analoge Beziehungen gelten für die anderen Elemente der Matrix der elastischen Konstanten c_{ij} .

Für MAMC-D wurden folgende elastische Konstanten bestimmt (Einheit: 10^{11} dyn/cm^2):

$$c_{11} = c_{22} = 3.03 \text{ (longitudinale Dehnung in x-Richtung)}$$

$$c_{33} = 1.86 \text{ (longitudinale Dehnung in z-Richtung)}$$

$$c_{44} = c_{55} = 0.32 \text{ (Scherung der Ebenen gegeneinander)}$$

$$c_{66} = 0.95 \text{ (Verzerrung innerhalb der Ebenen)}$$

$$c_{12} = c_{21} = 0.42$$

Diese Ergebnisse werden in Tabelle 1 mit denen anderer Substanzen verglichen.

	c_{11}	c_{33}	c_{66}	c_{44}	c_{11}/c_{33}
Argon (kubisch; van-der-Waals Bindung) /42/	.238	.238	.112	.112	1.00
KF (kubischer Ionenkristall) /43/	6.48	6.48	1.25	1.25	1.00
KMnF_3 (kubisches Perowskit) /44/	11.5	11.5	2.74	2.74	1.00
K_2NiF_4 (perowskitähnliche Schichtstruktur) /45/	9.44	7.70	2.64	1.63	1.23
$(\text{CD}_3\text{ND}_3)_2\text{MnCl}_4$ (perowskitähnliche Schichtstruktur)	3.03	1.86	0.95	0.32	1.63
Pyrolytischer Graphit (sehr schwache Bindung zwischen den Schichten) /46/	144.	3.71	46.0	0.46	38.8
Diamant (kubisch; starke kovalente Bindung) /47/	108.	108.	58.0	58.0	1.00

Tabelle 1

Elastische Konstanten c_{11} , c_{33} , c_{44} und c_{66} verschiedener Materialien. Das in der letzten Spalte gezeigte Verhältnis c_{11} / c_{33} ist für kubische Kristalle exakt 1, für extreme Schichtkristalle nimmt es große Werte an.

Der Vergleich mit dem Argon zeigt, daß die Bindungskräfte in MAMC um eine Größenordnung stärker sind als in einem Kristall mit reiner van-der-Waals-Bindung. Am ehesten sind sie vergleichbar mit Ionenkristallen der K_2NiF_4 -Struktur, während sie erheblich schwächer sind als etwa die kovalenten Bindungskräfte innerhalb der Graphitschichten. In der letzten Spalte werden die Verhältnisse von c_{11} / c_{33} (=elastische Konstante in der Schicht zu der senkrecht dazu) verglichen. MAMC-D zeigt eine ansehnliche Anisotropie, die aber klein ist gegenüber der im zweidimensionalen Extremfall Graphit. Das ist wahrscheinlich auf langreichweitige Coulomb-Kräfte zurückzuführen, die für die Wechselwirkung zwischen den Schichten größere Beiträge als die van-der-Waals-Kräfte liefern.

Inzwischen liegen unveröffentlichte Messungen von Lüthi /48/ vor, der für einige Richtungen die Schallgeschwindigkeit mittels Ultraschallmessung bestimmt hat. Die so erhaltenen Werte gelten in einem viel niederfrequenten Bereich (MHz) als die aus den Neutronenstreuungsmessungen (THz). Lüthi erhält auch deutlich kleinere Werte für die Schallgeschwindigkeit; dies gibt zu der Vermutung Anlaß, daß im Frequenzbereich zwischen MHz und THz noch Wechselwirkungen der akustischen Phononen mit anderen Gitteranregungen, etwa den Diffusionsmoden im GHz-Bereich, stattfinden.

Die Neutronenstreuungsmessungen wurden im wesentlichen bei Zimmertemperatur durchgeführt, einige Messungen aber auch bei ca. 400 K, also in der tetragonalen Hochtemperaturstruktur. Im Rahmen der Meßgenauigkeit von etwa 5 % wurden aber die gleichen Werte für die elastischen Konstanten c_{11} und c_{44} gefunden wie bei Zimmertemperatur.

d) optische Phononen

Wegen der schon früher erwähnten experimentellen Schwierigkeiten bei der Phononenmessung in MAMC (kleiner Kristall, sehr hohe Dichte der Phononenzweige, komplizierte Struktur) wurden nur einige wenige optische Zweige gemessen. Diese Messungen sollten vor allem Klarheit bringen über den Verlauf der niederfrequenten optischen Phononen in der Nähe des X-Punktes der Hochtemperaturstruktur. Zunächst wurde versucht, den Verlauf des longitudinal akustischen Phonons in $[\xi 00]$ -Richtung bis zum X-Punkt (HTT) weiterzuverfolgen; die Messungen wurden hauptsächlich an $(4 + q_x, 0, 0)$ -Punkten durchgeführt. Im Anschluß an den schon vorher gemessenen Verlauf des longitudinal akustischen Phonons wurde ein relativ flacher Zweig gefunden, der entweder die Fortsetzung des akustischen Phonons ist oder ein kreuzendes optisches Phonon. Als zweites wurde versucht, den Verlauf des transversalen akustischen Phonons in q_x -Richtung bis zum X-Punkt weiterzuverfolgen. Diese Messungen wurden an $(q_x, 0, 10)$ und $(q_x, 0, 8)$ -Punkten durchgeführt und brachten keine eindeutigen Ergebnisse. Schließlich wurde gezielt nach der Mode mit der Symmetrie X_2^+ gesucht, die eventuell weich werden sollte. Dazu wurde mit Formel II.15 der Strukturfaktor für dieses Phonon berechnet. Als Polarisationsvektoren wurden dabei die Auslenkungen der Atome beim Phasenübergang benutzt. Als Gitterpunkt mit dem besten Strukturfaktor für die "soft mode" erwies sich der Punkt $(3, 0, 6)$. Die Messungen an den Punkten $(3 - q_x, 0, 6)$ bei Zimmertemperatur sind in Abb. 20 gezeigt. Es wurde ein flach verlaufender Phononenzweig gefunden, der keine gute Intensität zeigte. An den Stellen, die durch Pfeile gekennzeichnet sind, kreuzt das longitudinal akustische Phonon, das am $(3, 0, 6)$ -Gitterpunkt einen schlechten Strukturfaktor hat. Analoge Messungen wurden auch knapp oberhalb des Phasenübergangs bei T_{c_3} durchgeführt; es ließ sich keine deutliche Temperaturabhängigkeit des gemessenen Phonons nachweisen. Es wurden lediglich

noch weitere schwache Intensitäten gefunden, die in Abb. 19 durch Quadrate symbolisiert werden.

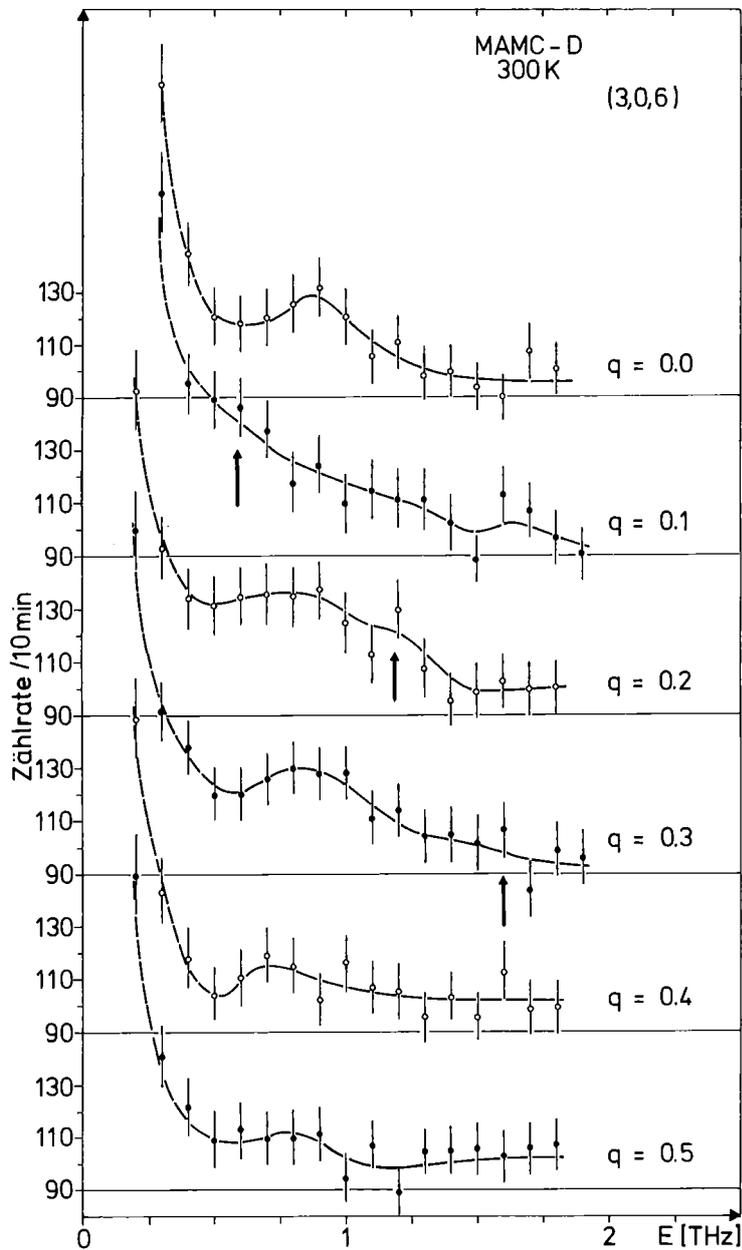


Abb. 20

Beispiel für constant-Q-scans an optischen Phononen in MAMC-D. Die Pfeile deuten das Kreuzen eines anderen Phononenzweiges an.

e) Vergleich mit dem rigid-ion Modell von Strobel

Parallel zu den hier beschriebenen Messungen wurde von R. Geick und K. Strobel /49/ ein rigid-ion Modell für MAMC entwickelt. Zu den Kraftkonstanten tragen neben den kurzreichweitigen Kräften nur noch langreichweitige Coulomb-Kräfte bei. Die 11 Parameter des Modells wurden an optische Messungen und an die Dispersion der akustischen Phononen angepaßt. Der beste Fit wird in Abb. 21 in einem erweiterten Zonenschema der Zimmertemperaturstruktur gezeigt. In dieselbe

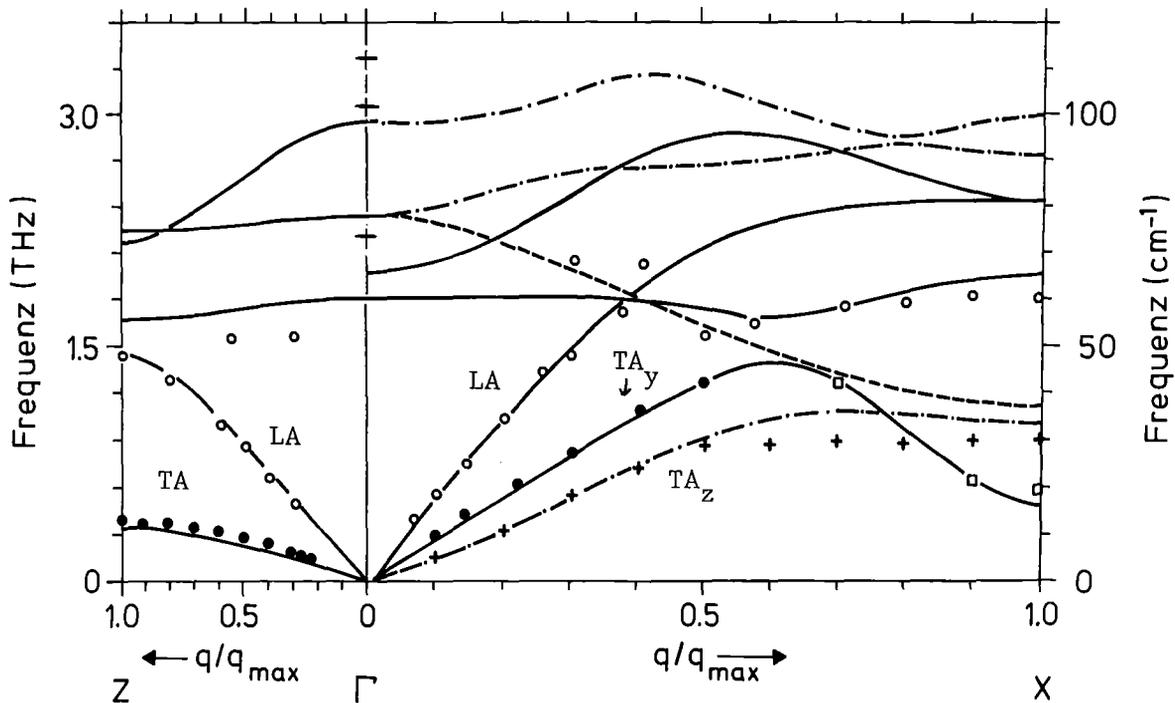


Abb. 21

Vergleich der Meßergebnisse (aus Abb. 19) mit dem rigid-ion Modell von Geick und Strobel. Diesmal wurde die Auftragung in einem ausgedehnten Zonenschema gewählt, das der HTT-Struktur entspricht. Am Γ -Punkt sind die aus Ramanmessungen (72 cm^{-1}) und Infrarotmessungen (102 cm^{-1} und 112 cm^{-1}) gewonnenen Frequenzen optischer Moden eingezeichnet.

Zeichnung wurden die Meßpunkte aus Abb. 19 übertragen. Es zeigt sich, daß nicht nur die akustischen Phononen, sondern auch deren optische Fortsetzung gut von dem Modell beschrieben werden. Sie liegen sehr nahe an einem gerechneten Phononenzweig der Symmetrie Λ_2 ; dieser Phononenzweig neigt offensichtlich zu einer leichten Instabilität. Am X-Punkt beschreiben seine Eigenvektoren die Teilchenverschiebungen beim diskontinuierlichen Phasenübergang bei T_{c1} !

4. Quasielastische Streuung in der Nähe von T_{c3}

a) Nochmals zum kontinuierlichen Ordnungs-Unordnungs Phasenübergang bei T_{c3}

Wie schon beschrieben findet in MAMC bei $T_{c3} = 394$ K ein kontinuierlicher Phasenübergang statt, der von der hochsymmetrischen ungeordneten HTT-Struktur zu geordneten RTO-Modifikation führt. Für eine modellmäßige Betrachtung dieses Übergangs geht man davon aus, daß oberhalb des Phasenübergangs sowohl für die Cl^- Ionen der MnCl_6 -Oktaeder als auch für die organischen Moleküle vier Lagen /54/ (Potentialmulden) existieren, die bezüglich der tetragonalen c-Achse symmetrisch sind (siehe Abb. 22a) und deren Besetzungswahrscheinlichkeiten n_j alle gleich sind: $n_1 = n_2 = n_3 = n_4 = 1/4$. Das bedeutet, daß die Moleküle eine sprunghafte Rotation um die c-Achse ausführen und dabei im Mittel gleich lang in allen vier Positionen verweilen.

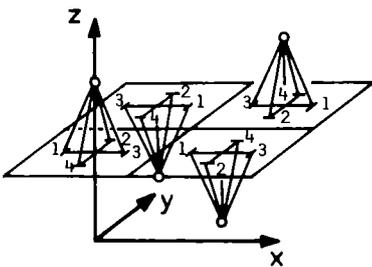


Abb. 22a

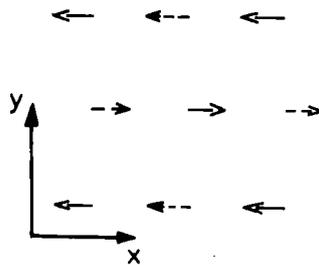


Abb. 22b

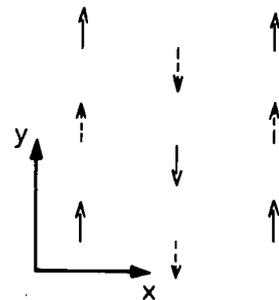


Abb. 22c

Unterhalb des Phasenübergangs wird eine der vier Lagen energetisch bevorzugt. Es kann sich eine Ordnung längs der x- oder y-Achse einstellen. Beide Möglichkeiten treten mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf und führen zu zwei verschiedenen Typen von Domänen und somit zur Verzwilligung unterhalb T_{c3} . Die Abbildungen 22b und 22c veranschaulichen den Zustand vollständiger Ordnung für beide Domänen ($n_1 = 1$, $n_2 = n_3 = n_4 = 0$ bzw. $n_2 = 1$, $n_1 = n_3 = n_4 = 0$), wobei die Pfeile im wesentlichen die Projektion der CH_3NH_3 Molekülachsen auf die (001)-Ebene darstellen. Die Fälle $n_3 = 1$ und $n_4 = 1$ bedeuten nur eine Verschiebung des Ursprungs und entsprechen keiner physikalisch neuen Situation.

Die kritische Streuung oberhalb des Phasenübergangs kommt von bereits geordneten Clustern endlicher Größe, die den Zwillingsdomänen (Abb. 22b und 22c) im vollständig geordneten Zustand unterhalb T_{c3} entsprechen.

b) Erste elastische Messungen für $T \leq T_{c3}$ (G. Heger et al. /50/)

Schon 1974 wurden von G. Heger et al. /50/ in der geordneten Zimmertemperaturphase temperaturabhängige Neutronenstreuexperimente zur Bestimmung des kritischen Exponenten β durchgeführt. Das kontinuierliche Verschwinden der in der HTT-Struktur verbotenen aber in der RTO-Phase erlaubten Überstrukturreflexe beim Phasenübergang ist ein Maß für die abnehmende Ordnung bei steigender Temperatur. Der Ordnungsparameter (OP) ist proportional zur Ausrichtung der CH_3NH_3 -Moleküle und sein Quadrat proportional zur elastischen Streuintensität (s. II.27) der Überstrukturreflexe

$$I \sim (\text{OP})^2 \quad (\text{III.8})$$

Da der Ordnungsparameter entsprechend einem Potenzgesetz mit dem kritischen Exponenten β mit der Temperatur variiert, gilt für die Temperaturabhängigkeit der Intensität der Überstrukturreflexe

$$I \sim (1 - T/T_c)^{2\beta} \quad (\text{III.9})$$

Es wurde nun die Intensität des (3,0,2)-Reflexes von MAMC als Funktion der Temperatur an einem Vierkreisdiffraktometer gemessen und sorgfältig der Untergrund abgezogen. Die maximale Intensität des Reflexes wurde doppellogarithmisch über der reduzierten Temperatur $1 - T/T_{c_3}$ aufgetragen und an die Meßpunkte eine Gerade

$$\log I - \log I_0 = 2 \cdot \log B + 2\beta \cdot \log (1 - T/T_{c_3}) \quad (\text{III.10})$$

angepaßt (s. Abb. 23). Die Steigung der Geraden ergibt gerade den kritischen Exponenten $2\beta = 0.65$, also $\beta = 0.32$. Dieser Wert liegt sehr nahe an dem vom 3-dimensionalen Heisenbergmodell vorhergesagten von $\beta = 0.36$ und dem vom 3-dimensionalen Ising-Modell vorhergesagten von $\beta = 0.312$.

c) Strukturfaktor und Wirkungsquerschnitt für die kritische Streuung

Für MAMC und für MAMC-D wurde der elastische Strukturfaktor für $T < T_{c_3}$ und für $T > T_{c_3}$ berechnet. Für $T < T_{c_3}$ und für $T > T_{c_3}$ im zeitlichen Mittel bedeutet dies die Reproduzierung der Rechnung zur Kristallstrukturbestimmung. Die aus der Literatur entnommenen Werte für die Atompositionen und die mittleren Auslenkungen wurden in die Formel für den elastischen Strukturfaktor eingesetzt und damit die Strukturfaktoren für die erlaubten Gitterpunkte berechnet. Für die aus Symmetriegründen verbotenen Punkte (z.B. für den X-Punkt der HTT-Struktur) ergab sich Auslöschung. Nun wurden die Rechnungen nach derselben Methode für die einzelnen Cluster durchgeführt; es wurden nur die korrelierten Lagen der HTT-Struktur eingegeben, die im Bild der RTO-Struktur zur gleichen Domäne gehören. Diese Rechnungen wurden für den X-Punkt der HTT-Phase (= Γ -Punkt der RTO-Phase; dort entstehen die Überstrukturreflexe!) gemacht. Die berechneten Strukturfaktoren hatten im allgemeinen ähnliche Werte wie die Struk-

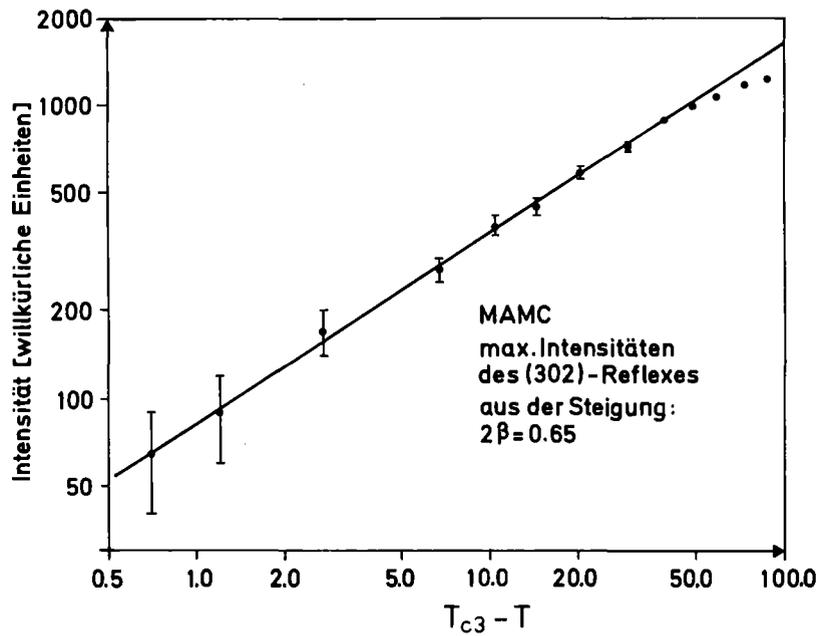
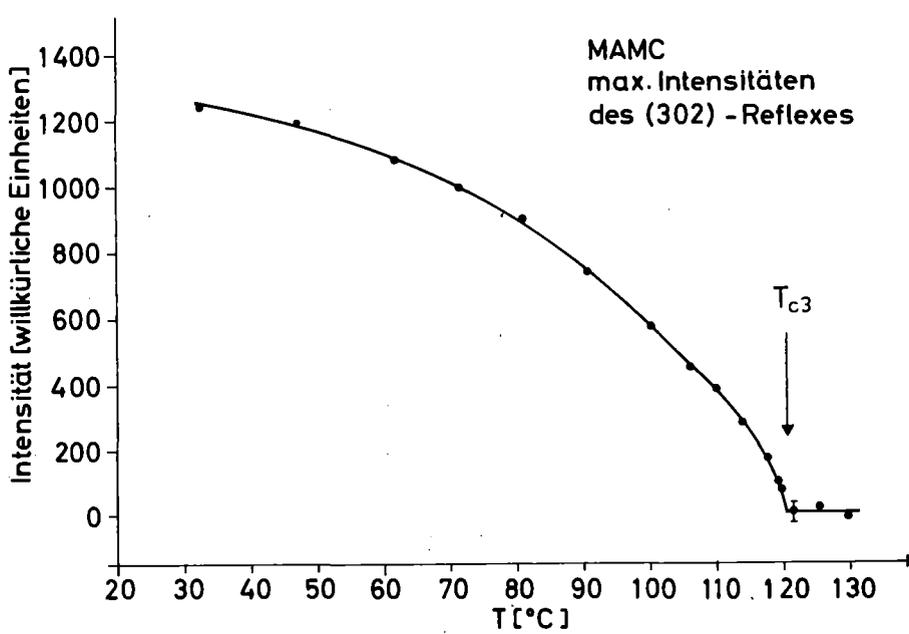


Abb. 23

Intensität des (3,0,2)-Reflexes in MAMC als Funktion der Temperatur. In der doppellogarithmischen Auftragung erhält man den kritischen Exponenten β aus der Steigung der angepaßten Geraden.

turfaktoren für die Überstruktureflexe der RTO-Phase. An den Gitterpunkten, wo die Überstruktureflexe der RTO-Struktur große Intensitäten zeigen, sollte also auch die kritische Streuung mit starker Intensität auftreten.

Der Wirkungsquerschnitt für die magnetische kritische Streuung ist in Kapitel II diskutiert worden. Die kritische Streuung in MAMC oberhalb T_{c_3} läßt sich mit dem gleichen Formalismus behandeln, wobei wiederum von der Annahme ausgegangen wird, daß nur longitudinale Spinfluktuationen auftreten; man mißt quasielastische Neutronenstreuung an einem ungeordneten System, wobei die Orientierung der CH_3NH_3 -Molekül der Ordnungsparameter ist. Somit ist die Streuintensität der Suszeptibilität $\chi(\vec{Q})$ proportional

$$I \sim \frac{d\sigma}{d\Omega} \sim \chi(\vec{Q}) \quad (\text{III.11})$$

und nach der Ornstein-Zernike Beziehung letztlich

$$I \sim (\kappa^2 + q^2)^{-1} \quad (\text{III.12})$$

$$\text{mit} \quad \vec{q} = \vec{Q} - \vec{Q}_0 \quad (\text{III.13})$$

κ ist hierbei die inverse Korrelationslänge und im Streuexperiment die Linienbreite der Lorentzkurve, die die Streuintensität beschreibt, \vec{Q}_0 der Gitterpunkt an dem die kritische Streuung gemessen wird.

Geht man von hohen Temperaturen (kleine vorgeordnete Bereiche) in Richtung T_{c_3} , so nimmt die mittlere Clustergröße zu und damit auch die Intensität der kritischen Streuung. Gleichzeitig nimmt die integrale Streuintensität zu und die Linienbreite ab. Für $T = T_{c_3}$ sollte die maximale Intensität der kritischen Streuung ihren größten Wert erreichen und die Linienbreite minimal werden. Die Temperaturabhängigkeit der Intensität und der Linienbreite der kritischen Streuung läßt sich im allgemeinen durch einen Potenzansatz beschreiben /1/:

$$\begin{aligned} I_{\max} &\sim (T - T_c)^{-\gamma} & (T > T_c) \\ \kappa &\sim (T - T_c)^\nu & (T > T_c) \end{aligned} \tag{III.14}$$

Bei $T = T_{c3}$ ist der geordnete Zustand erreicht; es wird ein schnelles Anwachsen des Bragg-Reflexes beobachtet.

d) Experimentelles

Messungen der kritischen Streuung in MAMC-D wurden an einem Neutronendiffraktometer, dem D10 des ILL in Grenoble, durchgeführt. Die Messung erfolgte quasielastisch, d.h. es wurde ein Energiefenster um den Energieübertrag $E = 0$ gesetzt, indem die gestreuten Neutronen noch durch eine weitere Bragg-Reflexion nach ihrer Energie analysiert wurden. Das geschah durch einen festen dritten Arm am eigentlichen Zweiachsenspektrometer. Der Kristall wurde in einem vom ILL gestellten Ofen im Austauschgas aufgeheizt. Die absolute Temperatur konnte auf ca. 1K bestimmt werden, die relative Genauigkeit und die Temperaturkonstanz waren besser als 0.2 K, also bei einer Proben temperatur von 400 K ca. 0.5 Promille !

Die Messungen wurden fast ausschließlich am Gitterpunkt (3,0,10) mit der stärksten quasielastischen Streuung durchgeführt. Es wurden Scans entlang der q_x - und q_z -Richtung im reziproken Raum gemacht, also parallel zu den Schichten und senkrecht dazu. Die Energie der einfallenden Neutronen betrug 12.5 THz, die Energieauflösung war 4 %, also 0.5 THz; der Energieübertrag bei der quasielastischen Streuung war also 0 ± 0.25 THz. Das bedeutet aber, daß bis zu dieser Energie auch tiefliegende (akustische) Phononenbeiträge registriert wurden. Diese Beiträge bezeichnet man als thermisch diffuse Streuung (TDS). Die TDS zeigt nur eine geringe Temperaturabhängigkeit; außerdem ist sie verbreitert gegenüber normalen Bragg-Reflexen und ihre Breite ist weitgehend unabhängig

von der Temperatur. Somit ist es (meist) möglich, die TDS abzuseparieren.

e) Ergebnisse und Auswertung

Die vielfältigen experimentellen Ergebnisse wurden in folgender Reihenfolge ausgewertet:

- i) Bestimmung der experimentellen Auflösung
- ii) Bestimmung des Untergrundes
- iii) Analyse der Meßkurven für $T > T_{c_3}$
- iiii) Berechnung von Korrelationslängen und von kritischen Exponenten.

Bestimmung der experimentellen Linienbreite:

Die experimentelle Linienbreite σ bei einem Neutronenstreuungsexperiment wird bestimmt durch die instrumentelle Auflösung, die wiederum von der Kollimation des Neutronenstrahls und von der Güte der verwendeten Kristalle zur Bragg-Reflexion abhängt und durch die Güte des Probenkristalls. Im beschriebenen Experiment wurde σ durch das genaue Ausmessen des (3,0,10)-Reflexes unterhalb T_{c_3} bestimmt. An die Meßpunkte wurde eine Gausskurve angepaßt; als Fitparameter erhält man die Linienbreite 2σ und die Höhe H (s. Abb. 24) :

$$I = H \cdot \exp\left(-\frac{q_x^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{III.15})$$

Das peak-zum-Untergrund Verhältnis des sehr schmalen Bragg-Reflexes ist so hoch, daß kleine Fehler beim Abziehen des Untergrundes nicht ins Gewicht fallen. Für $T \ll T_{c_3}$ kann man also auch ohne explizite Kenntnis der Struktur des Untergrundes (erzeugt durch die TDS) die Linienbreite 2σ sehr genau bestimmen.

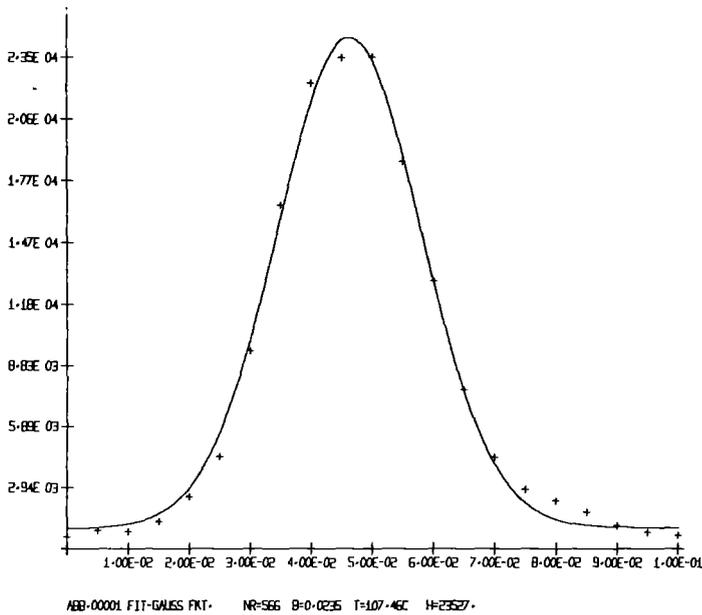


Abb. 24

Q_x -scan über den (3,0,10)-Reflex in der RTO-Phase und Anpassung mit einer Gauss-Kurve (Original computerzeichnung).

Es ergab sich:

$$q_x\text{-Richtung: } 2\sigma_x = 0.022 \pm 0.001 \frac{2\pi}{a}$$

$$q_z\text{-Richtung: } 2\sigma_z = 0.120 \pm 0.005 \frac{2\pi}{c}$$

Bestimmung des Untergrundes:

Um detaillierte Information über die weitere Umgebung des (3,0,10)-Reflexes und damit auch über den experimentellen Untergrund zu erhalten, wurde eine ganze Reihe paralleler q_x -Scans durch die (3,0, ℓ)-Achse gelegt. Durch ein ganzes Gitter von Meßpunkten konnte die Intensitätsverteilung in diesem Bereich des reziproken Raums bestimmt werden.

Diese Messungen wurden für verschiedene Temperaturen durchgeführt, nämlich für 304 K, 357 K und 398 K. Für 304 K und 357 K waren die Ergebnisse im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch, für 398 K stark von der kritischen Steuerung bestimmt und daher zunächst nur begrenzt auswertbar. Die beiden Meßserien bei 304 K und 357 K wurden fogendermaßen ausgewertet:

außerhalb des Bereichs des eigentlichen Bragg-Reflexes wurden die q_x -Scans einzeln analysiert und je eine Lorentz-Kurve angepaßt. Als Fitparameter erhält man die Linienbreite 2Γ und die Höhe A:

$$I = \frac{A \cdot \Gamma^2}{\Gamma^2 + q_x^2} \quad (\text{III.16})$$

Während die Linienbreite 2Γ als Funktion von q_z für die einzelnen Kurven etwa konstant bleibt $2\Gamma_x \sim 0.15 \cdot 2\pi/a$, wächst die Höhe A für Annäherung an den Gitterpunkt (3,0,10) in einer Weise, die die Anpassung einer Lorentz-Kurve auch in q_z -Richtung nahelegt. Diese Anpassung implizierte eine Extrapolation in den Bragg-Bereich. Es ergab sich die Linienbreite in q_z -Richtung $2\Gamma_z \sim 1.2 \cdot 2\pi/c$ und die Höhe $A_{\text{Unt}} = 435/4\text{min}$. Die gesamte durch zwei senkrecht aufeinander stehende Lorentz-Kurven beschriebene Verteilung sitzt noch auf einem konstanten (inkohärenten) Untergrund von $U_{\text{Konst.}} = 100/4\text{min}$. Der Q-abhängige Untergrund stellt sich also als ein Höhenrücken dar, der entlang der q_z -Achse verläuft (s. Abb. 25a und 25b). Nach Korrektur mit dem Verhältnis der Gitterkonstanten ergibt sich für ihn ein Anisotropiefaktor

$$\frac{\Gamma_z}{\Gamma_x} = \frac{1.2}{0.15} \cdot \frac{7.245}{19.5} \approx 3$$

Für die Meßserie bei 398 K ergibt sich ein sehr ähnliches Bild.

Will man die Tatsache eines \vec{Q} -abhängigen Untergrundes mit deutlicher Anisotropie erklären, so muß man die relativ schlechte Energieauflösung bei dieser Messung bedenken. Das energetisch tieflieste akustische Phonon in q_z -Richtung verläuft so flach, daß praktisch für jeden q_z -Wert noch Streubeiträge von ihm im 0.5 THz-breiten Energiefenster zu finden sind. In q_z -Richtung verläuft die Dispersion etwas steiler, so daß ab $q_z \sim 0.2 \cdot 2\pi/c$ keine Phononen-

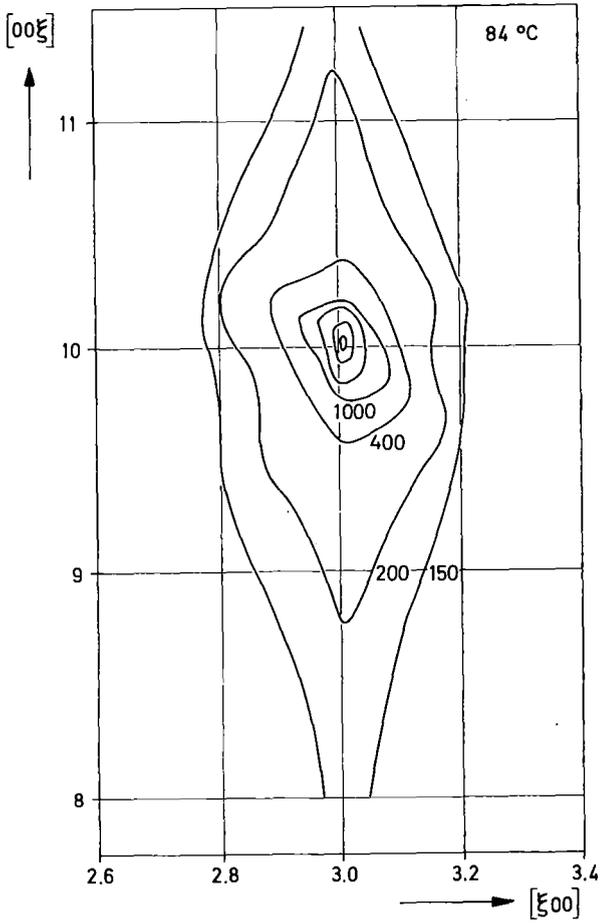
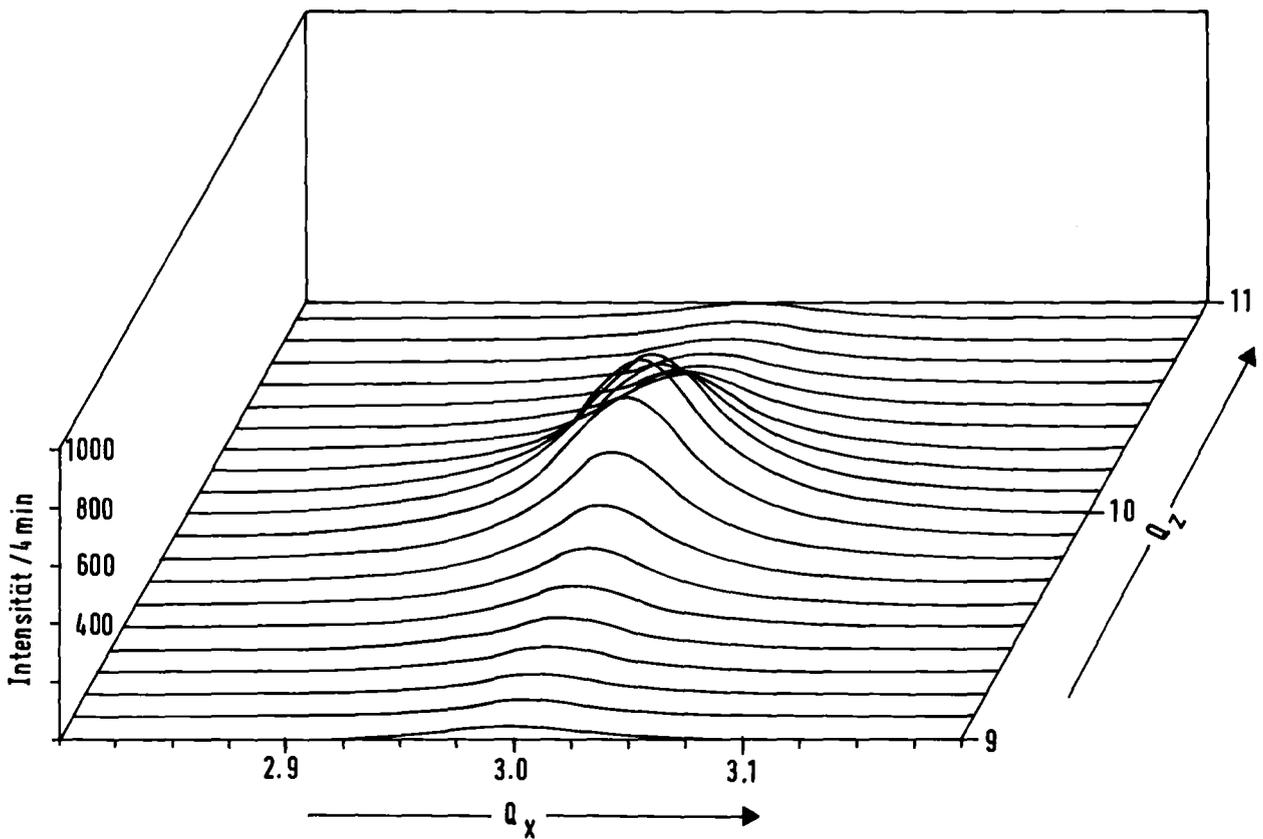


Abb. 25a

Intensitätsdiagramm des Q -abhängigen Untergrundes, der bei der Messung der kritischen Streuung um den $(3,0,10)$ -Reflex gefunden wurde.

Abb. 25b

Parallele Schar von Lorentz-Kurven, die den Q -abhängigen Untergrund beschreiben.



beiträge mehr zur quasielastischen Streuung erwartet werden. Diese Interpretation würde bedeuten, daß der Untergrund hauptsächlich durch die thermisch diffuse Streuung verursacht wird. Einen kleinen - in q_z -Richtung konstanten - Beitrag können Stapelfehler der Kristallebenen verursachen.

Analyse der Meßkurven für $T > T_{c_3}$:

Oberhalb des Phasenübergangs bei $T = T_{c_3}$ können die Meßkurven - nach Abzug des vorher beschriebenen Untergrundes - als Faltung von Lorentz-Kurven mit der experimentellen Auflösung (Gauss-Kurve) beschrieben werden:

$$I = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_a^b A \cdot \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (Q'_x - Q_{x_0})^2} \cdot e^{-\frac{(Q'_x - Q_x)^2}{2\sigma^2}} dQ'_x \quad (\text{III.17})$$

Der Vorfaktor $\frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}}$ sorgt für die Flächennormierung der Gauss-Kurve.

Der Parameter σ der Gauss Kurve wird fest vorgegeben und das Ergebnis der Faltung an die experimentellen Punkte angepaßt (s. Abb. 26). Die Fitparameter sind die Höhe A und die Breite 2Γ der Lorentz-Kurve. Die Breite 2Γ ist direkt die inverse Korrelationslänge und die Höhe A ist proportional zur verallgemeinerten Suszeptibilität. Diese Anpassung einer Faltungsfunktion an die Meßpunkte wurde sowohl für die q_x - als auch für die q_z -Scans für verschiedene Temperaturen durchgeführt.

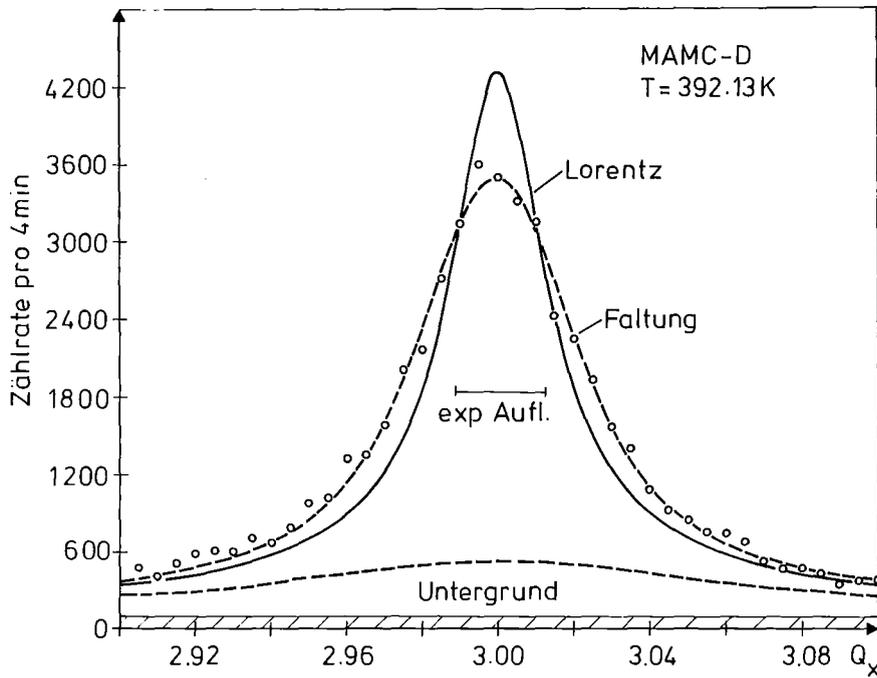


Abb. 26

Beispiel für die Analyse eines Q_x -scans bei der Messung der kritischen Streuung. Der abzuziehende Untergrund setzt sich aus einem konstanten Anteil und dem Q -abhängigen Untergrund zusammen.

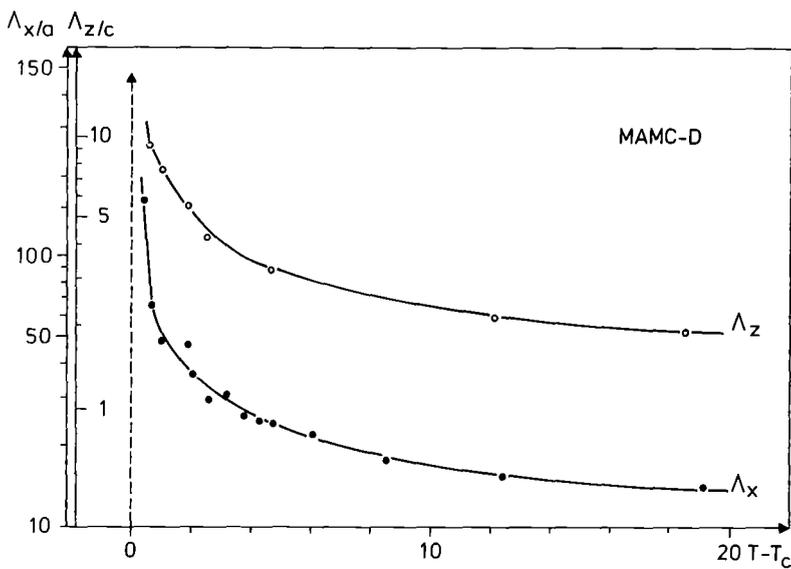


Abb. 27

Korrelationslängen in Einheiten der Gitterkonstanten als Funktion der Temperatur.

Korrelationslängen und kritische Exponenten:

Abb. 27 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Korrelationslängen $\Lambda_x = 1/\kappa_x$ und $\Lambda_z = 1/\kappa_z$. Sie zeigen eine konstante Anisotropie von ca. 2.5 : 1 und divergieren für $T \rightarrow T_{c_3}$. D.h. die Vorordnung der CH_3NH_3 -Hanteln bei hohen Temperaturen findet bevorzugt in den Schichten statt.

Durch Anpassung der aus den q_x - und q_z -Scans gewonnenen Intensitäten und Breiten der Lorentz-Kurven bei verschiedenen Temperaturen an die früher angegebenen Potenzgesetze (III.14) konnten die kritischen Exponenten γ und ν sowie die Phasenübergangstemperatur T_{c_3} für MAMC-D bestimmt werden (Abb. 28,29).

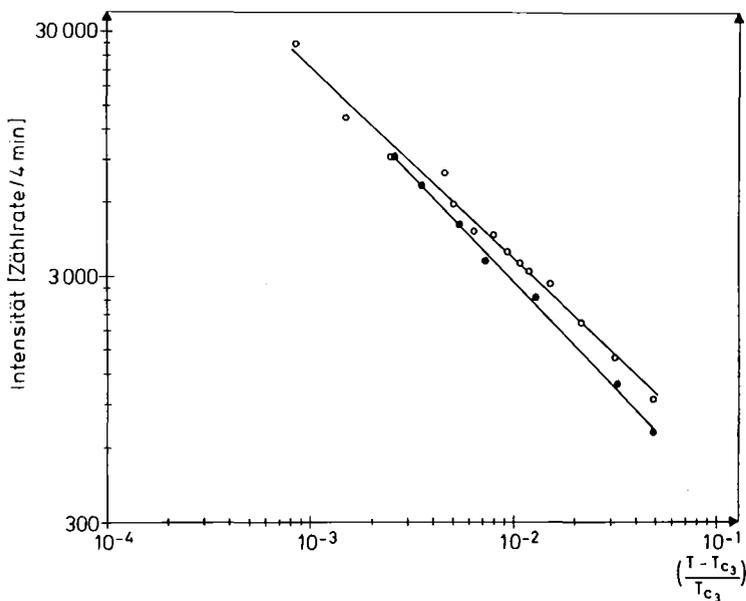


Abb. 28

Maximale Intensitäten der kritischen Streuung (Q_x - und Q_z -scans) als Funktion der Temperatur. Die Kreise sind Ergebnisse der Q_x -scans, die Punkte sind Ergebnisse der Q_z -scans. In der doppellogarithmischen Auftragung erhält man den kritischen Exponenten γ aus der Steigung der angepaßten Geraden.

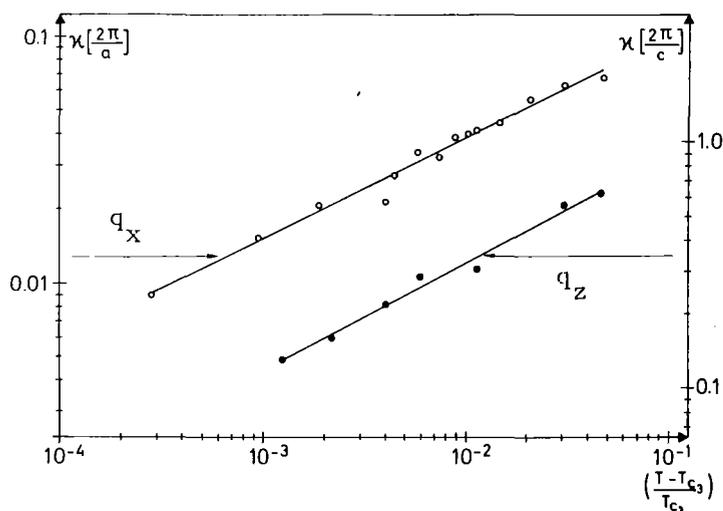


Abb. 29

Linienbreiten der kritischen Streuung (Q_x - und Q_z -scans) als Funktion der Temperatur. In der doppellogarithmischen Auftragung erhält man den kritischen Exponenten ν aus der Steigung der angepaßten Geraden.

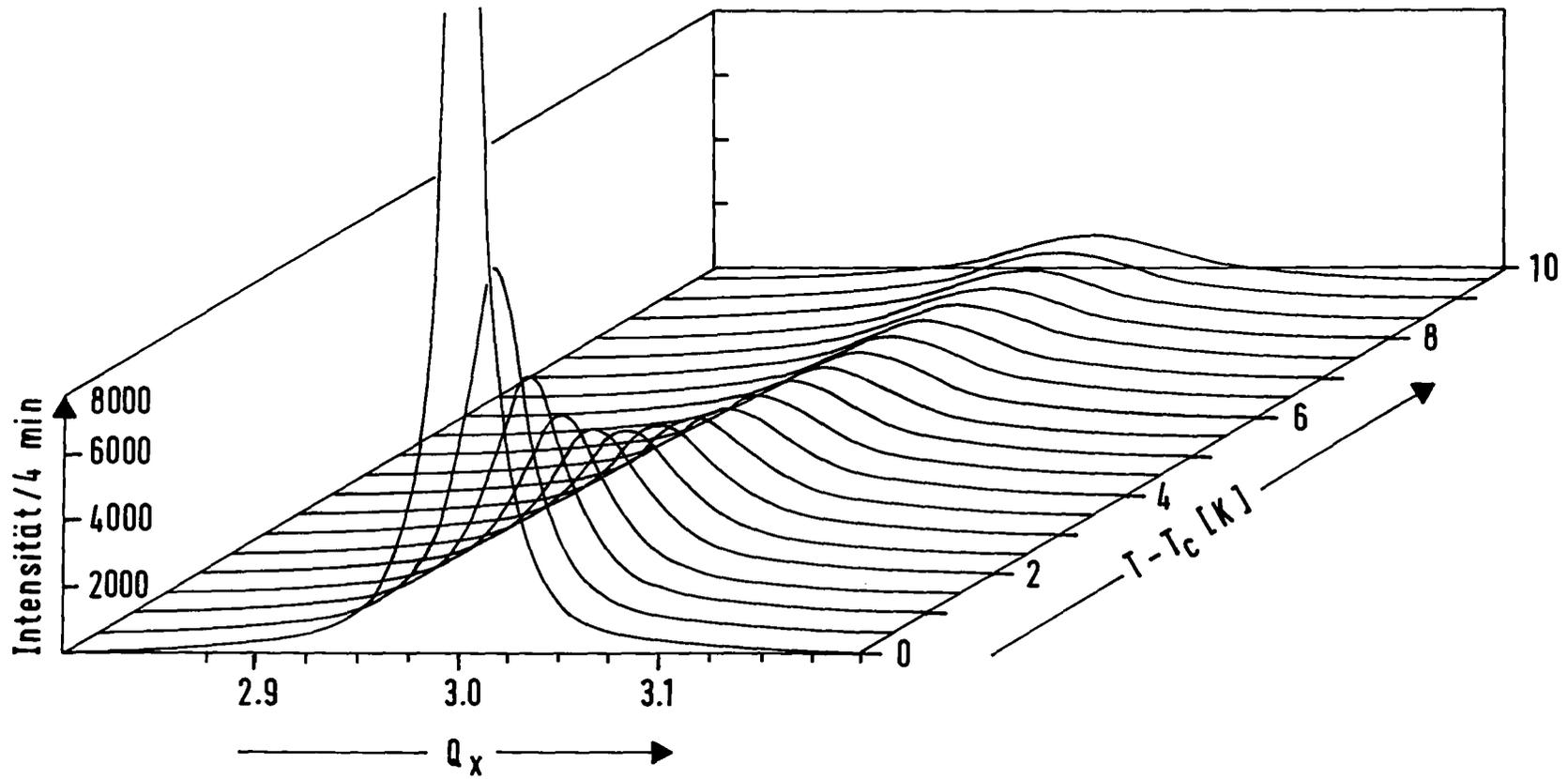


Abb. 30

Lorentz-Kurven, die die kritische Streuung in Q_x -Richtung beschreiben, als Funktion der Temperatur. Es sind die idealisierten, mit Hilfe der kritischen Exponenten berechneten Kurven dargestellt.

Aus den gemittelten kritischen Exponenten wurde die idealisierte Temperaturabhängigkeit der kritischen Streuung - dargestellt durch Lorentz-Kurven - rückgerechnet wie sie in Abb. 30 dreidimensional gezeigt ist. Für $T < T_{c_3}$ war mit wenigen Messungen das Ergebnis von Heger et al. /50/ mit $\beta = 0.32$ reproduziert worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

		Q_x - Scans	Q_z - Scans	Mittelwert
1)	T_c/K	389.75 ± 0.30	389.49 ± 0.40	389.6
2)	β	0.32 ± 0.06	—	0.32
3)	γ	0.79 ± 0.10	0.87 ± 0.15	0.83
4)	ν	0.41 ± 0.10	0.44 ± 0.10	0.42

Tabelle 2

Ergebnisse der Messungen zur kritischen Streuung an MAMC-D in der Nähe von T_{c_3} .

Geht man von der geordneten Struktur mit $\beta = 0.32$ aus, so könnte man annehmen, daß der Phasenübergang bei T_{c_3} mit dreidimensionalen Modellen beschrieben werden kann. Ein Vergleich der experimentellen Werte mit den theoretischen Vorhersagen für γ und ν (s.Tab. 3) zeigt jedoch, daß die Werte für MAMC-D am ehesten mit den Vorhersagen der Mean Field Näherung zu beschreiben sind, aber selbst dafür etwas zu klein sind. Die verbleibende Diskrepanz könnte eventuell durch die Berücksichtigung von Streubeiträgen aus der anderen Domäne erklärt werden, die bei T_{c_3} nicht divergieren /51/.

	β	γ	ν
MAMC-D	0.32 ± 0.06	0.83 ± 0.10	0.42 ± 0.10
Ising (3d)	0.312	1.25	≈ 0.63
Heisenberg (3d)	≈ 0.36	≈ 1.40	≈ 0.71
Ising (2d)	1/8	1.75	1
Mean Field	1/2	1.0	1/2
K_2MnF_4 /51/	0.15	1.65	0.95
K_2NiF_4 /51/	0.14	1.65	0.90

Tabelle 3

Vergleich der kritischen Exponenten für MAMC-D nahe bei T_{c_3} mit theoretischen Vorhersagen aus /1/. Außerdem werden die Ergebnisse für den magnetischen Phasenübergang von K_2MnF_4 und K_2NiF_4 aus /51/ angegeben.

5. Magnetische Streuung

Für einen idealen zweidimensionalen Heisenberg Magneten ohne Anisotropie haben N.D. Mermin und H. Wagner /52/ gezeigt, daß es keinen geordneten Zustand (bzw. keinen Phasenübergang zu einem solchen) gibt. Aufgrund von winzigen Störungen dieses idealen Systems (z.B. verursacht durch Anisotropie oder Wechselwirkungen zwischen den Schichten) stellt sich aber - bei hinreichend tiefer Temperatur - sofort eine geordnete Phase ein. Unter diesem Aspekt ist die Untersuchung von magnetischen Systemen mit verschwindender Wechselwirkung zwischen den Schichten von besonderem Interesse. Der Ausgangspunkt der Untersuchungen an den perowskitähnlichen Schichtstrukturen vom Typ $(C_n H_{2n+1} NH_3)_2 MeCl_4$ war

daher auch ihr nahezu ideales zweidimensionales magnetisches Verhalten //.

Nur die Metallatome (Me) tragen ein magnetisches Moment, für MAMC also das Mangan. Innerhalb der MnCl_4^- -Schichten sind die magnetischen Momente in MAMC antiferromagnetisch angeordnet, unterhalb der Néel-Temperatur $T_N = 45 \text{ K}$ tritt eine dreidimensionale antiferromagnetische Ordnung ein. In Abb. 31 wird diese magnetische Struktur am Beispiel des Rb_2MnCl_4 gezeigt; für MAMC muß man sich nur die Rubidiumatome durch die CH_3NH_3 -Gruppen ersetzt denken. Da die MnCl_4^- -Ebenen bei $c/2 = 9.75 \text{ \AA}$ um genau eine halbe Flächendiagonale gegen die darunter und die darüber liegenden Ebenen verschoben sind, heben sich die magnetischen Wechselwirkungen mit den nächsten Nachbarn gerade auf; d.h. die miteinander in Wechselwirkung stehenden magnetischen Momente sind in c-Richtung eine ganze Gitterkonstante voneinander entfernt.

Schon für die Substanzen der K_2NiF_4 -Struktur ohne organische Kettenmoleküle ist das Verhältnis der Austauschwechselwirkung zwischen den Schichten J'

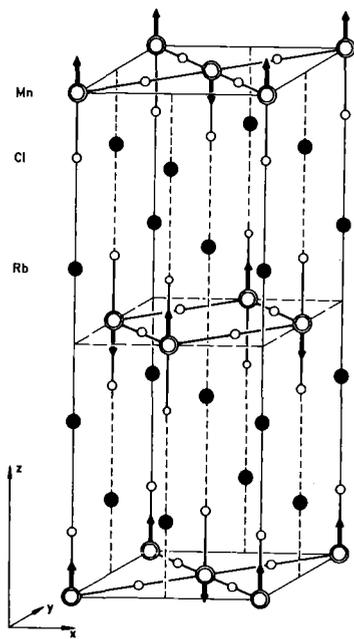


Abb. 31

Magnetische Struktur von Rb_2MnCl_4 (identisch mit der magnetischen Struktur von MAMC). Die Pfeile symbolisieren die magnetischen Momente.

zu der innerhalb der Schichten J sehr klein; für K_2MnF_4 ist $J'/J = 5.8 \cdot 10^{-8}$. Durch die Aufweitung des Ebeneabstandes durch den Einbau der $C_nH_{2n+1}NH_3^-$ Gruppen sollte J'/J verschwindend klein werden. Für die Kupfer-Verbindungen mit $n = 1, 2, 3$ wurde $J'/J = 2.5 \cdot 10^{-9}$ bzw. $2.2 \cdot 10^{-10}$ und $1.3 \cdot 10^{-11}$ berechnet /1/. Dieses nahezu ideale zweidimensionale Verhalten sollte sich auch in Größen niederschlagen, die mit Hilfe der Neutronenstreuung leicht meßbar sind, nämlich der Untergittermagnetisierung und der Magnonendispersion.

a) Experimentelles

Der inelastische doppeltdifferentielle Streuquerschnitt für magnetische Neutronenstreuung (II.19) ist im Gegensatz zu dem für die Kernstreuung nicht direkt proportional zum Quadrat des Impulsübertrags \vec{Q} , sondern zeigt nur eine implizierte \vec{Q} -Abhängigkeit durch den Formfaktor $F(\vec{Q})$, der für große Impulsüberträge gegen Null geht. Mißt man daher an niedrigindizierten Gitterpunkten mit kleinem Impulsübertrag, so wird die magnetische Streuung gegenüber der Kernstreuung dominieren. Für den elastischen Fall wird die Trennung zwischen Kernreflexen und magnetischen Reflexen beim Antiferromagneten dadurch einfach, daß die magnetische Einheitszelle doppelt so groß ist wie die strukturelle, d.h. daß im magnetischen Fall Reflexe der Art $(2k + 1, 0, 2l)$ erlaubt sind, die als Kernreflexe verboten sind. Daher wurden die Messungen an den Gitterpunkten $(1, 0, 0)$ und $(1, 0, 2)$ durchgeführt.

Die Experimente wurden in Grenoble am Dreiachsenspektrometer IN3 des Hochflußreaktors am ILL durchgeführt. An einem kleinen (ca. 0.15 cm^3) MAMC-D Einkristall wurde die Untergittermagnetisierung als Funktion der Temperatur und die Magnonendispersion bei 8 K gemessen. Außerdem wurden einige Magnonen auch zu höheren Temperaturen verfolgt. Die Kühlung des Kristalls geschah in einem vom ILL gestellten Heliumbad-Kryostaten mit Gegenheizung. Die Probe befand sich im He-Austauschgas.

b) Untergittermagnetisierung

Nach II.21 und II.27 ist die Streuintensität an den magnetischen Bragg-Reflexen proportional zum Quadrat der Untergittermagnetisierung

$$I \sim \langle S^z \rangle^2 \sim (M(T))^2 \quad (\text{III.18})$$

deren Temperaturabhängigkeit durch ein Potenzgesetz mit dem kritischen Exponenten β_M beschrieben wird. Damit gilt für die Streuintensität

$$I(T)/I(0) = B^2 (1-T/T_N)^{2\beta_M} \quad (\text{III.19})$$

Um die Größe von β_M zu bestimmen und gleichzeitig die Néel-Temperatur zu erhalten, wurde die Intensität des (1,0,2)-Reflexes bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Abb. 32 zeigt die Ergebnisse über der Temperatur aufgetragen. Die durchgezogene Linie entspricht dem besten Fit mit dem oben angegebenen Potenzgesetz. Als Fitparameter ergaben sich die Werte für β_M , B und T_N :

$$\beta_M = 0.21 \pm 0.02$$

$$B = 1.02 \pm 0.02$$

$$T_N = (45.3 \pm 0.2)\text{K} .$$

c) Magnonendispersion

Die Magnonendispersion in MAMC-D wurde bei 8 K in $[\xi 00]$ und in $[00\xi]$ Richtung, also innerhalb der Schichten und senkrecht dazu gemessen. Die Abb. 33 zeigt die Ergebnisse: während parallel zu den Schichten eine ausgeprägte Dispersion auftritt, konnte senkrecht dazu im Rahmen der Meßgenauigkeit von ca. 0.1 THz

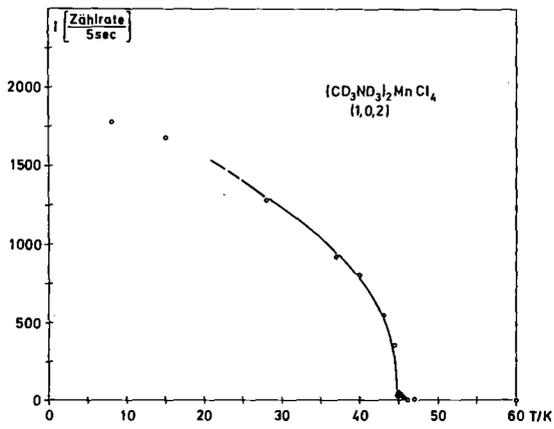


Abb. 32

Intensität des magnetischen (1,0,2)-Reflexes in MAMC-D als Funktion der Temperatur. In der doppellogarithmischen Auftragung erhält man den kritischen Exponenten β_M aus der Steigung der angepaßten Geraden.

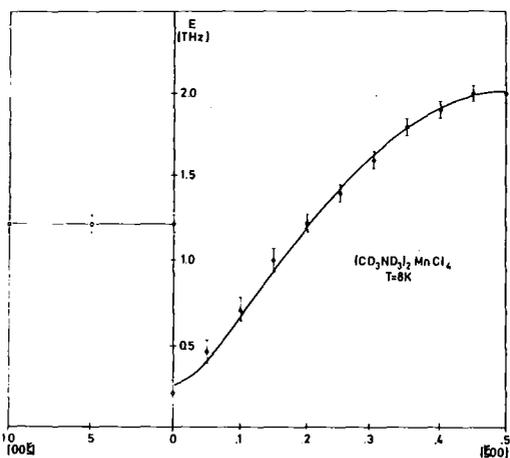
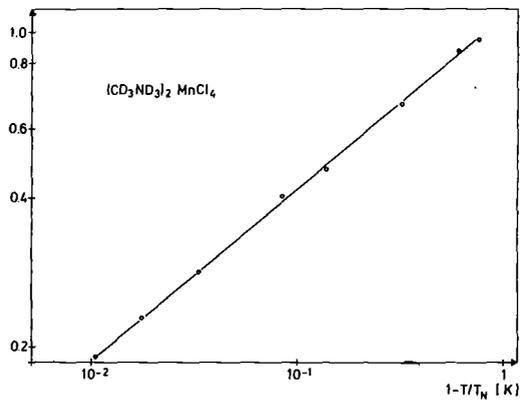


Abb. 33

Magnonendispersion von MAMC-D bei 8 K innerhalb der Ebenen und senkrecht dazu.

keine Dispersion der Magnonen festgestellt werden. Es wurde versucht, die Dispersion in $[\xi 00]$ Richtung durch das Modell eines idealen Heisenberg Antiferromagneten mit schwacher Anisotropie zu beschreiben, bei dem Wechselwirkungen nur zwischen nächsten Nachbarn auftreten:

$$E(q_x) = \gamma [(H_E + H_A)^2 - H_E^2 \cdot \cos^2(\frac{q_x \cdot x}{2})]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.20})$$

Hier ist γ das gyromagnetische Verhältnis, H_A das Anisotropiefeld und H_E das Austauschfeld ($H_E = -2J \cdot Z \cdot S$; $Z = 4$, $S = 5/2$). Die durchgezogene Linie zeigt das Ergebnis des besten Fits mit den Parametern

$$J/k = -5.85 \pm 0.15 \text{ K}$$

$$\alpha = H_A/H_E = (7 \pm 2) \cdot 10^{-3}$$

Obwohl die Anpassung mit diesen Parametern recht gut gelang, bleibt doch eine große Unsicherheit für den Wert von α , da dieser durch die Größe des Anisotropiefeldes bestimmt wird; in den Wert für H_A geht jedoch entscheidend der Anfang der Dispersionsbeziehung bei $\vec{q}=0$ ein. Gerade dieser \vec{q} -Wert ist aber den Neutronenstreuungsmessungen extrem schwer zugänglich wegen der Nachbarschaft des starken magnetischen Reflexes bei ($\vec{q}=0$, $E=0$). Hier sind optische Messungen das bei weitem bessere Mittel zur Bestimmung der antiferromagnetischen Resonanz (AFMR). Entsprechende Messungen von B. Schröder et al. /20/ liegen seit kurzem vor, jedoch nur für das nicht-deuterierte MAMC. Sie ergeben $\omega_{\text{AFMR}} = 3.3 \text{ cm}^{-1}$ entsprechend 0.1 THz, was gerade an der unteren Grenze des Fehlerbalkens der Neutronenstreuergebnisse liegt. Mit diesem Wert für die AFMR-Frequenz errechnet sich α zu $1.1 \cdot 10^{-3}$, was genau dem von de Jongh angegebenen Wert entspricht. Die Messung der AFMR-Frequenz für MAMC-D ist in Vorbereitung.

d) Diskussion

Es ist jetzt sicherlich interessant, die Ergebnisse der magnetischen Neutronenstreuung mit den theoretischen Vorhersagen und anderen experimentellen Ergebnissen zu vergleichen. Zum Vergleich wird noch die perowskitähnliche Schichtstruktur Rb_2MnCl_4 hinzugenommen, deren magnetisches Verhalten ebenfalls am IN3 gemessen wurde, sowie K_2MnF_4 und Rb_2MnF_4 . Tabelle 4 zeigt diesen Vergleich für quasi zweidimensionale Systeme mit Spin 5/2 sowie für das dreidimensionale Heisenberg-Modell.

	β	$T_N [\text{K}]$	B	J/k [K]	$\alpha = H_A/H_E$
K_2MnF_4 /1,53/	0.15 ± 0.01	42.3	1.0	-4.2	$3.9 \cdot 10^{-3}$
Rb_2MnF_4 /1,53/	0.16 ± 0.02	38.4 ± 0.07	0.96 ± 0.03	-3.7	$4.7 \cdot 10^{-3}$
MAMC /1/		47		-5.0	$1.1 \cdot 10^{-3}$
MAMC-D	0.21 ± 0.02	45.3 ± 0.2	1.02 ± 0.02	-4.80 ± 0.10	$7(?) \cdot 10^{-3}$
Rb_2MnCl_4 /1/		57		-6.2	$1.5 \cdot 10^{-3}$
Rb_2MnCl_4 +)	0.19 ± 0.02	55.0 ± 0.2	1.00 ± 0.02	-5.85 ± 0.15	$4(?) \cdot 10^{-3}$
2d-Ising Modell	0.125				
3d-Heisenberg Modell	~ 0.36				

Tabelle 4

Vergleich der Resultate der Messungen zum magnetischen Verhalten von MAMC-D mit anderen experimentellen Werten und theoretischen Vorhersagen aus /1/.

+) Die Werte für Rb_2MnCl_4 stammen aus der gleichen Meßserie wie die für MAMC-D, die zusammen mit V. Wagner durchgeführt wurde.

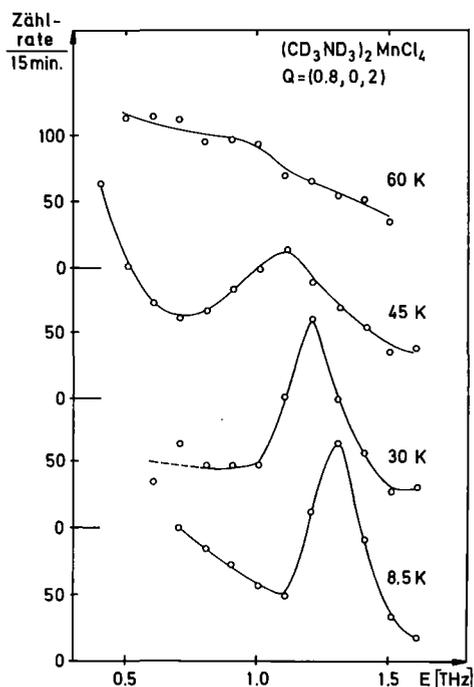
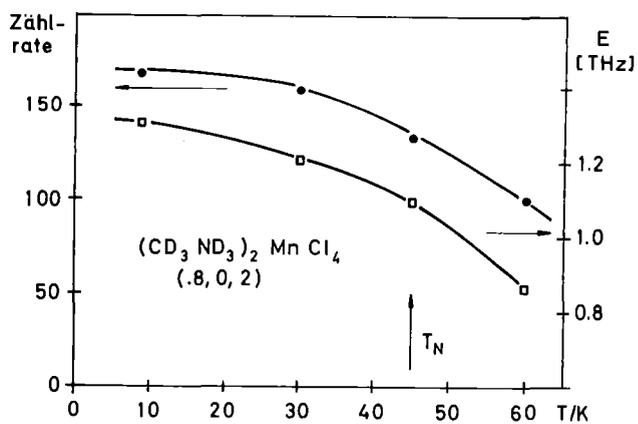


Abb. 34

Einzelne Magnonenscans am Punkt $(0.8, 0, 2)$ bei verschiedenen Temperaturen. Auch oberhalb der Néel-Temperatur sind die Magnonen noch meßbar.

Abb. 35

Frequenz und Intensität der Magnonen aus Abb. 34 als Funktion der Temperatur.



Die Übereinstimmung der Daten ist im allgemeinen recht gut; für $\alpha = H_A/H_E$ werden noch Korrekturen aufgrund der AFMR-Messungen erwartet. Der Wert von $\beta = 0.21$ für MAMC-D liegt zwischen dem Wert $1/8$ für das zweidimensionale Ising-Modell und dem für das dreidimensionale Heisenberg-Modell (0.36), aber näher am zweidimensionalen Fall. Das scheint aber sinnvoll zu sein für einen quasi zweidimensionalen Magneten, bei dem dreidimensionale Ordnung von zweidimensionalem kritischem Verhalten begleitet ist. Für das Überwiegen der zweidimensionalen Korrelation gibt es drei deutliche Anzeichen:

1. Das Potenzgesetz für die Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung gilt in einem relativ großen Temperaturbereich ($0.5 T_N \leq T \leq T_N$).
2. Innerhalb der Energieauflösung der Magnonenmessungen konnte keine Dispersion senkrecht zu den magnetischen Ebenen festgestellt werden.
3. Die Magnonen sind bis zur Phasenübergangstemperatur $T_N = 45$ K gut definiert und auch oberhalb T_N noch meßbar. Abb. 34 und 35 zeigen ein Beispiel für temperaturabhängige Magnonenmessungen am Punkt (0.8,0,2).

IV) ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ ist ein komplexer Kristall, dessen Ordnungsgrad im wesentlichen durch die unterschiedliche Dynamik der CH_3NH_3 -Moleküle bei verschiedenen Temperaturen beeinflusst wird. Die Doppelschichten der organischen Gruppen trennen die perowskitähnlichen starren Ebenen der MnCl_6 -Oktaeder so weit voneinander, daß neben dem makroskopischen schichtweisen Wachstum und der leichten Spaltbarkeit zwischen den Schichten auch im Mikroskopischen zweidimensionale Aspekte auftauchen. Bei sehr tiefen Temperaturen, wo das Kristallgitter starr und verkantet dreidimensional vollständig geordnet ist, herrscht auch eine dreidimensionale antiferromagnetische Ordnung, die aber relativ bald (bei $T_N = 45$ K) aufbricht und einer antiferromagnetischen Vorordnung mit endlicher Korrelationslänge innerhalb der Ebenen weicht. Mit steigender Temperatur nimmt die Beweglichkeit sowohl der MnCl_6 -Oktaeder als auch der CH_3NH_3 -Gruppen zu. In einer Reihe von strukturellen Phasenübergängen, die schließlich zur dynamisch fehlgeordneten hochsymmetrischen Hochtemperaturstruktur führen, wird die Bindung der CH_3NH_3 -Moleküle an die relativ starren MnCl_6 -Ebenen allmählich gelockert. Die Korrelation der Molekülgruppen nimmt oberhalb des Ordnungs-Unordnungs Phasenübergangs bei $T_{c_3} = 394$ K schnell ab. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß für $T < T_{c_3}$ ein kritischer Exponent $\beta = 0.32$ gefunden wird, der in gutem Einklang mit dreidimensionalen Modellvorstellungen steht; die kritische Streuung oberhalb T_{c_3} zeigt jedoch eine relativ starke Anisotropie; die Korrelation innerhalb der Schichten ist weit stärker ausgeprägt als zwischen den Schichten. Die für $T > T_{c_3}$ aus der Intensität und der Linienbreite der kritischen Streuung gewonnenen kritischen Exponenten $\gamma = 0.83$ und $\nu = 0.42$ sind ungewöhnlich klein und legen die Vermutung nahe, daß oberhalb T_{c_3} infolge der Zwillingsbildung auch Streubeiträge aus der anderen Domäne mitgemessen wurden.

Aus der Abschätzung der Energiebreite der kritischen Streuung sowie aus Resonanzmessungen ergibt sich, daß die Fluktuationen der CH_3NH_3 -Moleküle typische Frequenzen im GHz-Bereich haben.

Während bei diesen niedrigen Frequenzen deutliche Änderungen zum Phasenübergang bei T_{c_3} hin gefunden wurden, konnte das Weichwerden eines Phonons oberhalb T_{c_3} , das mit den Atomverschiebungen beim Ordnungs-Unordnungs Phasenübergang gekoppelt ist, nicht nachgewiesen werden.

Die Steigung der akustischen Phononen liefert elastische Konstanten, die eine Anisotropie der Bindungskräfte zwischen den Schichten und innerhalb der Schichten anzeigen. Die absolute Größe der elastischen Konstanten ist aber typisch für einen Kristall mit überwiegender Ionenbindung und spricht gegen die oft geäußerte Vermutung einer reinen van-der-Waals-Bindung zwischen den Schichten.

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ - für Gitterdynamiker sehr kompliziert, für Polymerforscher fast zu einfach gebaut - könnte wegen seiner mathematischen Erfassbarkeit ein Modellbeispiel für organische Systeme mit niederenergetischen Rotations- und Diffusionsanregungen sein, die im wesentlichen in Schichten korreliert sind.

LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ L.J.DE JONGH und A.R.MIEDEMA, Adv. Phys. 23, 1 (1974)
- /2/ W.D.VAN AMSTEL und L.J.DE JONGH, Solid State Commun. 11, 1423 (1972)
- /3/ G.HEGER,D.MULLEN und K.KNORR, Phys. stat.sol. (a) 31, 455 (1975)
- /4/ G.HEGER,D.MULLEN und K.KNORR, Phys. stat.sol. (a) 35, 627 (1976)
- /5/ E.H.BOCANEGRA,M.J.TELLO,M.A.ARRIANDIAGA und H.AREND, Solid State Commun. 17, 1221 (1975)
- /6/ N.LEHNER,G.HEGER und R.GEICK, Proc. Int. Conf. Lattice Dynamics, Paris September 1977, Flammarion (Paris 1978), S. 717
- /7/ A.L.LEHNINGER, "Biochemie" (Verlag Chemie, Weinheim 1975)
- /8/ J.PETZELT, J. Phys. Chem. Solids 36, 1005 (1975)
- /9/ R.GEICK und K.STROBEL, J. Phys. C 10, 4221 (1977)
- /10/ G.HEGER,E.HENRICH und B.KANELLAKOPULOS, Solid State Commun. 12, 1157 (1973)
- /11/ G.COUSSEINS, Compt. rend. 263 C, 585 (1966)
- /12/ K.BITTERMANN und G.HEGER, J. Crystal Growth 21, 82 (1974)
- /13/ K.KNORR,I.R.JAHN und G.HEGER, Solid State Commun. 15, 231 (1974)
- /14/ G.CHAPUIS,H.AREND und R.KIND, Phys. stat. sol. (a) 31, 449 (1975)
- /15/ G.CHAPUIS,R.KIND und H.AREND, Phys. stat. sol. (a) 36, 285 (1976)
- /16/ R.BLINC,B.LOZAR,V.RUTAR,J.SLAK,H.AREND und R.KIND, J.Chem. Phys. 66 278 (1977)
- /17/ J.SELIGER,R.BLINC,R.KIND und H.AREND, Z.Phys. B 25, 189 (1976)
- /18/ R.KIND und J.ROOS, Phys. Rev. B 13, 45 (1976)
- /19/ A.LEVSTIK,C.FILIPIC,R.BLINC,H.AREND und R.KIND, Solid State Commun. 20 127 (1976)
- /20/ B.SCHRÖDER,K.STROBEL,G.WAGNER und R.GEICK, Third International Conf. on Submillimeter Waves and their Application (Guildford ,März 1978), wird in "Infrared Physics" veröffentlicht
- /21/ J.F.SCOTT, Proc. 12th Europ. Congr. Molecular Spectroscopy , S.203 (Straßburg 1975)
- /22/ M.COUZI,A.DAOUUD und R.PERRET, Phys. stat. sol. (a) 41, 271 (1977)
- /23/ K.STROBEL, unveröffentlichte Ergebnisse

- /24/ H.BÜRGER,K.STROBEL,R.GEICK und W.MÜLLER-LIERHEIM, J. Phys. C 9, 4213 (1976)
- /25/ N.LEHNER,K.STROBEL,R.GEICK und G.HEGER, J. Phys. C 8, 4096 (1975)
- /26/ I.A.OXTON und O.KNOPP, J. Mol. Structure 37, 59 (1977)
- /27/ R.GEICK,N.LEHNER und K.STROBEL, Il Nuovo Cimento 38 B, 309 (1977)
- /28/ W.MARSHALL und S.W.Lovesey, "Theory of Thermal Neutron Scattering" (Oxford 1971)
- /29/ I.I.GUREVICH,L.V.TARASOV, "Low-Energy Neutron Physics" (Amsterdam 1968)
- /30/ C.KITTEL, "Quantum Theory of Solids" (J.Wiley&Sons,Inc. 1963)
- /31/ W.D.TEUCHERT, Doktorarbeit (Würzburg 1975)
- /32/ R.SCHERM, Ann. Phys. 7,349 (1972)
- /33/ C.DOMB und M.S.GREEN, "Phase Transitions and Critical Phenomena", Band 5a (Academic Press 1976)
- /34/ B.DORNER und R.COMES, "Phonons and Structural Phase Transitions" in "Dynamics of Solids and Liquids by Neutron Scattering", Herausgeber: S.W.Lovesey und T.Springer (Springer Verlag 1977), S. 127
- /35/ M.P.SCHULHOF, "Inelastic Scattering of Neutrons from Antiferromagnets" in "Dynamical Aspects of Critical Phenomena", Herausgeber: J.I.Budnick und M.P.Kawatra (Gordon and Breach, New York 1972), S. 32
- /36/ Y.A.IZYUMOV und R.P.OZEROV, "Magnetic Neutron Diffraction" (Plenum Press New York 1970)
- /37/ H.E.STANLEY, "Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena" (Oxford 1971)
- /38/ J.SALGADO, "Untersuchungen über Meßmethoden zur direkten Bestimmung der Phononenzustandsdichte mit Anwendung auf Elemente der 5.Hauptgruppe des Periodischen Systems", KFK-Bericht 1954 (Kernforschungszentrum Karlsruhe 1974)
- /39/ V.F.TURCHIN, "Slow Neutrons", Sivan Press (Jerusalem 1965)
- /40/ J.-B.SUCK, "Streugesetz des polykristallinen und des flüssigen Rubidiums", KFK-Bericht 2231 (Kernforschungszentrum Karlsruhe 1975)
- /41/ B.HOFMANN, "Einfluß hoher Massendefektkonzentrationen auf die Gitterdynamik von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen", KFK-Bericht 2398 (Kernforschungszentrum Karlsruhe 1976)
- /42/ S.GEWURTZ und B.STOICHEFF, Phys. Rev. B 10, 3487 (1974)
- /43/ B.J.MARSHALL und R.E.MILLER, J. Appl. Phys. 38, 4749(1968)

- /44/ V.I.FOMIN und Y.A.POPKOV, Sov. Phys. JEPT 43, 64 (1976)
- /45/ G.GORDETSKY, B.LÜTHI, M.EIBSCHÜTZ und H.J.GUGGENHEIM, Phys. Lett. 56 A, 479 (1976)
- /46/ R.NICKLOW, N.WAKABAYASHI und H.G.SMITH, Phys. Rev. B 5, 4951 (1972)
- /47/ M.GRIMSDITCH und A.K.RAMDAS, Phys. Rev. B 11, 3139 (1975)
- /48/ B.LÜTHI, unveröffentlichte Ergebnisse
- /49/ R.GEICK und K.STROBEL, zur Veröffentlichung in J.Phys. C eingereicht
- /50/ G.HEGER, I.R.JAHN und K.KNORR, Progress Report des Teilinstituts Nukleare Festkörperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KFK-Bericht 2054, 59 (1974)
- /51/ R.J.BIRGENEAU, J.ALS-NIELSEN und G.SHIRANE, Phys. Rev. B 16, 280 (1977)
- /52/ N.D.MERMIN und H.WAGNER, Phys. Rev. Lett. 17, 1133 (1966)
- /53/ R.J.BIRGENEAU, H.J.GUGGENHEIM und G.SHIRANE, Phys. Rev. B 8, 304 (1973)
- /54/ R. KIND, phys. stat. sol. (a), 44, 661 (1977)

D A N K

Herrn Prof. Dr. R. Geick von der Universität Würzburg danke ich für die Themenstellung dieser Arbeit, für sein ständiges Interesse und für viele hilfreiche Gespräche.

Ebenso danke ich Herrn Dr. G. Heger, der sich im Institut für Angewandte Kernphysik besonders meiner annahm und oft klärende Diskussionen mit mir führte.

Frau E. Neumann von der Universität Konstanz gelang erstmals die Herstellung volldeuterierter MAMC Kristalle; außerdem erhielt ich von ihr EAMC Kristalle. Herzlichen Dank!

Die optischen Messungen im fernen Infrarot konnte ich mit Unterstützung der Optikgruppe des Lehrstuhls EP III des Physikalischen Instituts der Universität Würzburg sowie von Dr. Klee von der Universität Karlsruhe und der Firma Bruker (Karlsruhe) durchführen. Ihnen allen sei vielmals gedankt.

Weiterhinschulde ich Dank den Neutronenstreuern des Instituts für Angewandte Kernphysik am Kernforschungszentrum Karlsruhe für ständige Hilfsbereitschaft. Besonders erwähnt seien Herr Dr. W. Reichardt und Herr Dr. B. Renker.

Für finanzielle Unterstützung darf ich mich beim Kernforschungszentrum Karlsruhe und beim Institut Laue-Langevin in Grenoble bedanken.

Für tatkräftige Unterstützung beim Erstellen der Zeichnungen bedanke ich mich bei Herrn H. John und Frau M. Mackert, für die Hilfe bei den Schreibarbeiten bei Frau J. Steigleder.