

Physik-Department
Lehrstuhl E23



Walther-Meißner-Institut
für Tieftemperaturforschung



Bayerische Akademie
der Wissenschaften

Raman-Streuung an unkonventionellen Supraleitern

Diplomarbeit von
Thomas Böhm

Betreuer: PD Dr. Rudi Hackl
Garching, Januar 2012



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	3
2. Unkonventionelle Supraleitung	5
2.1. Konventionelle Supraleitung mit Elektron-Phonon-Kopplung	5
2.2. Supraleitung ohne Phononen	6
2.2.1. Impulsabhängigkeit der Energielücke	8
2.2.2. Elektron-Boson-Wechselwirkung	11
3. Materialien	13
3.1. Der Isotopeneffekt von $Y_{0.98}Ca_{0.02}Ba_2Cu_3O_{6.05}$	13
3.2. Dynamische Streifen vs. statische Streifen in $La_{1.875}Ba_{0.125}CuO_4$	17
3.3. Die Energielücke in $Rb_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$	20
4. Raman-Streuung	23
4.1. Grundlagen der Raman-Streuung	23
4.1.1. Prinzipieller Aufbau	23
4.1.2. Experimentelle Konfiguration	24
4.2. Theorie der Raman-Streuung	26
4.2.1. Lichtstreuung an Elektronen	27
4.2.2. Streuquerschnitt	29
4.3. Auswahlregeln und Symmetrieanalyse	30
4.3.1. Auswahlregeln	31
4.3.2. Raman-Tensor	31
4.3.3. Einstellung der Polarisationen im Experiment	33
5. Experiment	35
5.1. Aufbau des Experiments	35
5.2. Neuaufbau einer Spektrometersteuerung	38
5.3. Durchführung des Experiments	41

5.3.1. Orientierung der Probe nach den Kristallachsen	42
5.3.2. Präparation der Oberfläche	44
5.4. Charakterisierung der untersuchten Proben	46
6. Ergebnisse und Diskussion	51
6.1. $Y_{0.98}Ca_{0.02}Ba_2Cu_3O_{6.05}$	51
6.1.1. Bestimmung des ^{18}O -Anteils	51
6.1.2. Einfluss des Isotopenaustauschs auf die Fluktuationen	53
6.1.3. Interpretation der Ergebnisse	56
6.2. $La_{1.875}Ba_{0.125}CuO_4$	58
6.2.1. Unterdrückung der Supraleitung	59
6.2.2. Hinweise auf Fehlordnung durch Phononmoden	60
6.2.3. Fluktuationen	62
6.2.4. Zusammenhang und Interpretation der Ergebnisse	65
6.3. $Rb_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$	66
6.3.1. Messergebnisse	66
6.3.2. Vergleich von Normal- und Suprazustand	68
6.3.3. Interpretation der Messergebnisse	69
7. Zusammenfassung	73
A. Symmetrieanalyse im Kristall	75
A.1. Kristallsymmetrie	75
A.2. Die irreduziblen Darstellungen	78
A.3. Beschreibung des Transformationsverhaltens durch Charaktertafeln	82
B. Anpassung des Messprogramms	87
C. Literaturverzeichnis	91

Kapitel 1.

Einleitung

Die Geschichte der Supraleitung beginnt im Jahr 1911. Nachdem es Heike Kammerlingh-Onnes gelungen ist, Helium zu verflüssigen, entdeckte er die Supraleitung an Quecksilber [1]. Die Siedetemperatur von Helium bei 4,2 K fällt genau mit der Sprungtemperatur von Quecksilber zusammen [2]. Quecksilber wird beim Übergang vom Normalzustand in den Suprazustand ein perfekter Diamagnet (Meißner-Ochsenfeld-Effekt [3]) und verliert seinen elektrischen Widerstand. Seit dieser Entdeckung wurden viele supraleitende Elemente mit typischen Sprungtemperaturen im einstelligen Kelvin-Bereich entdeckt, wie z.B. Pb, Al und Ru [2, 4]. Auch Verbindungen wie Nb_3Sn , MgB_2 oder organische Stoffe zeigen Supraleitung mit Sprungtemperaturen im Bereich von einigen 10 K [5, 6]. Die psychologisch wichtige Grenze von 77 K, die Siedetemperatur von Stickstoff wurde erst 1986 durch Bednorz und Müller durchbrochen [7]. Sie entdeckten Supraleitung an Kupferoxidverbindungen, den Kupraten. Die maximale Sprungtemperatur unter Normalbedingungen wurde bei einer HgBaCaCuO -Verbindung bei 135 K erreicht. Daneben sind auch Ruthenate, Tritelluride, Eisenpniktide, etc. im Fokus der aktuellen Forschung.

40 Jahre nach der Entdeckung der Supraleitung entwickelten Bardeen, Cooper und Schrieffer eine quantenmechanische (mikroskopische) Theorie zur Beschreibung des Suprazustands [8]. Sie gehen dabei von einer attraktiven Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen aus, die unterhalb der Sprungtemperatur Cooper-Paare bilden. Cooper-Paare haben bosonischen Charakter, da sie aus zwei Fermionen bestehen. Die Ursache für die attraktive Wechselwirkung ist für viele Verbindungen mit niedrigen Sprungtemperaturen geklärt. Diese Materialien zeigen eine Abhängigkeit der Sprungtemperatur von der charakteristischen Frequenz der Gitterschwingungen. Dieser Isotopeneffekt zeigt, dass die attraktive Wechselwirkung durch Phononen, den Quanten der Gitterschwingungen

vermittelt wird. Andere Materialien, vor allem Hochtemperatursupraleiter zeigen kein solches Verhalten. Die Ursache für die attraktive Wechselwirkung ist hier noch unbekannt und ein Hauptfragestellung der aktuellen Forschung. Es gibt viele Vorschläge für den Kopplungsmechanismus. Diese Arbeit greift dabei den Vorschlag auf, dass Fluktuationen aus ladungs- bzw. spingeordneten Regionen für die Supraleitung verantwortlich sein könnten. Diesbezüglich wurden Kuprate und eisenbasierte Supraleiter untersucht. Zur Charakterisierung dieser Phänomene wurden Raman-Streuexperimente durchgeführt. Die Raman-Streuung ist nach einem ihrer Entdecker, C. V. Raman, benannt [9, 10]. Bei der Raman-Streuung wird sichtbares Licht auf eine Probe eingestrahlt und bei einer anderen Energie reemittiert, folglich handelt es sich um Dipol-Dipol-Übergänge. Sie eignet sich gut zur Charakterisierung der oben erwähnten Fluktuationen und zur Untersuchung von Normal- und Suprazustand. Besonderes Augenmerk gilt dabei den Polarisationsauswahlregeln, die es erlauben, Anregungen nach Symmetrien zu klassifizieren.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert. In Kapitel 2 werden mögliche Kopplungsmechanismen für Hochtemperatursupraleiter vorgestellt und ein Zusammenhang zur Energielücke im Suprazustand hergestellt. Kapitel 3 beschäftigt sich mit den Fragestellungen zu den untersuchten Materialien, die in dieser Arbeit behandelt werden. In Kapitel 4 wird die Raman-Streuung beschrieben. Der experimentelle Aufbau und die Durchführung der Raman-Experimente wird in Kapitel 5 vorgestellt. Schließlich werden in Kapitel 6 die gewonnenen Ergebnisse präsentiert und diskutiert.

Kapitel 2.

Unkonventionelle Supraleitung

2.1. Konventionelle Supraleitung mit Elektron-Phonon-Kopplung

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, gehören zu den konventionellen Supraleitern Elemente wie Hg, Pb, Al und Zn mit Sprungtemperaturen im einstelligen Kelvin-Bereich. Die BCS-Theorie beschreibt mikroskopisch, wie die Supraleitung zustande kommt [8]. Sie geht von einer attraktiven Wechselwirkung zwischen den Elektronen aus, die im Suprazustand zur Bildung von Cooper-Paaren führt. Als Ursprung dieser attraktiven Wechselwirkung wurden von Bardeen, Cooper und Schrieffer Phononen angenommen. Für die meisten Aussagen der BCS-Theorie, wie die Existenz einer Energielücke, eines Kondensats oder der Teilchen-Loch-Mischung spielt die Wechselwirkung aber keine Rolle. Das attraktive Wechselwirkungspotential $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ wirkt zwischen zwei Elektronen mit den Impulsen \mathbf{k} und \mathbf{k}' . Ein zentrales Ergebnis ist die BCS-Energielückengleichung,

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} \frac{V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \Delta_{\mathbf{k}'}}{2\sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}'}^2 + \Delta_{\mathbf{k}'}^2}}. \quad (2.1)$$

Sie stellt für $T = 0$ einen Zusammenhang zwischen $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ und der Energielücke $\Delta_{\mathbf{k}}$ her. $\epsilon_{\mathbf{k}}$ beschreibt die Energie eines Elektrons mit dem Impuls \mathbf{k} vom chemischen Potential μ aus gemessen. Diese Gleichung ist nicht nur für konventionelle Supraleiter, sondern allgemein für supraleitende Materialien gültig.

Bereits vor der Entwicklung der BCS-Theorie wurde für den Kopplungsmechanismus,

der zu dieser attraktiven Wechselwirkung führt, die Elektron-Phonon-Kopplung vorgeschlagen [11, 12]. Diese Erkenntnis basiert auf der Entdeckung des Isotopeneffekts an Hg [13, 14, 15] und später an anderen Elementen. Es zeigte sich, dass die Sprungtemperatur T_c wie $\frac{1}{\sqrt{M}}$ von der Isotopenmasse M abhängt. Die Sprungtemperatur ist also proportional zu einer charakteristischen Phononenfrequenz. Bardeen, Cooper und Schrieffer integrierten die Elektron-Phonon-Kopplung mit der Näherung für das Wechselwirkungspotential,

$$V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \begin{cases} -V_0 & \text{falls } |\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'}| < \hbar\omega_D \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.2)$$

in die BCS-Theorie [16]. Hier wirkt ein konstantes attraktives Potential V_0 , wenn die Differenz der beiden Elektronenenergien $\epsilon_{\mathbf{k}}$ und $\epsilon_{\mathbf{k}'}$ kleiner als eine bestimmte Energie $\hbar\omega_D$ ist, wobei ω_D die Debye-Frequenz ist.

Die folgende bildhafte Vorstellung gibt eine Erklärung für eine attraktive phononenvermittelte Wechselwirkung zweier Elektronen. Ein negativ geladenes Elektron verzerrt das Gitter der positiv geladenen Atomrümpfe und hinterlässt so eine positiv geladene Spur. Diese Spur bietet für das zweite Elektron ein attraktives Potential. Die Quanten einer Gitterverzerrung bzw. Gitterschwingung sind Phononen.

Die Theorie starker Kopplung wurde von Eliashberg untersucht und erlaubt eine quantitative Beschreibung vieler experimenteller Beobachtungen [17, 18, 19]. Bis zur Entdeckung der Hochtemperatursupraleiter konnte die Supraleitung auf diesen Grundlagen erklärt werden.

2.2. Supraleitung ohne Phononen

Der Kopplungsmechanismus für Hochtemperatursupraleiter ist bisher noch nicht geklärt. Um einen Eindruck über die vielfältigen Möglichkeiten zur Kopplung zu erhalten, muss man sich nur die Phasendiagramme einiger unkonventioneller Supraleiter ansehen. In Abbildung 2.1 sind schematische Beispiele für Phasendiagramme eines Kuprats und eines Eisenarsenids gezeigt.

Die supraleitende Phase existiert nur in einem bestimmten Dotierungsintervall. Die Phasengrenze des supraleitenden Bereichs liegt oft in Form eines Doms vor. Die Dotierung

mit der maximalen Sprungtemperatur wird als optimale Dotierung bezeichnet. Bei vielen unkonventionellen Supraleitern befindet sich ein quantenkritischer Punkt unterhalb dieses supraleitenden Doms. Ein quantenkritischer Punkt ist der Endpunkt einer Phasengrenze zweiter Ordnung im Limes $T \rightarrow 0$ [20]. Es wird vermutet, dass die Wechselwirkung, die zur Bildung dieser Phase führt mit der Supraleitung in Zusammenhang steht. Wie die enge Nachbarschaft von Antiferromagnetismus und Supraleitung im Phasendiagramm [Abbildung 2.1(a)] vermuten lässt, könnten also beispielsweise Magnonen bzw. die nahreichweitige Spin-Spin-Wechselwirkung, die verantwortlich für die Bildung der antiferromagnetischen Phase ist, zur Elektron-Elektron-Kopplung führen.

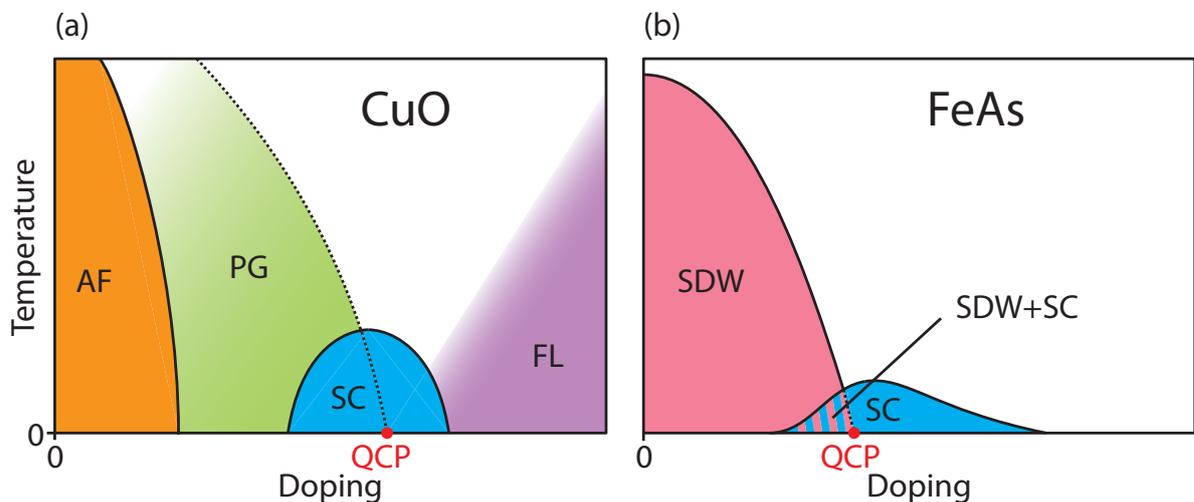


Abbildung 2.1.: Schematische Phasendiagramme von Hochtemperatursupraleitern [24, 25]. (a) zeigt das Phasendiagramm eines Kuprats und (b) das eines Eisenarsenids. Dabei bezeichnet AF die antiferromagnetische Phase, PG die Pseudolücke, SC die Supraleitung, FL die Fermi-Flüssigkeit, SDW die Spindichtewelle und QCP den quantenkritischen Punkt. In (a) befindet sich der QCP an der Grenze des Pseudolückenbereichs und in (b) an der Phasengrenze der SDW.

Eine weitere Möglichkeit zur Kopplung bieten Fluktuationen von Ladungs- oder Spinordnungsphänomenen [21, 22]. Ladungs- und Spinordnungsphänomene bezeichnen eine periodische Modulation der elektronischen Ladungs- bzw. Spindichte im Ortsraum. Fluktuationen sind im Allgemeinen räumlich und zeitlich zufällig auftretende geordnete Regionen bei Temperaturen oberhalb der Phasengrenze.

Um nun die Eigenschaften von Supraleitern beziehungsweise die relevanten Kopplungsmechanismen identifizieren zu können, braucht man ein theoretisches Modell

für wechselwirkende Fermionen. Für konventionelle Metalle und Supraleiter hat sich das Landau-Fermi-Flüssigkeitsmodell als sehr leistungsfähig erwiesen. Auch Kuprate bei hoher Dotierung und Eisenarsenide können damit erfolgreich beschrieben werden. Kuprate bei niedriger Dotierung nahe der antiferromagnetischen Phase stellen aber nach wie vor eine große Herausforderung dar. So tritt hier eine Pseudolücke auf, deren Ursache aus keinem der bisher untersuchten Modelle überzeugend abgeleitet werden konnte. Die Pseudolücke beschreibt keine echte Energielücke, sondern nur eine Verringerung der elektronischen Zustandsdichte. Es wird vermutet, dass Ladungs- oder Spinordnungsphänomene zur Pseudolücke beitragen, doch ist auch die Art dieser Ordnung noch nicht vollständig geklärt [23]. Eine zentrale Fragestellung ist daher, inwieweit diese Ordnungsphänomene für die Supraleitung relevant sind und ob sie in Bezug auf den Kopplungsmechanismus eine Rolle spielen.

Die Charakterisierung der Phasen, der Energielücke im Suprazustand und der Kopplungsstärke der Elektronen an die möglichen Austauschbosonen lässt Rückschlüsse auf den tatsächlich vorhandenen Kopplungsmechanismus zu. Dies wird im Folgenden näher erläutert.

2.2.1. Impulsabhängigkeit der Energielücke

Wie oben bereits kurz dargestellt, liefert ein konstantes Wechselwirkungspotential $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = -V_0$ eine adäquate Beschreibung für die Elektron-Phonon-Kopplung in konventionellen Supraleitern. Nach der BCS-Energielückengleichung [Gleichung (2.1)] ergibt sich im Fall freier Elektronen eine isotrope Energielücke. Da hier aber verschiedene Wechselwirkungen untersucht werden sollen, ist ein konstantes Potential eine zu starke Einschränkung: Sowohl die Dispersion der Elektronen als auch das Wechselwirkungspotential hängen im Allgemeinen vom Impuls ab. Die Aufgabe der Theoretiker besteht nun darin, Modelle für den Kopplungsmechanismus zu entwickeln und das Wechselwirkungspotential explizit zu beschreiben. Aus einer (im Allgemeinen numerischen) Auswertung der BCS-Energielückengleichung erhält man dann eine Vorhersage für die Energielücke. Diese Vorhersage kann im Experiment überprüft werden und somit das zugrunde liegende Modell verifiziert oder falsifiziert werden, was Rückschlüsse auf den Kopplungsmechanismus zulässt.

Damit die BCS-Energielückengleichung eine Lösung hat, muss die Wechselwirkung nicht zwangsläufig ausschließlich attraktiv sein. Für die Entstehung von Supraleitung kann

auch ein Kopplungsmechanismus verantwortlich sein, bei dem der repulsive Anteil überwiegt. Allerdings setzt das voraus, dass die Energielücke im Impulsraum bestimmte Symmetrieeigenschaften besitzen muss [26]. Dazu sind in Abbildung 2.2 drei Möglichkeiten einer Energielücke mit verschiedener Impulsabhängigkeit dargestellt. Die Bezeichnung der Symmetrie dieser Impulsabhängigkeit als A_{1g} und B_{1g} wird in Anhang A erklärt. Die dargestellte komplexe Energielücke $\Delta = \Delta_0 e^{i\phi}$ besteht dabei aus einer positiven reellen Amplitude Δ_0 und einer Phase ϕ . Abhängig von der Phase ist die Energielücke positiv (blau) oder negativ (rot). Für Kuprate konnte mit dem Trikristallexperiment abschließend bewiesen werden, dass eine d -Wellen-Symmetrie vorliegt [27]. Besonderes Augenmerk liegt bei einer repulsiven Kopplung auf den Knotenpunkten (Noden), an denen die Energielücke verschwindet.

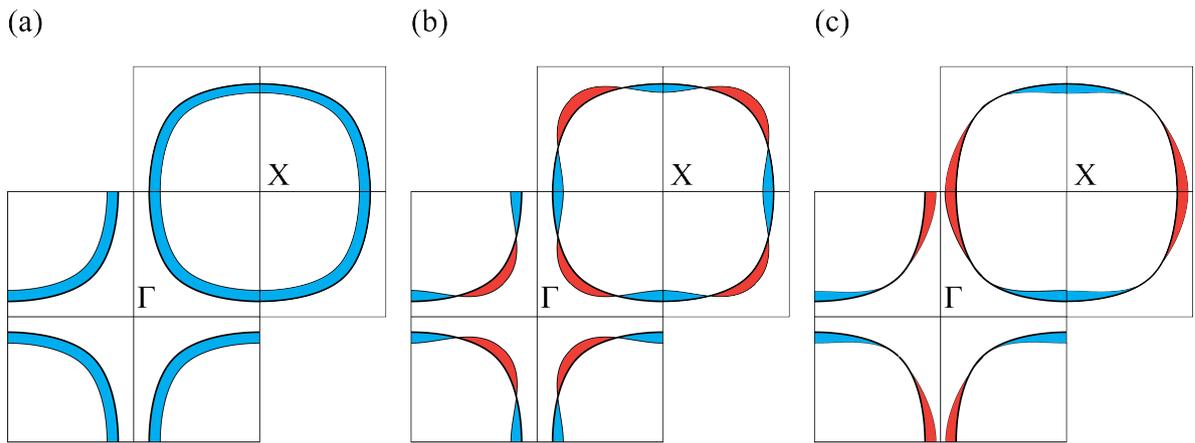


Abbildung 2.2.: Energielücken mit verschiedenen Symmetrien [28]. Es ist jeweils die 1. Brillouin-Zone und eine dazu um (π, π) verschobene Brillouin-Zone dargestellt. Die Fermifläche bei den Kupraten ist näherungsweise ein um den X-Punkt zentrierter Zylinder. In (a) ist eine isotrope s -Wellen-Symmetrie (A_{1g} -Symmetrie) vorhanden. (b) zeigt auch eine A_{1g} -Symmetrie, wobei diese eine höhere Ordnung als (a) besitzt. Hier sind Noden, also Stellen mit verschwindender Energielücke vorhanden. In (c) liegt eine B_{1g} -Symmetrie vor. Auch hier gibt es Noden an den Diagonalen, die Lücke hat aber entgegengesetztes Vorzeichen längs der x - und y -Richtung, sodass die tetragonale Symmetrie des Gitters gebrochen wird.

An einem Beispiel für repulsive Kopplung soll gezeigt werden, dass aufgrund dieser Noden und des Vorzeichenwechsels der Lückenfunktion aus einer repulsiven Kopplung durch Verschwinden des Beitrags an den Noden eine attraktive Kopplung entstehen kann. Abbildung 2.3 zeigt ein solches Beispiel im Ortsraum, wie es durch antiferromagnetische

Wechselwirkung zustande kommen kann. In der Mitte befindet sich ein Elektron mit einem bestimmten Spin. Bei einer Spin-Singlet-Kopplung befindet sich auf einem der umliegenden Kupfer-Plätze ein Elektron mit entgegengesetztem Spin. Dabei gibt es Plätze, bei denen eine Energieabsenkung im Falle entgegengesetzt gerichteter Spins zu einer attraktiven Kopplung führt und Plätze, bei denen eine Energieerhöhung im Falle gleichgerichteter Spins zu einer repulsiven Kopplung führt. Man kann beispielsweise für eine $1/r$ -Abhängigkeit der Kopplungsstärke mit dem Abstand r vom Zentrum beweisen, dass die effektive Kopplung repulsiv ist. Für eine isotrope s -Welle würde deshalb der repulsive Beitrag überwiegen. Im Gegensatz dazu überwiegt für eine d -Welle mit Noden entlang der Kupfer-Plätze, auf denen die Wechselwirkung repulsiv ist, die attraktive Kopplung, denn hier findet sich zu jedem repulsiven Platz ein (jeweils anderer) attraktiver Platz, der näher am Zentrum liegt.

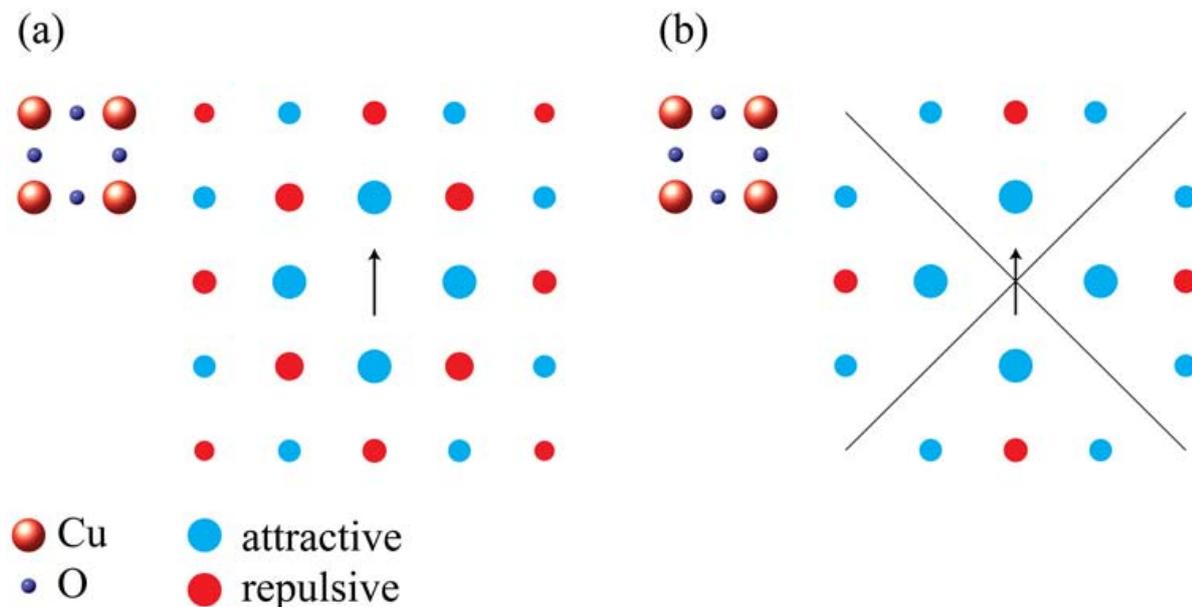


Abbildung 2.3.: Darstellung einer effektiv repulsiven Kopplung im Ortsraum [26]. (a) zeigt repulsive und attraktive Spin-Singlet-Kopplung an den Kupfer-Plätzen. Die Fläche der Kreise gibt die Stärke der Kopplung an. Im Gegensatz dazu verschwindet ein Teil der repulsiven Kopplung, wenn sich wie in (b) auf den eingezeichneten Diagonalen Noden befinden und die Lücke B_{1g} -Symmetrie hat. Die Kopplung ist dann effektiv attraktiv.

Die Aufgabe des Experiments ist es also, festzustellen, ob es Noden in bestimmte Richtungen gibt, die aus einer repulsiven Kopplung eine attraktive machen. Ist dies nicht

der Fall, können repulsive Kopplungsmechanismen ausgeschlossen werden. Die Raman-Streuung eignet sich dafür besonders gut, da man die Bereiche in der Brillouin-Zone um die Hauptachsen und um die Diagonalen separat untersuchen kann.

2.2.2. Elektron-Boson-Wechselwirkung

Wie an den Phasendiagrammen dargelegt wurde, gibt es für die unkonventionellen Supraleiter eine Reihe von Bosonen, die für die Kopplung in Frage kommen könnten. Im Experiment muss herausgefunden werden, wie stark die Kopplung der Elektronen an die verschiedenen Bosonen ist. Eine zu geringe Kopplung kann die Sprungtemperaturen von Hochtemperatursupraleitern nicht erklären.

In dieser Diplomarbeit wird vor allem auf Fluktuationen als möglichen Kopplungsmechanismus eingegangen. Dazu wurden mehrere Materialien untersucht, in denen Fluktuationen eine Rolle für die Supraleitung spielen könnten.

Kapitel 3.

Materialien

Die im vorausgehenden Kapitel erwähnten Aspekte umreißen das Programm der vorliegenden Arbeit. Sie beschäftigt sich hauptsächlich mit Fluktuationen in Bereichen des Phasendiagramms, in denen eine Ladungs- bzw. Spinordnung vorliegt. In schwach dotiertem $\text{Y}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.05}$ (YBCO) kann die Ladungsordnungstemperatur studiert werden. Im $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ (LBCO) liegt nahe der optimalen Dotierung eine streifenförmige Spin- und Ladungsordnung vor. Hier kann der Einfluss von dynamischen und statischen Streifen auf die Sprungtemperatur untersucht werden. Schließlich wird noch $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ (RFS) präsentiert, bei dem die Energielücke charakterisiert wurde und eine Kopplung über Spin-Fluktuationen in zahlreichen theoretischen Untersuchungen favorisiert wird. Dieses Kapitel beschreibt die verwendeten Materialien und diskutiert offene Fragestellungen.

3.1. Der Isotopeneffekt von $\text{Y}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.05}$ Wie koppeln Ladungs- und Spinfluktuationen an Phononen?

Der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kristall ist von dem Hochtemperatur-Supraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ abgeleitet, der bei optimaler Dotierung ($x = 0,93$) eine Sprungtemperatur von 93,5 K erreichen kann [29]. Die Kristallstruktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Zur Untersuchung der Ordnungsphänomene im Bereich der Pseudolücke wurde der Kristall so dotiert, dass er sich zwischen der antiferromagnetischen Phase und der supraleitenden Phase befand. So konnten ausschließlich Effekte im

Pseudolückenbereich studiert werden. Um einen Vergleich mit vorangegangenen Messungen [30] durchführen zu können, wurde ein Kristall mit der gleichen Stöchiometrie wie in diesen Messungen verwendet. Der Parameter p bezeichnet die Lochdotierung, also den Anteil der Löcher pro Kupferatom in einer Kupferoxidebene. Eine Dotierung mit Sauerstoff, also Variation von x ist möglich, aber aus folgenden Gründen nicht zu empfehlen. Erstens entstehen bei einer geringen Dotierung mit Sauerstoff Störstellen, die exakte Symmetriebetrachtungen in der D_{4h} -Symmetrie nicht mehr zulassen. Zweitens ist die Herstellung von Proben hoher Qualität bei schwacher Dotierung schwierig [30]. Um die Probleme bei der Sauerstoffdotierung zu vermeiden, wurde stattdessen 2% des im Zentrum der Einheitszelle befindlichen Y ($[\text{Kr}]5s^24d^1$) durch Ca ($[\text{Ar}]4s^2$) ausgetauscht. Ca stellt ein Elektron weniger zur Verfügung als Y. In der Einheitszelle befinden sich zwei Kupferatome, die in Kupferoxidebenen liegen. Daraus ergibt sich eine Lochdotierung von $p = \frac{2\%}{2} = 1\%$. Ein geringer Anteil von zusätzlichen Sauerstoffatomen im Bereich von $x \approx 0,05$ konnte allerdings nicht vermieden werden. Die daraus resultierende Lochdotierung liegt im Bereich von 0,2% [31].

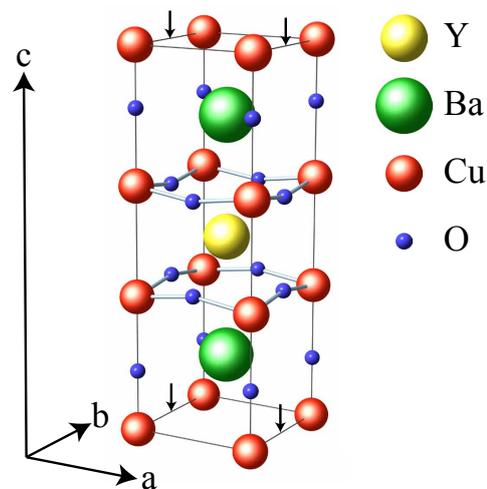


Abbildung 3.1.: Einheitszelle von YBa₂Cu₃O₆. Der Kristall liegt tetragonal vor, d.h. $a = b$. Hauptbauelement sind die symmetrisch zum zentralen Y-Atom (gelb) liegenden CuO₂-Ebenen. Im Fall von YBa₂Cu₃O₆ liegen die O-Atome (blau) etwas näher an einer gedachten zentralen ab -Ebene als die Cu-Atome (rot). Das liegt an den unterschiedlichen Ladungen von Y³⁺ und Ba²⁺. Bei Erhöhung des O-Anteils werden die Positionen an den Kanten der Einheitszelle aufgefüllt, die mit einem Pfeil gekennzeichnet sind. Man erkennt, dass so die D_{4h} -Symmetrie gebrochen wird.

Es gibt theoretische Untersuchungen am Hubbard-Holstein-Modell, das starke Korrelationen in Gegenwart von Elektron-Phonon-Kopplung beschreibt [32]. Für schwache Dotierung wird eine Phasenseparation von ladungsarmen und ladungsreichen Regionen vorhergesagt. Diese Regionen ordnen sich in Streifen an, wenn man die Elektron-Phonon-Wechselwirkung einschaltet. Damit ist die Ordnungstemperatur abhängig von Eigenschaften der Phononen, genauer gesagt von deren Frequenz. Um dies zu untersuchen, wurde an YBCO ein Isotopenaustausch vorgenommen. Sauerstoff ^{16}O wurde durch sein schwereres Isotop ^{18}O ausgetauscht. Bei diesem Austausch sollte sich die Ordnungstemperatur wie in Abbildung 3.2 gezeigt nach oben verschieben. Um dies zu überprüfen, können Vergleichsmessungen an den Fluktuationen durchgeführt werden, denn diese sind stark abhängig von der Temperaturdifferenz $T - T_{CO}$, wobei T die Proben temperatur und T_{CO} die Ladungsordnungstemperatur ist [33, 34].

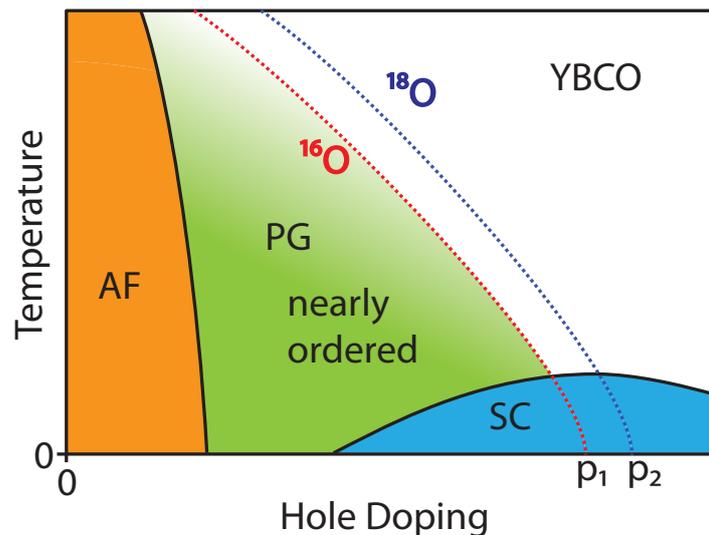


Abbildung 3.2.: Schematisches Phasendiagramm von YBCO zur Verdeutlichung des Isotopeneffekts [35]. Theoretische Arbeiten sagen vorher, dass sich die Übergangstemperatur in den ladungsgeordneten Bereich der Pseudolücke (PG) bei Austausch von ^{16}O durch ^{18}O verschiebt. Es sind außerdem die antiferromagnetische Phase (AF) und der supraleitende Dom (SC) dargestellt. Man beachte die Verschiebung des quantenkritischen Punkts von p_1 nach p_2 im supraleitenden Bereich.

Das Interesse an einem solchen Experiment ist groß, da sich gemäß der Theorie bei einem Isotopenaustausch der quantenkritische Punkt unterhalb des supraleitenden Doms

verschieben soll. Falls ein Isotopeneffekt auftritt, könnte in weiteren Experimenten untersucht werden, in welchem Zusammenhang bei höheren Dotierungen, bei denen Supraleitung auftritt Pseudolücke und Supraleitung stehen. Dies wäre ein weiterer Schritt zur Erforschung des Kopplungsmechanismus in Kupraten im Speziellen und in unkonventionellen Supraleitern im Allgemeinen.

3.2. Dynamische Streifen vs. statische Streifen in $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$

Ist Supraleitung mit statischer Ladungs- und Spinordnung kompatibel?

Während an YBCO der Isotopeneffekt bei niedriger Dotierung untersucht werden soll, um den Einfluss der Phononen zu studieren, wird nun bei höherer Dotierung der Einfluss der Streifenordnung auf die Supraleitung diskutiert. Hierbei bietet sich die Möglichkeit, konkret auf den Unterschied zwischen statischer und dynamischer Streifenordnung einzugehen. Statische Streifen wurden an LBCO [36], $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LESCO) [37] und $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{CuO}_6$ (Bi2201) [38] beobachtet. Der Schwerpunkt lag dabei auf LBCO. Die Einheitszelle des undotierten Kristalls La_2CuO_4 ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Bei $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ wurde $\frac{0,125}{2} = 1/16$ La ($[\text{Xe}]5d^16s^2$) durch Ba ($[\text{Xe}]6s^2$) ausgetauscht. Barium hat ein Elektron weniger als Lanthan. Da im undotierten Kristall vier La-Atome pro Einheitszelle vorhanden sind, gibt es beim Ersetzen von $1/16$ La durch Ba ein Loch in vier Einheitszellen. Es gibt zwei Kupferoxidebenen pro Elementarzelle. Also ergibt sich eine Lochdotierung $p = \frac{0,25}{2} = \frac{1}{8}$.

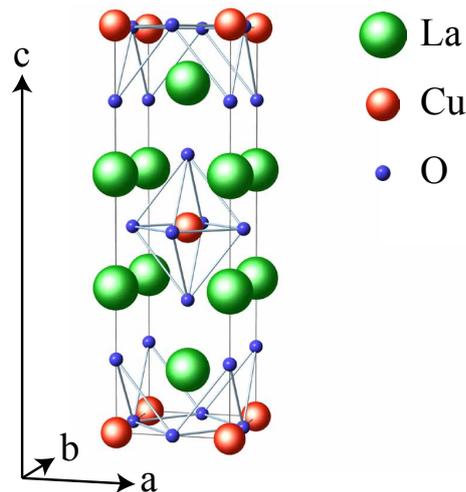


Abbildung 3.3.: Einheitszelle von La_2CuO_4 . Die Einheitszelle hat insgesamt zwei CuO_2 -Ebenen im Zentrum und an den Begrenzungsebenen und vier La^{3+} -Atome (grün). Die Cu-Atome (rot) sind umgeben von Oktaedern aus O-Atomen (blau).

Bei dieser Dotierung tritt die sogenannte 1/8-Anomalie auf, bei der die Volumensupraleitung stark unterdrückt wird [39, 40]. Man muss zwischen dreidimensionaler Supraleitung (Volumensupraleitung) und zweidimensionaler Supraleitung unterscheiden. Experimente zeigen, dass trotz der Unterdrückung der Volumensupraleitung immer noch zweidimensionale Supraleitung in den Kupferoxidebenen existiert [41]. Außerdem gibt es ARPES-Messungen, die bei etwa 100 K die Entstehung einer Energielücke beobachten, die der Supraleitung zugeordnet wird [42].

Weitere Experimente belegen die Entstehung einer ladungsgeordneten Phase unterhalb von 56 K und einer spingeordneten Phase unterhalb von 42 K [40]. Abbildung 3.4 zeigt ein Phasendiagramm aus Referenz [40].

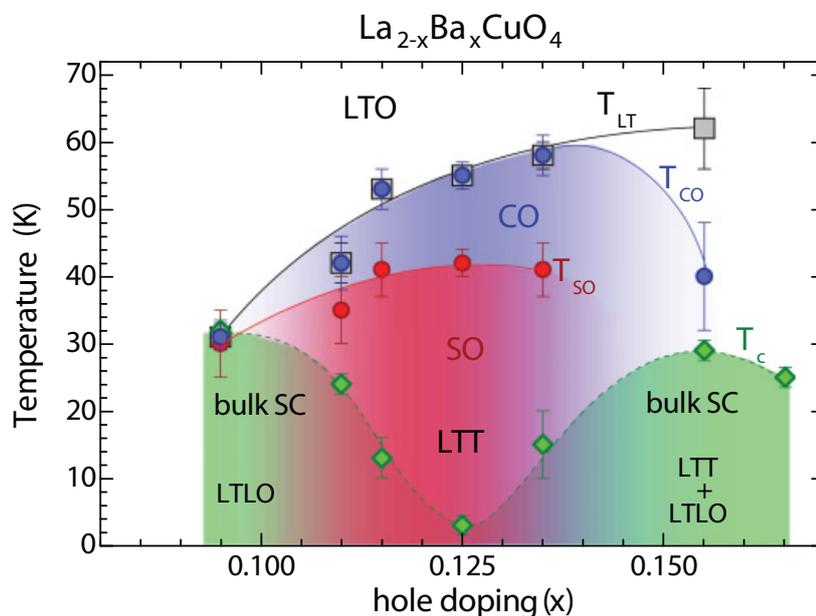


Abbildung 3.4.: Phasendiagramm für $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ [40]. Dabei beschreibt T_c die Sprungtemperatur der Volumensupraleitung. Die stärkste Unterdrückung der Volumensupraleitung liegt bei einer Lochdotierung von $x = 1/8$. Im Bereich der unterdrückten Volumensupraleitung existiert eine ladungsgeordnete Phase (CO) mit der Übergangstemperatur T_{CO} und eine spingeordnete Phase mit der Übergangstemperatur T_{SO} . Weiterhin sind die verschiedenen Gitterstrukturen angegeben, die aber für die Arbeit keine Bedeutung haben.

Das Aussehen der Streifen im Ortsraum veranschaulicht die schematische Zeichnung in Abbildung 3.5 [43]. Hier existieren gleichzeitig Spin- und Ladungsordnung. Die Streifen sind bei der vorliegenden Dotierung entlang der Cu-O-Bindungen ausgerichtet. Im Allgemeinen kann es dynamische und statische Streifen geben. Theoretische Ansätze besagen,

dass Streifen statisch werden, wenn durch das Einrasten der Streifen am Gitter Energie frei wird [39, 44]. Zum Einrasten kann es immer dann kommen, wenn die Periodizität des Gitters a mit der Periodizität der Streifen b über $na = mb$ zusammenhängt. Dabei sind n und m natürliche Zahlen. Man spricht dann von Kommensurabilität, sonst von Inkommensurabilität. Folglich gilt für die 1/8-Dotierung $4a = b$ für die Ladungsstreifen und $8a = b$ für die Spinstreifen [Abbildung 3.5]. Für größer werdende Zahlen n und m wird die Einrastenergie immer geringer.

Im Experiment sollen die unterschiedlichen Auswirkungen statischer und dynamischer Streifen in der Umgebung der 1/8-Anomalie untersucht werden, mit dem Ziel, den Zusammenhang mit der Supraleitung besser zu verstehen. Dazu konnten zwei LBCO-Proben analysiert werden. Bei einer Probe ist die Supraleitung stark unterdrückt, bei der anderen kaum.

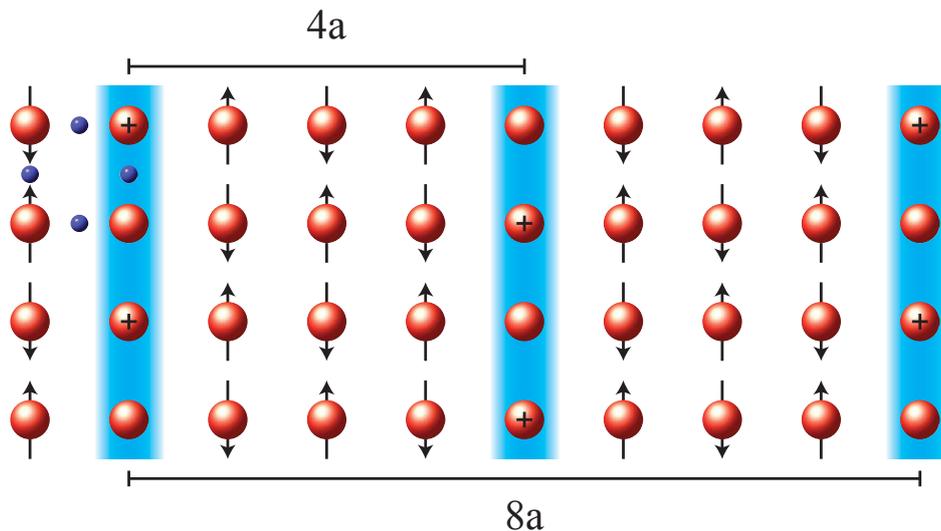


Abbildung 3.5.: Ladungsdichtemodulation auf einer Kupferoxidebene nach Referenz [43]. Die Regionen hoher Elektronendichte (blau) sind streifenförmig angeordnet. Die Streifen sind durch antiferromagnetisch geordnete Regionen voneinander getrennt. Die positiven Ladungen sind regelmäßig in den Streifen angeordnet. Die Ladungsstreifen sind mit $4a$ periodisch, die Spinstreifen mit $8a$, wobei a der Gitterabstand ist.

3.3. Die Energielücke in $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$

Welche Symmetrie der Energielücke resultiert aus einer durch Spinfluktuationen vermittelten Kopplung?

In der Gruppe der Hochtemperatursupraleiter sind YBCO und LBCO schon lange bekannt. Es wurden hier schon viele Erkenntnisse gesammelt, die auf einen Zusammenhang von Fluktuationen und Supraleitung hinweisen. Auch in den jüngst entdeckten Eisensele- niden wird vermutet, dass die Supraleitung durch den Austausch von Spin-Fluktuationen induziert wird [45]. Das hier gewählte Material gehört zur Gruppe der eisenbasierten Su- praleiter und zeichnet sich durch eine Fermifläche ohne Lochbänder [46] aus, sodass sich für das Wechselwirkungspotential $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ neue Aspekte ergeben.

Schematische Zeichnungen in Abbildung 3.6 zeigen einen Vergleich der Fermiflächen von Eisenarseniden (FeAs) und Eisenseleniden (FeSe).

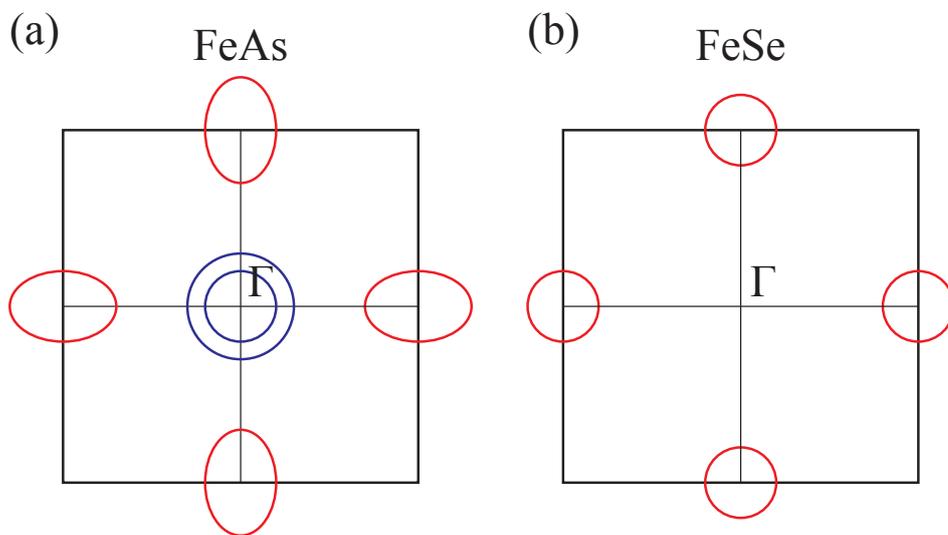


Abbildung 3.6.: Vergleich der Fermiflächen eines Eisenarsenids mit denen eines Eisenselenids in der 1-Fe-Brillouin-Zone. (a) zeigt die Fermiflächen der Elektronenbänder (rot) und die der Lochbänder (blau) in der Brillouin-Zone. Beim Eisenselenid (b) existieren keine Lochbänder in der Mitte der Brillouin-Zone.

Aufgrund der komplizierten elektronischen Struktur der Eisenarsenide gibt es viele An- sätze für die Charakterisierung der Energielücke, insbesondere ihrer Phase und Sym-

metrie und der Beschreibung des Wechselwirkungspotentials [47]. Eine Aufgabe dieser Diplomarbeit war die Charakterisierung der Energielücke im $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ ¹ (RFS). Der genaue Aufbau der supraleitenden Eisenselenidkristalle ist noch nicht bekannt. Es wird vermutet, dass zwei Schichten verschiedener Struktur vorhanden sind [48, 49, 50]. Im Folgenden werden daher beide Strukturen vorgestellt.

Die Kristallstruktur von RbFe_2Se_2 ist in Abbildung 3.7(a) gezeigt. Es liegt eine D_{4h} -Symmetrie vor. Die Struktur von $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ unterscheidet sich vom RbFe_2Se_2 dadurch, dass aufgrund des geringeren Fe-Anteils einige Fe-Plätze unbesetzt sind, und 20% der Rb-Atome fehlen. Es gibt Messungen, die zeigen, dass die Fe-Fehlstellen im $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ unterhalb von 578K regelmäßig angeordnet sind [51]. Daher liegt es nahe, dass es auch hier eine regelmäßige Anordnung der Fe-Fehlstellen bei den untersuchten Temperaturen (für $T < 200$ K) gibt, wodurch sich eine neue kristallographische Einheitszelle bildet, die in Abbildung 3.7(b) und (c) dargestellt ist. Man erkennt, dass hier nur noch die niedrigere Symmetrie C_{4h} vorliegt. In dieser Symmetrie fallen die Spiegelebenen der D_{4h} -Symmetrie weg, die senkrecht zur ab -Fläche liegen.

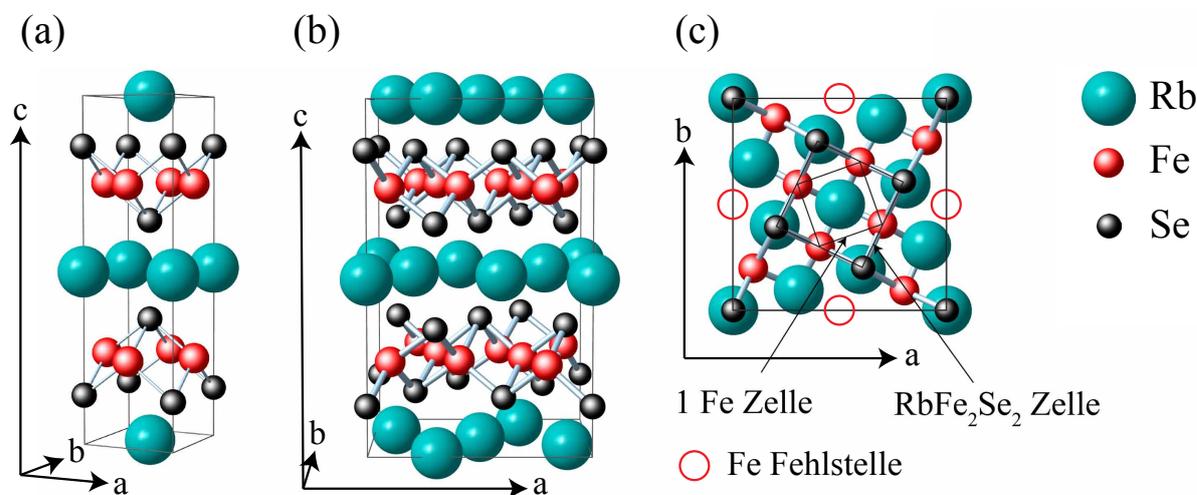


Abbildung 3.7.: Darstellung von FeSe-Kristallstrukturen. (a) Einheitszelle von RbFe_2Se_2 . (b) Einheitszelle von $\text{RbFe}_{1.6}\text{Se}_2$. (c) Einheitszelle von $\text{RbFe}_{1.6}\text{Se}_2$ mit Blickrichtung entlang der c -Achse. Im Gegensatz zum RbFe_2Se_2 gibt es im $\text{RbFe}_{1.6}\text{Se}_2$ Fe-Fehlstellen, die durch rote Kreise markiert sind. Es liegt eine C_{4h} -Symmetrie vor, da die Spiegelebenen senkrecht zur ab -Ebene fehlen.

¹Häufig wird in anderen Arbeiten auch die stöchiometrisch äquivalente Summenformel $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ verwendet.

Kapitel 4.

Raman-Streuung

Raman-Streuexperimente wurden zur Charakterisierung der Energielücke wie auch zur Untersuchung von Fluktuationen durchgeführt. Dieses Kapitel gibt deshalb einen kurzen Einblick in die Grundlagen, die Theorie und die Symmetrierauswahlregeln der Raman-Streuung.

4.1. Grundlagen der Raman-Streuung

4.1.1. Prinzipieller Aufbau

Bei der Raman-Streuung wird sichtbares Laserlicht auf eine Probe gestrahlt, und die Intensität des gestreuten Lichts abhängig von der Wellenlänge gemessen. Man erhält dann Spektren, die Aufschluss über die Anregungen in der Probe und deren Energie geben. Zudem kann die Polarisation des eingestrahnten und des gestreuten Lichts ausgewählt werden, um die Symmetrieeigenschaften der Anregungen zu untersuchen. Ein vereinfachter Aufbau des Experiments ist in Abbildung 4.1 zu sehen.

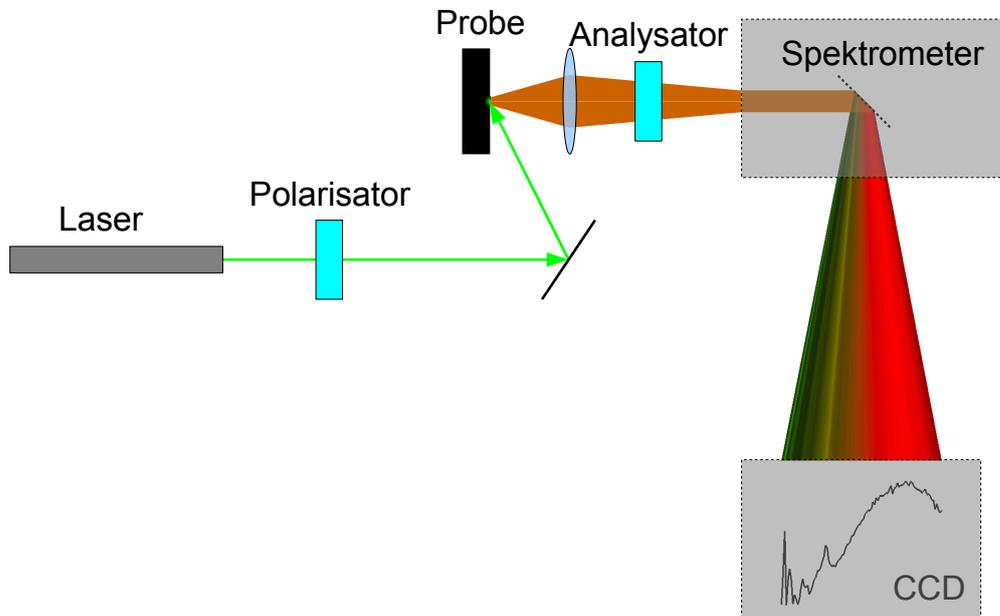


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Raman-Streuexperimentes. Es wird Laserlicht auf eine Probe fokussiert, das gestreute Licht gesammelt und zur spektralen Aufspaltung in ein Spektrometer gelenkt. Anschließend wird mit einer CCD-Kamera die Intensität, also die Photonenrate des gestreuten Lichts abhängig von seiner Wellenlänge gemessen, woraus sich ein Spektrum ergibt. Die Polarisation des eingestrahnten und gestreuten Lichts kann ausgewählt werden.

4.1.2. Experimentelle Konfiguration

An einer Volumenprobe eines Metalls wird der Raman-Effekt im Allgemeinen in Rückstreuengeometrie gemessen wie in Abbildung 4.2 gezeigt. Es ist zu sehen, wie Licht der Wellenlänge ω_i , des Wellenvektors \mathbf{k}_i und der Polarisation $\hat{\mathbf{e}}_i$ auf die Probe eingestrahlt wird. Für Hochtemperatursupraleiter wie z.B. YBCO liegt die optische Eindringtiefe für sichtbares Licht bei ungefähr 60 nm [52], in c -Richtung des Kristalls entspricht dies etwa 50 Einheitszellen. In diesen Schichten können Streuprozesse stattfinden. Das Streulicht hat die Wellenlänge ω_s , den Wellenvektor \mathbf{k}_s und die Polarisation $\hat{\mathbf{e}}_s$. Nach Energie- und Impulserhaltung,

$$\omega_i - \omega_s = \Omega \quad (4.1)$$

$$\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s = \mathbf{q} \quad (4.2)$$

bleibt in der Probe die Energiedifferenz Ω , die sogenannte Raman-Verschiebung¹ (Raman-Shift) und der Impulsübertrag \mathbf{q} zurück. Bei der Raman-Streuung mit sichtbarem Licht sind die Impulsüberträge $|\mathbf{q}|$ sehr klein. Das kann gezeigt werden mit einer Abschätzung für den Impulsübertrag $4\pi/\lambda \approx 0,025 \text{ nm}^{-1}$, wobei $\lambda = 500 \text{ nm}$ eine Wellenlänge im sichtbaren Bereich ist. Mit dem Impuls am Rand der Brillouin-Zone $\pi/a \approx 10 \text{ nm}^{-1}$ ergibt sich ein Verhältnis von 1/400.

Die Polarisation von Anregungs- und Streulicht bestimmen die Auswahlregeln, die in Abschnitt 4.3.1 erklärt werden. Das eingestrahlte Licht fällt unter einem Winkel von etwa 65° auf die Probenoberfläche, wodurch verhindert wird, dass das direkt reflektierte Licht ins Spektrometer gelangt. Im Idealfall gelangt kein diffus gestreutes Laser-Licht ins Spektrometer, sondern nur elastisch gestreutes Rayleigh- und inelastisch gestreutes Raman-Licht. Die Streuprozesse, die das Streulicht erzeugen, werden im Folgenden im Energieniveaudiagramm veranschaulicht, siehe Abbildung 4.3.

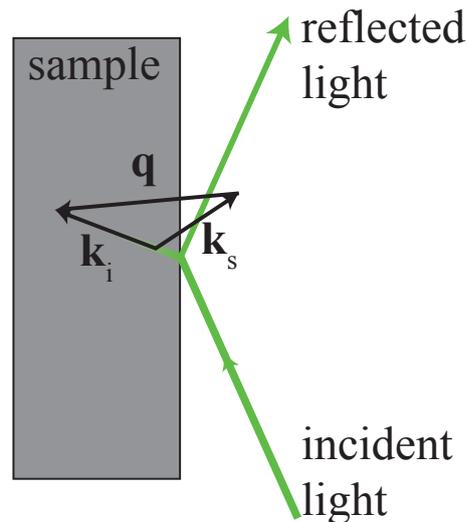


Abbildung 4.2.: Rückstreuerverhalten an der Oberfläche der Probe. Das eingestrahlte Licht hat in der Probe den Wellenvektor \mathbf{k}_i , das Streulicht den Wellenvektor \mathbf{k}_s . Der Impulsübertrag ist \mathbf{q} . Das reflektierte Licht gelangt nicht in das Spektrometer.

Man unterscheidet bei der Raman-Streuung Stokes- und Anti-Stokes-Prozesse. Bei einem Stokes-Prozess erzeugt das eingestrahlte Photon eine Anregung, deren Energie dem gestreuten Photon fehlt, woraus sich eine Rotverschiebung ergibt. Wird dagegen eine in der Probe vorhandene Anregung vernichtet, spricht man von einem Anti-Stokes-Prozess.

¹Die Raman-Verschiebung wird üblicherweise in cm^{-1} angegeben. Es gilt: $1 \text{ meV} \hat{=} 8,065 \text{ cm}^{-1}$.

Man erhält dann blauverschobenes Streulicht. Das Energieniveaudiagramm aus Abbildung 4.3 zeigt beide Prozesse.

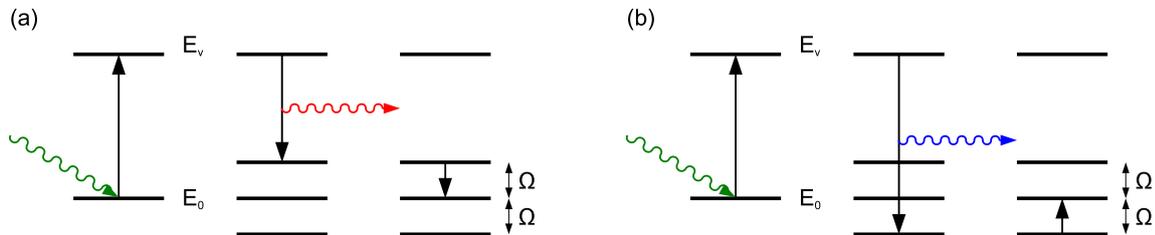


Abbildung 4.3.: Energieniveaudiagramm bei der Lichtstreuung. Durch das eingestrahelte Licht wird ein Elektron vom Grundzustand E_0 in einen virtuellen Zwischenzustand E_ν angehoben und fällt beim Stokes-Prozess (a) in einen Zustand $E_0 + \Omega$, wobei rotverschobenes Licht emittiert wird. Die Energiedifferenz Ω wurde verwendet, um eine Anregung dieser Energie zu erzeugen. Beim Anti-Stokes-Prozess (b) wird eine existierende Anregung der Energie Ω vernichtet. Hier wird deshalb blauverschobenes Licht emittiert.

4.2. Theorie der Raman-Streuung

Das Prinzip der spontanen Raman-Streuung wurde für verschiedene Typen von Anregungen in [53] beschrieben. Grundsätzlich handelt es sich immer um zwei Dipolübergänge, weil die Energie der im Festkörper erzeugten Anregungen immer wesentlich kleiner als die Photonenenergien sind. Die hier interessierenden Anregungen (Phononen, Elektron-Loch-Paare, Fluktuationen, Paarbrechung) sind diesen Dipolübergängen zwischengeschaltet. Daraus ergeben sich die Auswahlregeln, ohne dass man Details der Materie-Licht-Wechselwirkung analysieren muss. Ich fasse kurz die Theorie für die Streuung an Leitungselektronen zusammen.

4.2.1. Lichtstreuung an Elektronen

Die Lichtstreuung an Elektronen kann mit dem Hamilton-Operator

$$H = H' + \frac{e}{2m} \sum_i^N [\hat{\mathbf{p}}_i \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) + \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) \hat{\mathbf{p}}_i] + \frac{e^2}{2m} \sum_i^N \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) \quad (4.3)$$

beschrieben werden [54, 55]. Dabei ist H' der Hamilton-Operator, der keinen Beitrag zur Elektron-Photon-Kopplung liefert. $\hat{\mathbf{A}}$ ist der Operator des Vektorpotentials, das die Polarisation und den Wellenvektor des Lichts beinhaltet, $\hat{\mathbf{p}}$ ist der Impulsoperator. $\hat{\mathbf{A}}$ und $\hat{\mathbf{p}}$ hängen vom Ort \mathbf{r} ab. N ist die Anzahl der Elektronen, e die Elektronenladung und m die Elektronenmasse. Zur Veranschaulichung der im Hamilton-Operator beschriebenen Terme der Photon-Elektron-Wechselwirkung zeigt Abbildung 4.4 die Darstellung dieser Terme als Feynman-Diagramme.

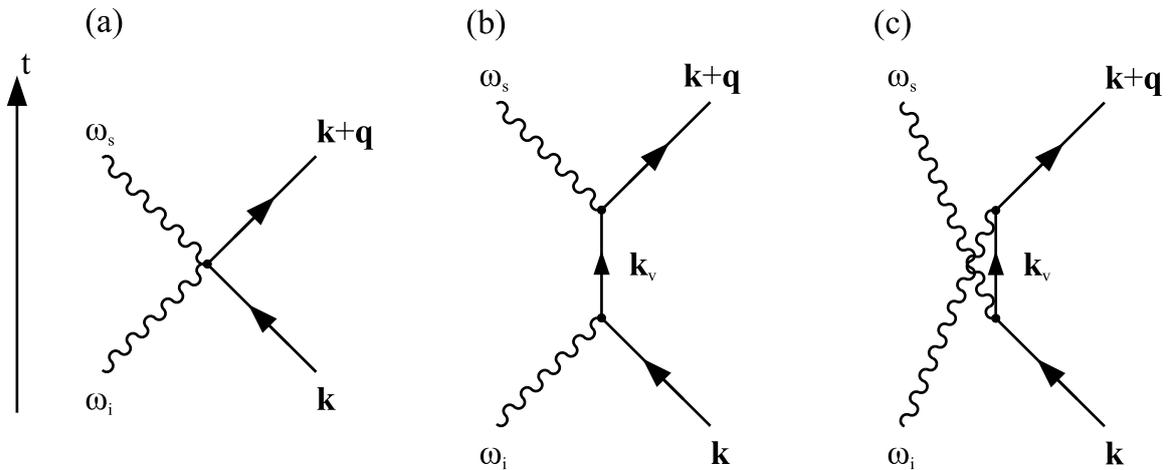


Abbildung 4.4.: Feynman-Diagramme der Photon-Elektron-Wechselwirkung. Wellenförmige Linien symbolisieren Photonen, durchgezogene Linien Elektronen. Bei (a) erfolgt die Kopplung direkt als Mischung von vier Teilchen in Störungstheorie 1. Ordnung über den Term $\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i)\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i)$ im Hamilton-Operator. In (b) und (c) über $[\hat{\mathbf{p}}_i\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) + \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i)\hat{\mathbf{p}}_i]$ in Störungstheorie 2. Ordnung.

Mit der Kenntnis von Anfangs- und Endzustand kann man nun im Elektronensystem eines Kristalls die Wahrscheinlichkeit für eine solche Wechselwirkung berechnen. Mit Anfangs- und Endzustand sind hier die Energie, der Impuls und für Photonen die Polarisation der

einfallenden und gestreuten Teilchen gemeint. In zwei Dimensionen, unter Vernachlässigung des Leitungsbandes [55] und der Photonenenergien lässt sich die Streuamplitude mit der inversen effektiven Masse

$$m_{\text{eff}}^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \epsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_x \partial k_x} & \frac{\partial^2 \epsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_x \partial k_y} \\ \frac{\partial^2 \epsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 \epsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_y \partial k_y} \end{pmatrix}, \quad (4.4)$$

abschätzen, die ein Tensor 2. Stufe ist [56]. $\epsilon_{\mathbf{k}}$ ist die impulsabhängige Energie der Leitungselektronen, k_x und k_y bezeichnen die Impulsanteile entlang der Hauptachsen im Impulsraum. Für die Streuamplitude γ , die auch Raman-Vertex genannt wird, gilt

$$\gamma(\mathbf{k}, \mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}) = \hat{\mathbf{e}}_s^* m_{\text{eff}}^{-1} \hat{\mathbf{e}}_i. \quad (4.5)$$

mit den Polarisationsvektoren $\hat{\mathbf{e}}_i$ und $\hat{\mathbf{e}}_s$. Der Raman-Vertex γ setzt sich aus Anteilen zusammen, einer Summe von Beiträgen, von denen jeder einer bestimmten Symmetrie zugeordnet werden kann. Diese Symmetrien sind A_{1g} , B_{1g} und B_{2g} für die D_{4h} -Punktgruppe. Sie werden in Anhang A beschrieben und sind in Abbildung 4.5 für die Kuprate gezeigt. Die Streuintensität ist proportional zu γ^2 .

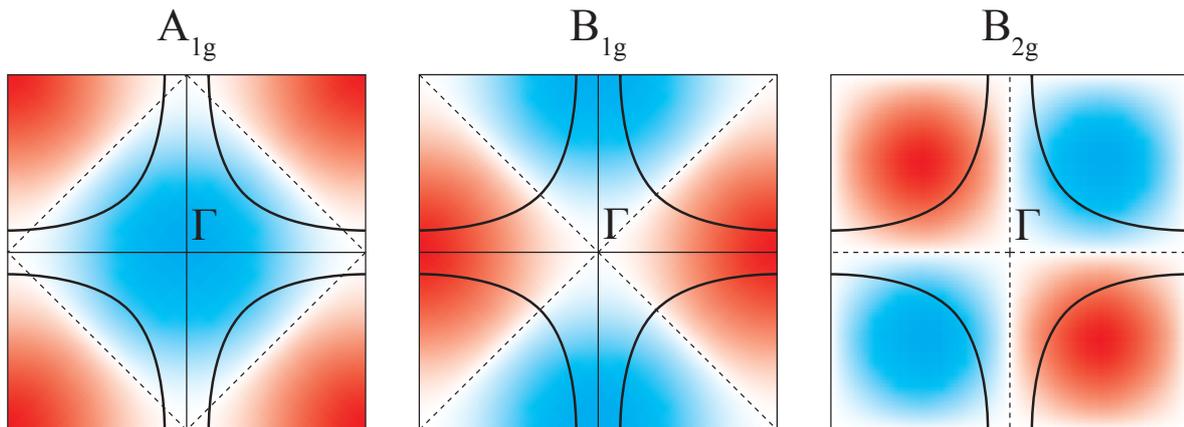


Abbildung 4.5.: Raman-Vertices in den Symmetrien A_{1g} , B_{1g} und B_{2g} . Blaue Flächen sind positiv, rote Flächen negativ. Gestrichelte Linien zeigen die Noden, auf denen der Raman-Vertex verschwindet.

4.2.2. Streuquerschnitt

Im Experiment wird der doppelt differentielle Wirkungsquerschnitt $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega_s}$ gemessen, der mit der Streurrate R verknüpft ist durch

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega_s} = \hbar r_0^2 \frac{\omega_s}{\omega_i} R. \quad (4.6)$$

$r_0 = e^2 / (4\pi \epsilon_0 m c^2)$ ist der klassische Elektronenradius (Thomson-Radius). R kann mit Fermis Goldener Regel berechnet werden,

$$R = \frac{1}{Z} \sum_{I,F} e^{-\beta E_I} |M_{F,I}|^2 \delta(E_F - E_I - \hbar \Omega) \quad (4.7)$$

mit $\beta = \frac{1}{k_B T}$, der Zustandssumme Z , der Energie des Anfangszustands E_I und der des Endzustands E_F , der Anregungsenergie $\hbar \Omega$ und dem Matrixelement der Streuung

$$M_{F,I} = \langle F | M | I \rangle. \quad (4.8)$$

$M_{F,I}$ ist das Übergangsmatrixelement mit dem Streuoperator M .

R kann ausgedrückt werden durch eine Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion

$$R = S(\mathbf{q}, i\Omega) = \frac{1}{Z} \sum_I e^{-\beta E_I} \int d\tau e^{-i\Omega\tau} \langle I | T_\tau \rho(\mathbf{q}, \tau) \rho(-\mathbf{q}, 0) | I \rangle \quad (4.9)$$

mit dem Dichteoperator

$$\rho(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \gamma(\mathbf{k}, \mathbf{q}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma}. \quad (4.10)$$

Die Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion ergibt sich aus einer Summation über alle möglichen Endzustände und einer thermischen Mittelung über alle Anfangszustände [59]. Dabei ist T_τ der Zeitordnungsoperator mit der Zeit τ , Ω der Energieübertrag und $c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger$ bzw. $c_{\mathbf{k}, \sigma}$ der fermionische Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperator für Elektronen mit Wellenvektor \mathbf{k} und Spin σ .

Im detaillierten Gleichgewicht gilt der Zusammenhang

$$S_{AS}(\Omega) = e^{-\beta\hbar\Omega} S_{ST}(\Omega) \quad (4.11)$$

zwischen den Korrelationsfunktionen für Anti-Stokes-Prozesse $S_{AS}(\Omega)$ und für Stokes-Prozesse $S_{ST}(\Omega)$. Dieser Zusammenhang bietet eine Methode der Temperaturbestimmung dort, wo die Streuprozesse stattfinden.

Im Rahmen der Theorie der linearen Antwort kann nun ein Zusammenhang zwischen der Korrelationsfunktion und dem Imaginärteil der Suszeptibilität $\chi''(\Omega)$ gefunden werden. $\chi''(\Omega)$ beschreibt nur die Streuprozesse, die Energie dissipieren. Die Korrelationsfunktion $S_{ST}(\Omega)$ setzt sich zusammen aus einem Anteil von Prozessen, bei denen Anregungen erzeugt werden und somit Energie dissipiert wird und einem Anteil von Prozessen, die keine Energie in der Probe hinterlassen, da die erzeugten Anregungen von Anti-Stokes-Prozessen wieder vernichtet werden. Der Beweis dafür wird im Fluktuations-Dissipations-Theorem erbracht und ergibt für die Raman-Streuung das Ergebnis

$$\chi''(\Omega) = S_{ST}(\Omega) - S_{AS}(\Omega) = (1 - e^{-\beta\hbar\Omega}) S_{ST}(\Omega) \quad (4.12)$$

mit dem Bose-Faktor $(1 - e^{-\beta\hbar\Omega})$.

4.3. Auswahlregeln und Symmetrieanalyse

Wie oben schon erwähnt, gelten für die Raman-Streuung bestimmte Auswahlregeln. Sie bestimmen, wie man mit den Polarisations-einstellungen die Anregungen nach ihrer Symmetrie selektieren kann. Allgemeine Ausführungen zur Symmetrie finden sich in Anhang A. In diesem Abschnitt zeige ich am Beispiel einer D_{4h} -Symmetrie die notwendigen Schritte zur Bestimmung der Polarisations-einstellungen im Experiment und ihre Zuordnung zu den relevanten Symmetrien. Diese sind in einem D_{4h} -System A_{1g} , A_{2g} , B_{1g} , B_{2g} und E_g . Es werden zur Vereinfachung nur die ersten vier Symmetrien betrachtet, da dies für Polarisationsvektoren parallel zur ab -Ebene ausreicht.

4.3.1. Auswahlregeln

Zur Bestimmung der Auswahlregeln untersucht man das Übergangsmatrixelement

$$\langle \psi_f | M | \psi_i \rangle = \int \psi_f^* M \psi_i d^3x. \quad (4.13)$$

Dabei ist ψ_f die Wellenfunktion des Endzustands, M der Übergangoperator und ψ_i die Wellenfunktion des Anfangszustands für den dreidimensionalen Fall im Ortsraum. Eine explizite Berechnung ist nicht notwendig. Es reicht eine Untersuchung der Symmetrien der einzelnen Komponenten. $\Gamma^{(i)}$, $\Gamma^{(M)}$ und $\Gamma^{(f)}$ bezeichnen die Darstellungen, die die Symmetrie von ψ_i , M und ψ_f repräsentieren. Diese Darstellungen sind Linearkombinationen aus irreduziblen Darstellungen der passenden Punktgruppe, in diesem Fall der D_{4h} -Punktgruppe. Ein Übergang ist nur dann möglich, wenn das Übergangsmatrixelement von null verschieden ist. Dies ist der Fall, wenn die irreduzible Darstellung des Integranden einen A_{1g} -Anteil besitzt

$$\langle \Gamma^{(f)} \times \Gamma^{(M)} \times \Gamma^{(i)}; A_{1g} \rangle \neq 0, \quad (4.14)$$

denn nur A_{1g} wird für alle Symmetrieoperationen auf sich selbst abgebildet und verschwindet deshalb im Gegensatz zu den anderen irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe nicht [60, 61]. Die Skalarprodukte für irreduzible Darstellungen sind in Anhang A beschrieben. Als Beispiel habe der Grundzustand A_{1g} -Symmetrie und ein angeregter Zustand B_{2g} -Symmetrie, es ist also $\Gamma^{(i)} = A_{1g}$ und $\Gamma^{(f)} = B_{2g}$. Dann muss der Übergangoperator nach Tabelle A.4 einen Symmetrieanteil B_{2g} haben, damit ein Übergang stattfinden kann. Da der Grundzustand immer A_{1g} -Symmetrie hat, ist das Übergangsmatrixelement immer dann von null verschieden, wenn $\Gamma^{(M)} = \Gamma^{(f)}$ gilt.

4.3.2. Raman-Tensor

Wie im vorangegangenen Abschnitt schon beschrieben, besitzt das Übergangsmatrixelement eine bestimmte Symmetrie. Diese Symmetrie zeigt sich im Experiment durch den Übergang von \hat{e}_i (Polarisationsvektor des eingestrahlten Photons) nach \hat{e}_s (Polarisationsvektor des gestreuten Photons). Die Symmetrie wird beschrieben durch den Raman-Tensor R . Für jede irreduzible Darstellung gibt es einen Raman-Tensor. Dabei

muss der Raman-Tensor genauso transformieren wie die irreduzible Darstellung selbst, das heißt er muss die gleichen Charaktere haben. Die Raman-Tensoren sind in Tabelle 4.1 mit den Parametern a, c, d und e dargestellt.

Tabelle 4.1.: Raman-Tensoren der D_{4h} -Punktgruppe in zwei Dimensionen [60, 61].

Irreduzible Darstellung	A_{1g}	A_{2g}	B_{1g}	B_{2g}
Raman-Tensor R	$\begin{pmatrix} a & 0 \\ 0 & a \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & c \\ -c & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} d & 0 \\ 0 & -d \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & e \\ e & 0 \end{pmatrix}$

Die physikalische Bedeutung des Raman-Tensors ist die Polarisierbarkeit. Der Polarisierbarkeitstensor α ist symmetrisch ($\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$) und man erhält daraus nach

$$\mathbf{m} = \alpha \mathbf{E} \quad \text{mit} \quad \alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

in einem elektrischen Feld \mathbf{E} das Dipolmoment \mathbf{m} . Eine Ausnahme bildet der Raman-Tensor von A_{2g} , der offensichtlich nicht symmetrisch ist. Die Polarisierbarkeit kann also nicht der Grund für eine endliche Streuintensität in A_{2g} -Symmetrie sein. Hier gibt es eine Kopplung an den Drehimpuls einer Anregung. Dies ist plausibel, da der Drehimpuls, wie in Anhang A beschrieben wie A_{2g} transformiert und A_{2g} deshalb durch R_z , also eine Drehung um die z -Achse repräsentiert wird. Der Raman-Tensor ist deshalb genau der Generator einer Drehung um die z -Achse multipliziert mit einem Parameter c .

Der Raman-Tensor ist wie der Polarisierbarkeitstensor ein Tensor 2. Stufe, der mithilfe der Polarisationsvektoren des einfallenden und gestreuten Lichts $\hat{\mathbf{e}}_i$ und $\hat{\mathbf{e}}_s$ zu einem Skalar kontrahiert wird. Damit kann die Streuintensität

$$I \propto |\hat{\mathbf{e}}_s^* R \hat{\mathbf{e}}_i|^2 \quad (4.16)$$

in den Symmetrien berechnet werden, die durch R repräsentiert werden.

4.3.3. Einstellung der Polarisationen im Experiment

Im Experiment hat man die Möglichkeit, beliebige Kombinationen aus Polarisationsrichtungen des einfallenden und gestreuten Lichts zu wählen. Die tatsächlich verwendeten Kombinationen sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Benennung der zirkularen Polarisationen in Abbildung 4.6 bezieht sich dabei auf die zeitliche Rotation des Polarisationsvektors. Diese Benennung wird gewählt, da sie unabhängig von der Richtung des einfallenden und Streulichts sind.

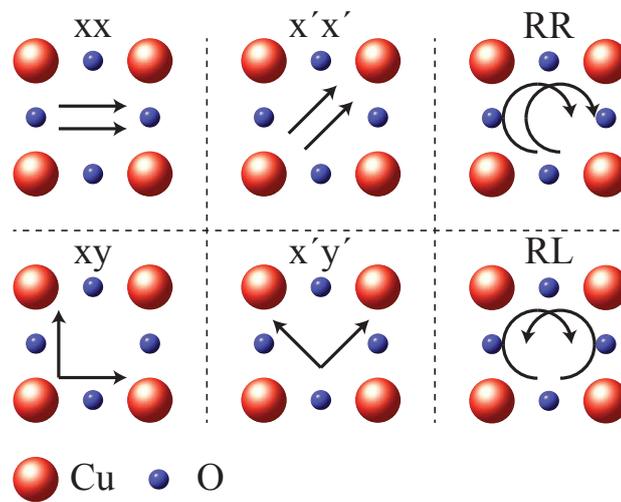


Abbildung 4.6.: Polarisationen von Anregungs- und Streulicht am Beispiel der Kupferoxid-ebenen in den Kupraten. Die Symbole xx, x'y' etc. repräsentieren die Polarisierung von Anregungs- und Streulicht \hat{e}_i , \hat{e}_s . Dabei bedeuten x' und y' Orientierungen längs der Diagonalen und R und L zirkuläre Polarisationen (siehe Tabelle 4.2). RR und RL folgt der zeitlichen Rotation der Polarisationsvektoren. Die Pfeile zeigen den Drehsinn an.

Die Polarisationsvektoren \hat{e}_i bzw. \hat{e}_s , die man zur Berechnung der Intensität in Gleichung (4.16) einsetzen kann, sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Tabelle 4.2.: Polarisationsvektoren zu den Polarisierungen x, y, x', y', R und L.

Polarisation	x	y	x'	y'	R	L
Polarisationsvektor	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}$

Damit ergeben sich die Intensitäten aus Tabelle 4.3 und eine Beziehung zwischen den Intensitäten der eingestellten Polarisierungen mit denen der irreduziblen Darstellungen.

Tabelle 4.3.: Die Intensitäten für die verschiedenen Polarisierungseinstellungen als Funktion der Parameter und als Summe der Intensitäten der dazugehörigen irreduziblen Darstellungen.

$\hat{e}_i \hat{e}_s$	Intensität	Irreduzible Darstellungen
xx	$a^2 + d^2$	$I_{A_{1g}} + I_{B_{1g}}$
xy	$c^2 + e^2$	$I_{A_{2g}} + I_{B_{2g}}$
x'x'	$a^2 + e^2$	$I_{A_{1g}} + I_{B_{2g}}$
x'y'	$c^2 + d^2$	$I_{A_{2g}} + I_{B_{1g}}$
RR	$d^2 + e^2$	$I_{B_{1g}} + I_{B_{2g}}$
RL	$a^2 + c^2$	$I_{A_{1g}} + I_{A_{2g}}$

Kapitel 5.

Experiment

5.1. Aufbau des Experiments

Dieser Abschnitt orientiert sich hauptsächlich an den Referenzen [62, 63, 64, 53]. Der experimentelle Aufbau ist schematisch in Abbildung 5.1 dargestellt. Die optischen Bauteile im Strahlengang des Lasers dienen zur Verbesserung der Strahlqualität, zur Polarisations-einstellung und zur Fokussierung auf der Probe. Die optischen Bauteile nach der Probe wählen die Polarisation des Streulichts aus, im Spektrometer wird die Wellenlänge ausgewählt, und die CCD-Kamera (Photometrics) misst die ankommende Photonenzahl. Der Aufbau soll in diesem Abschnitt im Detail erklärt werden.

Als Lichtquelle kann wahlweise ein Ar-Ionen-Laser (Coherent, Innova 300) oder ein Festkörperlaser (Klatsch, Scherzo) eingesetzt werden. Die zur Verfügung stehenden Wellenlängen sind 458, 476, 488, 495, 502 und 514 nm für den Ar-Laser und 532 nm für den Festkörperlaser. Die Laser arbeiten im kontinuierlichen Betrieb mit einer Leistung von mehreren 100 mW.

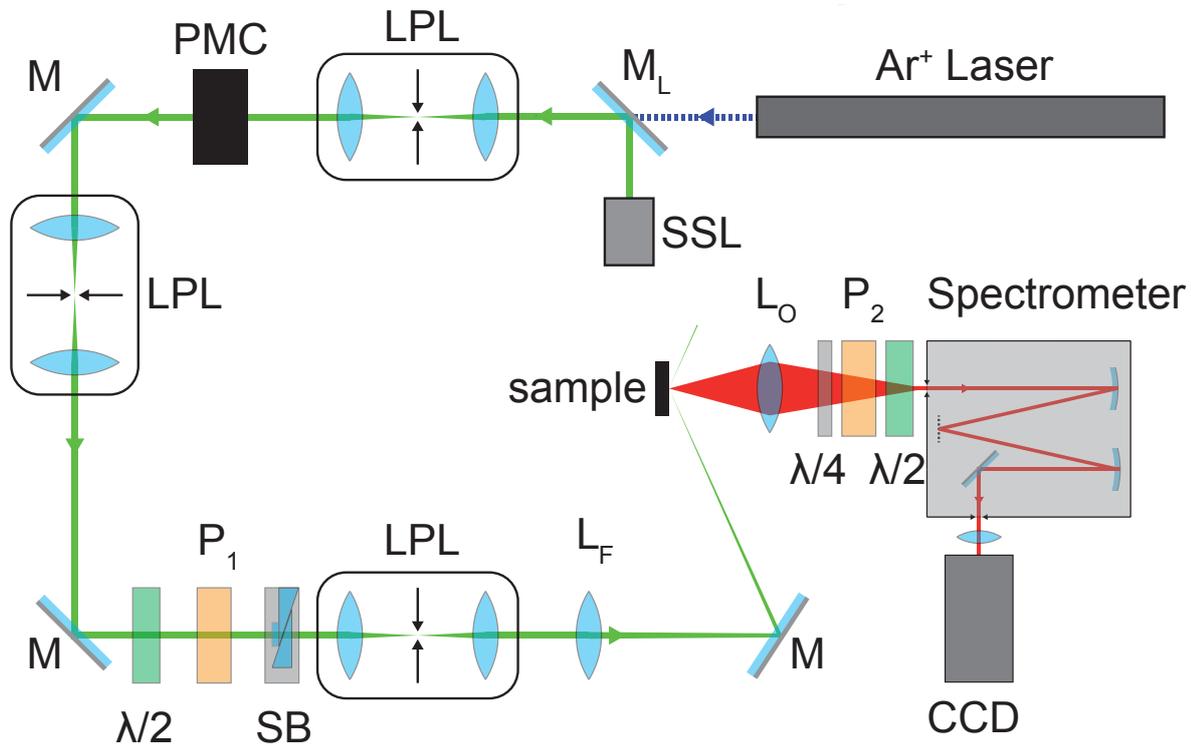


Abbildung 5.1.: Schematischer Aufbau des Experiments. Die Lichtquelle ist entweder ein Argon-Ionenlaser oder ein Festkörperlaser (SSL). Für den Festkörperlaser benötigt man den Umlenkspiegel M_L . Es befinden sich drei räumliche Filter (LPL) im Strahlengang, ein Prismenmonochromator (PMC) und einige Spiegel (M). Zur Leistungs- und Polarisierungseinstellung werden ein $\lambda/2$ -Plättchen, ein Polarisator (P_1) und ein Soleil-Babinet-Kompensator (SB) verwendet. Die Linse L_F fokussiert den Strahl auf die Probe, die Objektivlinse L_O sammelt das Streulicht. Mit dem $\lambda/4$ -Plättchen und dem Polarisator P_2 wird die Polarisierung ausgewählt und mit dem $\lambda/2$ -Plättchen gedreht. Im Spektrometer wird der Wellenlängenbereich ausgewählt. Die CCD-Kamera misst die Intensität.

Nach dem Laser ist im Strahlengang ein räumliches Filter (Pinhole) angebracht. Das parallele Laserlicht wird durch die erste Linse auf das Zentrum des Pinholes fokussiert, passiert dieses durch die kleine Öffnung und wird mit der zweiten Linse wieder parallelisiert. Im Gegensatz dazu wird nicht-paralleles Licht fast vollständig aufgehalten. So werden also beispielsweise die Plasmalinien des Ionenlasers herausgefiltert, die von anderen Übergängen im Lasermedium stammen und divergent in das räumliche Filter treffen. Da der Durchmesser des kohärenten Laserstrahls beugungsbegrenzt ist, führen radiale Intensitätsmodulationen zu größerer Divergenz und werden deshalb ebenfalls blockiert. Idealerweise hat der Strahl nach der räumlichen Filterung ein Gaußsches Profil.

Nun hat der Strahl minimale (beugungsbegrenzte) Divergenz und wird in einem Prismenmonochromator in seine spektralen Bestandteile zerlegt. Ein Spalt nach dem Prismenmonochromator blockiert alle Strahlanteile jenseits der Laserline mit einer Auflösung von etwa 30 cm^{-1} .

Danach folgt ein $\lambda/2$ -Plättchen, mit dem die Polarisation des Laserlichts gedreht werden kann. Der nun folgende Polarisator legt die für das Experiment erwünschte lineare Polarisation fest. Zusammen mit dem $\lambda/2$ -Plättchen kann die Leistung eingestellt werden. Typische in der Probe absorbierte Leistungen für Kuprate und Materialien auf Eisenbasis liegen bei 4 mW. Mit dem Polarisator und einem Soleil-Babinet-Kompensator kann Licht mit bedarfsgerechter Polarisation erzeugt werden. Der Soleil-Babinet-Kompensator besteht aus einem Medium variabler Dicke in Form von zwei Keilen mit gleicher Lage der Kristallachsen die gegeneinander geschoben werden können. In Mittelstellung ist der optische Weg genau so lang wie der in der Kompensationsplatte, deren Achsen um 90° bezüglich denen der Keile um die Strahlrichtung gedreht sind. In dieser Stellung (0. Ordnung) heben sich die Verzögerungen der Keilplatten und der Kompensatorplatte exakt auf. Durch Verschieben einer Keilplatte wird eine Polarisationskomponente gegenüber der dazu senkrecht stehenden verzögert. Dadurch kommt es zu einer Phasenverschiebung der beiden senkrecht zueinander stehenden Komponenten des Strahls. So kann aus linear polarisiertem Licht elliptisch polarisiertes Licht erzeugt werden.

Es folgt wieder ein räumliches Filter, das divergente Strahlen der vorangegangenen optischen Bauteile aussortiert und ein Gauß-förmiges Strahlprofil erzeugt. Mit einer Linse und einem Spiegel wird das Licht auf die Probe fokussiert. Das von der Probe direkt reflektierte Licht gelangt nicht ins Spektrometer.

Das Streulicht, das sich parallel zur Oberflächennormale der Probe und der optischen Achse des Spektrometers ausbreitet, wird mit einer Objektivlinse gesammelt und ins Spektrometer gelenkt. Vorher wird mit einem $\lambda/4$ -Plättchen und einem Polarisator die Polarisation ausgewählt und mit einem $\lambda/2$ -Plättchen in die optimale Polarisationsrichtung für des Spektrometers gedreht.

Im Spektrometer (Jarrell-Ash 25-100 Doppelmonochromator) wird das divergente Licht mit einem Hohlspiegel parallel gemacht und auf ein Gitter gelenkt. Photonen unterschiedlicher Wellenlänge werden vom Gitter in unterschiedliche Richtungen gebeugt. Nun wird das Licht auf einen Spalt variabler Breite, den Mittelspalt refokussiert. Hier wird nur ein bestimmter Wellenlängenbereich durchgelassen. Die Gitterstellung bestimmt dabei die Wellenlänge, und die Breite des Mittelspalt die Größe des selektierten Wellenlängenintervalls. Der Aufbau nach dem Mittelspalt ist identisch zu dem vor dem Mittelspalt.

Das ausgewählte Licht wird also wieder räumlich zusammengeführt und schließlich in die CCD-Kamera geleitet.

In der CCD-Kamera werden einige Pixel mit dem ausgewählten Streulicht beleuchtet. Die anderen Pixel messen den Untergrund, der dann von der registrierten Elektronenzahl der beleuchteten Stelle abgezogen wird. Abbildung 5.2 zeigt den Ausschnitt des CCD-Chips, der für die Intensitätsmessung verwendet wird.

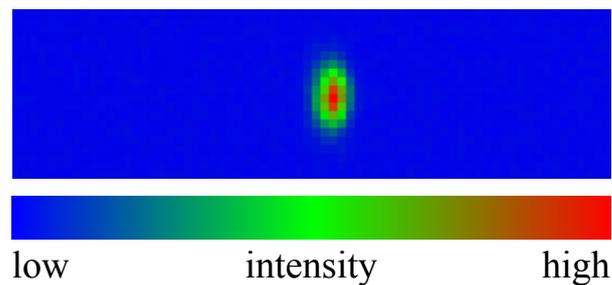


Abbildung 5.2.: Intensitätsverteilung auf dem CCD-Chip. Die gemessene Intensität ist in Falschfarben dargestellt und nimmt von blau über grün nach rot zu.

5.2. Neuaufbau einer Spektrometersteuerung

Wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, wird das Streulicht mit einem Gitterspektrometer zerlegt. Zu diesem Zweck werden die beiden Gitter mithilfe eines Schrittmotorantriebs gedreht. Die Steuereinheit ist mit dem Messrechner verbunden. So können automatische Messprogramme ausgeführt werden. Wegen eines irreparablen Defekts in der vorhandenen Steuerung (RKB Polydrive) musste diese ersetzt werden. Dazu musste eine neue Steuerung konzipiert werden. Der Neuaufbau wurde in Zusammenarbeit mit Andreas Baum durchgeführt. Meine Aufgabe bestand darin, das vorhandene Computerprogramm an die neue Steuerung anzupassen. Das modifizierte Programm wird in Anhang B beschrieben. Ein weiteres Problem bestand darin, dass die bisher in der Steuerung gespeicherte Spektrometerkalibration verloren ging. Im Folgenden wird erklärt, wie der Sinusantrieb funktioniert. Ferner werden die Ergebnisse der Neukalibration dargestellt. Die Gitter werden mit einem Sinusantrieb bewegt, der so konzipiert ist, dass die lineare Auslenkung aus der Nullposition proportional zur eingestellten Wellenlänge λ ist. In Abbildung 5.3 ist ein schematischer Aufbau eines Sinusantriebs dargestellt. Die Hauptbestandteile sind ein Arm, an dessen Drehpunkt die Gitter des Spektrometers befestigt

sind, ein Gleitblock, auf dessen Oberfläche das Ende des Arms gleitet und eine Präzisionsgewindespindel, die den Gleitblock parallel verschiebt. Die Gewindespindel wird durch einen Schrittmotor angetrieben, dessen Schrittzahl n proportional zur Verschiebung x des Gleitblocks ist. Diese Verschiebung x wird von einer Nullposition aus gemessen, bei der der Arm parallel zur Oberfläche des Gleitblocks steht. Bei dieser Nullposition sind die Gitter so eingestellt, dass das Hauptmaximum (0. Ordnung) durch das Spektrometer gelangt. Die Länge des Arms l ist konstant, woraus $d = l \sin(\varphi)$ folgt. Da $d \propto x$, gilt auch $n \propto \sin(\varphi)$. Nach der Beugungsbedingung am Gitter eines Czerny-Turner-Aufbaus in 1. Ordnung [64],

$$\lambda = 2g \cos(2a) \sin(\varphi) \quad (5.1)$$

folgt $n \propto \lambda$, mit der Wellenlänge λ , die im Spektrometer ausgewählt werden soll. g bezeichnet den Abstand der Gitterlinien des holographischen Reflexionsgitters und a einen Winkel, der aus der Spektrometergeometrie herrührt [64].

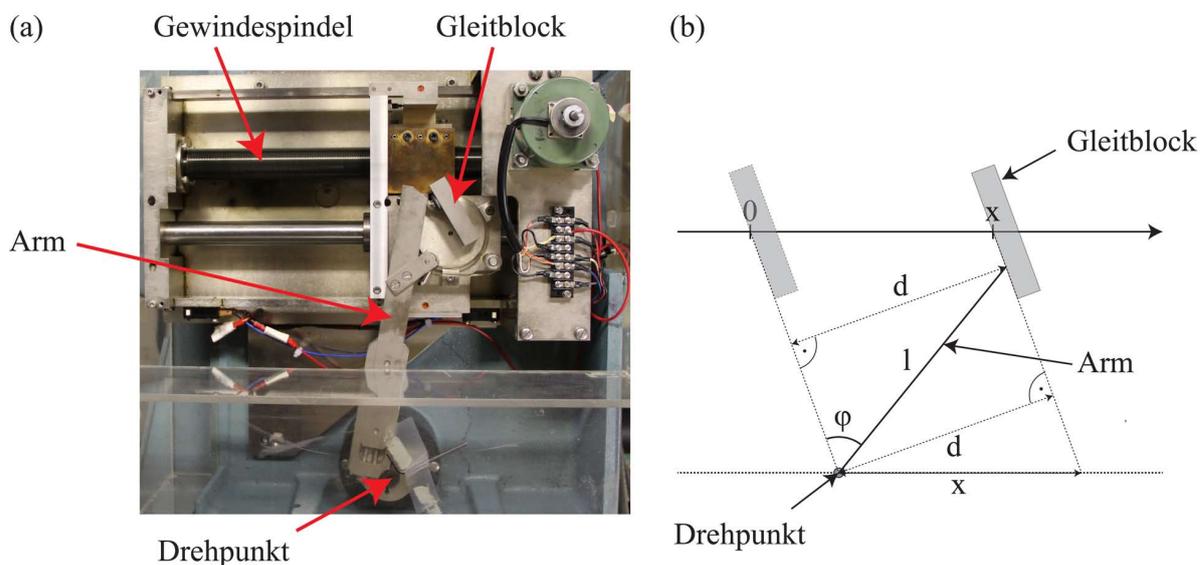


Abbildung 5.3.: Der Sinusantrieb am Spektrometer. (a) Photographie des Sinusantriebs mit den entscheidenden Elementen. (b) Schematischer Aufbau des Sinusantriebs. x ist die Auslenkung aus der Nullstellung (0. Ordnung des Gitters), l ist die effektive Armlänge, d eine zu x proportionale Hilfsgröße und φ die Auslenkung aus der Nullstellung.

Das Spektrometer musste nun noch kalibriert werden, um die Proportionalitätskonstante zwischen n und λ zu erhalten. Dazu wurden Laser- und Neonlinien von 454 nm bis 693 nm gemessen, deren Wellenlängen sehr genau bekannt sind. Außerdem wurde die Schrittzahl bei der Nullposition auf Null gesetzt. Nach einem Fit der Form $n = a\lambda$ mit dem Fitparameter a stellte sich heraus, dass in der Abweichung der Messdaten vom Fit immer noch ein linearer Trend zu erkennen war. Es wurde also ein Fit der Form $n = a\lambda + b$ mit den Fitparametern a und b durchgeführt. Der Grund für einen von Null verschiedenen Parameter b könnte sein, dass der Gleitblock auf der Nullposition nicht ganz parallel zum Arm ist. Aus Zeitgründen wurde dies aber nicht näher untersucht. Die Messdaten und die Abweichung vom Fit sind in Abbildung 5.4 dargestellt.

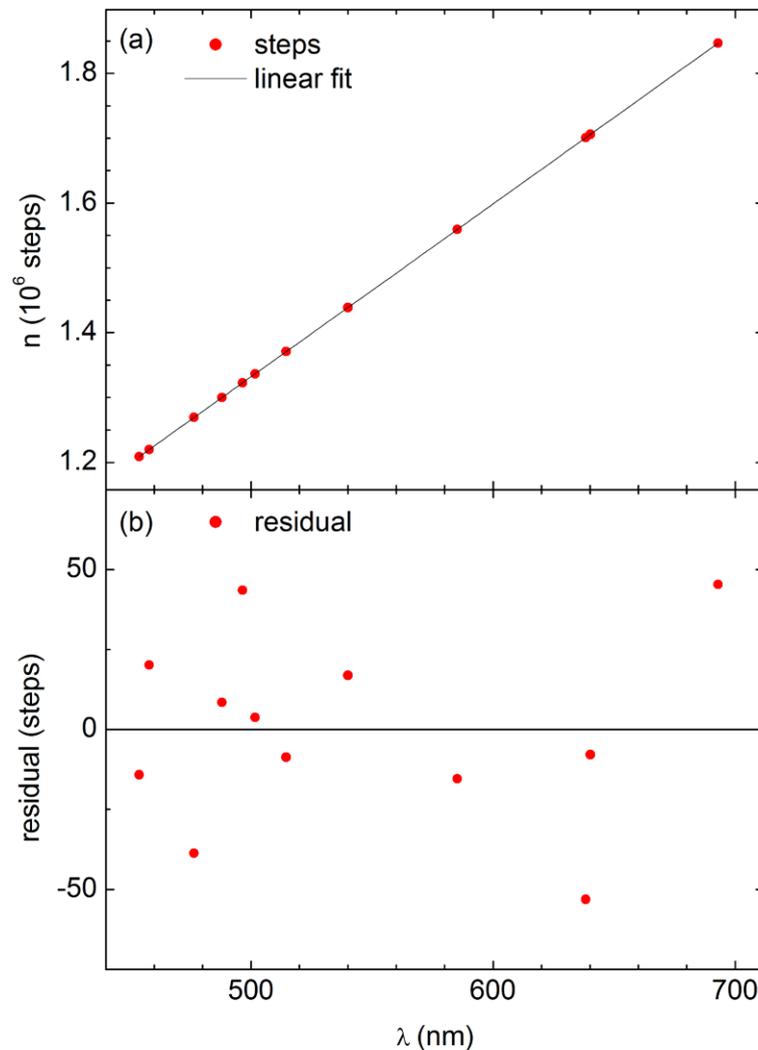


Abbildung 5.4.: Messpunkte zur Kalibrierung des Spektrometers. (a) Messdaten der Laser- und Neonlinien mit einem linearen Fit. (b) Abweichung vom Fit.

Die Abweichungen sind statistisch verteilt. Das zeigt, dass der lineare Fit eine gute Wahl ist. Die Standardabweichung beträgt 30 Schritte, was einer Abweichung von $0,37 \text{ cm}^{-1}$ entspricht.

5.3. Durchführung des Experiments

Das Experiment beginnt mit der Präparation der Probenoberfläche, an der die Streuung stattfinden soll. Die Oberfläche sollte möglichst glatt sein, damit wenig diffus-elastisch gestreutes Licht ins Spektrometer dringt. Je besser die Oberfläche ist, desto näher kann man an die Laserlinie messen. Manche Kristalle lassen sich an den zu untersuchenden Ebenen spalten. Dies ist dann der Fall, wenn die Bindungsenergie längs der c -Achse stark variiert, also Spaltebenen existieren. Andere Proben müssen poliert werden. Typischerweise sind für polierte Proben Messwerte unterhalb von 20 cm^{-1} zu stark von elastisch gestreutem Licht überlagert und somit unbrauchbar. Spalten liefert in der Regel bessere Ergebnisse.

Für die Symmetrieanalyse ist die Orientierung der Lichtpolarisation bezüglich der Kristallachsen von zentraler Bedeutung. Deshalb ist es wichtig, die Probe so einzubauen, dass die Kristallachsen bezüglich des Laborsystems wohldefiniert orientiert sind. Die Kristallachsen werden in der Regel mit einer Laue-Aufnahme bestimmt [71].

Nach dem Einbau wird der Probenraum evakuiert, um Verschmutzungen der Probenoberfläche und Reaktionen mit der Luft zu verhindern. Es können Drücke unterhalb von 10^{-6} mbar erreicht werden.

Zur Kühlung der Probe werden die Kryoflüssigkeiten Stickstoff und Helium verwendet. Da die absorbierte Laserleistung die Probe erwärmt, ist das Mittel der Wahl zur Temperaturbestimmung eine Stokes-Anti-Stokes-Analyse. Die Temperaturerhöhung beträgt typischerweise 1 K pro mW absorbierter Leistung.

Bei der Orientierung und der Oberflächenpräparation gab es Probleme, die im Rahmen dieser Arbeit gelöst werden konnten. Deshalb wird in den nächsten beiden Abschnitten noch einmal besonders darauf eingegangen. Eine Herausforderung war die RFS-Probe, da sie im geschlossenen Kryostaten gespalten werden musste.

5.3.1. Orientierung der Probe nach den Kristallachsen

Die Orientierung der YBCO-Probe konnte anhand ihres Aussehens durchgeführt werden. Sie hatte die Form eines flachen Quaders. Die a - und b -Achsen verlaufen entlang der Kanten des Kristalls, da YBCO entlang der a - bzw. b -Achse wächst. Aufgrund der tetragonalen Kristallstruktur sind a - und b -Achse nicht unterscheidbar.

Für die LBCO-Proben wurden Laue-Bilder aufgenommen, wobei die Röntgenstrahlung entlang der c -Achse eingestrahlt wurde. Hier liegt auch eine tetragonale Struktur vor, und mit der Laue-Aufnahme konnte die Richtung der a - bzw. b -Ache eindeutig festgestellt werden.

Bei der RFS-Probe gab es aufgrund der komplizierten Kristallstruktur Schwierigkeiten bei der Orientierung mit einer Laue-Aufnahme. Zur Interpretation wurde daher im Rahmen dieser Arbeit eine Simulation des Laue-Diagramms entwickelt.

Bei der Laue-Aufnahme wird Röntgenlicht eines Bremsspektrums auf die Probe gestrahlt. Das zurückgestreute Licht gelangt in den Detektor, auf dessen Fläche die Intensität gemessen wird. Es ergibt sich auf dem Detektor eine Intensitätsverteilung, die wie folgt erklärt werden kann. Das Röntgenlicht einer bestimmten Wellenlänge trifft auf ein Atom und wird unter Berücksichtigung des Atomformfaktors zurückgestreut. Das zurückgestreute Licht fällt auf einen Ort am Detektor. An diesem Ort gibt es Interferenz des zurückgestreuten Lichts aller Atome. Die Auswertung für alle Orte auf dem Detektor und alle Wellenlängen ergibt schließlich die gesuchte Intensitätsverteilung.

Die Laue-Simulation folgt diesem Prinzip. Dabei wurde die Periodizität des Kristallgitters ausgenutzt, sodass nur Berechnungen an der Einheitszelle nötig waren. In Abbildung 5.5 wird die Rückstreuung schematisch gezeigt. Zunächst wird gefordert, dass alle Weglängenunterschiede Vielfache einer Wellenlänge λ sein müssen, um konstruktive Interferenz zu erhalten. Diese Forderung wird nur erfüllt für bestimmte Richtungen des Streulichts und bestimmte Wellenlängen λ . In diesen Richtungen entstehen dann auf der Laue-Aufnahme Intensitätsmaxima. Bis jetzt wurden nur die Abmessungen der Einheitszelle benötigt. Um die Intensitäten der verschiedenen Peaks zu erhalten, werden die Atompositionen und die Atomformfaktoren der Atome benötigt. Der Atomformfaktor besteht bei dieser Simulation aus einer Deltadistribution am Ort des Atoms gewichtet mit Z^2 , wobei Z die Kernladungszahl ist.

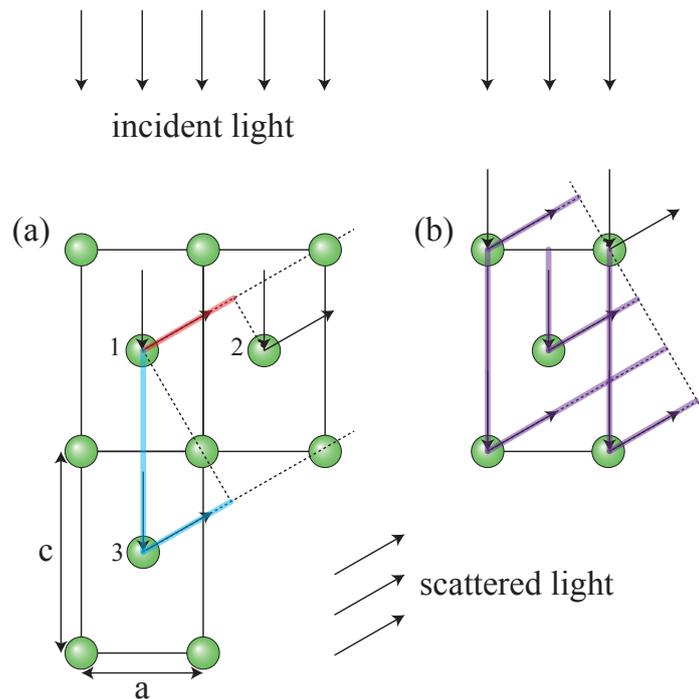


Abbildung 5.5.: Rückstreuung in Laue-Konfiguration. Das Röntgenlicht dringt entlang der c -Achse in den Kristall ein und wird an den Atomen gestreut. In (a) wird gezeigt, wie man die Peak-Positionen aus den Abmessungen der Einheitszelle bestimmt. Es sind exemplarisch zwei Weglängendifferenzen gezeigt, die rot (Weglängendifferenz zwischen Atom 1 und Atom 2, abhängig von a) und blau (Weglängendifferenz zwischen Atom 1 und Atom 3, abhängig von c) hinterlegt sind. Alle Weglängendifferenzen müssen Vielfache der Wellenlänge λ sein. Die Weglängendifferenzen sind nur abhängig von der Richtung des Streulichts und den Abmessungen der Einheitszelle a und c . (b) zeigt die Berechnung der Intensität eines Beugungsmaximums. Hier sind die Weglängendifferenzen aller Atome gezeigt und violett hinterlegt. Eine Superposition der Wellenfunktionen unter Berücksichtigung der einzelnen Phasenverschiebungen ergibt die Intensität.

Eine Überlagerung der Wellenfunktionen des zurückgestreuten Lichts der Atome in der Einheitszelle gewichtet mit Z^2 ergibt die Intensität. Sie wird noch multipliziert mit einer Gewichtsfunktion, die für eine bestimmte Wellenlänge die Intensität im Bremsspektrum angibt. Bei der Laue-Aufnahme war unklar, wie stark die Existenz der Fe-Fehlstellen ins Gewicht fällt, also ob die Aufnahme eher die fast perfekte RbFe_2Se_2 -Zelle oder die kristallographische Einheitszelle abbildet [siehe Abbildung 5.6(a)].

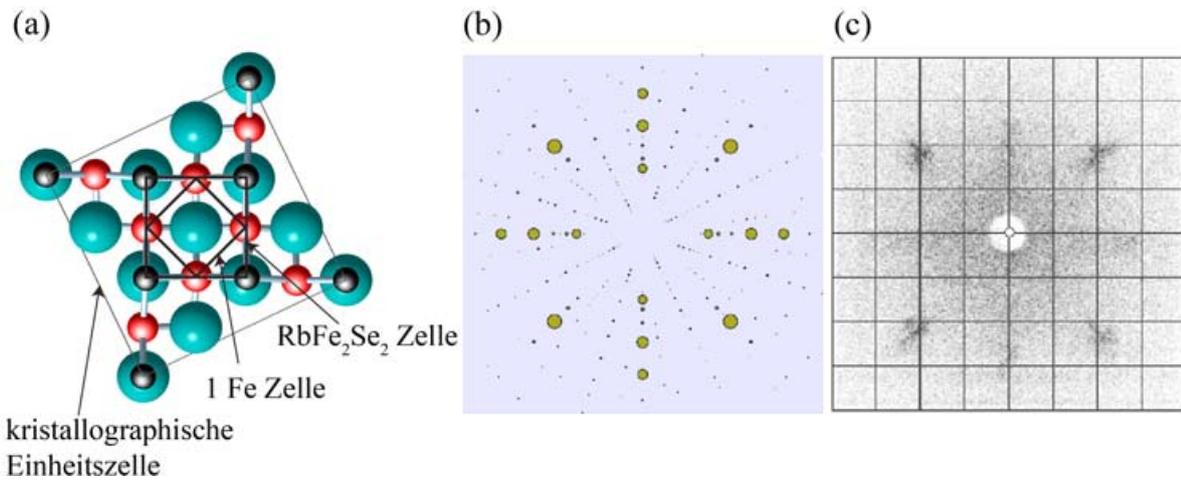


Abbildung 5.6.: Orientierung des Kristalls mit einer Laue-Aufnahme. (a) Orientierung des Kristalls. Die bei den untersuchten Temperaturen $T < 200$ K relevante kristallographische Einheitszelle ist durch eine Haarlinie angedeutet und gekennzeichnet. Die Orientierungen der 1-Fe-Zelle und der RbFe_2Se_2 -Zelle sind durch Linien unterschiedlicher Dicke eingezeichnet. (b) Laue-Simulation: Die Fläche der Kreise ist proportional zur Intensität des Peaks. (c) Laue-Aufnahme: Die vier Peaks auf den Diagonalen stimmen mit denen der größten Intensität auf der Simulation überein. Es sind in der Simulation kleine Peaks entlang der Achsen und Diagonalen der kristallographischen Einheitszelle zu sehen. Die Information über die Intensität der Peaks ist daher von zentraler Bedeutung.

Da in der Laue-Simulation alle Abmessungen der Laue-Kamera enthalten sind, liefert sie eine quantitative Vorhersage für die Peakpositionen und -Intensitäten [Abbildung 5.6(b)]. Auf der Laue-Aufnahme sind vier etwas verbreiterte Peaks zu sehen [Abbildung 5.6(c)], die mit der Simulation in Übereinstimmung gebracht werden können, wenn die RbFe_2Se_2 -Zelle entlang der Horizontalen ausgerichtet ist. Somit ist die 1-Fe-Zelle um 45° zur Horizontalen gedreht. Die schwächeren Peaks der Simulation sind auf der Laue-Aufnahme nicht zu erkennen. Dazu wäre eine längere Belichtungszeit nötig gewesen. Die kristallographische Einheitszelle spielt keine Rolle.

5.3.2. Präparation der Oberfläche

Zunächst wird kurz auf die Oberflächenpräparation von YBCO und LBCO eingegangen. Sie wurden mit Diamantpolierpapieren absteigender Körnung bis herab zu 300 nm

Korngröße trocken poliert. Die Feinpolitur verfolgt zwei Ziele: (i) die Modifikation der Oberfläche und (ii) die diffuse Streuung von Laserlicht soll minimiert werden. Nur so können intrinsische Eigenschaften bei geringen Energien reproduzierbar gemessen werden.

Bei RFS konnten sehr gute Spaltflächen erzeugt werden. Das Hauptproblem bestand darin, dass beim Spalten an Luft die Oberfläche aufgrund des Rubidiumanteils binnen weniger Minuten mit der Luftfeuchtigkeit reagierte. Bei einem ersten Messversuch wurde die Probe an Luft gespalten und innerhalb von 3 min in den Kryostaten eingebaut, der danach evakuiert wurde. Es stellte sich heraus, dass der Anteil des elastisch gestreuten Lichts zu groß war und die Oberflächen bei tiefen Temperaturen Restgasmoleküle adsorbierten, sodass die Raman-Spektren unbrauchbar waren.

Zur Lösung des Problems wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Spaltvorrichtung entwickelt, die es ermöglichte, die Probe im evakuierten Kryostaten zu spalten. Das Hauptbauteil dieser Vorrichtung ist ein Klebepad, das seine Haftung bei Temperaturen unterhalb von 100 K verliert. Wie in Abbildung 5.7 gezeigt, wurde an dem Klebepad ein Gewicht befestigt, das bei Abkühlung unter 100 K wegen des Verlustes der Haftfähigkeit nach unten fällt. Eine *ab*-Fläche der Probe wurde auf den Probenhalter geklebt, auf die gegenüberliegende Seite wurde ein Haken geklebt. Zieht man nun den Haken weg, sollte sich die Probe spalten. Das Wegziehen des Hakens übernahm das herunterfallende Gewicht. Es zog den Haken nach hinten weg, damit er weder den Laserstahl, noch das Streulicht blockieren konnte. Zur Kraftübertragung wurde ein dünner Draht verwendet, der am Gewicht befestigt wurde, danach durch eine Öse um den Haken und durch eine zweite Öse geführt und schließlich wieder am Gewicht befestigt wurde. Fällt nun das Gewicht nach unten, so wird die Kraft durch die Ösen umgelenkt, der Draht hakt sich im Haken ein, der dann wie ein Hebel wirkt und die Probe spaltet. Damit das Gewicht den Boden der Probenkammer beim Herunterfallen nicht beschädigt, wurde dieser vorher mit mehreren Schichten Alufolie bedeckt. Schließlich konnte die Probe bei einem Druck $p < 10^{-5}$ mbar gespalten werden.

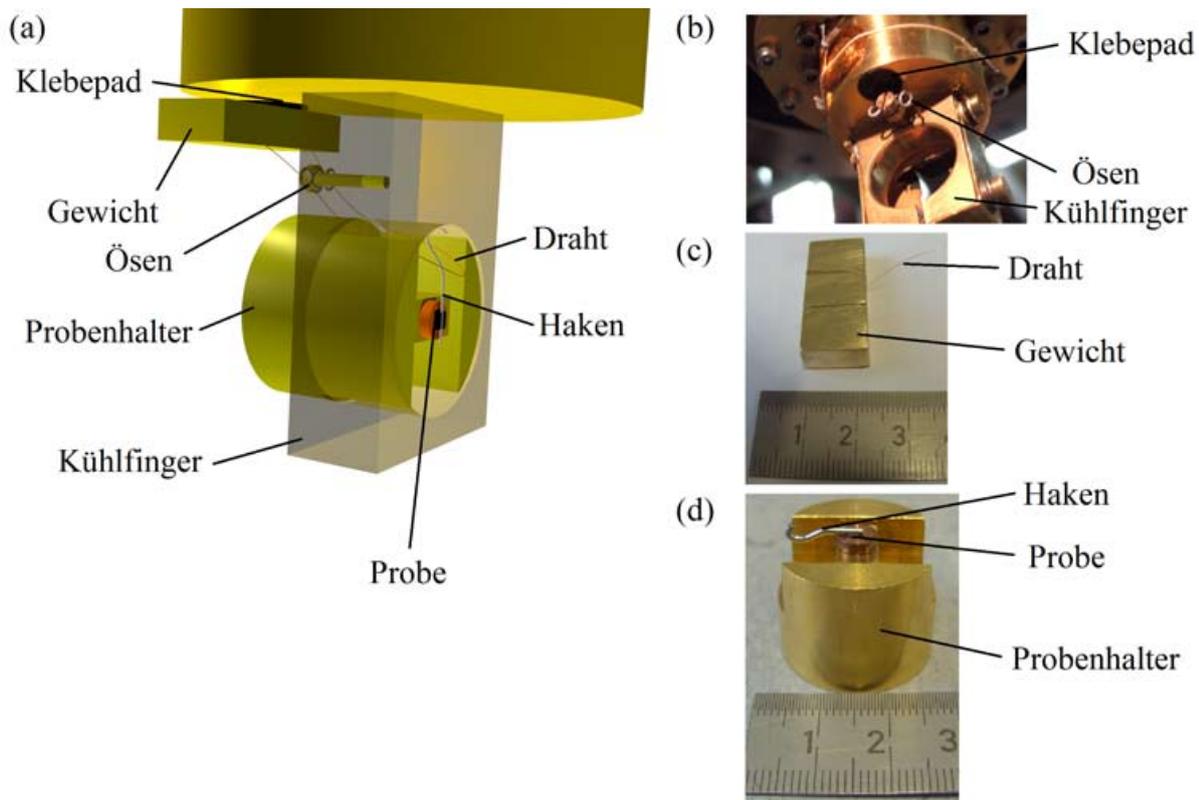


Abbildung 5.7.: Die Spaltvorrichtung. (a) Schematischer Aufbau der Spaltvorrichtung. (b) Der Kühlfinger von hinten. (c) Das Gewicht und der daran befestigte Draht. (d) Der Probenhalter mit aufgeklebter Probe und Haken.

5.4. Charakterisierung der untersuchten Proben

Charakteristische Eigenschaften der untersuchten Proben sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Die Tabelle enthält in der ersten Spalte die Identifikationsnummer, unter der die jeweilige Probe auf dem Messrechner gefunden werden kann.

Bei YBCO wurde ^{16}O durch ^{18}O ausgetauscht. Dazu wurde die Probe in eine Quarzampulle gelegt, die mit 90% isotopenreinem ^{18}O unter einem Druck von 0,3 bar gefüllt und dann abgeschmolzen wurde. Die Menge des eingefüllten Sauerstoffs ^{18}O entsprach dabei etwa der zehnfachen Menge des in der Probe enthaltenen Sauerstoffs ^{16}O , mit dem Ziel, in der Probe 90% des Sauerstoffs ^{16}O durch ^{18}O zu ersetzen. Berechnungen anhand der vorliegenden Summenformel zeigen, dass für 1 g Probenmaterial etwa 11 ^{18}O

eingeschlossen werden muss. Aus Kostengründen war es nicht möglich, die Kristalle in Sinter einzupacken, deren Masse die der Kristalle um typischerweise drei Größenordnungen übersteigt. Die vorliegende Probe hat eine Masse von 0,60 mg. Der Austausch erfolgte dann durch Tempern.

Tabelle 5.1.: Liste der untersuchten Proben. Bei YBCO wurde ein Isotopenaustausch durchgeführt. Die Zusammensetzung der Proben LBCO-A und LBCO-B ist nominal identisch, die Proben haben aber sehr unterschiedliche Übergangstemperaturen zur Volumensupraleitung.

Probe (ID)	Summenformel	Hersteller	Dotierung	Supraleitung
YBCO (071221)	$\text{Y}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.05}$	Erb	$p = 0,01$	nicht supraleitend
LBCO-A (110322A1)	$\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$	Erb	$p = 0,125$	$T_c = 25$ K (Volumensupraleitung)
LBCO-B (110725)	$\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$	Gu	$p = 0,125$	$T_c < 2$ K (Volumensupraleitung)
Bi2201 (101123A1)	$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{CuO}_6$	Janowitz/ Manzke	$p \sim 0,07$	nicht supraleitend
RFS (111029)	$\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$	Tsurkan	undotiert	$T_c = 32,4$ K

Die Proben LBCO-A und LBCO-B wurden von Andreas Erb am WMI bzw. von Genda Gu in Brookhaven hergestellt und liegen mit einer Dotierung von 0,125 im unterdotierten Bereich [65]. Sie haben trotz nominal gleicher Zusammensetzung deutlich unterschiedliche Übergangstemperaturen zur Volumensupraleitung. An beiden Proben wurden Messungen an einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design) bis zu einer Minimaltemperatur von 2 K durchgeführt, die für LBCO-A einen Übergang in die Volumensupraleitung bei 25 K zeigten, wie in Abbildung 5.8 dargestellt ist. Im Fall von LBCO-B konnte dagegen kein Übergang festgestellt werden. Der Übergang befindet sich also entweder unterhalb von 2 K oder es gibt keinen Übergang. Zur Bestimmung des Übergangs in die Ladungs- und Spinordnungsphase wurden Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt, die in Abbildung 5.9 zusammen mit Vergleichsdaten aus Referenz [40] gezeigt sind. Dabei

wurde die magnetische Suszeptibilität χ_c in einem äußeren Feld entlang der c -Achse ($H \parallel c$) und die magnetische Suszeptibilität χ_{ab} in einem äußeren Feld senkrecht zur c -Achse ($H \perp c$) bestimmt.

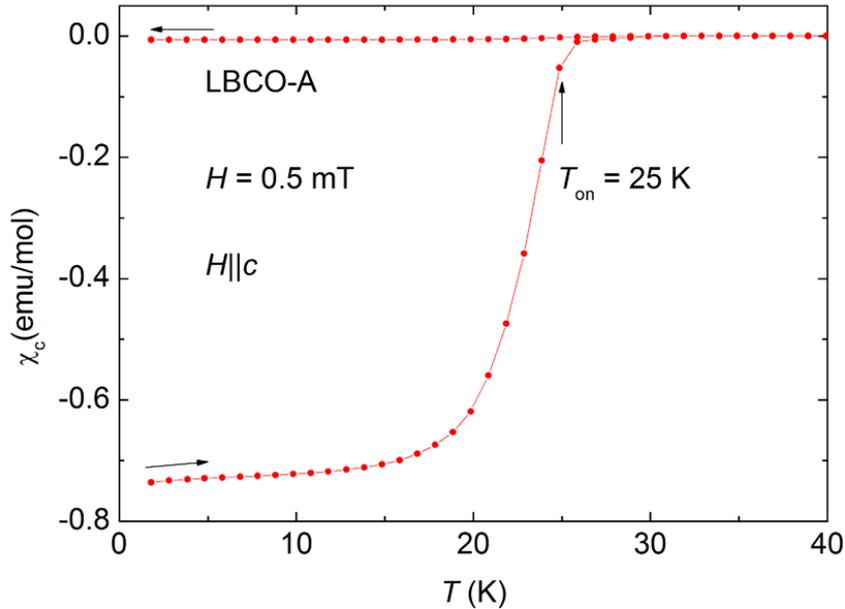


Abbildung 5.8.: Magnetische Suszeptibilität in LBCO-A. Das äußere Magnetfeld wurde entlang der c -Achse angelegt und beträgt 0,5 mT. Nach dem Abkühlen der Probe ohne Magnetfeld wurde das Magnetfeld eingeschaltet und die Suszeptibilität mit steigender Temperatur und dann mit sinkender Temperatur bestimmt. Die Pfeile zeigen den zeitlichen Verlauf der Messung an. Die Volumensupraleitung setzt bei 25 K ein.

Man erkennt einen starken Knick in der Temperaturentwicklung von χ_c und einen schwachen in χ_{ab} , die den Übergang in die Ladungsordnungsphase bei $T_{\text{CO}} = 56$ K anzeigen [Abbildung 5.9(a),(b)]. Der Spinordnungsübergang liegt dort, wo die Suszeptibilitätswerte χ_{ab} beim Abkühlen anfangen, sich als Funktion des Feldes aufzufächern. Da die Übergangstemperatur T_{SO} aber mit steigendem äußeren Feld zunimmt [41], trennen sich die Suszeptibilitäten bei höheren äußeren Feldern schon bei größeren Temperaturen. Interessant ist hier die Übergangstemperatur bei möglichst kleinen äußeren Feldern, da die Raman-Messungen ohne äußeres Feld durchgeführt werden. Die Suszeptibilitätswerte bei 0,1 T trennen sich von denen bei 0,3 T bei etwa 40 K [Abbildung 5.9(b)]. Auch die Suszeptibilitäten χ_c trennen sich bei $T_{\text{SO}} = 40$ K [Abbildung 5.9(a)]. Interessant ist noch

die erhöhte Suszeptibilität in Abbildung 5.9(b) beim Aufwärmen unterhalb von T_{SO} im Vergleich zur Suszeptibilität beim Abkühlen. Offensichtlich steht dieses Phänomen im Zusammenhang mit dem Spinordnungsübergang, bleibt hier aber ungeklärt.

Ein weiteres Material zu diesem Themengebiet ist Bi2201, das von Christoph Janowitz und Recardo Manzke in Berlin hergestellt wurde und mit einer Dotierung von $p \sim 0,07$ im unterdotierten Bereich vorliegt. Auch hier findet bei der untersuchten Dotierung eine Unterdrückung der Supraleitung statt [66]. Es wird erwartet, dass die Supraleitung bereits bei einer Dotierung von 5% einsetzt [67], tatsächlich setzt sie aber erst bei etwa 11% ein. Daneben zeigen Messungen die Existenz einer statischen Streifenordnung [38]. Schließlich wurde noch das RFS untersucht. Eine Suszeptibilitätsmessung mit einem äußeren Magnetfeld entlang der c -Achse von Vladimir Tsurkan zeigte eine Sprungtemperatur von 32,4 K [68]. Das Phasendiagramm von RFS zeigt eine nahezu konstante Sprungtemperatur in einem bestimmten Dotierungsbereich. Außerhalb davon tritt keine Supraleitung auf. Das vorliegende Material befindet sich nahe der oberen Dotierungsgrenze [69]. Es wird vermutet, dass der Kristall in Schichten aufgebaut ist [48, 49, 50]. Dabei wechseln sich entlang der c -Achse isolierende und leitende Schichten ab. Messungen an dünnen Schichten (wenige Einheitszellen) zeigen, dass die leitenden Schichten, in denen auch Supraleitung stattfinden kann die Struktur von $RbFe_2Se_2$ entsprechend Abbildung 3.7(a) besitzt, dagegen die isolierenden Schichten eine Struktur wie in 3.7(b) haben. Die Fe-Fehlstellen werden dabei für den Übergang in den Isolator verantwortlich gemacht [70].

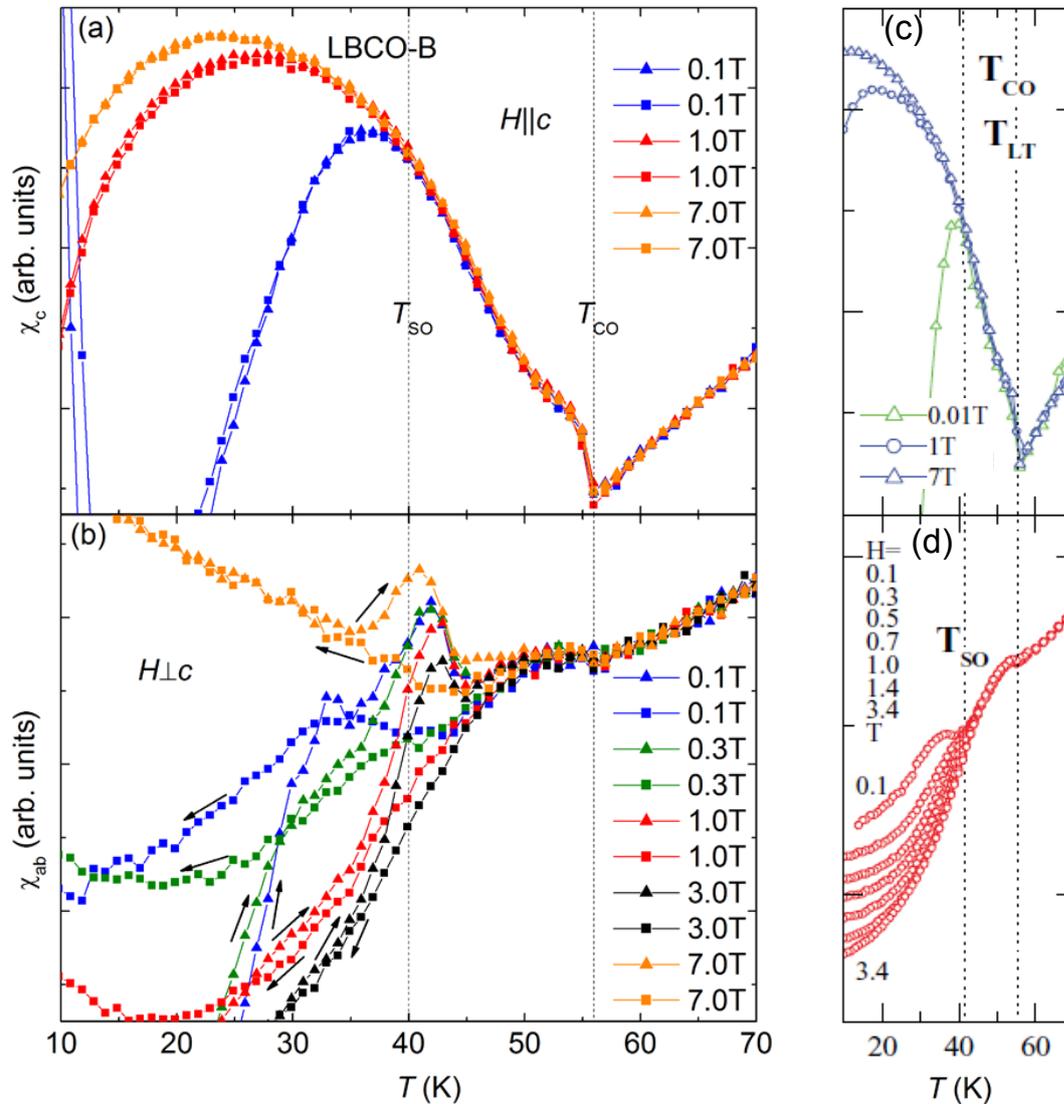


Abbildung 5.9.: Suszeptibilitätsmessungen von LBCO-B bei verschiedenen Magnetfeldstärken (a, b) im Vergleich mit Messungen aus Referenz [40] (c, d). (a) bzw. (b) zeigen Messungen mit äußeren Magnetfeldern parallel bzw. senkrecht zur c -Achse. Nach dem Abkühlen der Probe auf 2 K ohne Magnetfeld wurde das Magnetfeld eingeschaltet und die Suszeptibilität mit steigender Temperatur (dreieckige Symbole) und dann mit sinkender Temperatur (vier-eckige Symbole) bestimmt. Die Pfeile zeigen den zeitlichen Verlauf der Messung an. (c) und (d) zeigen Messungen aus Referenz [40] beim Abkühlen im Feld. Die Suszeptibilitäten wurden zum besseren Vergleich bei Temperaturen oberhalb von 56 K aneinander angeglichen. Das Verhalten stimmt gut mit den Messungen aus (c) und (d) überein.

Kapitel 6.

Ergebnisse und Diskussion

6.1. $Y_{0.98}Ca_{0.02}Ba_2Cu_3O_{6.05}$

An $Y_{0.98}Ca_{0.02}Ba_2Cu_3O_{6.05}$ wurde der Einfluss eines Isotopenaustauschs auf die Temperaturabhängigkeit von Ladungsordnungsfluktuationen bei Dotierungen nahe der antiferromagnetischen Phase untersucht. Die Temperaturabhängigkeit der Ladungsordnungsfluktuationen wurde bereits von Leonardo Tassini an einer Probe mit dem gleichen Ca-Gehalt aber ^{16}O untersucht. Die Ergebnisse werden im Rahmen der theoretischen Arbeiten der Gruppe in Rom [35, 34, 32] diskutiert.

6.1.1. Bestimmung des ^{18}O -Anteils

Wie in Abschnitt 5.4 beschrieben, ist der Isotopenaustausch bei der untersuchten Probe unvollständig, da der Sauerstoff bei einem Tempersschritt nicht vollständig ausgetauscht werden kann. Da es mehrere Raman-aktive Phononen gibt, bei denen fast ausschließlich O-Atome beteiligt sind [72, 73, 74] kann aber die Effektivität des Austauschs direkt überprüft werden. Dazu wurde ausgenutzt, dass sich die Frequenz dieser Phononmoden beim Austausch von ^{16}O durch das schwerere Isotop ^{18}O verringert. In Abbildung 6.1 ist ein Vergleich der Raman-Spektren dargestellt. Die Abbildung zeigt Spektren in $A_{1g}+B_{1g}$ -Symmetrie.

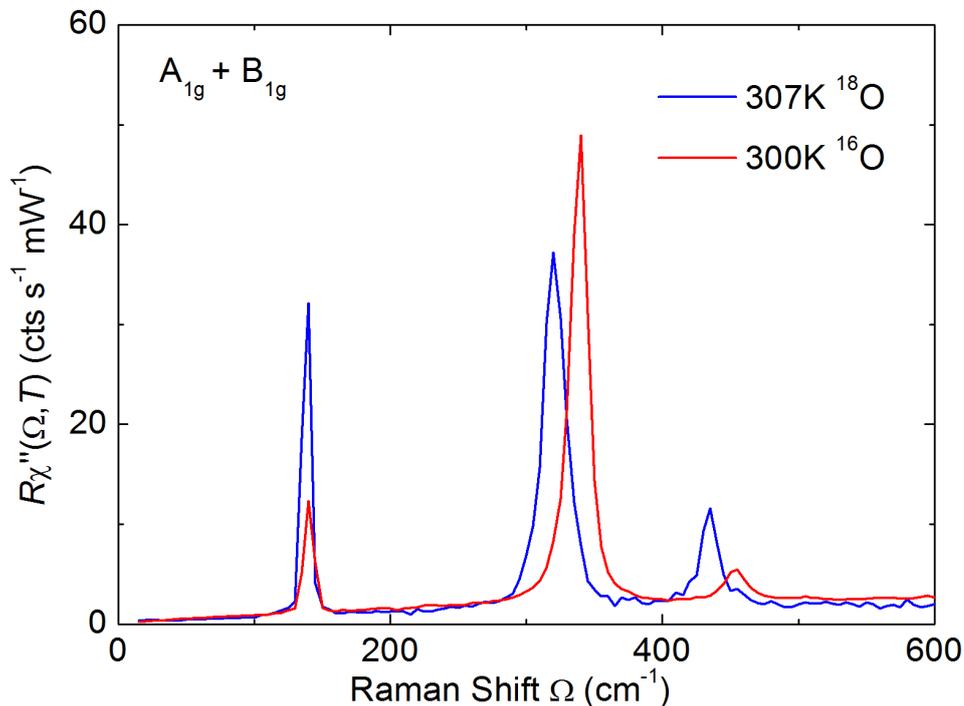


Abbildung 6.1.: Raman-Spektren in $B_{1g} + A_{1g}$ -Symmetrie. Die Spektren der Proben mit ^{16}O bzw. ^{18}O sind rot bzw. blau. Die B_{1g} -Schwingung der O-Atome in den Ebenen verschiebt sich beim Isotopenaustausch von 340 nach 322 cm^{-1} . Ein möglicher Grund für die Intensitätsunterschiede kann die Wellenlänge des eingestrahlteten Laserlichts sein. Bei der ^{16}O -Probe wurde blaues Licht (458 nm), bei der ^{18}O -Probe grünes Licht (532 nm) verwendet. Es kann zu Resonanzeffekten kommen, die den Unterschied erklären.

Es sind insgesamt drei Phononen zu sehen. Entscheidend für die Bestimmung des ^{18}O -Anteils ist das B_{1g} -Phonon¹, das in der ^{16}O -Probe bei 340 cm^{-1} liegt, da bei diesem Phonon ausschließlich Schwingungen der O-Atome in den Kupferoxidebenen beteiligt sind. Bei der ^{18}O -Probe ist dieses Phonon zu der kleineren Frequenz 322 cm^{-1} verschoben. Mit der Abschätzung für die Phononfrequenz $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$, wobei k eine effektive Federkonstante und m die Atommasse ist, ergibt sich eine Frequenz von $\sqrt{\frac{16}{18}} \cdot 340\text{ cm}^{-1} = 321\text{ cm}^{-1}$ für das verschobene Phonon. Man kann also folgern, dass fast der gesamte Sauerstoff in

¹Dieses Phonon wird in einigen Referenzen zur Symmetrie A_g zugeordnet. Abhängig vom Sauerstoffanteil liegt YBCO tetragonal bzw. orthorhombisch vor. Im tetragonalen Fall hat das Phonon B_{1g} -Symmetrie, im orthorhombischen Fall A_g -Symmetrie. Das untersuchte Material ist tetragonal, außerdem transformiert dieses Phonon wie B_{1g} in der höheren Symmetrie.

den Kupferoxidebenen ausgetauscht wurde. Um auszuschließen, dass die beiden Spektren nicht grundsätzlich gegeneinander verschoben sind, kann das Phonon bei 140 cm^{-1} herangezogen werden. Es handelt sich hierbei um eine Schwingung, bei der nur Kupfer- und Bariumatome beteiligt sind. Die Spektren sollten bei einem Sauerstoffaustausch nicht verschoben sein, was hier auch der Fall ist. Schließlich bleibt noch das Phonon bei 455 cm^{-1} , das nach 435 cm^{-1} verschoben ist und bei dem hauptsächlich O-Atome aber auch Cu- und Ba-Atome zur Schwingung beitragen [72]. Wegen der O-Beteiligung ist auch dieses Phonon zu kleineren Frequenzen verschoben, jedoch aufgrund der Cu- und Ba-Beteiligung nur um 77% des für eine reine Sauerstoffschwingung zu erwartenden Wertes.

6.1.2. Einfluss des Isotopenaustauschs auf die Fluktuationen

Nachdem festgestellt wurde, dass der Isotopenaustausch erfolgreich war, kann man sich nun dem eigentlichen Problem widmen. Anhand der spektralen Form des Fluktuationsbeitrags wird der Einfluss des Isotopenaustauschs studiert. Dazu wurde die Temperaturentwicklung der Raman-Spektren beider Proben miteinander verglichen. Die Messungen an der ^{16}O -Probe wurden von Leonardo Tassini durchgeführt [75]. Dabei stellte er fest, dass nur in B_{2g} -Spektren eine niederenergetische Intensitätserhöhung beobachtbar ist, welche Fluktuationen zugeordnet werden kann. Abbildung 6.2 zeigt die B_{2g} -Spektren der ^{18}O -Probe. Man erkennt, dass sich das spektrale Gewicht der Fluktuationsmaxima mit sinkender Temperatur zu niedrigeren Frequenzen verlagert. Spektren bei Temperaturen unterhalb von 100 K wurden zum Vergleich mit der ^{16}O -Probe nicht herangezogen. Hier wird das Fluktuationsmaximum von elastisch gestreutem Laserlicht überlagert. Neben den Fluktuationsmaxima ist für größere Frequenzen eine Verringerung des spektralen Gewichts mit sinkender Temperatur zu beobachten. Das Verhalten kann mit der verringerten elektronischen Zustandsdichte in der Pseudolücke erklärt werden.

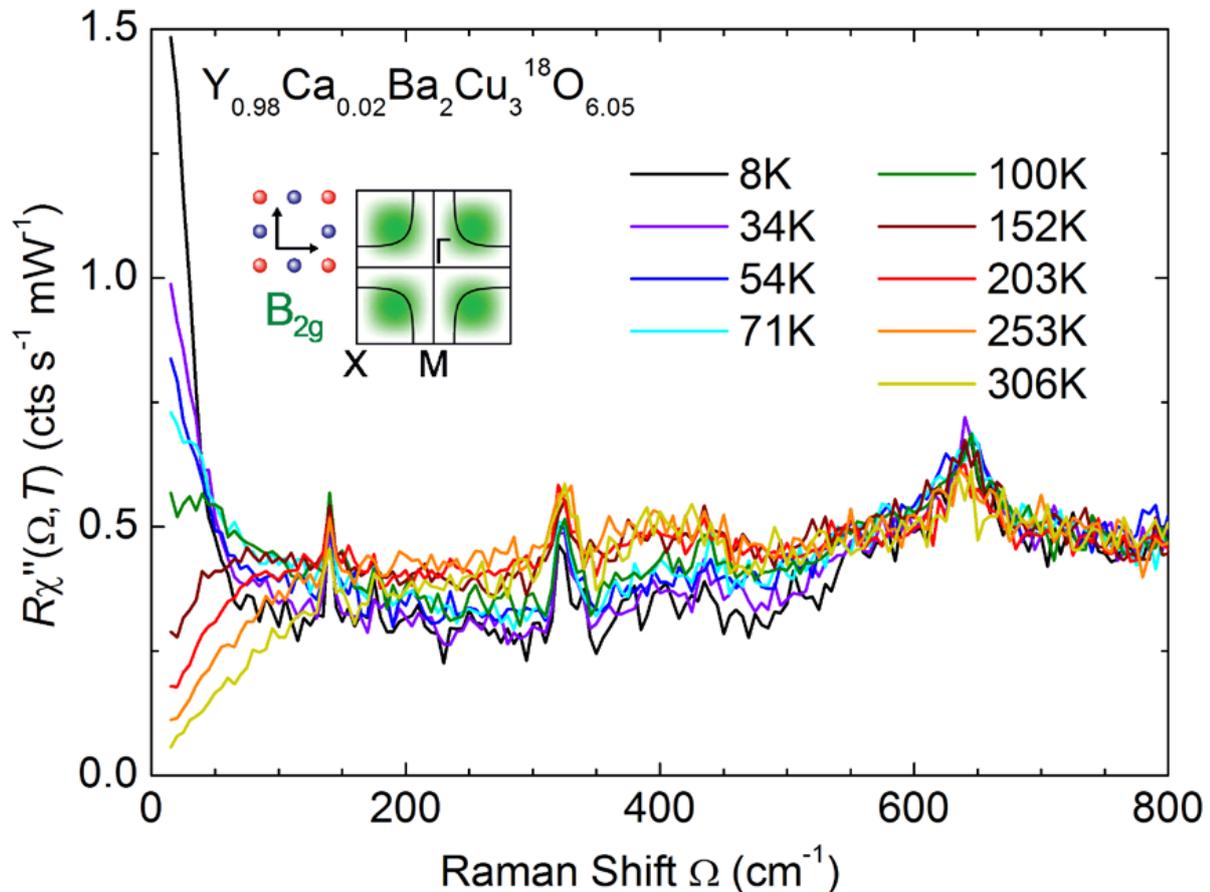


Abbildung 6.2.: Temperaturentwicklung der Raman-Spektren der ^{18}O -Probe in B_{2g} -Symmetrie. Die Fluktuationsmaxima finden sich im Frequenzbereich von 0 - 200 cm⁻¹. Sie verlagern ihr spektrales Gewicht mit sinkender Temperatur zu kleineren Frequenzen. In einem Bereich von 200 - 600 cm⁻¹ findet mit sinkender Temperatur einer Verringerung des spektralen Gewichts statt. Des Weiteren sind kleine Phonon-Beiträge aus der B_{1g} - und A_{1g} -Symmetrie zu sehen, weil die Kristallachsen gegenüber den Polarisationsvektoren leicht gedreht sind. Die Anregung bei 640 cm⁻¹ entsteht durch Schwingungen der ungeordneten Restsauerstoffatome außerhalb der Ebenen und ist auf defektinduzierte Streuung zurückzuführen [74].

Zum Vergleich der in den Proben mit unterschiedlichen O-Isotopen beobachteten Fluktuationsbeiträge wurden von den Spektren bei $T < 300$ K jeweils das bei der höchsten Temperatur gemessene Spektrum abgezogen. Dies wurde für beide Proben separat durchgeführt. Alle temperaturunabhängigen Phänomene werden damit nicht mehr betrachtet. So erhält man den Beitrag der (temperaturabhängigen) Fluktuationen. Jedoch entsteht

bei dieser Methode immer ein kleiner Fehler, da der Fluktuationsbeitrag zum Spektrum mit der höchsten Temperatur auch abgezogen wird. Dieser Fehler ist aber gering, da sich für hohe Temperaturen der Fluktuationsbeitrag auf ein großes Frequenzintervall verteilt. Dies kann man aus der Temperaturentwicklung der Fluktuationsbeiträge erkennen, dargestellt in Abbildung 6.3.

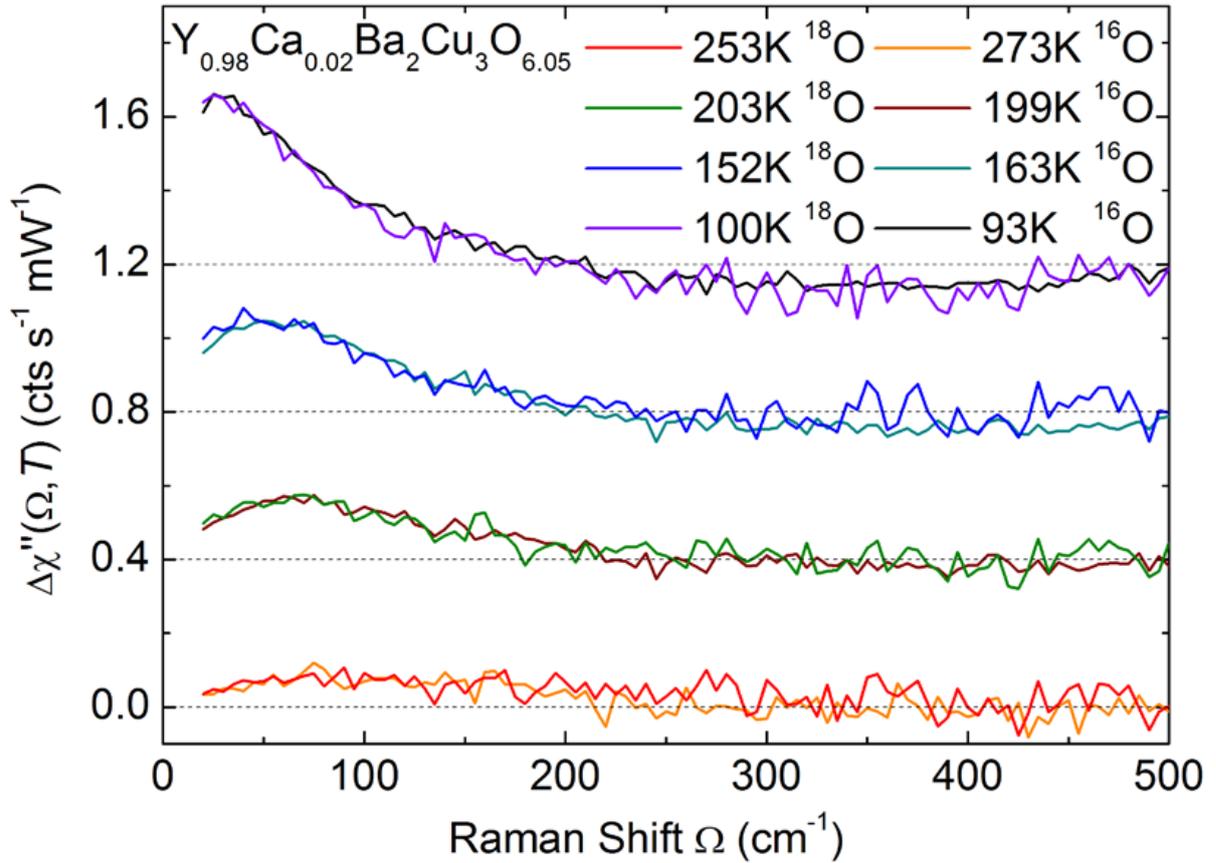


Abbildung 6.3.: Vergleich der Fluktuationsbeiträge in den Spektren von YBCO für ^{16}O und ^{18}O . Gezeigt ist der reine Fluktuationsbeitrag $\Delta\chi''(\Omega, T) = \chi''(\Omega, T) - \chi''(\Omega, 300 \text{ K})$. Die Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen wurden vertikal versetzt (gestrichelte Linien entsprechen den Nulllinien des entsprechenden Spektrenpaares).

Dort werden die Fluktuationsbeiträge für jeweils zwei ähnliche Temperaturen verglichen. Dabei wurde der Beitrag der beiden Proben durch Multiplikation mit einem Faktor aneinander angepasst. Das ist nötig, da bei der Untersuchung der ^{16}O -Probe blaues Laserlicht (458 nm) und bei der ^{18}O -Probe grünes Laserlicht (532 nm) verwendet wurde.

Leonardo Tassini konnte zeigen, dass die Intensität der Fluktuationen von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts abhängt und im Grünen etwa um einen Faktor 1,3 schwächer ist.

Aus dem Vergleich ergibt sich, dass es für den Temperaturbereich von 93 K bis 273 K keinen Isotopeneffekt gibt.

6.1.3. Interpretation der Ergebnisse

Nun stellt sich die Frage, ob tatsächlich eine Kopplung von Ladungsordnungsstreifen mit Phononen existiert. Die Ergebnisse geben keinen Anlass zu dieser Vermutung. Es sollen drei Ansätze vorgestellt werden, die das beobachtete Verhalten erklären könnten.

(i) Eine Kopplung könnte aus Symmetriegründen verhindert werden. Die Fluktuationen treten in der Symmetrie B_{2g} auf, die Phononen aber in dazu orthogonalen Symmetrien. Möglicherweise müssen die Fluktuationen in der gleichen Symmetrie wie die Phononen auftreten, damit eine Kopplung möglich ist. Da die Fluktuationen in den B_{2g} -Spektren auftreten, liegen die Streifen diagonal zu den Cu-O-Bindungen vor [34].

(ii) Möglicherweise sind aber auch nur bestimmte Phononen zu einer Kopplung fähig. Für bestimmte Eigenvektoren der Schwingung könnte also eine Kopplung möglich sein. In Referenz [36] ist beispielsweise dargestellt, wie die bond-stretching-Mode zu einer Kopplung führen kann.

(iii) Ein dritter Vorschlag [75, 76] beruht darauf, dass der unterdotierte Bereich zweigeteilt ist. Eine schematische Darstellung des Phasendiagramms ist in 6.4 gezeigt. Dabei gibt es den Bereich PG2, in dem es eine Kopplung zwischen Phononen und den Ladungsstreifen gibt. Der Übergang in den geordneten Bereich ist damit abhängig von den Frequenzen der Phononen. Verändert man die Frequenz, dann verschiebt sich die Ordnungstemperatur. Hier tritt nach der Theorie der Isotopeneffekt auf. Daneben gibt es aber auch den Bereich PG1, in dem eine andere Form der Ordnung vorliegt. So hat Yuri Sushkov vorgeschlagen, dass es chirale Spintexturen geben könnte [77]. Dieses Ordnungsphänomen koppelt nicht an Phononen, weshalb auch kein Isotopeneffekt auftritt. Theoretischen Berechnungen zufolge liegt der Übergang bei einer Dotierung von $p = 5\%$ [76], also beim Einsetzen der Supraleitung. Die hier untersuchten YBCO-Proben liegen mit einer Dotierung von 1% innerhalb des Bereichs PG1.

Das Fazit aus den Messungen ist also, dass im untersuchten Material kein Isotopeneffekt auftritt. Das zeigt, dass das Ordnungsphänomen bei niedrigen Dotierungen nicht an Phononen koppelt. Das kann am Eigenvektor der in Frage kommenden Phononen

liegen. Wahrscheinlicher ist allerdings, dass die Fluktuationen bei niedriger Dotierung zumindest zum Teil eine andere Ursache haben als bei Dotierungen oberhalb von 5%.

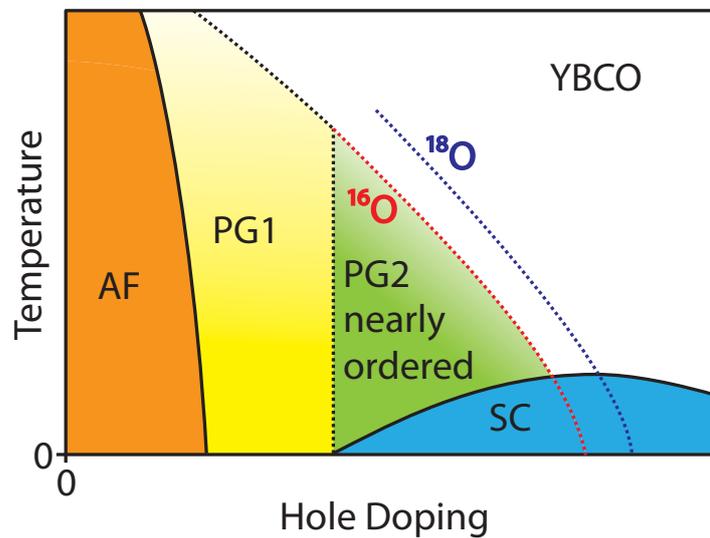


Abbildung 6.4.: Schematisches Phasendiagramm von YBCO. Es gibt einen antiferromagnetischen Bereich (AF), einen Pseudolückenbereich (PG) und den supraleitenden Dom (SC). Die Pseudolücke ist unterteilt in einen Bereich PG1 und einen Bereich PG2. Sie sind ähnlich wie bei LSCO bei einer Dotierung $p = 5\%$ voneinander getrennt [78].

6.2. $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$

Zur Untersuchung von Ladungs- und Spinordnungsphänomenen und deren Zusammenhang mit Supraleitung wurden Raman-Spektren von zwei $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ -Proben mit sehr verschiedenen Sprungtemperaturen gemessen (siehe Tabelle 5.1). Mit diesen beiden Proben war es möglich, nahe der 1/8-Anomalie dynamische und statische Streifenordnung zu untersuchen.

Ein direkter Vergleich von LBCO-A und LBCO-B in den Symmetrien B_{1g} und B_{2g} ist in Abbildung 6.5 dargestellt.

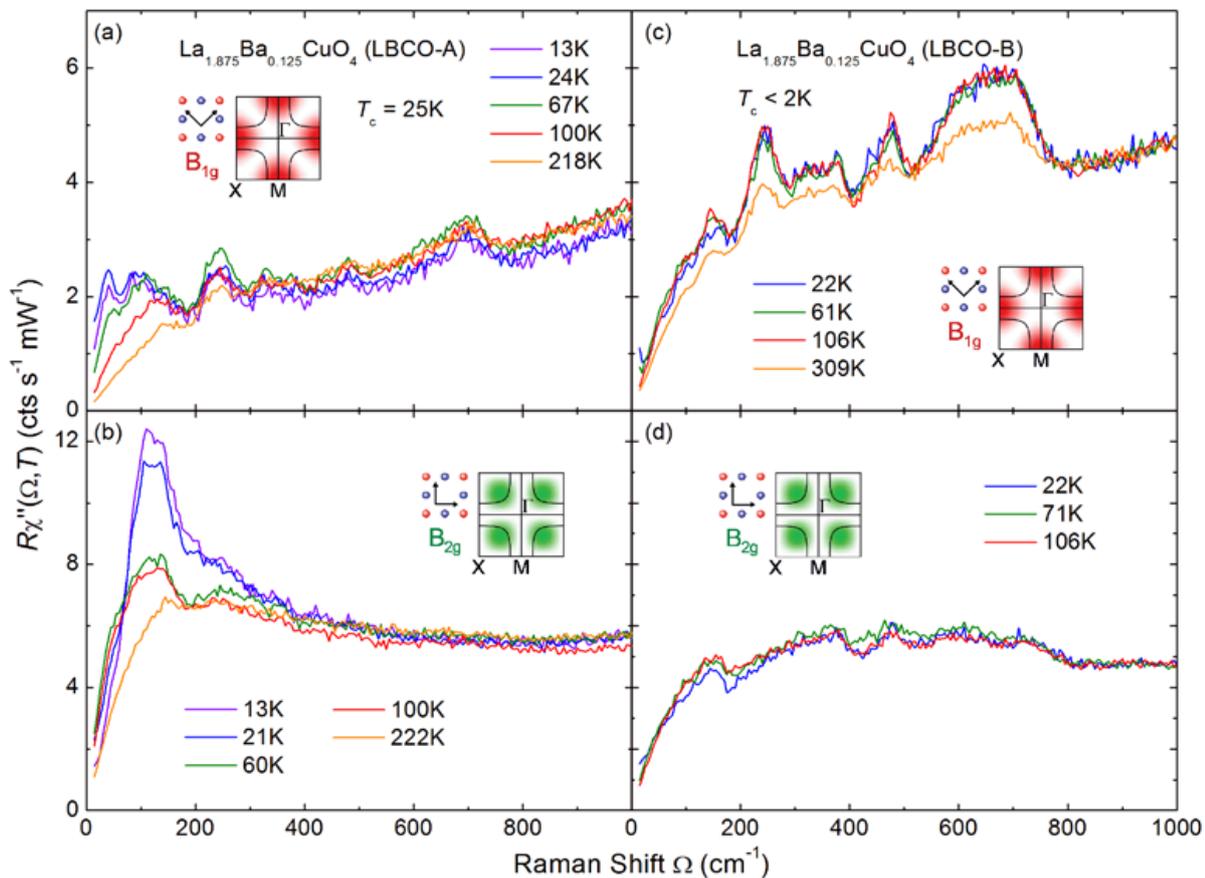


Abbildung 6.5.: Vergleich der Spektren von LBCO-A mit LBCO-B. (a) Messdaten für LBCO-A in B_{1g} -Symmetrie, (b) B_{2g} -Symmetrie und für LBCO-B ebenfalls in (c) B_{1g} -Symmetrie und (d) B_{2g} -Symmetrie. Deutliche Unterschiede sind bezüglich Supraleitung, Phononen und Fluktuationen zu erkennen.

LBCO-A zeigt in B_{1g} -Symmetrie unterhalb von 200cm^{-1} einen Anstieg des spektralen Gewichts im Temperaturbereich von 218 K bis 24 K [Abbildung 6.5(a)]. Dagegen ist

für das Spektrum bei 13 K wieder ein leichter Rückgang der Intensität unterhalb von 100 cm^{-1} zu beobachten. Schwache Phononmoden sind z.B. bei 245 cm^{-1} und 695 cm^{-1} vorhanden. Diese und zusätzliche Phononmoden sind auch in LBCO-B in B_{1g} -Symmetrie vorhanden, sind jedoch dort stärker ausgeprägt als in LBCO-A [Abbildung 6.5(b)]. In LBCO-B gewinnen diese Phononmoden im Temperaturbereich von 309 K bis 106 K zunächst spektrales Gewicht, verändern sich dann aber zwischen 106 K und 22 K kaum. Nahezu der gesamte spektrale Bereich bis 800 cm^{-1} ist von diesen Phononmoden überlagert. Ihre spektrale Form ähnelt kaum noch unterscheidbaren Lorentz-Funktionen. Auch in B_{2g} -Symmetrie erkennt man eine Überlagerung durch Phononmoden bis 800 cm^{-1} und keine Veränderung mit der Temperatur zwischen 106 K und 22 K [Abbildung 6.5(d)]. Neben diesen Gemeinsamkeiten ist hier noch auffallend, dass die spektrale Form der B_{2g} -Phononen Ähnlichkeiten mit der in B_{1g} -Symmetrie aufweist. Im Gegensatz dazu sind in LBCO-A in B_{2g} -Symmetrie keine Phononmoden vorhanden [Abbildung 6.5(c)]. Hier gibt es eine Temperaturabhängigkeit zwischen 222 K und 100 K und zwischen 60 K und 21 K. Beim Übergang von 60 K nach 21 K verringert sich das spektrale Gewicht unterhalb von 65 cm^{-1} und nimmt oberhalb davon zu. Dieser Effekt wird der Supraleitung zugeordnet und verstärkt sich leicht beim Übergang von 21 K zu 13 K. Hier fällt noch eine Unterdrückung des spektralen Gewichts bei $185\pm 20\text{ cm}^{-1}$ auf, die auch bei anderen Proben festgestellt wurde [79].

6.2.1. Unterdrückung der Supraleitung

Die Unterdrückung der Volumensupraleitung in LBCO-B zeigt sich in den Suszeptibilitätsmessungen (siehe Abbildung 5.9) wie auch in den Raman-Daten. In LBCO-A ist in B_{2g} -Symmetrie eine Umverteilung des elektronischen Beitrags zu höheren Wellenzahlen beim Übergang von 60 K nach 21 K zu sehen, in LBCO-B dagegen keine Umverteilung. Der Grund für eine Umverteilung ist die Bildung von Cooper-Paaren, denen man eine bestimmte Energie zuführen muss, um sie aufbrechen zu können. Für eine isotrope Energielücke wäre diese Energie 2Δ , mit der Energielücke Δ . Da aber eine $d_{x^2-y^2}$ -förmige¹ Energielücke vorliegt, liegt das Maximum im Raman-Spektrum in B_{2g} -Symmetrie nur bei etwa $1,7\Delta$ und es gibt einen linearen Anstieg der Intensität zwischen $\Omega = 0$ und etwa Δ [80]. Wie bei unterdotierten Proben zu erwarten, gibt es in B_{1g} -Symmetrie keine Umverteilung [81]. In LBCO-B wurde keine Veränderung der Spektren beim Abkühlen

¹Die $d_{x^2-y^2}$ -förmige Energielücke hat Noden auf den Diagonalen der Brillouin-Zone und erreicht die maximale Energielücke Δ an den Hauptachsen [Abbildung 2.2].

festgestellt. Der Übergang in die zweidimensionale supraleitende Phase ist offensichtlich mit Raman-Streuung nicht zu beobachten [41]. Möglicherweise ist dieser Effekt für die Beobachtung zu schwach. Es kann auch sein, dass die höhere Defektkonzentration in LBCO-B (siehe den folgenden Abschnitt) Veränderungen in den Spektren unterdrückt [82].

Es ist also nur in LBCO-B die 1/8-Anomalie und damit die Unterdrückung der Volumensupraleitung vorhanden. Ein Zusammenhang mit statischen und dynamischen Streifen wird später hergestellt, denn daraus kann eine Erklärung für den Unterschied abgeleitet werden.

6.2.2. Hinweise auf Fehlordnung durch Phononmoden

Die Spektren von LBCO-A und LBCO-B unterscheiden sich stark im phononischen Anteil. Bei der Untersuchung der Phononen muss beachtet werden, dass aus Symmetriegründen in einem Kristall der in Abbildung 3.3 dargestellten Struktur keine Phononmoden in B_{2g} -Symmetrie existieren dürfen. Aus der Kristallstruktur erkennt man, dass alle Atome auf Nodenlinien der B_{2g} -Symmetrie liegen. Für den zweidimensionalen Fall ist dies in Abbildung 6.6 verdeutlicht. Für den dreidimensionalen Fall einer D_{4h} -Symmetrie, wie sie in LBCO vorliegt, gilt eine analoge Argumentation. Es können also im idealen Kristall keine Phononen mit B_{2g} -Symmetrie existieren.

Vergleicht man die phononischen Anteile der Spektren geben die folgenden drei Beobachtungen Anlass zur Annahme, dass in LBCO-B im Gegensatz zu LBCO-A eine hohe Zahl von Fehlstellen existiert. (i) In B_{1g} -Symmetrie gibt es in LBCO-B mehr und stärker ausgeprägte Phononmoden als in LBCO-A, wie z.B. die Bänder im Bereich von 500 cm^{-1} bis 800 cm^{-1} . Schmalbandige Phononen in Form einer Lorentz-Funktion gibt es nur in Kristallen, die dem idealen Kristall möglichst nahe kommen. (ii) Man beobachtet Ähnlichkeiten zwischen den Phononen in B_{1g} - und B_{2g} -Symmetrie in LBCO-B. Eine exakte Symmetriebetrachtung gilt nur im idealen Kristall. Hier sind B_{1g} und B_{2g} orthogonal. Die exakte Betrachtung gilt im Fall von Fehlstellen nicht mehr. Hier kann es zu einer Mischung von B_{1g} und B_{2g} kommen. (iii) In LBCO-B existieren im Gegensatz zu LBCO-A Phononmoden in B_{2g} -Symmetrie. In B_{2g} -Symmetrie dürften nach obigen Ausführungen keine Phononen vorhanden sein. In LBCO-A ist dies der Fall, nicht aber für LBCO-B. Fehlstellen könnten insbesondere auf den Sauerstoffplätzen außerhalb der Kupferoxidebenen auftreten, sodass vor allem Moden mit O-Beteiligung aktiviert werden. Das erklärt die hohen Energien bei den zusätzlichen Phononmoden in LBCO-B.

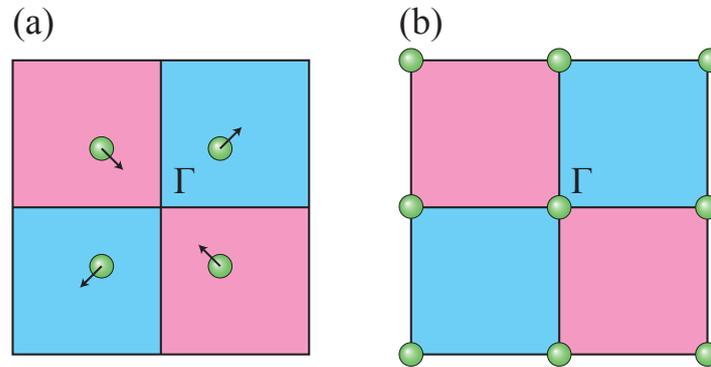


Abbildung 6.6.: Vergleich der Atompositionen für ein B_{2g} -Phonon und Atompositionen in LBCO. Das Nodale Muster der B_{2g} -Symmetrie ist dargestellt in Form von roten und blauen Flächen in der Einheitszelle, grüne Punkte markieren die Atompositionen. (a) Ein Beispiel für Atompositionen in der Einheitszelle, die eine B_{2g} -Schwingung ausführen. Die Pfeile sind dabei die Eigenvektoren der Schwingung. (b) Projektion der Atompositionen von LBCO auf eine zweidimensionale Fläche. Alle Atome sind auf Grenzflächen von einer roten mit einer blauen Fläche in der B_{2g} -Symmetrie (schwarze Linien). Auch der Rand der Einheitszelle ist eine Grenzfläche aufgrund der andersfarbigen Flächen der benachbarten Zellen. Diese Atome können keine B_{2g} -Schwingung ausführen.

Ein ähnliches Problem trat schon früher bei $La_{1.7}Sr_{0.3}CuO_4$ auf. Generell sind die Proben mit zunehmendem Sr-Gehalt immer sauerstoffdefizitär, weil für optimale Wachstumsbedingungen der O_2 -Partialdruck kleiner sein muss als für Sauerstoffstöchiometrie im Kristall erforderlich. Abbildung 6.7 zeigt B_{1g} -Spektren von $La_{1.7}Sr_{0.3}CuO_4$ vor und nach der Sauerstoffbehandlung im Vergleich mit denen von LBCO. Unmittelbar nach der Züchtung (as grown) zeigt $La_{1.7}Sr_{0.3}CuO_4$ das erwartete B_{1g} -Phonon bei 240 cm^{-1} , und sonst Phononbänder, die mit denen in LBCO-B vergleichbar sind. Tempert man $La_{1.7}Sr_{0.3}CuO_4$ in 100 bar O_2 verschwinden diese Bänder und der Phononenanteil ähnelt mehr dem von LBCO-A. Offensichtlich werden beim Tempern die O-Fehlstellen aufgefüllt [79]. Dieser Vergleich lässt es plausibel erscheinen, dass die defektinduzierten Moden in LBCO-B tatsächlich von O-Fehlstellen kommen.

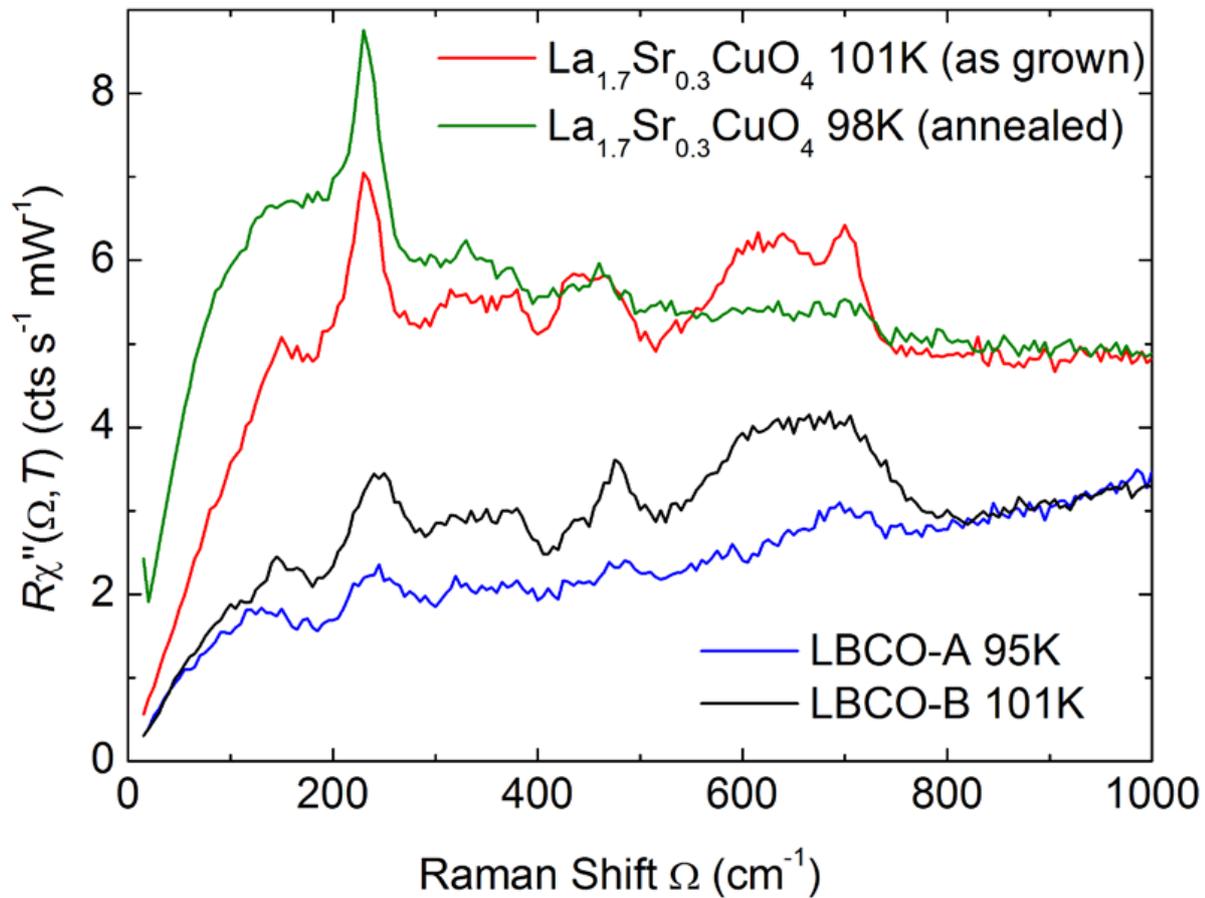


Abbildung 6.7.: Einfluss des Temperns auf defektinduzierte Phononen in $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$ -Kristallen. In der Figur werden B_{1g} -Spektren von $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$ mit denen von LBCO-A und LBCO-B verglichen. Durch das Tempnen in $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$ verschwinden einige Phononmoden bei hohen Frequenzen. LBCO-A ist dabei eher mit dem $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$ -Spektrum nach dem Tempnen zu vergleichen und LBCO-B mit dem vor dem Tempnen. Die Daten von $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$ stammen aus Referenz [79].

6.2.3. Fluktuationen

Fluktuationen sind nur in den B_{1g} -Spektren von LBCO-A zu sehen. Sie liegen im Bereich unterhalb von 200 cm^{-1} . Wie in YBCO verschiebt sich das Maximum des Fluktuationsbeitrags mit sinkender Temperatur zu niedrigeren Frequenzen. Berechnungen zeigen, dass Fluktuationen in B_{1g} -Symmetrie auf Streifen hinweisen, die entlang der Cu-O-Bindungen orientiert sind [34]. Eine genaue Charakterisierung der Streifenordnung ist hier nicht nötig. Von Bedeutung ist nur die Existenz der Fluktuationen. Im Gegensatz dazu gibt es in LBCO-B keine Temperaturentwicklung. Daraus folgt, dass in LBCO-A

dynamische Streifen vorliegen, in LBCO-B dagegen statische, dennoch liegt auch hier eine Streifenordnung vor, was aus Neutronenbeugungsexperimenten [83] hervorgeht. Diese Schlussfolgerung kann wie folgt erklärt werden. Dynamische wie auch statische Streifen haben einen endlichen Wellenvektor. Die Frequenz der Streifen unterscheidet statische von dynamischen Streifen. Im Falle von dynamischen Streifen enthält die Frequenz einen temperaturabhängigen Beitrag, der mit sinkender Temperatur kleiner wird und die Temperaturentwicklung des Maximums des Fluktuationsbeitrags hin zu kleineren Frequenzen erklärt [34]. Die Frequenz statischer Streifen verschwindet, sie bewegen sich nicht fort. Dies gilt für alle Temperaturen, sodass die Raman-Spektren statischer Streifen nicht temperaturabhängig sind.

Neben LBCO wurde auch Raman-Messungen an $Bi_2Sr_{1.2}La_{0.8}CuO_6$ (Bi2201) durchgeführt, die in Abbildung 6.8 dargestellt sind. Auch hier zeigen sich die typischen Frequenzbänder der Phononen, z.B. von 500 cm^{-1} bis 700 cm^{-1} in den B_{1g} -Spektren, die auf Fehlstellen hinweisen. Messungen aus Referenz [38] belegen die Existenz von statischen Streifen in diesem Material. Wie in LBCO-B sind auch hier weder in den B_{1g} -, noch in den B_{2g} -Spektren Fluktuationen zu erkennen. Die Veränderung der spektralen Form in B_{2g} -Symmetrie mit der Temperatur kann anhand der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands erklärt werden. Die Steigung eines Raman-Spektrums bei $\Omega = 0$ ist proportional zur statischen Lebensdauer der Quasiteilchen τ . In Bi2201 wird die Leitfähigkeit in der ab -Fläche mit sinkender Temperatur größer, also erhöht sich τ und die Steigung der B_{2g} -Spektren [84, 85]. Dieses Verhalten ist nur in B_{2g} -Symmetrie zu beobachten, da der Strom-Vertex und der B_{2g} -Raman-Vertex eine ähnliche Impulsabhängigkeit aufweisen [86, 53].

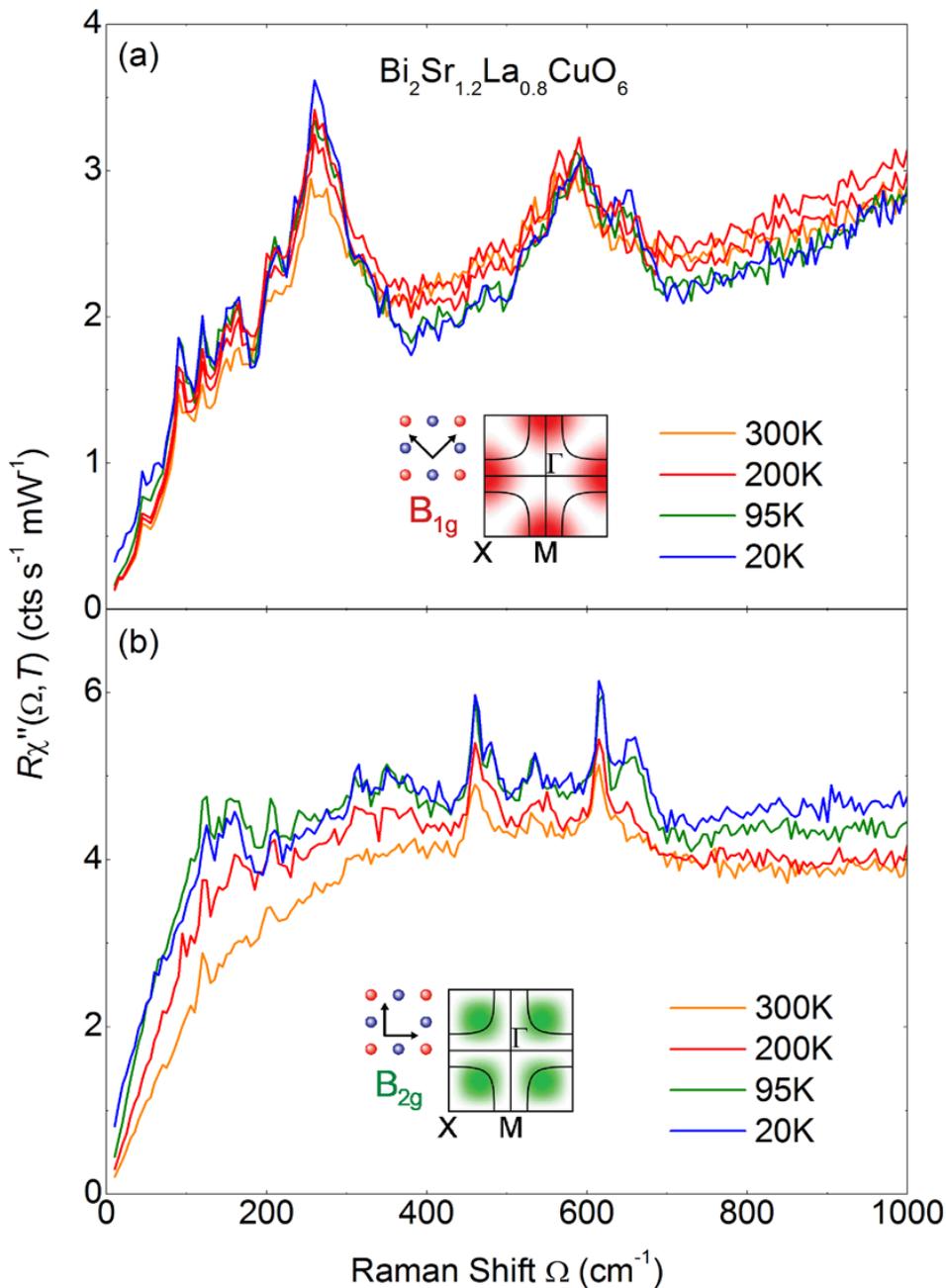


Abbildung 6.8.: Temperaturabhängigkeit der Spektren von $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{CuO}_6$. Teil (a) zeigt die Temperaturentwicklung der B_{1g} -Spektren. Eine Veränderung mit der Temperatur ist kaum vorhanden. Der phononische Anteil weist wie für LBCO-B auf eine starke Fehlordnung hin. Teil (b) zeigt Spektren in B_{2g} -Symmetrie. Es gibt bis auf die mit dem elektrischen Widerstand erklärbaren Veränderung in den B_{2g} -Spektren keine Temperaturabhängigkeit. Auch hier sind Phononmoden zu erkennen, die im idealen Kristall nicht vorhanden wären.

6.2.4. Zusammenhang und Interpretation der Ergebnisse

Anhand der Messungen wurde deutlich, dass in LBCO ein Zusammenhang zwischen statischen Streifen, Fehlordnung und Unterdrückung der Volumensupraleitung existiert. Auch in Bi2201 fällt die Existenz von statischen Streifen mit Fehlordnung zusammen. Dieser Zusammenhang soll nun diskutiert werden.

Die Fehlstellen in LBCO-B könnten als Pinning-Zentren für die Streifen dienen [87, 88, 89]. Zusätzlich dazu könnte auch die in Abschnitt 3.2 beschriebene Einrastenergie bei 1/8-Dotierung für statische Streifen sorgen. Das Einrasten allein erklärt aber nicht den Unterschied zweier Proben mit gleicher Dotierung. Dagegen kann das Pinning allein nicht erklären, warum die maximale Unterdrückung bei 1/8-Dotierung liegt. Es wird daher gefolgert, dass beide Phänomene eine Rolle spielen und das Pinning den Einrasteffekt deutlich verstärken kann.

Bezogen auf die Unterdrückung der Volumensupraleitung wäre also die Ausprägung der 1/8-Anomalie abhängig vom Verhältnis des dynamischen zum statischen Anteil. Ein kleines Verhältnis führt zu einer starken Unterdrückung der Volumensupraleitung. Wenn man nun dynamische Streifen als Kopplungsmechanismus in Erwägung zieht, würde dies die Unterdrückung im statischen Fall erklären. Dagegen sprechen aber Experimente, die in Proben vergleichbar mit LBCO-B zweidimensionale Supraleitung gefunden haben [41]. Es scheint daher plausibler, dass statische Streifen mit der Volumensupraleitung konkurrieren, sie also nicht die Paarbildung in den Ebenen verhindern, sondern nur die 3D-Kopplung (siehe auch Referenz [41]).

6.3. $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$

Während in den Kupraten ein Zusammenhang zwischen den Fluktuationen von Ladungs- und Spinordnung gefunden werden konnte, zielen die Experimente in RFS darauf ab, das durch Spinfluktuationen vermittelte Wechselwirkungspotential genauer zu studieren. Über die BCS-Energielückengleichung kann tatsächlich ein Zusammenhang zwischen $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ und $\Delta_{\mathbf{k}}$ gewonnen werden [Abschnitt 2.1]. Die Ergebnisse der Raman-Streuexperimente an RFS erlauben es, die Energielücke im Suprazustand zu charakterisieren. Insbesondere wird dabei Bezug auf die verwandten FeAs-Verbindungen genommen.

Bei der Symmetrieanalyse der Spektren muss man zwischen der Kristallstruktur und der elektronischen Struktur unterscheiden. Die elektronische Bandstruktur weist eine D_{4h} -Symmetrie auf. Die Kristallstruktur hat nur die niedrigere C_{4h} -Symmetrie, die bereits in Abschnitt 3.3 beschrieben wurde. Die C_{4h} -Symmetrie ist für Phononen von Bedeutung. Da sich die Untersuchung der Probe aber auf die elektronischen Eigenschaften im Suprazustand, insbesondere die Energielücke konzentriert, wurden die Polarisierungen nach der 1-Fe-Brillouin-Zone [Abbildung 3.6] eingestellt. Die Spektren werden also im Folgenden nach den D_{4h} -Symmetrien A_{1g} , A_{2g} , B_{1g} und B_{2g} benannt. Es ist zu erwarten, dass der A_{2g} -Anteil vernachlässigbar klein ist, da für diese Symmetrie nur eine Kopplung an den Drehimpuls möglich ist [90]. Anhand einer Messung bei 6 K wurde dies bestätigt.

Da die Eisenselenide und Eisenarsenide eine komplett andere Bandstruktur aufweisen als die Kuprate [Abbildung 3.6], kann auch der Raman-Vertex anders aussehen. Es stellt sich jedoch heraus, dass der Raman-Vertex dem der Kuprate [Abbildung 4.5] ähnlich ist [57, 58].

6.3.1. Messergebnisse

Abbildung 6.9 zeigt Spektren in B_{1g} -, B_{2g} - und A_{1g} -Symmetrie bei jeweils drei verschiedenen Temperaturen.

Bei Abkühlung von 200 K auf 39 K verschieben sich die Phononen zu höheren Frequenzen und gewinnen an spektralem Gewicht. Die Erhöhung der Phononfrequenzen mit sinkender Temperatur lässt sich dadurch erklären, dass der Abstand der Atome aufgrund der thermischen Expansion bei hohen Temperaturen größer ist als bei tiefen. Die thermische Expansion ergibt sich aus der Form des Bindungspotentials (z.B. Lennard-Jones-Potential). Mit Zunahme der thermischen Energie vergrößert sich der mittlere Atomabstand. Die Bindungsstärke nimmt mit steigendem Atomabstand ab, was eine

Verringerung der Frequenz zur Folge hat. Der Übergang von 39 K nach 6 K wird später noch genauer besprochen.

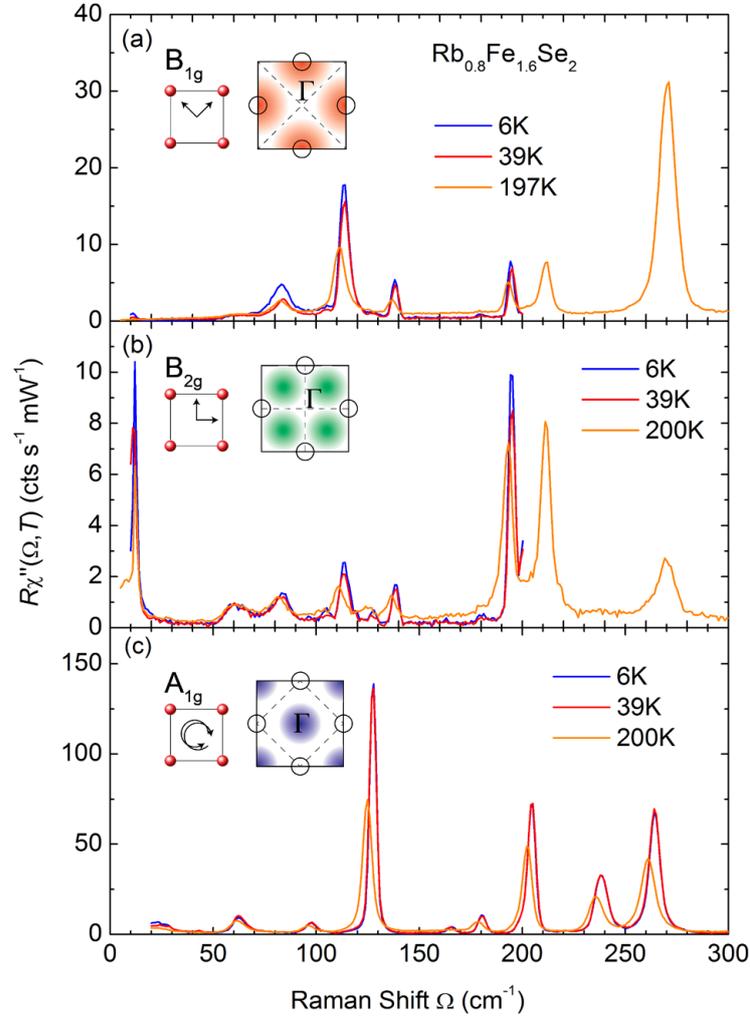


Abbildung 6.9.: Raman-Spektren von RFS bei charakteristischen Temperaturen. Teil (a) zeigt die Temperaturentwicklung der Spektren in B_{1g} -Symmetrie, Teil (b) die in B_{2g} -Symmetrie und Teil (c) die in A_{1g} -Symmetrie. Der phononische Anteil dominiert gegenüber dem elektronischen.

Alle Phononmoden, die in den B_{1g} -Spektren erscheinen, finden sich auch in den B_{2g} -Spektren wieder, allerdings sind die Intensitäten unterschiedlich [vgl. Abbildung 6.9(a) und (b)]. Die Phononfrequenzen der A_{1g} -Phononen stimmen dagegen im Allgemeinen nicht mit denen der B_{1g} - bzw. B_{2g} -Phononen überein [Abbildung 6.9(c)]. Das liegt daran, dass sich die Phononmoden auf die C_{4h} -Symmetrien A_g und B_g beziehen. Eine Analyse der Raman-Tensoren ergibt, dass sich A_g -Phononen in A_{1g} -Symmetrie finden und

sich B_g -Phononen in B_{1g} - und B_{2g} -Symmetrie finden. Einige Moden können nach der Analyse aus Referenz [91] anhand ihrer Symmetrie und Frequenz identifiziert und der kristallographischen Einheitszelle zugeordnet werden. In B_{2g} -Symmetrie fällt noch ein schmalbandiger Peak bei 12 cm^{-1} auf, dessen Intensität mit sinkender Temperatur zunimmt, dessen Ursprung aber vorläufig ungeklärt bleiben muss. Alle drei Spektren haben gemeinsam, dass der phononische Beitrag gegenüber dem elektronischen dominiert. Möglicherweise liegt der Ursprung für dieses Phänomen in den elektrischen Eigenschaften der verschiedenen Schichten. Wie bereits in Abschnitt 5.4 erwähnt, wird vermutet, dass im RFS isolierende und (supra)leitende Schichten vorhanden sind. In der isolierenden Schicht gibt es keinen elektronischen Beitrag, denn es fehlen Zustände, in die die Elektronen gestreut werden können. Die Energielücke zwischen dem besetzten und dem nächsthöheren unbesetzten Band ist für Isolatoren deutlich größer als der Messbereich, der bis $300\text{ cm}^{-1} \hat{=} 37\text{ meV}$ reicht. Phononen können dagegen über Elektron-Loch-Zwischenzustände angeregt werden.

6.3.2. Vergleich von Normal- und Suprazustand

RFS mit einem T_c von $32,4\text{ K}$ ist bei 39 K im Normalzustand und bei 6 K supraleitend. Um den elektronischen Anteil zu erkennen, sind die Spektren für 39 K und 6 K aus Abbildung 6.9 noch einmal vergrößert in Abbildung 6.10 dargestellt. Weiterhin sind Differenzspektren gezeigt, bei denen das Spektrum im Normalzustand von dem im Suprazustand abgezogen wurde, $\Delta\chi''(\Omega) = \chi''(\Omega, 6\text{ K}) - \chi''(\Omega, 39\text{ K})$. In B_{1g} -Symmetrie gibt es im Suprazustand im Bereich von 15 cm^{-1} bis 60 cm^{-1} eine Unterdrückung und im Bereich von 60 cm^{-1} bis 140 cm^{-1} eine Erhöhung der Intensität verglichen mit dem Normalzustand [Abbildung 6.10(a)]. Dabei ist der Beitrag zwischen 15 cm^{-1} und 60 cm^{-1} sehr klein und nahezu konstant. Unterhalb von 15 cm^{-1} spielt der Peak bei 12 cm^{-1} eine Rolle, der zwar hauptsächlich in B_{2g} -Symmetrie auftritt, aber auch in B_{1g} -Symmetrie vorhanden ist. Die drei Phononen zwischen 60 cm^{-1} und 140 cm^{-1} gewinnen zum einen beim Übergang in den Suprazustand spektrales Gewicht, wobei dieser Effekt für das Phonon bei 83 cm^{-1} bezogen auf das spektrale Gewicht im Normalzustand am stärksten ist. Zum anderen erkennt man nur eine kleine Verschiebung zu kleineren Frequenzen und Veränderung der spektralen Form dieser Phononen.

In den Symmetrien B_{2g} und A_{1g} ändert sich der elektronische Beitrag beim Übergang in den Suprazustand nicht [Abbildung 6.10(b) und (c)]. In B_{2g} -Symmetrie sieht man

eine Erhöhung der Intensität des Peaks bei 12 cm^{-1} [Abbildung 6.10(b)]. Die Frequenzverschiebung einiger Phononen sieht man besonders im Differenzspektrum. Ein Wechsel von positiven zu negativen Werten $\Delta\chi''$ zeigt eine Verschiebung zu kleineren Frequenzen beim Übergang von 39 K nach 6 K an, ein Wechsel von negativen zu positiven Werten dagegen eine Frequenzerhöhung. In A_{1g} -Symmetrie setzt sich also die Verschiebung zu höheren Frequenzen bei Erniedrigung der Temperatur fort, deutlich zu erkennen an dem Phonon bei 128 cm^{-1} [Abbildung 6.10(c)].

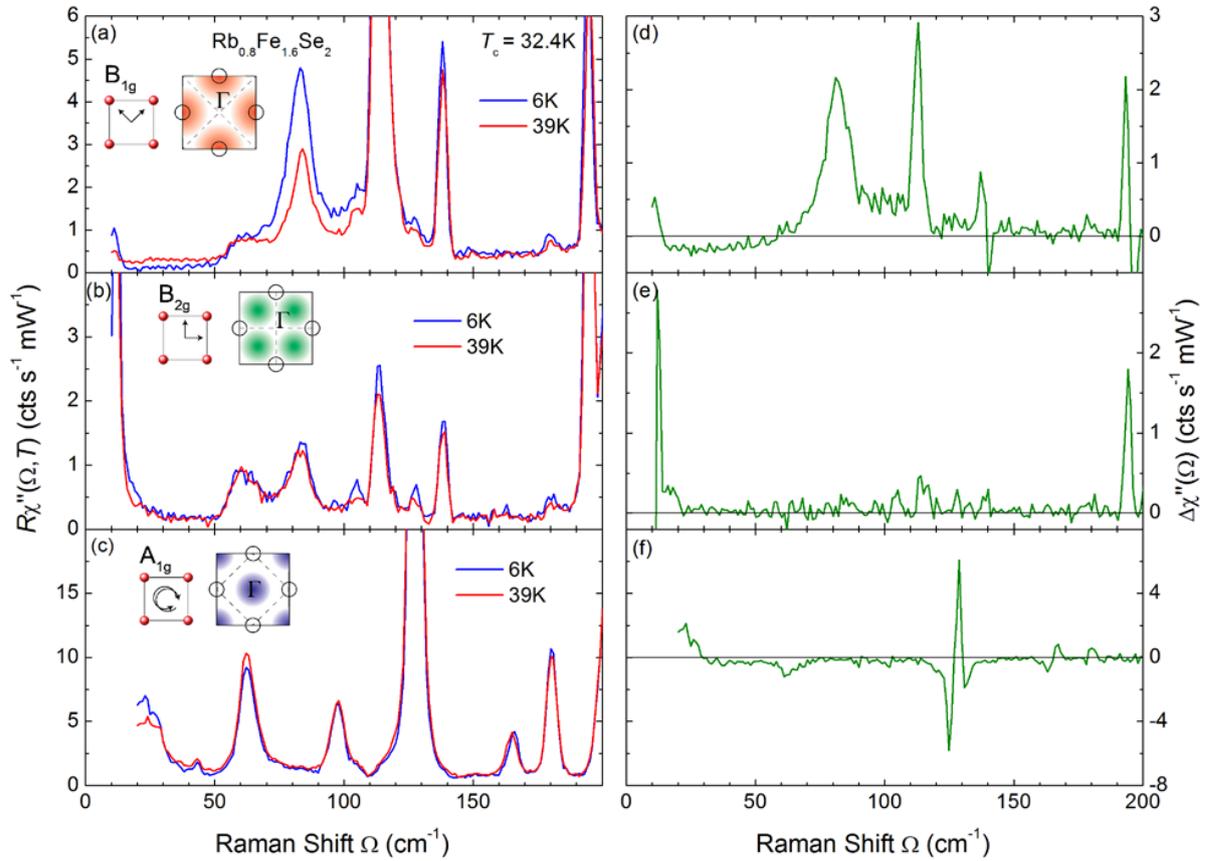


Abbildung 6.10.: Elektronischer Anteil der Raman-Spektren von RFS. (a)-(c) Spektren im Normalzustand bei 39 K und im Suprazustand bei 6 K in B_{1g} -, B_{2g} - und A_{1g} -Symmetrie. (d)-(f) Differenzspektren: Das 39 K-Spektrum wurde vom 6 K-Spektrum abgezogen, $\Delta\chi''(\Omega) = \chi''(\Omega, 6\text{ K}) - \chi''(\Omega, 39\text{ K})$.

6.3.3. Interpretation der Messergebnisse

Die folgende Interpretation konzentriert sich hauptsächlich auf den elektronischen und phononischen Beitrag in B_{1g} -Symmetrie. Eine Veränderung beim Übergang in den Su-

prazustand ist nur dort zu erwarten, wo die Fermiflächen liegen, da sich hier die Energielücke bildet. Im Gegensatz zu den FeAs-Verbindungen sind die Fermiflächen ausschließlich dort vorhanden, wo der B_{1g} -Raman-Vertex sensitiv ist [siehe Abbildung 4.5]. In B_{2g} -Symmetrie, wie auch in A_{1g} -Symmetrie verändert sich der elektronische Beitrag daher nicht. In B_{1g} -Symmetrie findet beim Übergang in den Suprazustand eine Verschiebung des spektralen Gewichts zu höheren Energien statt. Im Suprazustand kommt es vermehrt zu Streuprozessen, wenn die Energielücke durch Aufbringen der Paarbrechungsenergie überwunden wird. Reicht die Energie dagegen nicht aus, um ein Cooper-Paar aufzubrechen, kommt es zu keinem Streuprozess. Die Form der Energielücke wirkt sich dabei auf die spektrale Form dieser Umverteilung aus. Die Intensität im Suprazustand ist bis 60 cm^{-1} stark unterdrückt und nahezu konstant. Das heißt, dass die doppelte Energielücke (Paarbrechungsenergie) größer ist als 60 cm^{-1} . Die maximale Verstärkung liegt im Bereich von 80 cm^{-1} . Diese Energie liegt nahe bei dem Phonon, das die größte Verstärkung erfährt. Aus der Ähnlichkeit von minimaler und maximaler Energielücke und der nahezu konstanten und kleinen Intensität im Bereich unterhalb von 60 cm^{-1} kann man folgern, dass die Energielücke auf den einzelnen Blättern der Fermifläche keine starke \mathbf{k} -Abhängigkeit besitzt, also nur eine geringe Anisotropie besitzt [80]. Das stimmt mit ARPES-Messungen überein [46]. Die maximale Paarbrechungsenergie kann wie folgt mit der Sprungtemperatur T_c verglichen werden: $2\Delta \approx 80 \text{ cm}^{-1} = 3,6 k_B T_c$. Dieses $\frac{2\Delta}{k_B T_c}$ -Verhältnis ist beispielsweise vergleichbar mit dem für das Eisenarsenid $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, das für die Lücke in B_{1g} -Symmetrie bezüglich der 1-Fe-Zelle bei 4,2 liegt [57].

Die Verstärkung der Phononen im Bereich von 60 cm^{-1} bis 140 cm^{-1} liegt an der erhöhten elektronischen Zustandsdichte in diesem spektralen Bereich [92].

Neben der Charakterisierung der Energielücke kann man auch Aussagen zum Kopplungsmechanismus treffen. Die kleine Veränderung der Form der Phononen in B_{1g} -Symmetrie beim Supraleitungsübergang weist darauf hin, dass die die Elektron-Phonon-Kopplung sehr schwach ist und in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen nicht für Sprungtemperaturen $T_c > 30 \text{ K}$ in Frage kommt. Eine starke Elektron-Phonon-Kopplung würde sich darin äußern, dass die Phononen im Suprazustand einer Fano-Funktion wie in Abbildung 6.11(a) gehorchen [93, 94]. Die spektrale Form der Phononen ähnelt aber mehr einer Lorentz-Funktion, wie in Abbildung 6.11(b). Dieses Ergebnis stimmt überein mit Überlegungen aus Referenz [95] für Eisenpniktide.

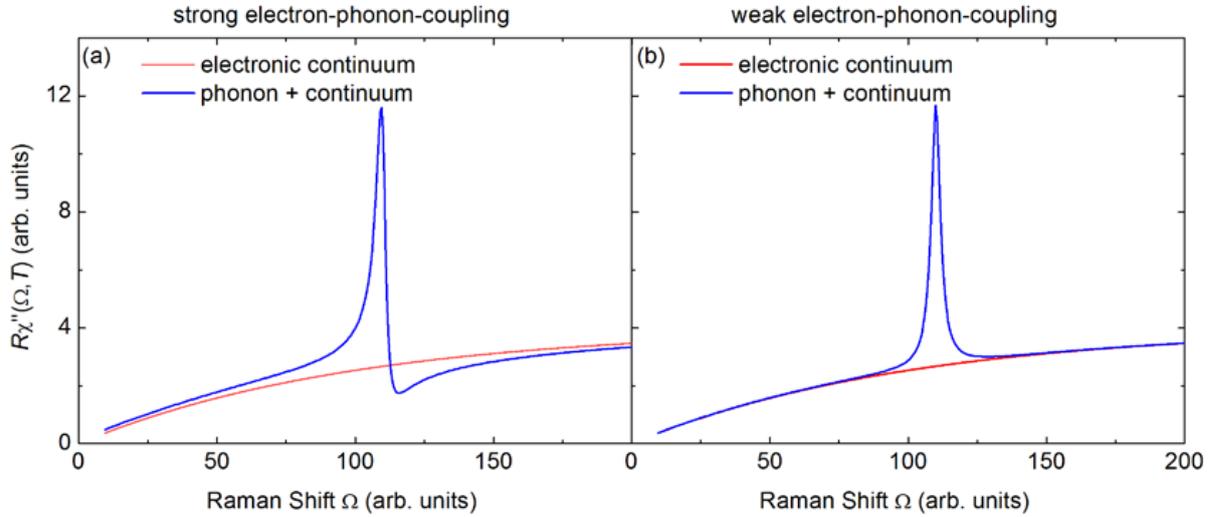


Abbildung 6.11.: Qualitativer Vergleich von Fano-Funktionen eines Phonons. Das elektronische Kontinuum (rot) wechselwirkt mit einem Phonon. Die Summe aus dem phononischen und elektronischen Beitrag ist blau dargestellt. Die spektrale Form des Phonons ist in (a) für eine starke Elektron-Phonon-Kopplung gezeigt. Dagegen ist in (b) der Fall schwacher Kopplung dargestellt. Je schwächer die Kopplung, desto stärker nähert sich die Fano-Funktion einer Lorentz-Funktion an. Nicht nur die spektrale Form, sondern auch die Position des Maximums ändert sich mit der Kopplungsstärke.

Möglicherweise findet stattdessen eine Kopplung über Spinfluktuationen statt, wie in Referenz [45] vorgeschlagen. Eine solche repulsive Kopplung würde dann zu einer Energielücke mit $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie führen, die auf den einzelnen Elektronenbändern keine oder nur eine schwache \mathbf{k} -Abhängigkeit hat, wie in Abbildung 6.12 dargestellt. Aus den Ergebnissen wäre auch ein Anteil einer nahezu isotropen s -Welle denkbar, die auf allen Blättern der Fermifläche eine positive Energielücke hat und sonst der Darstellung aus Abbildung 6.12 ähnelt. Eine nahezu isotrope s -wellenartige Energielücke wäre aber auch nur mit Elektron-Phonon-Wechselwirkung möglich und ist somit wenig wahrscheinlich. Vielmehr wird die nodenlose $d_{x^2-y^2}$ -Paarungssymmetrie auch von Neutronenstreuexperimenten [96] unterstützt. Eine eindeutige Klärung ist aus der gemeinsamen Interpretation der Ergebnisse mehrerer Fe-basierter Supraleiter mit unterschiedlicher Dotierung zu erhoffen.

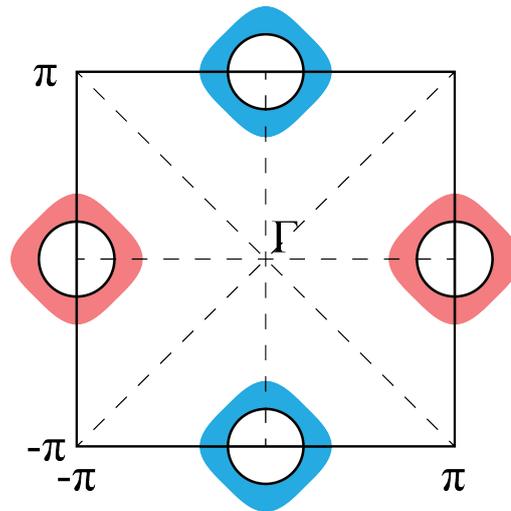


Abbildung 6.12.: Fermifläche und Energielücke in $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ dargestellt in der 1-Fe-Brillouin-Zone. Die schwarzen Kreise stellen die Fermi-Fläche dar. Die blau und rot gefärbten Flächen symbolisieren die Energielücke, wobei blau positive und rot negative Energielücke bedeutet. Die Anisotropie auf den einzelnen Blättern der Fermifläche ist schwach.

Kapitel 7.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden an $Y_{0.98}Ca_{0.02}Ba_2Cu_3O_{6.05}$, $La_{1.875}Ba_{0.125}CuO_4$ und $Rb_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ Raman-Streuexperimente als Funktion der Temperatur und der Lichtpolarisationen durchgeführt. In den Kupraten wurden direkte Signaturen von Ladungs- und Spinfluktuationen untersucht, um deren Rolle bei der Cooper-Paarung besser zu verstehen. In der Eisenselenidprobe wurde die Impulsabhängigkeit der Energielücke als indirekter Hinweis auf den Kopplungsmechanismus untersucht.

Im Lauf der Arbeit wurden zwei technische Neuerungen realisiert. Zum einen wurde die Spektrometersteuerung nach einem irreparablen Defekt vollständig erneuert. Dazu musste das Spektrometer neu kalibriert und das Messprogramm angepasst werden. Zum anderen wurde eine Vorrichtung konstruiert und aufgebaut, die es erlaubt, Proben bei tiefen Temperaturen in situ zu spalten.

Die Orientierung von $Rb_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ stellte aufgrund der komplizierten Kristallstruktur eine experimentelle Herausforderung dar, weil die eindeutige Zuordnung der Laue-Reflexe nicht möglich war. Deshalb wurde zur Orientierung der Proben eine Laue-Simulation entwickelt, die anhand der Kristallstruktur die Position und Intensität der Laue-Peaks für die Parameter der verwendeten Laue-Kamera vorhersagt. Die Simulation wurde an $Rb_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ und $BaFe_2As_2$ erfolgreich eingesetzt.

An $Y_{0.98}Ca_{0.02}Ba_2Cu_3O_{6.05}$ mit einer Dotierung von $p = 0,01$ wurde der niederenergetische Bereich der B_{2g} -Raman-Spektren untersucht mit dem Ziel, die dort beobachtbaren

Ladungsordnungsfluktuationen als Funktion der Sauerstoffisotopenmasse zu analysieren. Zu diesem Zweck wurde ^{16}O durch das schwerere Isotop ^{18}O ausgetauscht, um den Einfluss der Phononfrequenzen auf die Ordnungstemperatur zu untersuchen. Es zeigt sich, dass sich die Ordnungstemperatur durch den Isotopenaustausch nicht ändert. Folglich gibt es keine Kopplung der Sauerstoff-Phononen an das Ordnungsphänomen. Dieses Ergebnis erhärtet die Vermutung, dass sich die Art der Ordnung zwischen dem Antiferromagnetismus und der Supraleitung anders verhält als in supraleitfähigen Proben.

An zwei $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ -Proben mit unterschiedlicher Sauerstoffordnung konnte ein Zusammenhang zwischen der 1/8-Anomalie, der Fehlordnung im Kristall und der Art der Streifenordnung hergestellt werden. Es zeigte sich, dass der Anteil statischer Streifen und damit die Unterdrückung der Volumensupraleitung stark durch Sauerstofffehlordnung begünstigt wird, indem Streifen gepinnt werden. Das Pinning verstärkt dann die Unterdrückung der Volumensupraleitung bei 1/8-Dotierung.

An $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ wurde eine nahezu isotrope Energielücke in B_{1g} -Symmetrie, also auf den Elektronbändern beobachtet. In allen anderen Symmetrien gibt es in den Raman-Spektren keinen Unterschied zwischen Normal- und Suprazustand wie aufgrund der Bandstruktur zu erwarten. Dies bestätigt die Symmetriewahlregeln in exzellenter Weise und zeigt auch, dass die Energielücken in den eisenbasierten Supraleitern auch nahezu konstant sein können. Die Phononen nahe der Energielücke 2Δ werden durch den Eintritt der Supraleitung kaum beeinflusst, sodass die Elektron-Phonon-Kopplung, wie theoretisch erwartet, nur eine untergeordnete Rolle spielen kann. Folglich erscheinen Spinfluktuationen als möglicher Paarungsmechanismus sehr wahrscheinlich. Das bedeutet, dass die hier beobachtete nahezu impulsunabhängige Lücke auf einen nodenlosen $d_{x^2-y^2}$ -Zustand zurückzuführen sein muss.

Anhang A.

Symmetrieanalyse im Kristall

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit einigen Grundlagen der Kristallsymmetrie und den Auswahlregeln, die für die im Hauptteil beschriebenen Experiment relevant sind. Die Überlegungen stammen hauptsächlich aus den Referenzen [61, 97] und sollen einen kurzen Überblick über die Herleitung und Bedeutung der irreduziblen Darstellungen (z.B. A_{1g} , A_{2g} , B_{1g} , B_{2g} , etc.) von Punktgruppen (z.B. C_{3v} , D_{4h} , O_h) geben. Zur Veranschaulichung allgemeiner Zusammenhänge wird die D_4 -Punktgruppe in zwei Dimensionen als Beispiel gewählt.

A.1. Kristallsymmetrie

Die Struktur eines Kristalls kann mathematisch durch Symmetrieeoperationen erfasst werden, die den Kristall auf sich selbst abbilden. Da die Translationssymmetrien hier nicht betrachtet werden sollen, kann man sich bei den folgenden Überlegungen auf die Einheitszelle des Kristalls beschränken.

Mit folgenden Symmetrieeoperationen kann die Symmetrie der Einheitszelle vollständig beschrieben werden [97].

- $\mathbb{1}$: Identität.
- $R_{\hat{e},\alpha}$: Drehung um die Achse \hat{e} um den Winkel α .
- $M_{\hat{e}}$: Spiegelung an einer Ebene mit Normalenvektor \hat{e} .

- $R_{\hat{e},\alpha}^M = M_{\hat{e}}R_{\hat{e},\alpha}$: Drehspiegelung, d.h. Drehung um die Achse \hat{e} um den Winkel α mit anschließender Spiegelung an einer Ebene mit Normalenvektor \hat{e} . Ein Spezialfall der Drehspiegelung ist die Inversion am Inversionszentrum.

Die Symmetrieeoperationen eines Kristalls bilden eine Gruppe im Sinne der Gruppentheorie. Die Symmetrieeoperationen der Gruppe können in Konjugationsklassen C gegliedert werden, gemäß der Vorschrift

$$S \in C \iff S_i^{-1}SS_i \in C \quad \forall i = 1 \dots k. \quad (\text{A.1})$$

Dabei ist S eine Symmetrieeoperation, k die Anzahl der Symmetrieeoperationen in der Gruppe und C eine Konjugationsklasse. Am Beispiel der D_4 -Symmetrie kann man $S = R_{\hat{z},\pi/2}$ und $S_i = M_{\hat{y}}$ wählen. Damit ergibt sich $S_i^{-1} = M_{\hat{y}}$ und $S_i^{-1}SS_i = R_{\hat{z},-\pi/2}$. Wenn also $R_{\hat{z},\pi/2}$ in der Konjugationsklasse C ist, dann ist auch $R_{\hat{z},-\pi/2}$ in dieser Konjugationsklasse. Die Symmetrien der D_4 -Punktgruppe gegliedert in Konjugationsklassen sind in Abbildung A.1 veranschaulicht.

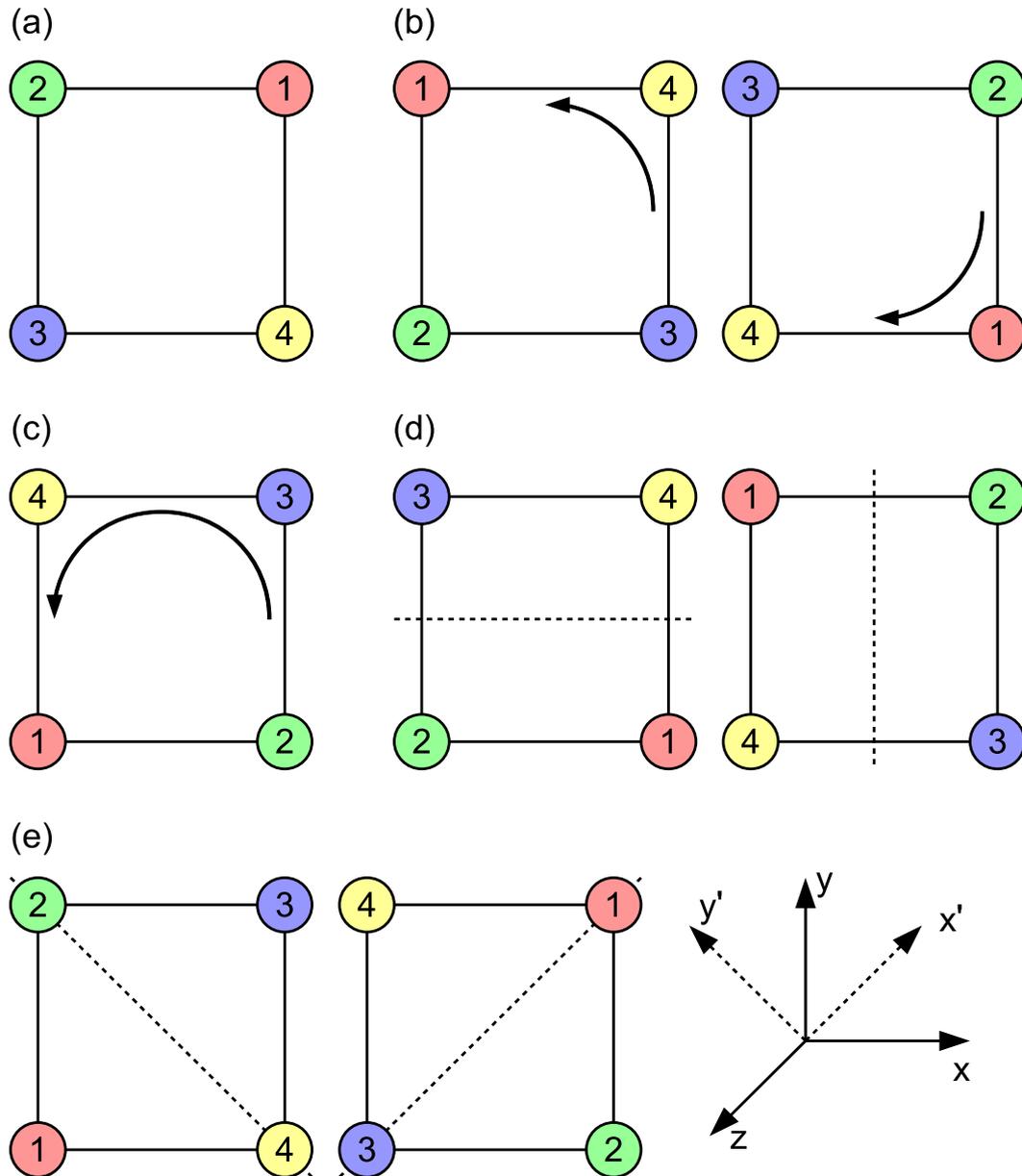


Abbildung A.1.: Symmetrieeoperationen der D_4 -Punktgruppe in zwei Dimensionen gegliedert in Konjugationsklassen. (a) Identität ($\mathbb{1}$), (b) Drehung um $\pm\frac{\pi}{2}$ ($R_{\hat{z},\pi/2}$, $R_{\hat{z},-\pi/2}$), (c) Drehung um π ($R_{\hat{z},\pi}$), (d) Spiegelung an der xz -Ebene und yz -Ebene ($M_{\hat{y}}$, $M_{\hat{x}}$), (e) Spiegelung an der $y'z$ -Ebene und $x'z$ -Ebene ($M_{\hat{x}'}$, $M_{\hat{y}'}$). Dabei zeigt x' entlang der Diagonalen im 1. Quadrant der xy -Ebene und y' entlang der Diagonalen im 2. Quadrant der xy -Ebene.

A.2. Die irreduziblen Darstellungen

Für viele Anwendungen, wie zum Beispiel zur Bestimmung der Auswahlregeln oder der Raman-Tensoren ist es hilfreich, die irreduziblen Darstellungen der vorliegenden Punktgruppe zu kennen. Jede irreduzible Darstellung einer Punktgruppe weist unter einer Symmetrieoperation ein bestimmtes Transformationsverhalten auf, wie zum Beispiel die Wellenfunktion ψ eines d_{xy} -Orbitals, die bei einer Rotation um $\frac{\pi}{2}$ um die z -Achse auf $-\psi$ und bei einer Rotation um π auf ψ abgebildet wird.

Im Folgenden sollen am Beispiel eines zweidimensionalen Kristalls der D_4 -Punktgruppe die irreduziblen Darstellungen bestimmt werden. Es gibt im Allgemeinen genau so viele irreduzible Darstellungen wie Konjugationsklassen, in diesem Fall gibt es also fünf irreduzible Darstellungen. Zur Herleitung der irreduziblen Darstellung weist man jedem Atom in der Einheitszelle ein Koordinatensystem zu. Für N Atome hat man also N Koordinatensysteme und im zweidimensionalen Fall $2N$ Koordinaten. Abbildung A.2 zeigt eine quadratische Einheitszelle in der xy -Ebene, in der sich $N = 8$ Atome befinden.

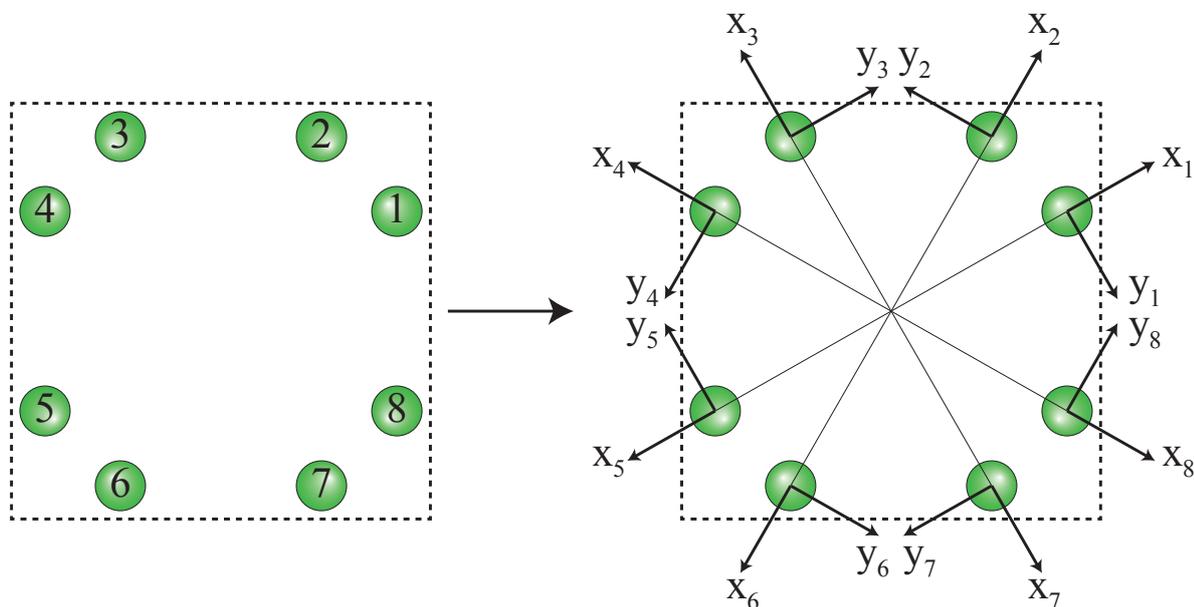


Abbildung A.2.: Koordinatensysteme in einem Kristall mit D_4 -Symmetrie. Zu jedem der acht Atome in der Einheitszelle wird jeweils ein zweidimensionales Koordinatensystem zugewiesen. Dabei sind die Achsen so gewählt, dass unter einer Symmetrieoperation eine Achse des einen Atoms auf eine Achse eines anderen Atoms abgebildet wird. Eine andere Wahl ist möglich, erschwert aber die Untersuchung unnötig.

Man stelle sich vor, dass zunächst nur ein Atom in die Einheitszelle gesetzt wird, das dann durch Anwendung der Symmetrioperationen der D_4 -Punktgruppe auf die anderen sieben Plätze verteilt wird. Um einen Kristall zu bilden, der unter den Symmetrioperationen auf sich selbst abgebildet wird braucht man also im allgemeinen Fall acht Atome. Es gibt auch Spezialfälle, in denen bereits vier Atome, die auf den Spiegelungsachsen sitzen, oder nur ein Atom, das im Zentrum sitzt die Forderung der Selbstabbildung erfüllen. Es erweist sich als sinnvoll, die Koordinatensysteme so wie in Abbildung A.2 zu wählen, da dies zu einer Vereinfachung der folgenden Überlegungen führt. Alle diese Koordinaten können in einem Vektor $\vec{x} = (x_1, y_1, x_2, \dots, y_8)$ zusammengefasst werden. Eine Symmetrioperation kann man als Abbildung $\vec{x} \mapsto \vec{x}' = A_i \vec{x}$ sehen, wobei es für jede Symmetrioperation S_i eine 16×16 -Matrix A_i gibt, die \vec{x} auf einen Vektor \vec{x}' abbildet. Die linke Matrix aus Abbildung A.3 ist eine der acht Abbildungsmatrizen.

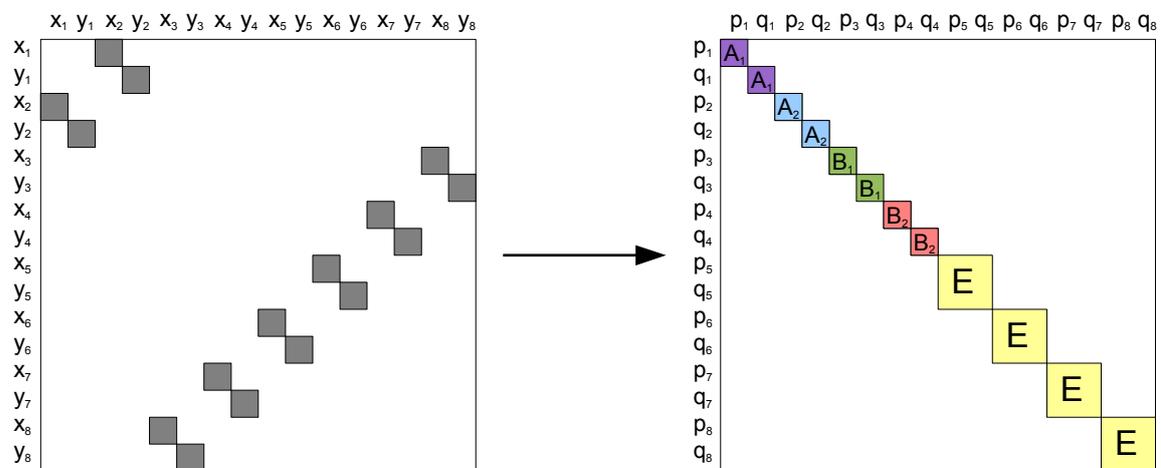


Abbildung A.3.: Transformation einer Matrix, die eine Symmetrioperation beschreibt auf Blockdiagonalform. Dies gilt für die D_4 -Punktgruppe für den zweidimensionalen Fall. Dabei sind weiße Einträge null und nichtweiße im Allgemeinen nicht null. Die Form der zu transformierenden Matrix (links) ist für jede Symmetrioperation anders. Die Form der Blockdiagonalmatrix (rechts) ist für jede Symmetrioperation gleich, hier sind nur die Einträge verschieden. Die Koordinaten x_i , y_i , p_i und q_i dienen zur Orientierung in den Matrizen.

Die irreduziblen Darstellungen erhält man aus diesen Matrizen, wenn man sie blockdiagonalisiert. Dazu gibt es eine Koordinatentransformation $\vec{x} \mapsto \vec{p}$, mit $\vec{p} = (p_1, q_1, p_2, \dots, q_8)$. Mit dieser Transformation erhält man eine Blockdiagonalform dargestellt in der rechten Matrix von Abbildung A.3. Dabei ist die Form der Blockdiagonalmatrix für alle Symmetriepoperationen gleich, nur die Einträge sind verschieden. Die Matrixtransformation wird formal so beschrieben:

$$\begin{aligned} \vec{x}' = A_i \vec{x} & \xrightarrow{\vec{x}=U\vec{p}} \vec{p}' = U^{-1} A_i U \vec{p} = B_i \vec{p} \\ \text{mit } A_i, B_i, U & \in \mathbb{R}^{16} \times \mathbb{R}^{16}, \quad i = 1 \dots 8 \end{aligned} \tag{A.2}$$

Hier ist B_i die Blockdiagonalform und U die Koordinatentransformationsmatrix, die \vec{p} auf \vec{x} abbildet. Schließlich erhält man die irreduziblen Darstellungen A_1, A_2, B_1, B_2 und E als Blöcke in der Blockdiagonalform. Die dazu führende Koordinatentransformation ist in Tabelle A.1 explizit ausgeführt. Zusätzlich sind für die irreduziblen Darstellungen Nodale Muster in Abbildung A.4 dargestellt [98]. Die Nodalen Muster repräsentieren die Koordinatentransformation. Für Atome, die sich in einer mit '+' markierten Fläche befinden, sind die x - bzw. y -Koordinaten dieses Atoms zu addieren und bei '-' abziehen. Wie zu Beginn beschrieben ist man nun wieder bei einer Darstellung ähnlich den Atomorbitalen angelangt. Es bleiben noch die expliziten Einträge der Blöcke, die in Tabelle A.2 aufgelistet sind.

Tabelle A.1.: Die Koordinatentransformation zur Blockdiagonalisierung. Die Transformation wurde nur für die x -Koordinaten durchgeführt, da die y -Koordinaten vollkommen analog transformieren. Zur Vereinfachung wird E nur beispielhaft für den ersten der vier Blöcke betrachtet.

Irred. Darst.	Koordinatentransformation
A_1	$p_1 = \sum_{i=1}^8 x_i$
A_2	$p_2 = x_1 - x_2 + x_3 - x_4 + x_5 - x_6 + x_7 - x_8$
B_1	$p_3 = x_1 - x_2 - x_3 + x_4 + x_5 - x_6 - x_7 + x_8$
B_2	$p_4 = x_1 + x_2 - x_3 - x_4 + x_5 + x_6 - x_7 - x_8$
E	$\begin{pmatrix} p_5 \\ q_5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 + x_2 - x_3 - x_4 - x_5 - x_6 + x_7 + x_8 \\ x_1 + x_2 + x_3 + x_4 - x_5 - x_6 - x_7 - x_8 \end{pmatrix}$

Tabelle A.2.: Blockmatrizen der irreduziblen Darstellungen der D_4 -Punktgruppe. Bei E unterscheiden sich die Matrizen der Symmetrieoperationen einer zweielementigen Konjugationsklasse.

Irreduzible Darstellung	$\mathbb{1}$	$R_{\hat{z},\pi/2}, R_{\hat{z},-\pi/2}$	$R_{\hat{z},\pi}$	$M_{\hat{y}}, M_{\hat{x}}$	$M_{\hat{y}'}, M_{\hat{x}'}$
A_1	$\begin{pmatrix} 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \end{pmatrix}$
A_2	$\begin{pmatrix} 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 \end{pmatrix}$
B_1	$\begin{pmatrix} 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 \end{pmatrix}$
B_2	$\begin{pmatrix} 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \end{pmatrix}$
E	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$

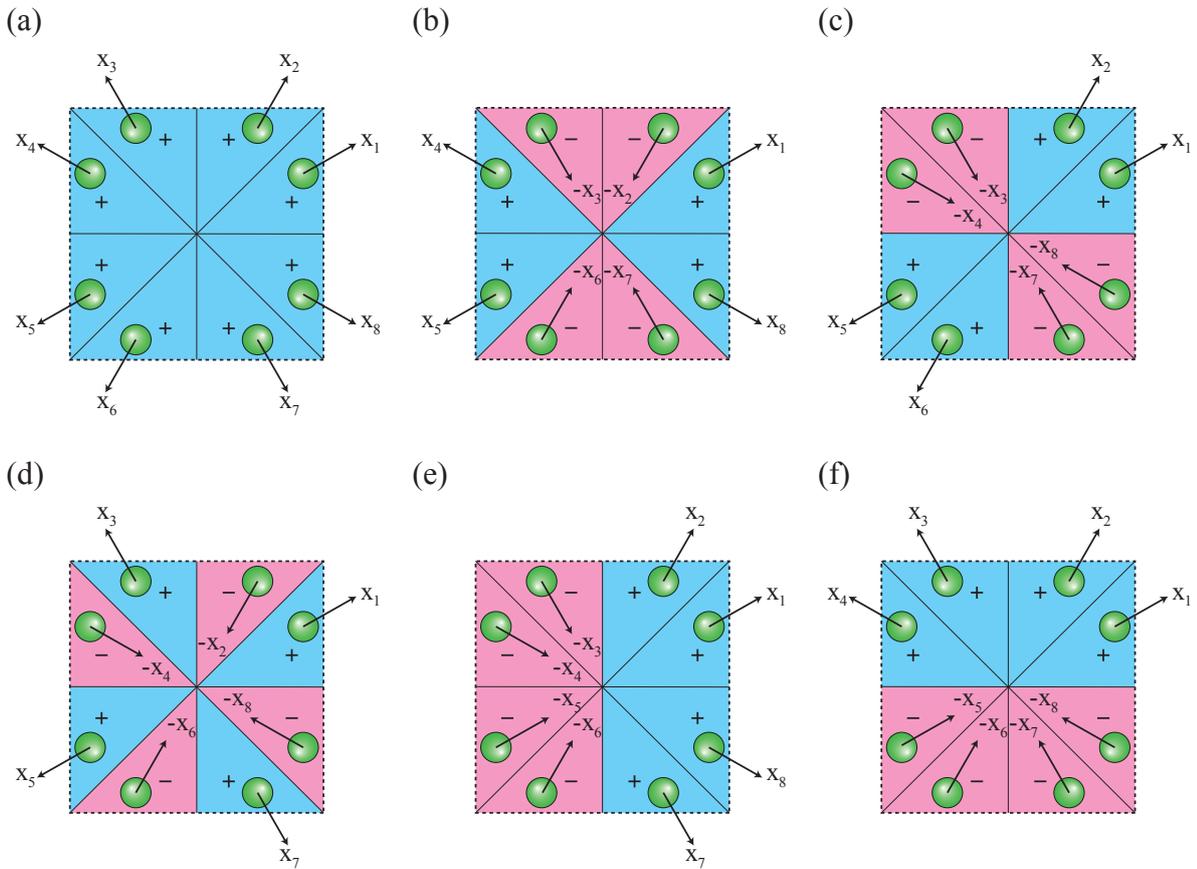


Abbildung A.4.: Darstellung der transformierten Koordinaten und der daraus resultierenden Nodalen Muster für die x-Koordinate und einen der Blocks in E-Symmetrie. (a) beschreibt die Transformation für A_1 , (b) für B_1 , (c) für B_2 , (d) für A_2 und (e) zusammen mit (f) für einen Block E . Blaue Regionen stehen für eine Addition der Koordinaten und rote für eine Subtraktion. Diese Abbildung korrespondiert zu den Berechnungen in Tabelle A.1

A.3. Beschreibung des Transformationsverhaltens durch Charaktertafeln

Die Charaktertafel gibt einen Überblick über die Konjugationsklassen und irreduziblen Darstellungen einer Punktgruppe. Mit Kenntnis der Blockmatrizen aus Tabelle A.2 ist es einfach, die Charaktere zu berechnen. Ein Charakter ist die Spur eines Blocks, wie in Tabelle A.3 für die D_4 -Punktgruppe dargestellt. In der Regel spart man sich allerdings

die Berechnung über die Blockdiagonalisierung und verwendet einige Eigenschaften der Charaktertafel, um die Charaktere zu erhalten.

- Die erste Zeile besteht ausschließlich aus Einsen. Die dazugehörige irreduzible Darstellung heißt vollständig symmetrisch. Für die D_4 -Punktgruppe ist das A_1 .
- In der ersten Spalte, die die Transformation unter der Identität ($\mathbb{1}$) beschreibt steht die Dimension des Blocks. Es gilt $\sum_{i=0}^k d_i^2 = g$, wobei k die Anzahl der Konjugationsklassen, g die Anzahl der Symmetrieoperationen und d_i die Dimension der i -ten irreduziblen Darstellung ist. Damit ist die erste Spalte bis auf Vertauschung eindeutig festgelegt.
- Wenn man die i -te Zeile als Vektor $\vec{\chi}_i$ schreibt, sind die Zeilen orthogonal mit einem Skalarprodukt, das wie folgt definiert ist:

$$\langle \vec{\chi}_i; \vec{\chi}_j \rangle \equiv \frac{1}{g} \sum_{p=0}^k n^p \vec{\chi}_i^p \vec{\chi}_j^p$$
, wobei k die Anzahl der Konjugationsklassen, g die Anzahl der Symmetrieoperationen und n^p die Anzahl der Symmetrieoperationen in der Konjugationsklasse p ist.

Damit kann man bis auf Vertauschung der Zeilen die Charaktere eindeutig berechnen. Oft werden zur Beschreibung des Transformationsverhaltens einer irreduziblen Darstellung Rotationen und Funktionen $f(x, y, z)$ verwendet. Dabei gilt für eindimensionale irreduzible Darstellungen:

- Für Rotationen wie zum Beispiel R_z , also einer Rotation um die z -Achse ist der Charakter $+1$, falls die Drehrichtung unter der betrachteten Symmetrieoperation erhalten bleibt und -1 , wenn sie sich umkehrt. So läuft beispielsweise eine Uhr im Spiegel betrachtet gegen den Uhrzeigersinn.
- Für Funktionen $f(x, y, z)$ wie zum Beispiel $x^2 - y^2$ ist der Charakter $+1$, wenn $f(x, y, z)$ nach Ausführung der betrachteten Symmetrieoperation auf x , y und z gleich bleibt und -1 , wenn $f(x, y, z)$ auf $-f(x, y, z)$ abgebildet wird.

Dies ist auch in Tabelle A.3 zu sehen. Die Rotationen und bilinearen Funktionen sind hilfreich zur Berechnung der Raman-Tensoren, die linearen Funktionen sind bei der Infrarotspektroskopie von Bedeutung. Interessant ist noch zu erwähnen, dass der Drehimpuls $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ die gleichen Charaktere wie A_2 hat, also das selbe Transformationsverhalten aufweist. Dazu wendet man eine Symmetrieoperation S auf \vec{r} und \vec{p} an. Man kann damit das Kreuzprodukt bilden und erhält $\vec{L}' = (S\vec{r}) \times (S\vec{p})$. L' vergleicht man nun mit SL .

Sind beide gleich, ist der Charakter +1, gilt stattdessen $L' = -SL$ ist der Charakter -1. Im Allgemeinen gilt

$$(S\vec{r}) \times (S\vec{p}) = \det(S)S(\vec{r} \times \vec{p}) \quad (\text{A.3})$$

für orthogonale Matrizen S . Für Rotationen ist die Determinante +1 und für Spiegelungen -1. In diesem Fall ist die Determinante gleichbedeutend mit dem Charakter.

Das Weiteren kann man mit der Charaktertafel das Ergebnis einer Multiplikation zweier irreduziblen Darstellung berechnen. Dafür multipliziert man jeweils für alle Symmetrioperationen, also spaltenweise die Charaktere der beiden irreduziblen Darstellung und erhält eine Zeile aus neuen Charakteren, die dem Produkt entspricht. Die Summe kann ebenso durch Addition der Charaktere gebildet werden. Es kann eine Multiplikationstabelle (Tabelle A.4) gebildet werden, die zur Bestimmung der Auswahlregeln benötigt wird.

Tabelle A.3.: Charaktertafel der D_4 -Punktgruppe in zwei Dimensionen, die Spuren der Matrizen aus Tabelle A.2. Zudem sind den irreduziblen Darstellungen lineare, bilineare Funktionen und Rotationen zugeordnet. Die Rotation um die z -Achse, R_z , beschreibt den (einzigsten) Rotationsfreiheitsgrad des zweidimensionalen Systems. Die Translationsfreiheitsgrade werden durch x und y beschrieben.

D_4	$\mathbb{1}$	$R_{\hat{z},\pi/2},$ $R_{\hat{z},-\pi/2}$	$R_{\hat{z},\pi}$	$M_{\hat{y}}, M_{\hat{x}}$	$M_{\hat{y}'}, M_{\hat{x}'}$	Rotation	$f(x, y)$
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0		(x, y)

Tabelle A.4.: Multiplikationstabelle der D_4 -Punktgruppe.

\times	A_1	A_2	B_1	B_2	E
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2	E
A_2	A_2	A_1	B_2	B_1	E
B_1	B_1	B_2	A_1	A_2	E
B_2	B_2	B_1	A_2	A_1	E
E	E	E	E	E	$A_1 + A_2 + B_1 + B_2$

Anhang B.

Anpassung des Messprogramms

Im Labor Raman I (Raum 130) musste nach einem Hardware-Ausfall die Schrittmotorsteuerung komplett neu aufgebaut werden. Dazu war es erforderlich, das Messprogramm MAPS_Measurement so umzugestalten, dass bei Erhaltung der Benutzeroberfläche alle Funktionen, die die bisherige Steuerung selbst übernommen hat, vom Programm emuliert werden. Hier wird beschrieben, welche Änderungen an dem Programm vorgenommen wurden, um eine Kommunikation mit der neuen Steuerung aufzubauen. Der veränderte Code ist auf dem Laborrechner unter `c:\maps_new\source\m\maps.m.mak` gespeichert. Das Programm bot bereits eine Auswahl von verschiedenen Spektrometersteuerungen an, mit denen das Programm kommunizieren konnte. Zu dieser Auswahl wurde die neue Steuerung hinzugefügt. Der neue Teil im Code ist ein sogenanntes Modul und heißt `SP_MOCO.bas`. An anderen Stellen im Code mussten nur Verweise auf das neue Modul eingefügt werden. Diese Stellen sind mit dem Kommentar `'editcode'` versehen. Im Folgenden soll das neue Modul `SP_MOCO.bas` genauer beschrieben werden.

Es beinhaltet die folgenden Funktionen:

- `Sp_MoCoRS_Init`: Diese Funktion öffnet den COM-Port, an den die Spektrometersteuerung über eine RS232-Verbindung angeschlossen ist. Der Port und Einstellungen zur Kommunikation können im Programm verändert werden.
- `Sp_MoCoRS_Load`: Hier werden einige globale Variablen des Moduls initialisiert.
- `Sp_MoCoRS_Close`: Der verwendete Port wird in dieser Funktion wieder geschlossen.

- `Sp_MoCoRS_RS232Event`: Diese Funktion übernimmt die Kommunikation mit der Steuerung. Sie wird an anderer Stelle alle 50 ms aufgerufen, solange der Port geöffnet ist. Beim Funktionsaufruf wird zuerst überprüft, ob von der Steuerung eine Nachricht gesendet wurde. Falls ja, wird diese temporär gespeichert. Die Funktion `Sp_MoCoRS_SpCommand` kann zu dieser Funktion Befehle übermitteln, die dann zur Steuerung gesendet werden. Ein möglicher Befehl lautet: 'Fahre 34000 Schritte weiter' oder 'Wie ist die aktuelle Position?'. Zur Überprüfung der Kommunikation wurde in die Programmoberfläche eine Zeile eingefügt, die die Antworten der Steuerung zeigt.
- `Sp_MoCoRS_SpCommand`: Die Befehle werden durch diese Funktion an die Funktion `Sp_MoCoRS_RS232Event` übermittelt. Wenn die Steuerung einen Befehl erhalten hat, sendet sie ein Echo zurück. Ein Echo beinhaltet den Befehl und hängt eine Antwort an, wenn der Befehl eine Frage war. Diese Funktion wartet eine gewisse Zeit auf das Echo. Falls dieses nicht ankommt, versucht sie noch vier mal, den Befehl zu übermitteln. Wenn das keinen Erfolg hat, gibt sie eine Fehlermeldung zurück.
- `Sp_MoCoRS_SetPosition`: Bei Aufruf dieser Funktion fährt die Steuerung eine neue Position an. Dabei wird die neue Position immer in der Richtung abnehmender Wellenlänge angefahren, damit das Umkehrspiel des Sinus-Antriebs keinen Fehler bei der Positionierung verursacht.
- `Sp_MoCoRS_Zero`: Mit diesem Befehl wird die Nullposition angefahren. Am Sinus-Antrieb sind Schalter angebracht, mit der die Nullposition bestimmt werden kann. Der Motor fährt zuerst zu kleinen Wellenlängen über die Nullposition hinaus und in den Endschalter hinein. Danach fährt er solange in die Gegenrichtung bis ein Positionierungsschalter einschaltet. Der Motor fährt dann ein Stück zurück und überfährt den Positionierungsschalter noch einmal mit sehr kleiner Geschwindigkeit. Wenn der Positionierungsschalter wieder einschaltet, stoppt der Motor. Dies ist notwendig, wenn der Schrittmotor Schritte verloren hat. Auf diese Weise wird ein Reset der absoluten Position erreicht.
- `Sp_MoCoRS_CheckZero`: Auch hier wird die Nullposition angefahren. Anders als bei der vorherigen Funktion wird hier der Positionierungsfehler in Schritten ausgegeben. Diese Funktion funktioniert nur, wenn die Anzahl der verlorenen Schritte nicht zu groß ist. Abhängig von der (möglicherweise fehlerhaften) Position fährt

bei Aufruf dieser Funktion der Motor in einen Bereich um die Nullposition und durchläuft ihn, bis die Nullposition erreicht wird.

- `Sp_MoCo_Hear`: Wenn diese Funktion aufgerufen wird, wird die aktuelle Position bestimmt und angezeigt. Wenn der Motor fährt, wird die Funktion regelmäßig (alle 1200 ms) aufgerufen und gibt den ermittelten Wert in Wellenzahlen aus.
- `GetVal`: Diese Funktion bestimmt die Antwort auf eine Frage, die der Steuerung gestellt wurde. Bei jedem Befehl, der an die Steuerung erfolgreich übermittelt wird, schickt die Steuerung den selben Befehl zurück an den Computer (Echo) und hängt gegebenenfalls eine Antwort an.
- `StepsToWav`: Hier wird berechnet, welcher absoluten Wellenzahl eine bestimmte Schrittzahl entspricht. Die Werte für die Berechnung sind aus der Kalibration entnommen.
- `WavToSteps`: Aus einer absoluten Wellenzahl wird hier die Schrittzahl bestimmt.

Man beachte, dass diese letzten beiden Funktionen umgeschrieben werden müssen, falls die Kalibration nicht mehr gilt. Das kann z.B. der Fall sein, wenn andere Gitter eingebaut werden. Mit diesen neuen Befehlen konnte schließlich die ursprüngliche Funktionalität der Spektrometersteuerung wiederhergestellt werden.

Anhang C.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Kammerlingh-Onnes, Further experiments with liquid helium. D. On the change of the electrical resistance of pure metals at very low temperatures, etc. V. The disappearance of the resistance of mercury, Proc. K. Ned. Akad. Wet. **14**, 113 (1911).
- [2] J. Eisenstein, Superconducting Elements, Rev. Mod. Phys. **26**, 277 (1954).
- [3] W. Meißner and R. Ochsenfeld, Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit, Die Naturwissenschaften **21**, 787 (1933).
- [4] B. T. Matthias, T. H. Geballe, and V. B. Compton, Superconductivity, Rev. Mod. Phys. **35**, 1 (1963).
- [5] B. T. Matthias, T. H. Geballe, S. Geller, and E. Corenzwit, Superconductivity of Nb₃Sn, Phys. Rev. **95**, 1435 (1954).
- [6] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, Superconductivity at 39 K in magnesium diboride, Nature **410**, 63 (2001).
- [7] J. G. Bednorz and K. A. Müller, Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O System, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- [8] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Microscopic Theory of Superconductivity, Phys. Rev. **106**, 162 (1957).
- [9] C. V. Raman, A New Type of Secondary Radiation, Nature **121**, 501 (1928).

- [10] G. Landsberg and L. Mandelstam, Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Kristallen, *Die Naturwissenschaften* **16**, 57 (1928).
- [11] H. Fröhlich, Theory of the Superconducting State. I. The Ground State at the Absolute Zero of Temperature, *Phys. Rev.* **79**, 845 (1950).
- [12] J. Bardeen, Wave Functions for Superconducting Electrons, *Phys. Rev.* **80**, 567 (1950).
- [13] E. Maxwell, Isotope Effect in the Superconductivity of Mercury, *Phys. Rev.* **78**, 477 (1950).
- [14] C. A. Reynolds, B. Serin, and L. B. Nesbitt, The Isotope Effect in Superconductivity. I. Mercury, *Phys. Rev.* **84**, 691 (1951).
- [15] B. Serin, C. A. Reynolds, and L. B. Nesbitt, Superconductivity of Isotopes of Mercury, *Phys. Rev.* **78**, 813 (1950).
- [16] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Theory of Superconductivity, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [17] G. M. Eliashberg, Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor, *Sov. Phys. JETP* **11**, 696 (1960).
- [18] A. B. Migdal, Interaction between electrons and lattice vibrations in a normal metal, *Sov. Phys. JETP* **7**, 996 (1957).
- [19] M. Marques, Ph.D. thesis, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2000.
- [20] M. Vojta, Quantum phase transitions, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 2069 (2003).
- [21] D. J. Scalapino, E. Loh, and J. E. Hirsch, *d*-wave pairing near a spin-density-wave instability, *Phys. Rev. B* **34**, 8190 (1986).
- [22] A. Perali, C. Castellani, C. Di Castro, and M. Grilli, *d*-wave superconductivity near charge instabilities, *Phys. Rev. B* **54**, 16216 (1996).
- [23] M. J. Lawler, K. Fujita, J. Lee, A. R. Schmidt, Y. Kohsaka, C. K. Kim, H. Eisaki, S. Uchida, J. C. Davis, J. P. Sethna, and E.-A. Kim, Intra-unit-cell electronic nematicity of the high-Tc copper-oxide pseudogap states, *Nature* **466**, 347 (2010).

- [24] C. Varma, High-temperature superconductivity: Mind the pseudogap, *Nature* **468**, 184 (2010).
- [25] H. Chen, Y. Ren, Y. Qiu, W. Bao, R. H. Liu, G. Wu, T. Wu, Y. L. Xie, X. F. Wang, Q. Huang, and X. H. Chen, Coexistence of the spin-density wave and superconductivity in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, *EPL (Europhysics Letters)* **85**, 17006 (2009).
- [26] P. Monthoux, D. Pines, and G. G. Lonzarich, Superconductivity without phonons, *Nature* **450**, 1177 (2007).
- [27] C. C. Tsuei and J. R. Kirtley, Pairing symmetry in cuprate superconductors, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 969 (2000).
- [28] D. J. Scalapino, The case for $d_{x^2-y^2}$ pairing in the cuprate superconductors, *Physics Reports* **250**, 329 (1995).
- [29] M. Sutherland, D. G. Hawthorn, R. W. Hill, F. Ronning, S. Wakimoto, H. Zhang, C. Proust, E. Boaknin, C. Lupien, L. Taillefer, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, R. Gagnon, N. E. Hussey, T. Kimura, M. Nohara, and H. Takagi, Thermal conductivity across the phase diagram of cuprates: Low-energy quasiparticles and doping dependence of the superconducting gap, *Phys. Rev. B* **67**, 174520 (2003).
- [30] L. Tassini, Ph.D. thesis, Technische Universität München, 2008.
- [31] R. Liang, D. A. Bonn, and W. N. Hardy, Evaluation of CuO_2 plane hole doping in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ single crystals, *Phys. Rev. B* **73**, 180505 (2006).
- [32] F. Becca, M. Tarquini, M. Grilli, and C. Di Castro, Charge-density waves and superconductivity as an alternative to phase separation in the infinite- U Hubbard-Holstein model, *Phys. Rev. B* **54**, 12443 (1996).
- [33] L. Aslamasov and A. Larkin, The influence of fluctuation pairing of electrons on the conductivity of normal metal, *Phys. Rev. A* **26**, 238 (1968).
- [34] S. Caprara, C. Di Castro, M. Grilli, and D. Suppa, Charge-Fluctuation Contribution to the Raman Response in Superconducting Cuprates, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 117004 (2005).
- [35] S. Andergassen, S. Caprara, C. Di Castro, and M. Grilli, Anomalous Isotopic Effect Near the Charge-Ordering Quantum Criticality, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 056401 (2001).

- [36] D. Reznik, L. Pintschovius, M. Ito, S. Iikubo, M. Sato, H. Goka, M. Fujita, K. Yamada, G. D. Gu, and J. M. Tranquada, Electron-phonon coupling reflecting dynamic charge inhomogeneity in copper oxide superconductors, *Nature* **440**, 1170 (2006).
- [37] H.-H. Klauss, W. Wagener, W. Kopmann, D. Baabe, D. Mienert, F. J. Litterst, M. Hücker, and B. Büchner, Magnetic stripe order in $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, *Physica B: Condensed Matter* **312–313**, 71 (2002), the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems.
- [38] V. Scherer, C. Janowitz, B. Müller, L. Dudy, A. Krapf, H. Dwelk, R. Manzke, T. Okuda, and A. Kakizaki, Evidence for static, site centered stripe order by photoemission on $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{CuO}_6$, DPG Conference, Dresden (2009).
- [39] S. A. Kivelson, I. P. Bindloss, E. Fradkin, V. Oganesyan, J. M. Tranquada, A. Kapitulnik, and C. Howald, How to detect fluctuating stripes in the high-temperature superconductors, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 1201 (2003).
- [40] M. Hücker, M. v. Zimmermann, G. D. Gu, Z. J. Xu, J. S. Wen, G. Xu, H. J. Kang, A. Zheludev, and J. M. Tranquada, Stripe order in superconducting $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($0.095 \leq x \leq 0.155$), *Phys. Rev. B* **83**, 104506 (2011).
- [41] Q. Li, M. Hücker, G. D. Gu, A. M. Tsvelik, and J. M. Tranquada, Two-Dimensional Superconducting Fluctuations in Stripe-Ordered $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 067001 (2007).
- [42] T. Valla, A. V. Fedorov, J. Lee, J. C. Davis, and G. D. Gu, The Ground State of the Pseudogap in Cuprate Superconductors, *Science* **314**, 1914 (2006).
- [43] L. Tassini, F. Venturini, Q.-M. Zhang, R. Hackl, N. Kikugawa, and T. Fujita, Dynamical Properties of Charged Stripes in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 117002 (2005).
- [44] E. Kaneshita, I. Martin, and A. R. Bishop, Commensurate-incommensurate transition and associated collective modes in the stripe state of cuprates near $\frac{1}{8}$ hole-doping, arXiv:cond-mat/0701600v2 (2008).
- [45] T. A. Maier, S. Graser, P. J. Hirschfeld, and D. J. Scalapino, d -wave pairing from spin fluctuations in the $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ superconductors, *Phys. Rev. B* **83**, 100515 (2011).

- [46] Y. Zhang, L. X. Yang, M. Xu, Z. R. Ye, F. Chen, C. He, H. C. Xu, J. Jiang, B. P. Xie, J. J. Ying, X. F. Wang, X. H. Chen, J. P. Hu, M. Matsunami, S. Kimura, and D. L. Feng, Nodeless superconducting gap in $A_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($A=\text{K,Cs}$) revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy, *Nature materials* **10**, 273 (2011).
- [47] S. Graser, T. A. Maier, P. J. Hirschfeld, and D. J. Scalapino, Near-degeneracy of several pairing channels in multiorbital models for the Fe pnictides, *New Journal of Physics* **11**, 025016 (2009).
- [48] V. Ksenofontov, G. Wortmann, S. A. Medvedev, V. Tsurkan, J. Deisenhofer, A. Loidl, and C. Felser, Phase separation in superconducting and antiferromagnetic $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ probed by Mössbauer spectroscopy, *Phys. Rev. B* **84**, 180508 (2011).
- [49] A. Ricci, N. Poccia, G. Campi, B. Joseph, G. Arrighetti, L. Barba, M. Reynolds, M. Burghammer, H. Takeya, Y. Mizuguchi, Y. Takano, M. Colapietro, N. L. Saini, and A. Bianconi, Nanoscale phase separation in the iron chalcogenide superconductor $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ as seen via scanning nanofocused x-ray diffraction, *Phys. Rev. B* **84**, 060511 (2011).
- [50] V. Tsurkan, J. Deisenhofer, V. Ksenofontov, D. Inosov, G. Frieml, G. Wortmann, and A. Loidl, Fe-Se-superconductors: Meeting in Augsburg on November 24, (2011).
- [51] W. Bao, G. N. Li, Q. Huang, G. F. Chen, J. B. He, M. A. Green, Y. Qui, D. M. Wang, J. L. Luo, and M. M. Wu, Vacancy tuned magnetic high- T_c superconductor $\text{K}_x\text{Fe}_{2-x/2}\text{Se}_2$, arXiv:1102.3674v1 (2011).
- [52] I. Bozovic, Plasmons in cuprate superconductors, *Phys. Rev. B* **42**, 1969 (1990).
- [53] T. P. Devereaux and R. Hackl, Inelastic light scattering from correlated electrons, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 175 (2007).
- [54] F. A. Blum, Inelastic Light Scattering from Semiconductor Plasmas in a Magnetic Field, *Phys. Rev. B* **1**, 1125 (1970).
- [55] D. Pines and P. Nozières, *The Theory of Quantum Liquids: Normal Fermi Liquids* (Benjamin, 1966).
- [56] N. Ashcroft and N. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1976).

- [57] B. Muschler, W. Prestel, R. Hackl, T. P. Devereaux, J. G. Analytis, J.-H. Chu, and I. R. Fisher, Band- and momentum-dependent electron dynamics in superconducting $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ as seen via electronic Raman scattering, *Phys. Rev. B* **80**, 180510 (2009).
- [58] I. I. Mazin, T. P. Devereaux, J. G. Analytis, J.-H. Chu, I. R. Fisher, B. Muschler, and R. Hackl, Pinpointing gap minima in $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.94}\text{Co}_{0.06})_2\text{As}_2$ via band-structure calculations and electronic Raman scattering, *Phys. Rev. B* **82**, 180502 (2010).
- [59] R. Balmer, Korrelationsfunktionen & Linear Response Theory (Seminar über Vielteilcheneffekte und Streumethoden), (2010).
- [60] W. Hayes and R. Loudon, Scattering of Light by Crystals (John Wiley and Sons, 1978).
- [61] G. Turrell, Infrared and Raman spectra of Crystals (Academic Press inc., 1972).
- [62] B. Muschler, Diplomarbeit, Technische Universität München, 2007.
- [63] M. Opel, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1995.
- [64] M. Opel, Ph.D. thesis, Technische Universität München, 2000.
- [65] A. Lanzara, N. L. Saini, T. Rossetti, A. Bianconi, H. Oyanagi, H. Yamaguchi, and Y. Maeno, Temperature dependent local structure of the CuO_2 plane in the 1/8 doped $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ system, *Solid State Communications* **97**, 93 (1996).
- [66] M. Schneider, R.-S. Unger, R. Mitdank, R. Müller, A. Krapf, S. Rogaschewski, H. Dwelk, C. Janowitz, and R. Manzke, Evolution of the density of states at the Fermi level of $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ cuprates with hole doping, *Phys. Rev. B* **72**, 014504 (2005).
- [67] J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman, and J. D. Jorgensen, Generic superconducting phase behavior in high- T_c cuprates: T_c variation with hole concentration in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, *Phys. Rev. B* **51**, 12911 (1995).
- [68] V. Tsurkan, Priv. Comm., 2011.
- [69] V. Tsurkan, J. Deisenhofer, A. Günther, H.-A. Krug von Nidda, S. Widmann, and A. Loidl, Anisotropic magnetism, superconductivity, and the phase diagram of $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, *Phys. Rev. B* **84**, 144520 (2011).

- [70] W. Li, H. Ding, P. Deng, K. Chang, C. Song, K. He, L. Wang, X. Ma, J. Hu, X. Chen, and Q. Xue, Phase separation and magnetic order in K-doped iron selenide superconductor, *Nature Physics* **8**, 126 (2012).
- [71] W. Friedrich, P. Knipping, and M. Laue, Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen, *Sitzungsbericht am 8. Juni 1912*, Bayerische Akademie der Wissenschaften (1912).
- [72] C. O. Rodriguez, A. I. Liechtenstein, I. I. Mazin, O. Jepsen, O. K. Andersen, and M. Methfessel, Optical near-zone-center phonons and their interaction with electrons in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: Results of the local-density approximation, *Phys. Rev. B* **42**, 2692 (1990).
- [73] C. Ambrosch-Draxl, H. Auer, R. Kouba, E. Y. Sherman, P. Knoll, and M. Mayer, Raman scattering in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ A comprehensive theoretical study in comparison with experiments, *Phys. Rev. B* **65**, 064501 (2002).
- [74] R. Kouba and C. Ambrosch-Draxl, Investigation of A_{1g} phonons in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ by means of linearized-augmented-plane-wave atomic-force calculations, *Phys. Rev. B* **56**, 14766 (1997).
- [75] L. Tassini, W. Prestel, A. Erb, M. Lambacher, and R. Hackl, First-order-type effects in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ at the onset of superconductivity, *Phys. Rev. B* **78**, 020511 (2008).
- [76] M. Grilli, Priv. Comm., 2012.
- [77] O. P. Sushkov and V. N. Kotov, Theory of Incommensurate Magnetic Correlations Across the Insulator-Superconductor Transition of Underdoped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 097005 (2005).
- [78] M. Fujita, K. Yamada, H. Hiraka, P. M. Gehring, S. H. Lee, S. Wakimoto, and G. Shirane, Static magnetic correlations near the insulating-superconducting phase boundary in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, *Phys. Rev. B* **65**, 064505 (2002).
- [79] B. Muschler, W. Prestel, L. Tassini, R. Hackl, M. Lambacher, A. Erb, S. Komiya, Y. Ando, D. Peets, W. Hardy, R. Liang, and D. Bonn, Electron interactions and charge ordering in CuO_2 compounds, *Eur. Phys. J. Special Topics* **188**, 131 (2010).

- [80] T. P. Devereaux, A. Virosztek, and A. Zawadowski, Multiband electronic Raman scattering in bilayer superconductors, *Phys. Rev. B* **54**, 12523 (1996).
- [81] R. Hackl, M. Opel, P. F. Müller, S. B. Krug G., R. Nemetschek, H. Berger, and L. Forro, Electronic Raman Scattering in CuO_2 Superconductors, *Journal of Low temperature Physics* **105**, 733 (1996).
- [82] T. P. Devereaux, Theory of Electronic Raman Scattering in Disordered Unconventional Superconductors, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4313 (1995).
- [83] M. Fujita, H. Goka, K. Yamada, J. M. Tranquada, and L. P. Regnault, Stripe order, depinning, and fluctuations in $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ and $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.075}\text{Sr}_{0.050}\text{CuO}_4$, *Phys. Rev. B* **70**, 104517 (2004).
- [84] F. Venturini, Q.-M. Zhang, R. Hackl, A. Lucarelli, S. Lupi, M. Ortolani, P. Calvani, N. Kikugawa, and T. Fujita, Raman scattering versus infrared conductivity: Evidence for one-dimensional conduction in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, *Phys. Rev. B* **66**, 060502 (2002).
- [85] M. Opel, R. Nemetschek, C. Hoffmann, R. Philipp, P. F. Müller, R. Hackl, I. Tüttő, A. Erb, B. Revaz, E. Walker, H. Berger, and L. Forró, Carrier relaxation, pseudogap, and superconducting gap in high- T_c cuprates: A Raman scattering study, *Phys. Rev. B* **61**, 9752 (2000).
- [86] T. P. Devereaux, Optical symmetries and anisotropic transport in high- T_c superconductors, *Phys. Rev. B* **68**, 094503 (2003).
- [87] L. Benfatto and C. M. Smith, Signature of stripe pinning in optical conductivity, *Phys. Rev. B* **68**, 184513 (2003).
- [88] M. Dumm, D. N. Basov, S. Komiya, Y. Abe, and Y. Ando, Electromagnetic Response of Static and Fluctuating Stripes in Cuprate Superconductors, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 147003 (2002).
- [89] A. Lucarelli, S. Lupi, M. Ortolani, P. Calvani, P. Maselli, M. Capizzi, P. Giura, H. Eisaki, N. Kikugawa, T. Fujita, M. Fujita, and K. Yamada, Phase Diagram of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ Probed in the Infrared: Imprints of Charge Stripe Excitations, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 037002 (2003).

- [90] D. Einzel and R. Hackl, Electronic Raman Scattering in Copper Oxide Superconductors, *Journal of Raman Spectroscopy* **27**, 307 (1996).
- [91] A. M. Zhang, K. Liu, J. H. Xiao, J. B. He, D. M. Wang, G. F. Chen, B. Normand, and Q. M. Zhang, Effect of iron content and potassium substitution in $A_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ ($A = K, Rb, Tl$) superconductors: a Raman-scattering investigation, *ArXiv e-prints* (2011).
- [92] R. Hackl, Priv. Comm., 2012.
- [93] M. Opel, R. Hackl, T. P. Devereaux, A. Virosztek, A. Zawadowski, A. Erb, E. Walker, H. Berger, and L. Forró, Physical origin of the buckling in CuO_2 : Electron-phonon coupling and Raman spectra, *Phys. Rev. B* **60**, 9836 (1999).
- [94] U. Fano, Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- [95] L. Boeri, O. V. Dolgov, and A. A. Golubov, Is $LaFeAsO_{1-x}F_x$ an Electron-Phonon Superconductor?, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 026403 (2008).
- [96] J. T. Park, G. Friemel, Y. Li, J.-H. Kim, V. Tsurkan, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, A. Ivanov, B. Keimer, and D. S. Inosov, Magnetic Resonant Mode in the Low-Energy Spin-Excitation Spectrum of Superconducting $Rb_2Fe_4Se_5$ Single Crystals, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 177005 (2011).
- [97] M. Tinkham and G. McKay, *Group Theory and Quantum Mechanics* (Dover Publications, Inc., 2003).
- [98] S. F. A. Kettle, Modified Stereographic Projections of Point Groups and Diagrams of Their Irreducible Representations, *Journal of Chemical Education* **76**, 675 (1999).

Danksagung

Ich möchte mich bei allen Mitarbeitern des Walther-Meißner-Instituts für die freundliche Atmosphäre und die gute Zusammenarbeit bedanken. Besonders danke ich Prof. Dr. Rudolf Gross für die Einführung in die Tieftemperaturphysik durch seine interessanten Vorlesungen,

Dr. Rudi Hackl für die freundliche Aufnahme ins Raman-Team, seine unermüdliche Unterstützung bei allen experimentellen und theoretischen Problemen, das Korrekturlesen der Arbeit und die Versorgung mit Süßigkeiten aller Art,

Bernhard Muschler für die Unterstützung im Labor zu jeder Tages- und Nachtzeit, seinen verständlichen Erklärungen und das Korrekturlesen der Arbeit,

Andreas Baum für die sehr gute Zusammenarbeit im Labor,

allen Mitgliedern der Raman-Gruppe für das sehr freundliche Arbeitsklima und die Beantwortung vieler Fragen,

Dr. Matthias Opel für die Erklärung des SQUID-Magnetometers und die Unterstützung bei den Messungen,

Dr. Dietrich Einzel für die interessante Vorlesung über Supraleitung und Raman-Streuung,

Dr. Andreas Erb für die Herstellung der Proben,

den Gästen der Raman-Gruppe für den Einblick in verwandte Themengebiete und der Gruppe in Augsburg für die Gastfreundschaft.

Besonders bedanke ich mich bei meiner Familie, die mich stets unterstützt hat.