

Physik-Department
Lehrstuhl E23



Walther-Meissner-Institut
für Tieftemperaturforschung



Bayerische Akademie
der Wissenschaften

Untersuchung von Ladungs- und Spinordnung in gering dotierten Kupraten: Eine Raman-Studie

Diplomarbeit von
Hans-Martin Eiter

Betreuer: Prof. Dr. Rudolf Gross
Garching, April 2008



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Kuprate	5
2.1	Strukturelle Eigenschaften	5
2.2	Die Kupferoxid-Ebenen	6
2.3	Phasendiagramm der Kuprate	8
2.4	YBCO	12
2.4.1	Ca- vs. O-Dotierung	13
2.4.2	Ladungs- und Spin-Ordnung in YBCO	14
3	Theorie der Raman-Streuung	17
3.1	Der Raman-Effekt	17
3.2	Raman-Streuung an Elektronen	19
3.2.1	Symmetrie-Eigenschaften der Raman-Streuung	22
3.2.2	Raman-Streuung an kollektiven Anregungen	23
3.2.3	Der Zwei-Magnonen-Peak	25
4	Experimentelles und Datenauswertung	27
4.1	Raman-Apparatur	27
4.1.1	Laser und Strahlengang	28
4.1.2	Spektrometer und Kamera	31
4.2	Raman-Messungen im Magnetfeld	33
4.2.1	Erzeugung des Feldes	33
4.2.2	Justierung	35
4.2.3	Einstellung der Licht-Polarisationen	36
4.2.4	Neue Optik zur Beleuchtung und Beobachtung der Probe	40
4.3	Datenauswertung	43
4.3.1	Untergrund	43

4.3.2	Auswertungsprogramme	47
4.3.3	Stokes- und Anti-Stokes-Messungen	47
4.3.4	Polarisationsanalyse	49
4.4	Proben	53
5	Ergebnisse und Diskussion	57
5.1	Phononen	57
5.1.1	Ein-Phonon-Anregungen	57
5.1.2	Zwei-Phononen-Anregungen	60
5.2	Spin-Anregungen	61
5.3	Untersuchung der Ladungs- und Spin-Überstrukturen in YBCO	66
5.3.1	Temperaturabhängigkeit der Ladungstreifen	66
5.3.2	Einfluß eines externen Magnetfeldes auf die Ladungstreifen	69
5.3.3	Diskussion	72
6	Zusammenfassung	79
A	Anhang	81
A.1	Probenstab	81
A.2	Magnetkryostat	83
A.3	Sensitivität des Spektrometers	84
A.4	Temperaturmessung	85
B	Literaturverzeichnis	87

Abbildungsverzeichnis

2.1	Aufbau der Kuprate, schematische Darstellung	6
2.2	Kupferoxid-Ebene, schematische Darstellung	7
2.3	Fermifläche der Kuprate	8
2.4	Phasendiagramm der Kuprate	9
2.5	Energielücke, Winkelabhängigkeit	11
2.6	Brillouin-Zone und Energielücke	11
2.7	Einheitszelle von Y123	13
2.8	Phasendiagramm der Ladungs- und Spin-Ordnung in YBCO	15
2.9	Ladungstreifen in der CuO_2 -Ebene	15
3.1	Energieniveau-Schema der Raman-Streuung	18
3.2	Stokes-Anti-Stokes-Messung, schematische Darstellung	19
3.3	Bandübergänge, schematische Darstellung	20
3.4	Lichtpolarisation und Symmetrie des Raman-Vertex	24
3.5	Impulsabhängigkeit der Basisfunktionen	24
3.6	B_{1g} - und B_{2g} -Symmetrie	25
3.7	Mechanismus der Zwei-Magnonen-Streuung	26
4.1	Strahlengang, schematische Zeichnung	29
4.2	Lichtweg für Raman-Messungen an einer um 90° verkippten Probe	30
4.3	CCD-Kamera, Dunkelaufnahme	33
4.4	Magnetkryostat, Ausschnitt der technischen Zeichnung	34
4.5	Faraday-Effekt	38
4.6	Neues Proben-Beleuchtungs- und -Beobachtungssystem	41
4.7	Messung des Untergrunds	45
4.8	Stokes-Anti-Stokes-Spektrum von Y123 mit 2% Ca-Dotierung	48
4.9	Konsistenztest der Polarisationsanalyse	51
4.10	Symmetrieanalyse in undotiertem Y123	52

4.11	Symmetrieanalyse in Y123 mit 8% Ca-Dotierung	52
4.12	ESR-Messung, Bestimmung des Ca-Gehaltes	54
5.1	Y123 mit 8% Ca-Dotierung bei 60 K in xx-, xy-, x'x'-, x'y'-, LR- und RR-Polarisation	58
5.2	B _{1g} -Phonon, schematische Darstellung	59
5.3	Zwei-Phononen-Peak in undotiertem Y123 bei $T = 300$ K	60
5.4	Phononendispersion in Y123	61
5.5	Zwei-Magnonen-Peak, Temperaturabhängigkeit	62
5.6	Zwei-Magnonen-Peak, in Y123 mit 2% Ca-Dotierung bei $T = 210$ K . . .	63
5.7	Zwei-Magnonen-Peak in Y123 mit 2% Ca-Dotierung bei $T = 29$ K, Magnetfeld-Abhängigkeit des Zwei-Magnonen-Peaks	65
5.8	Temperaturabhängigkeit des Fluktuations-Peaks in Y123 mit 8% Ca-Dotierung	67
5.9	Temperaturabhängigkeit des Fluktuations-Peaks in Y123 mit 2% Ca-Dotierung	68
5.10	Temperaturabhängigkeit des Maximums Ω_c des Fluktuations-Peaks in Y123	69
5.11	Magnetfeldabhängigkeit der Raman-Spektren von Y123 mit 8% Ca-Dotierung bei $T = 60$ K	70
5.12	Magnetfeldabhängigkeit der Raman-Spektren von Y123 mit 2% Ca-Dotierung bei $T = 60$ K und $T = 110$ K	71
5.13	Ausrichtung der leichten antiferromagnetischen Achse in schwach loch-dotiertem Y123	73
5.14	ESR-Messung, Orientierung der antiferromagnetischen Domänen in Y123 mit 0 bzw. 2% Ca-Dotierung	74
5.15	Spin-Suszeptibilität, schematische Darstellung	75
5.16	Ladungs- und Spin-Ordnung in Y123	77
A.1	Probenstab, Gesamtansicht	81
A.2	Probenmanipulator, Detailansicht	82
A.3	Magnetkryostat, technische Zeichnung	83
A.4	Sensitivität des Spektrometers	84
A.5	Kalibrier-Kurve zur Temperaturmessung für $10 \text{ K} \leq T_P \leq 100 \text{ K}$	85
A.6	Kalibrier-Kurve zur Temperaturmessung für $100 \text{ K} \leq T_P \leq 300 \text{ K}$	85

Tabellenverzeichnis

3.1	Lichtpolarisationen, Symmetrie-Eigenschaften und Basisfunktionen der Gruppe D_{4h}	23
4.1	Technische Daten des Magneten	34
4.2	Einstellung der Lichtpolarisationen ohne Magnetfeld	37
4.3	Einstellung der Lichtpolarisationen mit Magnetfeld	40
4.4	Parameter der Untergrund-Messungen	46
4.5	Proben-Liste	53

Kapitel 1

Einleitung

Seit der Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung 1986 durch J. G. Bednorz und K. A. Müller [1] richtet sich ein enormes Forschungsinteresse auf die Materialklasse der Übergangsmetalloxide, insbesondere auf die Kuprate. Innerhalb kürzester Zeit konnten Verbindungen mit Sprungtemperaturen T_c oberhalb des Siedepunkts von flüssigem Stickstoff gefunden werden. Der bisherige Rekord für T_c bei Umgebungsdruck liegt bei etwa 135 K. Obwohl die Kuprate heute zu den am besten untersuchten Materialsystemen überhaupt gehören, sind viele Schlüsselfragen bisher unbeantwortet geblieben. Während gewöhnliche Supraleiter Metalle mit hoher Ladungsträgerkonzentration sind, deren Eigenschaften gut durch die BCS-Theorie [2] beschrieben werden, ist der Mechanismus der Hochtemperatursupraleitung noch immer ungeklärt. Mögliche Kandidaten zur Vermittlung der anziehenden Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern sind Spinwellen oder Ladungsfluktuationen, aber auch vollkommen neue Grundzustände werden diskutiert. [3]

Alle Kuprate sind im undotierten Fall antiferromagnetische Isolatoren. Mit zunehmender Dotierung treten mehrere Phasenübergänge auf. Zuerst bricht der langreichweitige Antiferromagnetismus zusammen, aber die dotierten Ladungsträger bleiben (für $T \rightarrow 0$) in Linien lokalisiert. Bei einer Dotierung $p \simeq 0,05$ Löcher pro Kupferoxid-Ebene beginnt die supraleitende Phase. Die Übergangstemperatur $T_c(p)$ hängt für alle Kuprate in charakteristischer Weise von der Dotierung ab. [4] Bei der Untersuchung des Phasendiagramms wurde mit inelastischer Neutronen-Streuung in $\text{La}_{1,48}\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{0,12}\text{CuO}_4$ ein neuer Ordnungszustand entdeckt. [5] Die Spins in den Kupferoxid-Ebenen ordnen sich in statischen Domänen an (Spindichte-Welle). Aufgrund einer periodischen Verschiebung

der Gitteratome wird auf eine statische streifenförmige Ladungsordnung (Ladungsdichtewelle) geschlossen, die die antiferromagnetischen Domänen trennt. Die statische Ordnung führt zu einer deutlichen Unterdrückung der Supraleitung. [5] Auch wenn man Lanthan durch Europium, oder Strontium durch Barium ersetzt, bildet sich eine statische Streifenordnung, die die Supraleitung unterdrückt. [5, 6, 7, 8, 9] In $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ werden Überstrukturen in der antiferromagnetischen Ordnung über einen großen Dotierungsbereich beobachtet, die sehr einer dynamischen Version der statischen Streifenordnung ähneln. [10, 11, 12, 13, 14] Bei niedrigen Dotierungen sind die Ladungstreifen in LSCO entlang der Diagonalen der Kupferoxid-Ebene ausgerichtet. [15] Mit dem Einsatz der Supraleitung dreht sich die Orientierung der fluktuierenden Spin-Streifen um 45° und ist dann parallel zu den Cu-O Bindungen der Kupferoxid-Ebene orientiert. [16] Raman-Messungen deuten darauf hin, dass sich auch die Ladungsordnung beim Übergang in die supraleitende Phase in gleicher Weise dreht. [17, 18] Im Gegensatz dazu beobachtet man bei $(\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (Y123) in Raman-Messungen keine solche Drehung der Ladungstreifen. [18] Bei niedrigen Dotierungen sind die Ladungstreifen entlang der Diagonalen der Kupferoxid-Ebene ausgerichtet, während in der Supraleitenden Phase kein Hinweis auf Ladungstreifen sichtbar ist. [18] Zur Spinordnung ist bisher nur bekannt, dass die Magnetisierung der antiferromagnetischen Domänen bei niedrigen Dotierungen entlang der Diagonalen der Kupferoxid-Ebenen ausgerichtet ist [19] und dass ihre Anordnung für $0,10 < p < 0,20$ zweidimensionalen, möglicherweise schachbrettartigen Charakter hat. [20]

Diese Ergebnisse lassen eine Verbindung der Ladungs- und Spin-Ordnung zur Supraleitung vermuten. Eine wichtige ungeklärte Frage in den Kupraten ist daher, ob die Ladungs- und Spin-Ordnung die Supraleitung fördert, mit ihr konkurriert, oder möglicherweise keinen Einfluss auf die Supraleitung hat. Weiterhin ist bisher nicht klar, ob Streifen eine universelle Eigenschaft aller Kuprate sind, oder nur in speziellen Verbindungen auftreten. [21, 22] Als gesichert gilt lediglich, dass eine statische langreichweitige Streifenordnung wie in $\text{La}_{1,48}\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{0,12}\text{CuO}_4$ mit der Supraleitung konkurriert. Da theoretisch gezeigt wurde, dass eine fluktuierende Streifenordnung die Cooper-Paarung unterstützen kann [23, 24, 25], ist ein genaues Verständnis der Ladungs- und Spin-Ordnungen in den Kupraten wichtig und trägt möglicherweise zum Verständnis der Hochtemperatursupraleitung bei.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Symmetrie-Eigenschaften der fluktuierenden Ladungsordnung in niedrig dotiertem normalleitenden Y123 mit inelastischer (Raman-) Lichtstreu-

ung zu untersuchen und mit Hilfe eines externen Magnetfeldes heraus zu finden, ob die Orientierung der Ladungsordnung direkt mit der Orientierung der Spin-Ordnung zusammenhängt.

Die Raman-Streuung eignet sich sehr gut zur Untersuchung der Ladungsordnung in den Kupraten. [15, 26] Durch die inelastische Photonenstreuung werden direkt fluktuierende Ladungstreifen angeregt. Durch die Wahl der Polarisationsrichtungen von Anregungs- und Streulicht können Ladungsträger in unterschiedlichen Bereichen der Brillouin-Zone unabhängig voneinander untersucht werden. Damit kann man direkt Informationen über die Orientierung der Ladungstreifen gewinnen.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert: Zunächst werden der Aufbau und allgemeine Eigenschaften der Kuprate und insbesondere von Y123 beschrieben (Kapitel 2). Anschließend wird kurz der theoretische Hintergrund der Raman-Streuung beleuchtet (Kapitel 3). Im 4. Kapitel werden das im Rahmen dieser Diplomarbeit aufgebaute Experiment, die für die Messungen notwendigen Vorarbeiten und die verwendeten Proben beschrieben. Kapitel 5 beschäftigt sich mit den Ergebnissen der Raman-Messungen. Neben Ein- und Zwei-Phononen-Anregungen wird der Einfluss eines Magnetfelds auf Spin-Anregungen untersucht. Schließlich werden neue Erkenntnisse über die räumliche Anordnung der Ladungs- und Spin-Ordnung im Magnetfeld vorgestellt und diskutiert. Das 6. Kapitel fasst die experimentellen Aufbauarbeiten und die Ergebnisse zusammen. Technische Details befinden sich im Anhang.

Kapitel 2

Kuprate

In diesem Kapitel wird zunächst der strukturelle Aufbau der Kuprate beschrieben. In Abhängigkeit von Dotierung und Temperatur beobachtet man eine starke Veränderung der elektronischen Eigenschaften. Es treten verschiedene Ordnungszustände des Elektronensystems wie Antiferromagnetismus, Supraleitung, Spin- und Ladungsüberstrukturen auf. Von den verschiedenen möglichen Ordnungszuständen wird hier die Ladungs- und Spinordnung genauer betrachtet.

2.1 Strukturelle Eigenschaften

Die chemische Zusammensetzung verschiedener Kuprate weist eine beträchtliche Bandbreite auf. Dennoch gibt es eine Reihe von Gemeinsamkeiten, die im Folgenden beschrieben werden. Der Aufbau aller Kuprate ist quasi-zweidimensional. Sie bestehen aus elektrisch leitenden und isolierenden Schichten, die senkrecht zur kristallographischen c -Richtung angeordnet sind. Die leitenden Schichten bestehen, wie in Abbildung 2.1 angedeutet, aus Kupfer- und Sauerstoffatomen. Diese Kupferoxid-Ebenen gaben der Materialklasse ihren Namen. Sie werden im nächsten Abschnitt ausführlich beschrieben. Die Kristallstruktur und die chemische Zusammensetzung der isolierenden Schichten können zwischen den verschiedenen Kuprat-Familien stark variieren. Sie dienen als Ladungsreservoir für die CuO_2 -Ebenen. Durch Dotieratome, die in den isolierenden Zwischenschichten in den Kristall eingebaut werden, kann man die Ladungsträgerkonzentration in den Kupferoxid-Ebenen verändern.

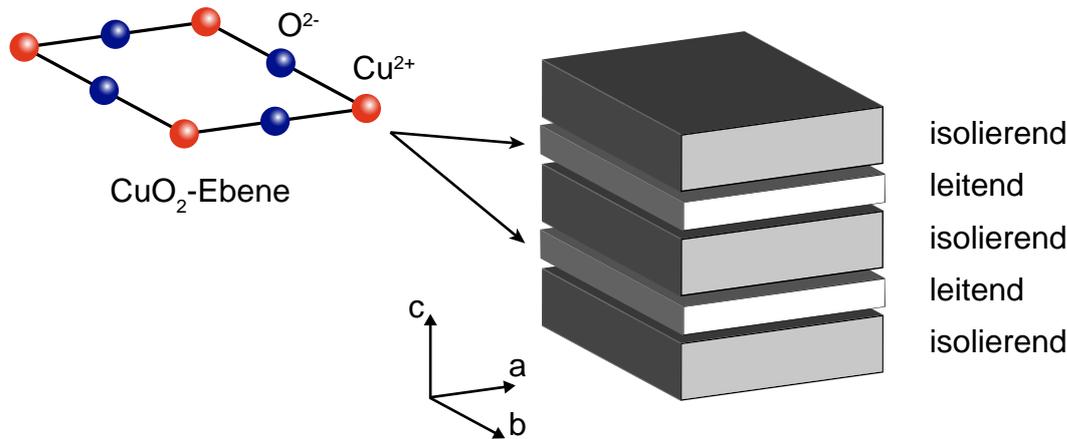


Abbildung 2.1: Rechts: Schematische Darstellung der Schichtstruktur der Kuprate. Aufbau aus einer regelmäßigen Abfolge von leitenden und isolierenden Schichten senkrecht zur kristallographischen c -Richtung. Links: Skizze einer CuO₂-Ebene

Die Schichtstruktur ist auch der Grund für die räumlich stark anisotropen physikalischen Eigenschaften. Beispielsweise ist die elektrische Leitfähigkeit in den Ebenen etwa um einen Faktor 1000 größer als senkrecht dazu. [27, 28, 29]

2.2 Die Kupferoxid-Ebenen

Die verschiedenen Kuprate haben pro Einheitszelle zwischen einer und fünf Kupferoxid-Ebenen. In Abbildung 2.2 ist die Orbitalstruktur einer solchen Ebene skizziert. Im undotierten Fall sind die Kupferatome zweifach positiv geladen. Sie haben die Elektronenkonfiguration $\text{Cu}^{2+} : [\text{Ar}]3d^9$ und deshalb Spin $\hbar/2$. Die Sauerstoffatome liegen in der Elektronenkonfiguration von Neon vor, d.h. sie sind zweifach negativ geladen und tragen aufgrund der voll gefüllten Elektronenschalen keinen Spin. Die höchsten noch besetzten Energieniveaus sind das $3d_{x^2-y^2}$ -Orbital¹ im Kupfer und die $2p_x$ bzw. $2p_y$ Orbitale des Sauerstoffs. Diese überlappen und bilden ein einfach besetztes, bindendes Hybridorbital. Einen experimentellen Hinweis darauf, dass das Elektron nicht vollständig am Kupferatom lokalisiert ist, sondern sich in einem Hybridorbital befindet, liefert die Messung des magnetischen Moments. Es beträgt am Cu-Atom nur ca. $0,6 \mu_B$, während man für ein vollständig im $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Kupfers lokalisiertes Elektron ein magnetisches Moment von $1 \mu_B$ erwarten würde. [30] Wenn die Elektronen bis auf das Pauli-Prinzip nicht wechselwirken würden, hätte man im undotierten Kuprat ein genau halb

¹die Funktion $x^2 - y^2$ beschreibt die räumliche Form des Orbitals

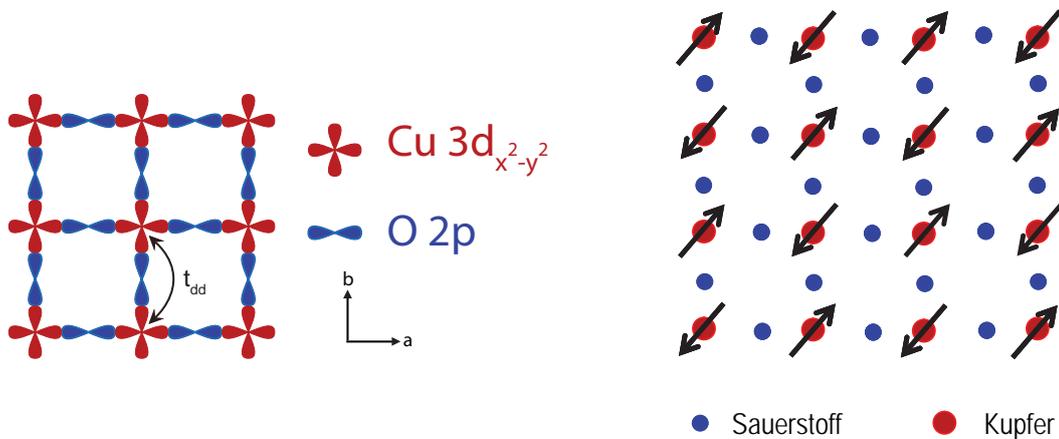


Abbildung 2.2: Links: Darstellung Zeichnung der Kupferoxid-Ebene und der an den chemischen Bindungen beteiligten Orbitale. t_{dd} ist die im Text beschriebene Hüpffamplitude. Rechts: Anordnung der Elektronenspins, dargestellt durch Pfeile

gefülltes Band und die CuO_2 -Ebene müsste folglich metallische Eigenschaften zeigen. Dass man trotzdem einen isolierenden Zustand vorfindet, kann man durch starke elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Elektronen erklären. Das Hubbard-Modell [31] berücksichtigt die elektrostatische Abstoßung der Elektronen. Der erste Term im Hubbard-Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -t_{dd} \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} \left(c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \right) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (2.1)$$

ist das sogenannte Hüpffintegral. Es beschreibt die Energie, die die Elektronen gewinnen können, indem sie zu benachbarten Kupferatomen „hüpfen“. t_{dd} ist die Hüpffamplitude. Formal wird dieser Prozess durch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, z.B. $c_{i\sigma}^\dagger$ bzw. $c_{j\sigma}$, dargestellt. Am Ort j wird ein Elektron mit Spin σ vernichtet, während am Ort i ein Elektron mit Spin σ erzeugt wird. Wenn sich nun wie in Abbildung 2.2 an jedem Kupferatom bereits ein Elektron aufhält, sind nur virtuelle Hüpffprozesse möglich und auf Grund des Pauli-Prinzips müssen die Spins benachbarter Elektronen antiparallel ausgerichtet sein. Dies erklärt die antiferromagnetische Spin-Ordnung im undotierten Fall und das durch die Delokalisierung der Elektronen erniedrigte magnetische Moment von $0,6\mu_B$ an den Kupferatomen. Der zweite Term stellt die Coulomb Abstoßung von zwei Elektronen dar, die sich am gleichen Kupferatom aufhalten. Falls $U \gg t_{dd}$ ist, erhält man einen Mott-Hubbard-Isolator. Dies ist in der undotierten CuO_2 -Ebene der Fall. Da die Kopplung zwischen den CuO_2 -Ebenen schwach ist bewegen sich die Ladungsträger

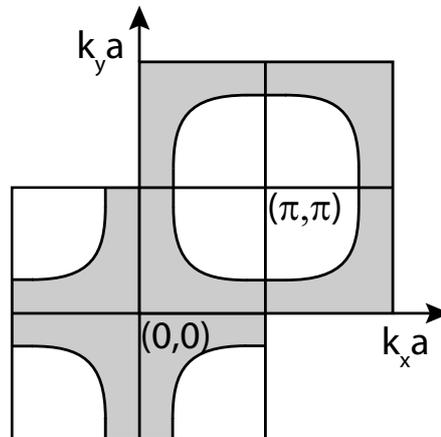


Abbildung 2.3: Erweiterte Brillouin-Zone der Kuprate mit eingezeichneter, zylindrischer Fermifläche um den Punkt (π, π) . Schattierte Bereiche stellen besetzte Zustände dar, weiße Bereiche unbesetzte.

fast ausschließlich in den Ebenen und nicht senkrecht dazu. Dieses quasi zweidimensionale System führt zu einer beinahe zylindrischen Fermifläche, die um (π, π) zentriert ist (siehe Abbildung 2.3). Dies wurde mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (ARPES) experimentell für verschiedene Kuprate bestätigt. [32, 33] Da sich die beweglichen Ladungsträger nur in den Kupferoxid-Ebenen befinden, macht man diese für die elektronischen Eigenschaften der Kuprate verantwortlich.

2.3 Phasendiagramm der Kuprate

Durch Dotierung der antiferromagnetischen, isolierenden Muttersubstanz ist es möglich zusätzliche Ladungsträger in die CuO_2 -Ebenen einzubringen. So kann man z.B. die supraleitende Phase oder die metallische Phase erreichen.

In Abbildung 2.4 sind die verschiedenen Phasen in Abhängigkeit von Temperatur und Dotierung in ein Phasendiagramm eingetragen. Die Phasendiagramme verschiedener Kupratfamilien sind sehr ähnlich, wenn man die auf die maximale Sprungtemperatur T_c^{max} normierte Temperatur T/T_c^{max} gegen die Dotierung aufträgt. In der Mitte des Diagramms befindet sich der undotierte Kristall. Mit zunehmender Dotierung bewegt man sich von der Mitte fort. Die antiferromagnetisch (AF) geordnete Phase wird durch einen Phasenübergang bei der Néel-Temperatur T_N , die supraleitende Phase (SL) durch einen Phasenübergang bei der kritischen Temperatur T_c begrenzt. An den gestrichelten Linien T^* findet kein scharf begrenzter Phasenübergang statt. Sie grenzen den Bereich

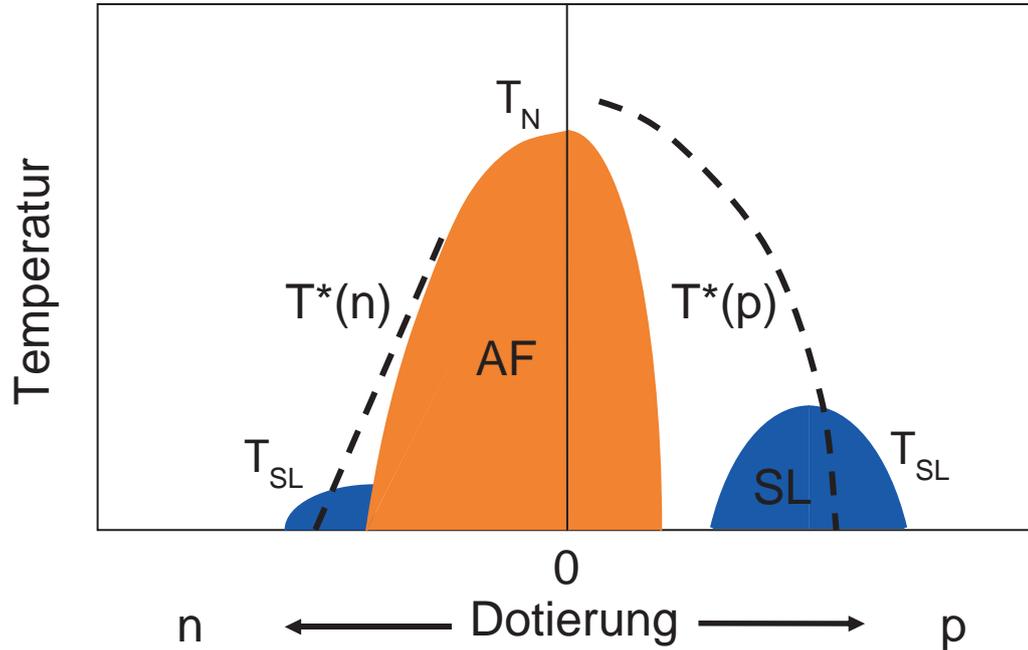


Abbildung 2.4: Phasendiagramm der Kuprate für elektron- bzw. n- und loch- bzw. p-dotierte Kuprate. AF bezeichnet die antiferromagnetische, SL die supraleitende Phase. Die gestrichelten Linien sind die obere Grenze des Bereichs, in dem eine Pseudolücke in der Zustandsdichte und lokale antiferromagnetische Ordnung auftritt.

niedriger Dotierung, in dem man die sogenannte Pseudolücke und lokale antiferromagnetische Domänen vorfindet, von dem durch Fluktuationen ungeordneten Teil ab. Als Pseudolücke wird eine k -abhängige Unterdrückung der Zustandsdichte, die der einer Energielücke ähnlich ist, bezeichnet. T^* schneidet etwa bei einer Dotierung von $p = 0,16$ die Phasengrenze zur Supraleitung und fällt bis $p = 0,19$ auf Null ab. [34] Weiterhin auffällig ist, dass das Phasendiagramm für n- und p-Dotierung nicht symmetrisch zur Achse $n = p = 0$ ist. Die Ursachen dafür sind jedoch bisher unverstanden. Im Folgenden beschränkt sich die Darstellung auf den niedrig loch-dotierten Bereich, da in dieser Arbeit nur an Proben der Dotierung $0 \leq p \leq 0,04$ gemessen wurde.

P -Dotierung bedeutet das Hinzufügen von Akzeptoren in die isolierenden Schichten des Kuprats. Diese Akzeptoren binden Elektronen aus den Kupferoxid-Ebenen an sich und positiv geladene Löcher bleiben zurück. In Abbildung 2.2 entspricht dies dem entfernen von Pfeilen. Die Néel-Temperatur der antiferromagnetischen Ordnung sinkt mit steigendem p von etwa Raumtemperatur rapide auf Null ab. Oberhalb einer Dotierung von etwa $p = 0,02$ verschwindet der statische, langreichweitige Antiferromagnetismus. Für Dotierungen zwischen $p \approx 0,05$ und $p \approx 0,27$ werden die Kuprate supraleitend. Diese Phase,

in Abbildung 2.4 mit SL bezeichnet, wird auf Grund ihrer Form im Phasendiagramm auch supraleitender Dom genannt. Die Begrenzungslinie T_c ist parabelförmig mit dem Maximum T_c^{max} bei der optimalen Dotierung von $p = 0,16$. Bei $p \approx 0,05$ und $p \approx 0,27$ fällt T_c auf Null ab. J. L. Tallon et al. [4] fanden für lochdotierte Kuprate die empirische Formel

$$\frac{T_c(p)}{T_c^{max}} = 1 - 82,6(p - 0,16)^2. \quad (2.2)$$

Darin gibt p die Dotierung, $T_c(p)$ die kritische Temperatur bei der Dotierung p und T_c^{max} die maximal erreichbare Sprungtemperatur einer Materialklasse an. Die Formel beschreibt die Phasengrenze sehr gut und kann z.B. zur Bestimmung der Dotierung über eine T_c -Messung verwendet werden. [35] Da die Sprungtemperaturen der Kuprate im Vergleich zu den vorher bekannten Supraleitern mit teilweise über 100 K sehr hoch liegen, gehören sie zur Klasse der so genannten Hochtemperatursupraleiter.

Die Kuprate sind unkonventionelle Supraleiter. Sie können daher nicht mit Hilfe der Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS)-Theorie [2], die nur im Grenzfall schwacher Kopplung gültig ist, beschrieben werden. In der BCS-Theorie geht man davon aus, dass über die Phononen des Kristalls eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Elektronen vermittelt wird. Es bilden sich Cooper-Paare aus zwei Elektronen, die entgegengesetzt gleich große Impulse \mathbf{k} bzw. $-\mathbf{k}$, antiparallele Spins \uparrow bzw. \downarrow und relativ zueinander keinen Bahndrehimpuls haben (s-Wellen-Paarung). [30] Die Energielücke im Suprazustand $\Delta(T)$ ist in den BSC-Supraleitern isotrop (siehe Abbildung 2.5 (a)). Sie ist bei $T = 0$ K mit der Sprungtemperatur T_c über $2\Delta(0) = 3,5 k_B T_c$ verbunden.

Bei den Kupraten gibt es erhebliche Abweichungen zu den Vorhersagen der BCS-Theorie. Als Beispiel hierfür wird die Energielücke näher betrachtet. Im Gegensatz zu den konventionellen Supraleitern ist sie bei den Kupraten nicht isotrop, sondern anisotrop. Genaue Untersuchungen [36, 37, 38, 39] weisen auf eine $d_{x^2-y^2}$ -Form hin. In Abbildung 2.5 (b) ist die Winkelabhängigkeit der Energielücke in den Kupraten gezeigt. Sie ist in k_x - und k_y - Richtung maximal und hat Nullstellen, sogenannte Noden, in diagonaler Richtung der Brillouin-Zone. Der Vorzeichenwechsel der Energielücke wurde durch Quanteninterferenz-Experimente [39] nachgewiesen. Links in Abbildung 2.6 ist rot der Pfad durch die Brillouin-Zone eingezeichnet, für den im rechten Bild die Dispersionsrelation im Fall $T < T_c$ dargestellt ist. Unterhalb der Fermienergie ϵ_F sind die Zustände besetzt (in Abbildung 2.6 schattierter Bereich), oberhalb unbesetzt. Auf dem Weg von $(0,0)$ nach $(0,\pi)$ bleibt man ausschließlich im Bereich der besetzten Zustände. Wenn man nun von $(0,\pi)$ nach (π,π) in die sogenannte nodale Richtung geht, findet man

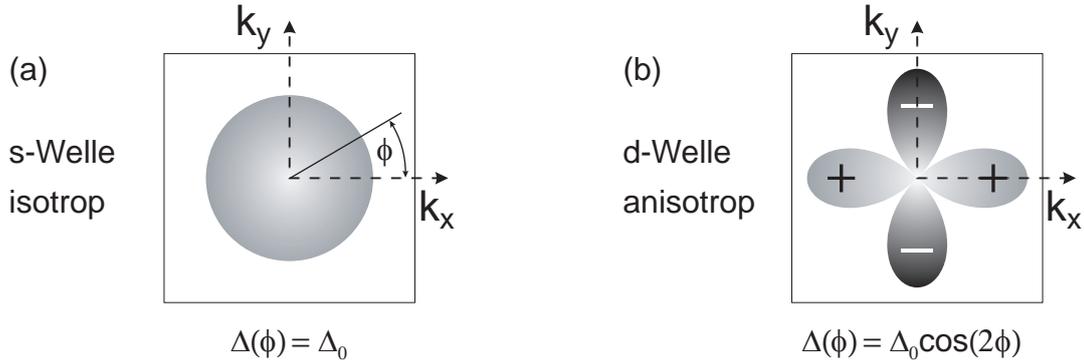


Abbildung 2.5: Winkelabhängigkeit der Energielücke in (a) einem BCS-Supraleiter bzw. (b) den Kupraten. Durch + bzw. - wird das Vorzeichen der Energielücke dargestellt.

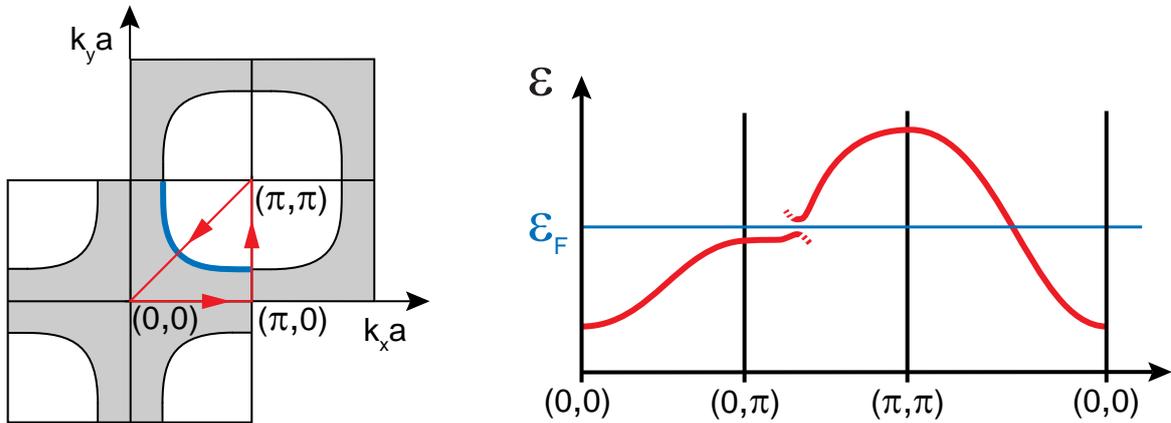


Abbildung 2.6: Links: Fermifläche der Kuprate. ϵ_F ist blau, der Weg durch die Brillouin-Zone rot eingezeichnet. Rechts: Dispersionsrelation für eben diesen Weg, mit der Energielücke im Suprazustand zwischen $(0, \pi)$ und (π, π) .

nach etwa einem Viertel des Weges die maximale Energielücke Δ_0 . Sie beträgt in den Kupraten $2\Delta_0 \approx 9k_B T_c$. Dies entspricht bei einem T_c von beispielsweise 20K einer Energielücke $2\Delta_0$ von etwa 15,5 meV. Aufgrund der quasi zwei-dimensionalen Fermifläche erhält man in den Kupraten Liniennoden. Durch die gestrichelte Linie in der Nähe der Energielücke ist der Bereich angedeutet, in dem Quasiteilchen existieren. Von (π, π) nach $(0, 0)$ gibt es keine Energielücke, obwohl man die Fermienergie ϵ_F überschreitet. Die diagonale Richtung im k -Raum wird daher als antinodale Richtung bezeichnet. Dies ist konsistent mit der in Abbildung 2.5 gezeigten Energielücke. Im Ortsraum entsprechen k_x und k_y den Richtungen in den CuO_2 -Ebenen, entlang denen die Kupfer- und die Sauerstoffatome angeordnet sind. Die Elektronen in den CuO_2 -Ebenen sind in einem Singulettzustand [40, 41] gepaart. Ihre Spins sind antiparallel ausgerichtet ($S = 0$) und

sie haben einen Bahndrehimpuls von $L = 2\hbar$. Kuprate sind extreme Typ II Supraleiter. Als Entscheidungskriterium dient der Ginzburg-Landau Parameter $\kappa = \frac{\lambda_L}{\xi_{GL}}$, wobei λ_L die Londonsche Eindringtiefe und ξ_{GL} die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge ist. [42] Für Typ II Supraleiter ist $\kappa > 1/\sqrt{2}$, bei den Kupraten liegt κ in der Größenordnung von 100. Obwohl die Kuprate zu den best untersuchten Materialien gehören, konnte der mikroskopische Mechanismus, der zur Paarung der Elektronen führt, noch nicht eindeutig identifiziert werden.

Wenn man nun zu noch höheren Dotierungen geht, verlässt man wieder die supraleitende Phase. Die Eigenschaften der überdotierten Kuprate bekommen zunehmend metallischen Charakter und können mit der Fermi-Flüssigkeits-Theorie beschrieben werden.

2.4 YBCO

Die strukturellen Eigenschaften der Kuprate werden nun am Beispiel von Yttrium-Barium-Kupferoxid (YBCO) veranschaulicht. YBCO gehört zu den sogenannten 123-Systemen und wird deshalb auch oft als Y123 bezeichnet. Die Zahlen spiegeln die relativen Häufigkeiten der verschiedenen Atomsorten wider. In Abbildung 2.7 ist die Einheitszelle von $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$ für den Fall $x = 0,5$ schematisch dargestellt. Es gibt zwei Kupferoxid-Ebenen pro Einheitszelle ((1) und (2) in Abbildung 2.7). Ihre Sauerstoff-Atome sind etwas aus den Ebenen heraus in die aus Yttrium-Atomen bestehende Zwischenschicht verschoben (sog. „buckling“ der CuO_2 -Ebenen [43]). Ersetzt man das drei-wertige Y^{3+} durch ein zwei-wertiges Ca^{2+} ($y > 0$) wird den CuO_2 -Ebenen ein Elektron entzogen und ein Loch bleibt zurück. Die zusätzlichen Sauerstoff-Atome ($x > 0$) lagern sich bei (3) an und bilden Ketten-Strukturen aus. Diese zusätzlichen O-Atome wirken wie Akzeptoren und Löcher bleiben in den CuO_2 -Ebenen zurück. Weiterhin ist auch die starke Anisotropie des Kristalls gut zu erkennen. Die Ionisationsstufen der einzelnen Atome sind für $Y_1Ba_2Cu_3O_6$: Y^{3+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} in den Ebenen, Cu^{1+} in den Ketten und O^{2-} . YBCO kann in sehr großer Reinheit in gut geordneten Kristallen mit wenigen Defekten hergestellt werden. [44, 45] Dies ist wichtig, um echte Materialeigenschaften von Schmutzeffekten trennen zu können. Alle in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden von A. Erb und M. Lambacher am Walther-Meissner-Institut hergestellt.

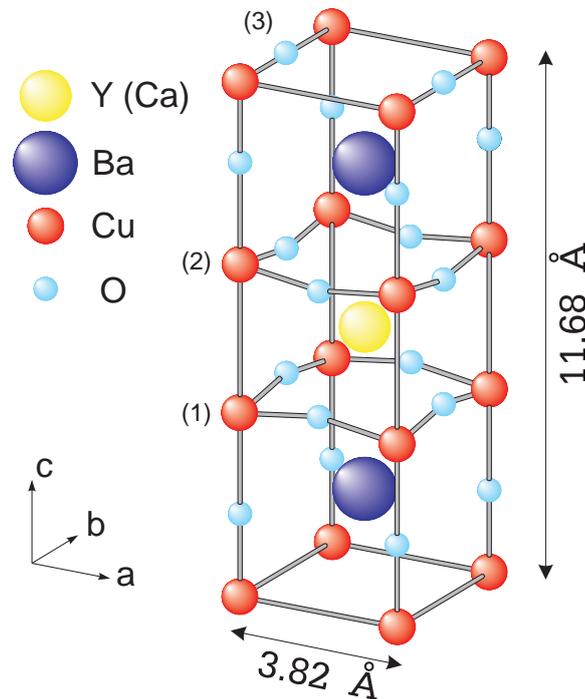


Abbildung 2.7: Einheitszelle eines $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6,5}$ Kristalls

2.4.1 Ca- vs. O-Dotierung

Die Dotierung der Probe mit Ca ist eine zuverlässige Methode Ladungsträger (Löcher) in die CuO_2 -Ebenen einzubringen. Es gilt der einfache Zusammenhang $p = y/2$ zwischen der Lochkonzentration p und der Ca-Menge y . Der Faktor $1/2$ kommt daher, dass es pro Einheitszelle zwei Kupferoxid-Ebenen gibt. Das Ca-Atom wird an einer Stelle mit voller Symmetrie im Kristall eingebaut. So wird nur p verändert, bei minimaler Störung der Einheitszelle. Dies ermöglicht es allein die Wirkung von p , unabhängig von anderen Effekten, zu betrachten.

Bei der p -Dotierung mit Sauerstoff besetzen die zusätzlichen O-Atome keine Stellen hoher Symmetrie. Sie liegen an keinem Inversionszentrum und die sich bildenden Ketten stören die vierfache Drehsymmetrie des Kristalls um die c -Achse. Ab $x \approx 0,4$ führt die O-Dotierung zu einer orthorhombischen Verzerrung der vorher tetragonalen Einheitszelle. [46] Es gibt keinen einfachen Zusammenhang zwischen x und p , da p auch von der Lage der Ketten zueinander abhängt. Die Proben haben „as grown“ einen Sauerstoffanteil von $x \approx 0,9$. Ein niedrigeres x erhält man durch tempern der Probe in Argon-Atmosphäre. Jedoch erhöht sich der Sauerstoff-Anteil während der Lagerung der

Probe an (getrockneter) Luft und wird daher zunehmend unbestimmt. Dies ist vor allem für niedrig dotierte Proben ein Problem. Beide Möglichkeiten der Dotierung beeinflussen die CuO_2 -Ebene nur indirekt. Bei niedrigen Dotierungen $x < 0,4$ und $y < 0,1$ wird das Raman-Spektrum nur von der Gesamtdotierung beeinflusst, unabhängig davon wie diese erreicht wurde. [18]

2.4.2 Ladungs- und Spin-Ordnung in YBCO

Es wurden experimentelle Hinweise gefunden [18, 19, 20], dass die freien Ladungsträger und die Cu-Spins in den Kupferoxid-Ebenen geordnete Strukturen bilden. Bisherige Untersuchungen dazu ergeben das in Abbildung 2.8 dargestellte Bild. Die verschiedenen Ordnungszustände wurden schematisch in das Phasendiagramm (siehe Abbildung 2.4) eingezeichnet.

Bei niedrigen Dotierungen, unterhalb des Einsatzpunkts der Supraleitung ($p \lesssim 0,5$), wurden in Raman-Experimenten Hinweise auf eine fluktuierende Streifen-Ordnung der Ladungen gefunden, die entlang der Diagonalen der CuO_2 -Ebene ausgerichtet ist (siehe Abbildung 2.9). [18] Aus ESR-Messungen weiß man, dass bei diesen Dotierungen auch die antiferromagnetischen Domänen diagonal ausgerichtet sind. Eine ausführliche Beschreibung der Ladungs- und Spin-Ordnung in Y123 bei niedrigen Dotierungen befindet sich in Kapitel 5.3.3 dieser Arbeit. In der supraleitenden Phase ist bei Raman-Messungen kein Hinweis auf eindimensionale Ladungsordnung sichtbar. [18] Über die Spinordnung ist bisher nur bekannt, dass ihre Anordnung für $0,10 < p < 0,20$ zweidimensionalen, möglicherweise schachbrettartigen Charakter hat. [20] Im Bereich zwischen dem Einsatzpunkt der Supraleitung p_{sc1} und einer Dotierung von etwa $p = 0,10$ wurden in Raman-Messungen Anzeichen für Wechselwirkungen gefunden, die eine mit B_{1g} -Symmetrie kompatible Struktur im \mathbf{k} -Raum besitzen. [18]

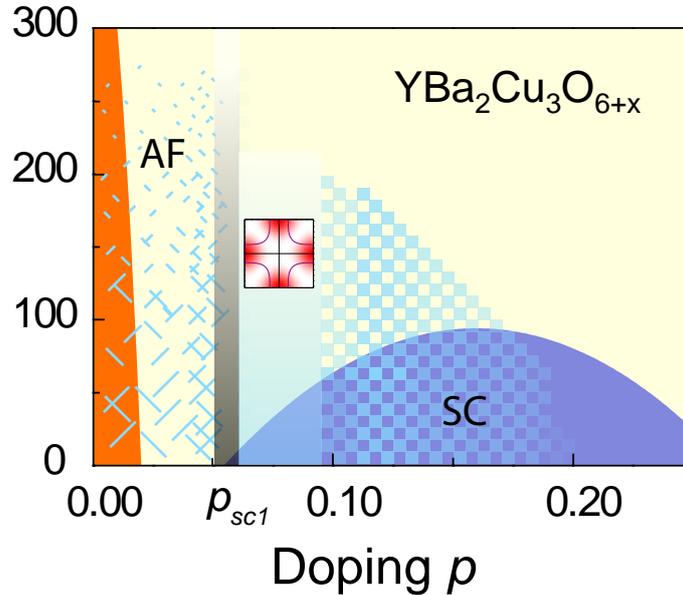


Abbildung 2.8: Phasendiagramm der Ladungs- und Spin-Ordnung in YBCO. Für Dotierungen $p < p_{sc1}$ ist sowohl die Ladungs, als auch die Spin-Ordnung entlang der Diagonalen der CuO_2 -Ebene ausgerichtet. [18, 19] Durch die unterschiedliche Länge, Dichte und Ausrichtung der eingezeichneten Linien wird qualitativ die Temperatur und Dotierungsabhängigkeit der Korrelationslänge, Dichte und Ausrichtung der Streifenordnung dargestellt. Der genaue Einsatzpunkt der Supraleitung p_{sc1} hängt von der Qualität der verwendeten Probe ab. Dies ist in der Abbildung durch den Balken bei $p_{sc1} \approx 0,05$ angedeutet. Für $p > 0,10$ wurden Hinweise auf eine zweidimensionale Anordnung der Cu-Spin gefunden. [20] Dies wird durch das Schachbrettmuster angedeutet. Im Dotierungsbereich zwischen $p_{sc1} < p < 0,10$ wurden in Raman-Messungen Anzeichen für Wechselwirkungen gefunden, die eine mit B_{1g} -Symmetrie kompatible Struktur im \mathbf{k} -Raum besitzen. [18]

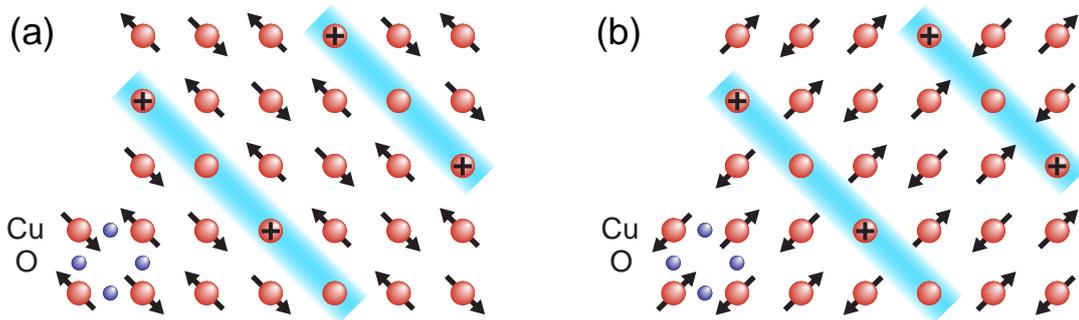


Abbildung 2.9: Bei Dotierungen unterhalb des Eintritts in die supraleitende Phase $p < p_{sc1}$ und tiefen Temperaturen sind sowohl die Ladungstreifen, als auch die antiferromagnetischen (AF) Domänen entlang der Diagonalen der CuO_2 -Ebene ausgerichtet. Die Cu-Spins können parallel (a) oder senkrecht (b) zu den Ladungstreifen orientiert sein. Bei der Überquerung eines Ladungstreifens ändert sich die Phase der AF Ordnung um π . Der Übersichtlichkeit halber wurden die O-Atome nur jeweils links unten in (a) und (b) eingezeichnet.

Kapitel 3

Theorie der Raman-Streuung

Die inelastische Streuung von Licht des sichtbaren und ultravioletten Spektralbereichs an Materie wird, nach einem der Entdecker [47, 48], Raman-Streuung genannt. Sie hat sich zu einem leistungsfähigen Instrument in der Materialforschung entwickelt. Gemessen wird die Anzahl der gestreuten Photonen in Abhängigkeit von der Frequenzverschiebung gegenüber der monochromatischen Anregungslinie. In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen des Raman-Effekts betrachtet. Anschließend wird die Streuung an elektronischen Anregungen genauer beschrieben. Eine große Stärke der Raman-Streuung besteht darin, dass man Anregungen in verschiedenen Bereichen der Brillouin-Zone unabhängig voneinander untersuchen kann und nicht nur einen Mittelwert über den gesamten \mathbf{k} -Raum misst. Dies wird in Kapitel 3.2.1 gezeigt. Kurz angesprochen werden noch kollektive Anregungen und die Entstehung des Zwei-Magnonen-Peaks.

3.1 Der Raman-Effekt

Das meiste Licht wird an einem Kristall elastisch gestreut, nur ein kleiner Teil inelastisch. Bei der Raman-Streuung handelt es sich um einen inelastischen Zwei-Photonen-Prozess. Ein einfallendes Photon (ω_i, \mathbf{q}_i) regt den absorbierenden Kristall vom Anfangszustand I auf ein virtuelles Zwischenniveau ν an. Dieses zerfällt zum Endzustand F . Das gestreute Photon (ω_s, \mathbf{q}_s) wird emittiert und eine Anregung im Kristall, z.B. ein optisches Phonon, erzeugt (Stokes) bzw. vernichtet (Anti-Stokes). Dabei gelten Energie- und Impulserhal-

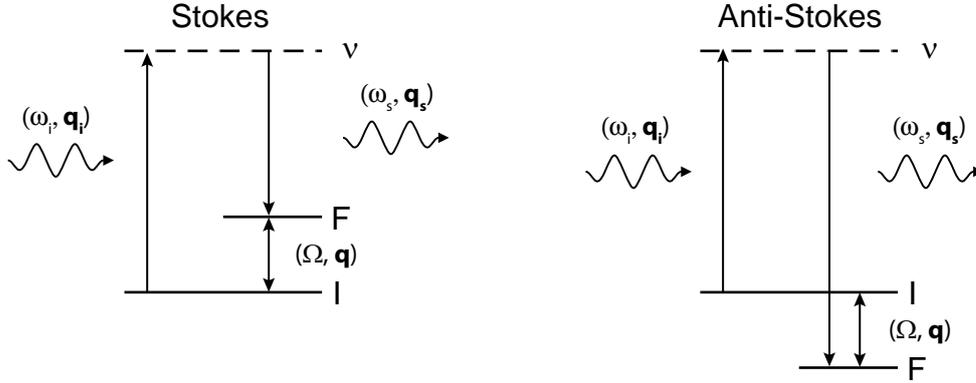


Abbildung 3.1: Energieniveau-Schema der Raman-Streuung. Ein einfallendes Photon (ω_i, \mathbf{q}_i) erzeugt (Stokes-Prozess) bzw. vernichtet (Anti-Stokes-Prozess) eine Anregung (Ω, \mathbf{q}) . Das Streumedium geht vom Anfangszustand I über einen virtuellen Zwischenzustand ν in den Endzustand F über. Dabei wird ein Photon (ω_s, \mathbf{q}_s) emittiert.

tung [49]:

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm \hbar\Omega(\mathbf{q}) \quad \text{Energieerhaltung} \quad (3.1)$$

$$\hbar n\mathbf{q}_s = \hbar n\mathbf{q}_i \pm \hbar\mathbf{q} \quad \text{Impulserhaltung} \quad (3.2)$$

Bei den Erhaltungssätzen muss man beachten, dass sich der Wellenvektor im Vakuum \mathbf{q}_i bzw. \mathbf{q}_f um den Brechungsindex n von dem Wert im Kristall unterscheidet. Die Länge von \mathbf{k} beträgt für sichtbares Licht nur etwa 1/1000 der Ausdehnung der ersten Brillouin-Zone. Daher taucht im Erhaltungssatz des Kristall-Impulses kein reziproker Gittervektor auf.

Wie in der Spektroskopie üblich, wird in dieser Arbeit die Energie in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Diese Energieeinheit geht darauf zurück, dass die Beugungsgitter eines Spektrometers in Gitterstrichen pro cm angegeben werden. Dabei gilt $1 \text{ meV} \hat{=} 8,065 \text{ cm}^{-1}$.

Durch Vergleich der Intensitäten von Anti-Stokes- und Stokes-Messungen I_{AS}/I_{ST} kann die Temperatur der Probe bestimmt werden, da für Anti-Stokes-Prozesse Anregungen bereits im Streumedium vorhanden sein müssen und die Anzahl der vorhandenen Anregungen stark temperaturabhängig ist. Für das Verhältnis der Intensitäten gilt

$$\frac{I_{AS}}{I_{ST}} = \left(\frac{\omega_i + \Omega}{\omega_i - \Omega} \right)^2 \cdot e^{-\frac{\hbar\Omega}{k_B T}}. \quad (3.3)$$

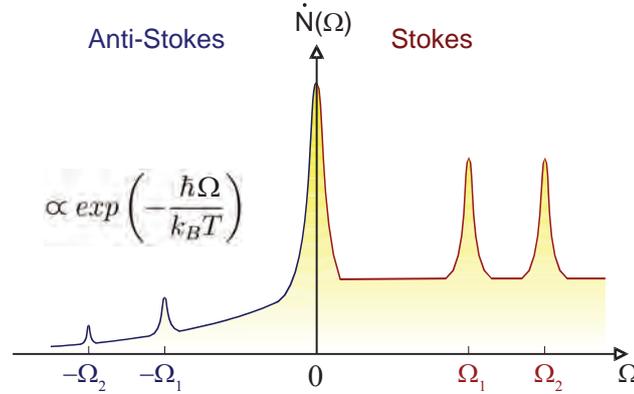


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung einer Stokes-Anti-Stokes-Messung. Aufgetragen ist die Photonenzählrate $\dot{N}(\Omega)$ über der Frequenzverschiebung Ω . Beim Anti-Stokes Spektrum ist die exponentielle Abnahme der Intensität für zunehmendes $|\Omega|$ deutlich erkennbar. Aus [50].

Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. In Abbildung 3.2 ist qualitativ der Verlauf einer Stokes-Anti-Stokes-Messung dargestellt. Im Spektrum ist die Photonenzählrate $\dot{N}(\Omega)$ über der Energieverschiebung Ω in cm^{-1} aufgetragen. Die Intensität des Anti-Stokes-Spektrums fällt exponentiell mit dem Energieübertrag ab und ist bei tiefen Temperaturen niedriger als bei hohen Temperaturen. Daher wurden außer zur Temperaturbestimmung nur Stokes-Messungen durchgeführt.

3.2 Raman-Streuung an Elektronen

Nun wird die inelastische Streuung der Photonen am Elektronensystem des Kristalls betrachtet. Eine ausführliche Darstellung der elektronischen Raman-Streuung findet sich in Referenz [51].

Der Hamilton-Operator für ein System aus N Elektronen unter Einfluss eines elektromagnetischen Feldes ist

$$H_{int} = \frac{e}{2mc} \sum_i^N [\hat{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) + \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \cdot \hat{\mathbf{p}}_i] + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i). \quad (3.4)$$

Hier ist $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ der Impulsoperator, e die Elementarladung, c die Lichtgeschwindigkeit, $\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$ das Vektorpotential des elektromagnetischen Feldes an der Stelle \mathbf{r}_i und m

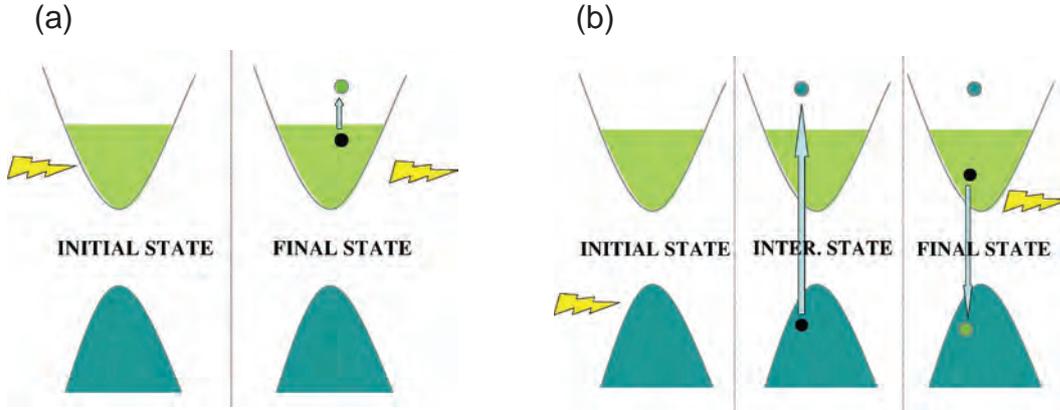


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Lichtstreuung über (a) einen Intrabandübergang und (b) einen Interbandübergang. Aus [51].

die Elektronenmasse. Der erste Term in Gleichung (3.4) koppelt die Elementarladung an nur ein Photon, der zweite Term an zwei Photonen. Diese beiden Möglichkeiten sind in Abbildung 3.3 gezeigt. Ein Elektron kann entweder innerhalb eines teilweise gefüllten Energiebandes (Intrabandanregung, (a)) oder von einem ganz gefüllten in ein teilweise gefülltes Band (Interbandanregung, (b)) angeregt werden. Beim Intrabandübergang gibt das Photon einen Teil seiner Energie ab, um ein Teilchen-Loch-Paar zu erzeugen, während beim Interbandübergang ein Zwischenzustand beteiligt ist, der zerfällt, indem ein Teilchen aus dem teilweise gefüllten Band mit dem Loch unter Emission eines Photons rekombiniert. Bei der elektronischen Raman-Streuung misst man den totalen Wirkungsquerschnitt $\partial^2\sigma/\partial\Omega\partial\omega_s$ aller beleuchteten Elektronen. Er ist bestimmt durch die Wahrscheinlichkeit, dass ein einfallendes Photon der Frequenz ω_i in einen Raumwinkel zwischen Ω und $\Omega + d\Omega$ und in das Frequenzintervall $[\omega_s, \omega_s + d\omega_s]$ gestreut wird,

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial\omega_s} = \hbar r_0^2 \frac{\omega_s}{\omega_i} R. \quad (3.5)$$

Dabei ist $r_0 = e^2/mc^2$ der Thomson-Radius. Die Übergangsrates R ist durch Fermis Goldene Regel bestimmt,

$$R = \frac{1}{Z} \sum_{I,F} e^{-\beta E_I} |M_{F,I}|^2 \delta(E_F - E_I - \hbar\Omega). \quad (3.6)$$

mit $\beta = 1/k_B T$, der Zustandssumme Z und $M_{F,I} = \langle F|M|I\rangle$, wobei M der effektive Licht-Streuungsoperator ist. Die Summe stellt ein thermodynamisches Mittel über mögli-

che Anfangs- und Endzustände mit \mathbf{k} -Vektoren im Raumwinkel $d\Omega$ dar. $\Omega = \omega_i - \omega_s$ ist der Frequenz- und $q = q_i - q_s$ der Impulsübertrag. Da ein Photon nur sehr wenig Impuls übertragen kann, gilt in guter Näherung

$$\mathbf{q} \rightarrow 0 \quad (3.7)$$

Für schwach wechselwirkende Systeme und unter der Annahme, dass sich Anfangs- und Endzustand vom Zwischenzustand nur durch Einzelelektronenanregungen unterscheiden, vereinfacht sich der Wirkungsquerschnitt (3.5) zu

$$\dot{N}(\Omega, T) \propto \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega_s} = \hbar r_0^2 \frac{\omega_s}{\omega_i} S_{\gamma\gamma}(q, \Omega, T). \quad [51] \quad (3.8)$$

$S_{\gamma\gamma}(q, \Omega, T)$ ist die verallgemeinerte Strukturfunktion, die vom Raman-Vertex γ

$$\gamma(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \sum_{\alpha, \beta} \gamma_{\alpha, \beta}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) e_i^\alpha e_s^\beta \quad (3.9)$$

abhängt. α und β stehen hier für die Koordinaten x , y bzw. z . e_i und e_s sind die Polarisationen der einfallenden und gestreuten Photonen. $\gamma_{\alpha, \beta}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ hängt von den Impulsen und Energien aller beteiligten Elektronen ab,

$$\gamma_{\alpha, \beta}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \delta_{\alpha, \beta} + \frac{1}{m} \sum_{\mathbf{k}_\nu} \left[\frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | p_s^\beta | \mathbf{k}_\nu \rangle \langle \mathbf{k}_\nu | p_i^\alpha | \mathbf{k} \rangle}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}_\nu} + \hbar\omega_i} + \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | p_i^\alpha | \mathbf{k}_\nu \rangle \langle \mathbf{k}_\nu | p_s^\beta | \mathbf{k} \rangle}{E_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}_\nu} - \hbar\omega_s} \right]. \quad (3.10)$$

Mit dem Fluktuations-Dissipations-Theorem kann ein Zusammenhang zwischen der verallgemeinerten Strukturfunktion $S_{\gamma\gamma}(q, \Omega, T)$ und der Raman-Response-Funktion $\chi_{\gamma\gamma}(\mathbf{q}, \Omega)$ hergestellt werden [52],

$$S_{\gamma\gamma}(\mathbf{q}, \Omega, T) = -\frac{1}{\pi} \{1 + n(\Omega, T)\} \chi''_{\gamma\gamma}(\mathbf{q}, \Omega). \quad (3.11)$$

$\chi''_{\gamma\gamma}(\mathbf{q}, \Omega)$ ist der Imaginär-, bzw. dissipative Teil der Raman-Response-Funktion und $n(\Omega, T)$ die Bose-(Planck-) Verteilungsfunktion,

$$n(\Omega, T) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\Omega}{k_B T}} - 1}. \quad (3.12)$$

Für kleine Impulsüberträge $q \ll k_F$ und unter der Annahme, dass die Photonenenergien wesentlich kleiner als der Bandabstand sind, $\hbar\omega_{i,s} \ll |E_{\mathbf{k}_\nu} - E_{\mathbf{k}}|$, kann man Gleichung

(3.10) vereinfachen zu

$$\gamma_{\alpha,\beta}(\mathbf{k}, q \rightarrow 0) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_{\mathbf{k}}}{\partial k_{\alpha} \partial k_{\beta}}. \quad (3.13)$$

Dies entspricht der in der Festkörperphysik häufig gebrauchten $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Störungstheorie oder Effektive-Masse-Näherung. [53] Damit wird eine Verbindung des Raman-Vertex zur Bandstruktur des Streumediums bei $E_{\mathbf{k}}$ hergestellt.

3.2.1 Symmetrie-Eigenschaften der Raman-Streuung

Die Matrixelemente M bzw. der Raman-Vertex γ sind sowohl von den Energien ω_i und ω_s , als auch von den Polarisierungen \mathbf{e}_i und \mathbf{e}_s der einfallenden und gestreuten Photonen abhängig. In der Effektiven-Masse-Näherung wird die Abhängigkeit von ω_i und ω_s fallen gelassen. Aus der Polarisationsabhängigkeit ergeben sich Auswahlregeln, die es ermöglichen, verschiedene Bereiche der Brillouin-Zone unabhängig voneinander zu untersuchen.

Die Polarisationsabhängigkeit der Raman-Streuung kann mit Hilfe der Gruppentheorie analysiert werden, indem man die Matrixelemente $|M_{F,I}|$ aus Gleichung (3.6) in Basisfunktionen der irreduziblen Punktgruppe des Kristalls ϕ_{μ} zerlegt [54, 55, 56],

$$M_{F,I}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \sum_{\mu} M_{\mu} \phi_{\mu}. \quad (3.14)$$

Dabei ist μ eine irreduzible Darstellung der Gruppe. Im Fall der Kuprate muss man die Gruppe D_{4h} des tetragonalen Gitters betrachten, die z.B. in den Referenzen [57, 58] beschrieben ist. Die Summe lautet für Polarisierungen parallel zu Probenoberfläche (ab-Ebene)

$$\begin{aligned} M_{F,I} = & \frac{1}{2} O_{A_{1g}} (e_i^x e_s^x + e_i^y e_s^y) + \frac{1}{2} O_{B_{1g}} (e_i^x e_s^x - e_i^y e_s^y) \\ & + \frac{1}{2} O_{B_{2g}} (e_i^x e_s^y + e_i^y e_s^x) + \frac{1}{2} O_{A_{2g}} (e_i^x e_s^y - e_i^y e_s^x). \end{aligned} \quad (3.15)$$

O_{μ} sind die entsprechenden projizierten Operatoren, $e_{i,s}^{x,y}$ die Lichtpolarisationen.

In Tabelle 3.1 sind die Basisfunktionen für die in den Experimenten benutzen Polarisierungen zusammengefasst. Über die \mathbf{k} -Abhängigkeit der Basisfunktionen oder der in Gleichung (3.13) ausgedrückten Bandkrümmung werden, je nach Polarisation des Lichts,

Geometrie	\hat{e}_i	\hat{e}_s	R	Basisfunktionen $\phi_\mu(\mathbf{k})$
xx, yy	\hat{x}, \hat{y}	\hat{x}, \hat{y}	$R_{A_{1g}} + R_{B_{1g}}$	$\frac{1}{2} [\cos(k_x a) + \cos(k_y a)] \pm \frac{1}{2} [\cos(k_x a) - \cos(k_y a)]$
$x'x'$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + \hat{y})$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + \hat{y})$	$R_{A_{1g}} + R_{B_{2g}}$	$\frac{1}{2} [\cos(k_x a) + \cos(k_y a)] + \sin(k_x a) \sin(k_y a)$
$x'y'$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + \hat{y})$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} - \hat{y})$	$R_{B_{1g}} + R_{A_{2g}}$	$\frac{1}{2} [\cos(k_x a) - \cos(k_y a)] [1 + \sin(k_x a) \sin(k_y a)]$
xy	\hat{x}	\hat{y}	$R_{B_{2g}} + R_{A_{2g}}$	$\sin(k_x a) \sin(k_y a) \{1 + \frac{1}{2} [\cos(k_x a) - \cos(k_y a)]\}$
LR	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + i\hat{y})$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + i\hat{y})$	$R_{B_{1g}} + R_{B_{2g}}$	$\frac{1}{2} [\cos(k_x a) + \cos(k_y a)] + \sin(k_x a) \sin(k_y a)$
LL	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + i\hat{y})$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} - i\hat{y})$	$R_{A_{1g}} + R_{A_{2g}}$	$\frac{1}{2} \{ \cos(k_x a) + \cos(k_y a) + [\cos(k_x a) - \cos(k_y a)] \sin(k_x a) \sin(k_y a) \}$

Tabelle 3.1: Tabelle der Lichtpolarisationen, der Symmetrie-Eigenschaften und der Basisfunktionen der irreduziblen Punktgruppe des Y123-Kristalls (D_{4h}), beschränkt auf Polarisations-einstellungen, die in den Experimenten benutzt wurden. Aus [51].

bestimmte Regionen der Brillouin-Zone heraus projiziert und können so unabhängig voneinander untersucht werden. Die einzelnen Summanden der Gleichung (3.15) sind jedoch nicht durch einzelne Messungen zugänglich, sondern man misst immer eine Summe zweier Übergangsraten R . Daher ist es für eine Polarisationsanalyse notwendig, sowohl lineare als auch zirkulare Polarisationen zu messen und anschließend ein Subtraktionsverfahren anzuwenden (siehe Kapitel 4.3.4).

In Abbildung 3.5 ist die Impulsabhängigkeit einiger Basisfunktionen $\phi_\mu(\mathbf{k})$ dargestellt. Damit erhält man für B_{1g} - und B_{2g} -Symmetrie die in 3.6 dargestellte Gewichtung der Brillouin-Zone. In einem B_{1g} -Spektrum misst man daher Eigenschaften von Elektronen mit Impulsen entlang der Hauptachsen der Brillouin-Zone, in B_{2g} längs der Diagonalen. Der A_{1g} -Vertex ist maximal bei $(0, 0)$ und (π, π) und verschwindet entlang von $(\pi, 0) - (0, \pi)$ und äquivalenten Linien. Wie die Polarisationen im Experiment eingestellt werden, ist in den Tabellen 4.2 und 4.3 zusammengefasst.

3.2.2 Raman-Streuung an kollektiven Anregungen

Wenn man die Näherung der schwachen Wechselwirkung zwischen den Elektronen aufgibt, erhält man zusätzliche Beiträge zum elektronischen Raman-Wirkungsquerschnitt. Auch treten häufig konkurrierende Grundzustände auf. Eine detaillierte theoretische Beschreibung findet sich in Referenz [51] und den darin enthaltenen Quellen. Ein Beispiel

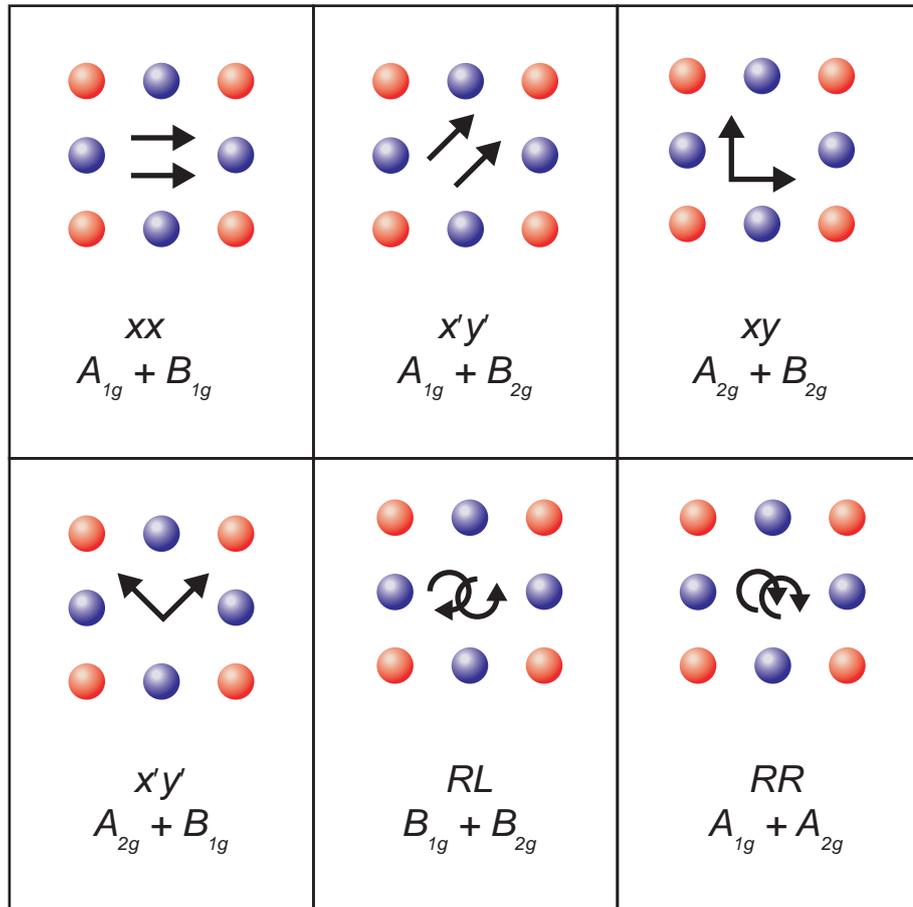


Abbildung 3.4: Darstellung des Zusammenhangs zwischen Lichtpolarisation und Symmetrie des Raman-Vertex aus Tabelle 3.1 Die Pfeile stellen die Richtung der Polarisation des einfallenden bzw. gestreuten Lichts relativ zur CuO_2 -Ebene dar. L und R steht dabei für links- bzw. rechts-zirkular polarisiertes Licht.

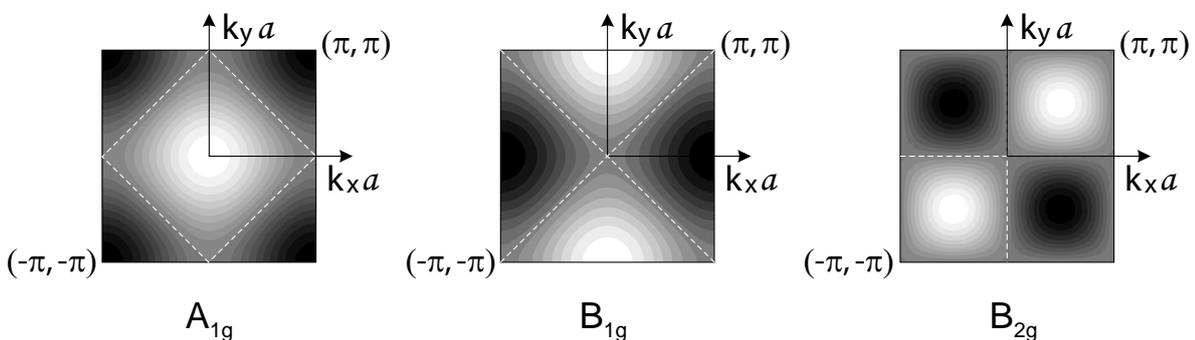


Abbildung 3.5: Impulsabhängigkeit einiger Basisfunktionen $\phi_\mu(\mathbf{k})$, in die die Matrixelemente zerlegt werden. Schwarz und weiß steht für negative bzw. positive Funktionswerte. Die gestrichelten weißen Linien zeigen die Nullstellen an.

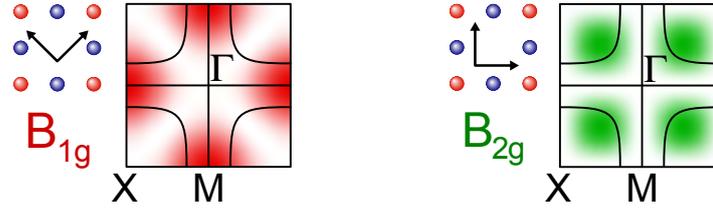


Abbildung 3.6: Darstellung der CuO_2 -Ebene, der Lichtpolarisationen und der typischen Fermi-Fläche der Kuprate. Die Bereiche, die in B_{1g} - bzw. B_{2g} -Symmetrie durch die Basisfunktionen $\phi_\mu(\mathbf{k})$ herausprojiziert werden, sind rot bzw. grün markiert. In B_{1g} -Symmetrie werden Elektronen mit Impulsen entlang der Hauptachsen, in B_{2g} Elektronen mit Impulsen entlang der Diagonalen der Brillouin-Zone untersucht.

für Wechselwirkungen mit kollektiven Moden ist die Plasmamode, die auch in normalen Metallen auftritt. Für Supraleiter wurde kürzlich vorgeschlagen, dass die Anwesenheit kollektiver Moden eine Unterscheidung zwischen Materialien ermöglicht, in denen die d -Wellen Supraleitung durch Ladungs- bzw. Spin-Effekte vermittelt wird. [59, 60] Im Normalzustand treten bei LSCO [5] und YBCO [18] fluktuierende Streifen auf. Auch dabei handelt es sich um eine kollektive Anregung. Mit Hilfe der Auswahlregeln der Raman-Streuung kann man feststellen, wie die Ladungstreifen räumlich orientiert sind, d.h. in welche Richtung der Wellenvektor der Ladungsdichtewelle zeigt. Der Raman-Response von Ladungsfluktuationen in den Kupraten wurde in Referenz [26] und [61] untersucht. Die Theorie des Raman-Response von dynamischen Streifen wird in [18] und den darin enthaltenen Referenzen beschrieben.

3.2.3 Der Zwei-Magnonen-Peak

Abbildung 3.7 zeigt eine Zeichnung des Zwei-Magnonen Streuprozesses in einem zwei-dimensionalen Heisenberg-Antiferromagneten. Ein einfallendes Photon streut an einem Elektron mit Spin σ . Dadurch entsteht in der CuO_2 -Ebene eine Doppelbesetzung, wobei die Energie dieses Zwischenzustandes proportional zur Stärke der Coulomb-Abstoßung U ist (siehe Gleichung (2.1)). Von der doppelt besetzten Stelle füllt ein Elektron mit Spin $-\sigma$ die Lücke wieder auf. Dabei entsteht ein Photon mit Energie $\sim U - zJ\sigma$. J ist die Stärke der Austauschwechselwirkung und z die Anzahl der aufgebrochenen Bindungen. Im Endzustand bleibt somit ein lokal gestörter Antiferromagnet zurück. Der Zwei-Magnonen-Peak ist nur sichtbar in B_{1g} -Symmetrie, also für xx -, $x'y'$ - und LR -polarisiertes Licht.

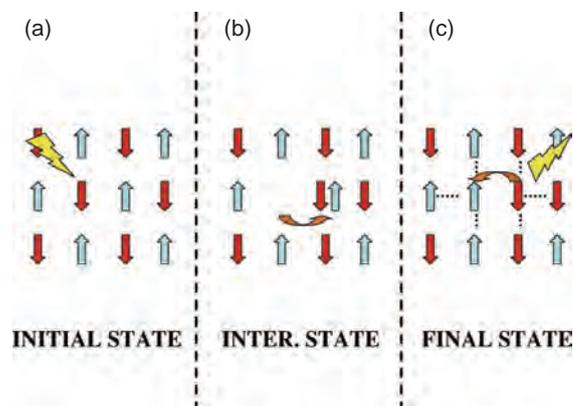


Abbildung 3.7: Mechanismus der Zwei-Magnonen-Streuung. Ein einfallendes Photon streut an einem Elektron mit Spin σ (a). Dadurch entsteht in der CuO_2 -Ebene eine Doppelbesetzung (b). Das $-\sigma$ -Elektron der doppelt besetzten Stelle füllt die Lücke wieder auf. Dabei wird ein Photon emittiert, dessen Energie um die Energie der aufgebrochenen antiferromagnetischen Bindungen (gestrichelt eingezeichnet) reduziert ist (c).

Kapitel 4

Experimentelles und Datenauswertung

Ein wichtiger Teil dieser Diplomarbeit besteht darin, das Experiment zur Raman-Streuung im Magnetfeld neu aufzubauen. Einige der bestehenden Komponenten wurden verbessert und neue hinzugefügt. Neben dem experimentellen Aufbau werden in diesem Kapitel auch Details zu den Raman-Messungen im Magnetfeld beschrieben und Messungen gezeigt, die für die Datenauswertung wichtig sind. Schließlich werden die wichtigsten Eigenschaften der verwendeten Proben zusammengestellt.

4.1 Raman-Apparatur

Dieser Abschnitt beschreibt zunächst die Lichtquelle, die zur Anregung der Probe verwendet wird. Um die Energie und die Polarisation des Anregungslichts und des Streulichts der Probe exakt festzulegen sind verschiedene optische Komponenten, wie z.B. Filter und Polarisatoren, im Strahlengang nötig. Das Streulicht wird in einem Spektrometer in seine Frequenzkomponenten zerlegt und anschließend mit einer CCD-Kamera detektiert. Im folgenden werden Aufbau, Strahlengang und die einzelnen Komponenten des Experiments detailliert beschrieben.

4.1.1 Laser und Strahlengang

In Abbildung 4.1 ist der experimentelle Aufbau gezeigt. Als Lichtquelle dient ein kommerzieller Kr^+ -Ionenlaser vom Typ Innova 400 der Firma Coherent. Durch ein verstellbares Prisma im Resonator und die Wahl geeigneter Resonatorspiegel, kann man die Laserbedingung für verschiedene elektronische Übergänge des Krypton-Ions erfüllen und somit unterschiedliche Wellenlängen für das Laserlicht auswählen. In den folgenden Experimenten wurde fast ausschließlich Licht der Wellenlänge 530,866 nm benutzt.

Der Laserstrahl wird zuerst räumlich gefiltert (PH 1). Das sogenannte pin-hole besteht aus einem Mikroskopobjektiv (10x, N.A. 0,25), einer achromatischen Linse ($f = 30$ mm, $\varnothing = 20$ mm) und einer dazwischenliegenden Lochblende mit 20 μm Durchmesser. Licht, das sich in eine andere Richtung als der Laserstrahl bewegt, wird nicht genau auf die kleine Lochblende fokussiert und kann das pin-hole daher nicht passieren. Der Prismen-Monochromator (PMC) spaltet das Laserlicht nach Wellenlängen auf. Der darauf folgende Achromat ($f = 200$ mm, $\varnothing = 30$ mm) fokussiert das aufgespaltene Licht auf einen verschiebbaren Spalt (SP). Diese Anordnung stellt ein einfaches Spektrometer dar, das Licht, welches sich um mehr als 30 cm^{-1} von der Laserlinie unterscheidet, blockiert. Ein weiterer Achromat ($f = 150$ mm, $\varnothing = 40$ mm) macht den Strahl nach dem Spalt wieder parallel. Da das emittierte Laserlicht bereits teilweise polarisiert ist, kann mit der Kombination eines $\lambda/2$ -Plättchens und eines Polarisators durch die relative Verdrehung der beiden die Laserleistung abgeschwächt und eine lineare Polarisierung eingestellt werden. Anschließend folgt im Strahlengang ein Soleil-Babinet-Kompensator (K). [62] Er besteht aus einer planparallelen und zwei keilförmigen Platten aus Quarz. Die optische Achse der planparallelen Platte steht senkrecht zu der der beiden keilförmigen. Durch eine relative Verschiebung der Platten kann die optische Weglänge im Kristall und damit die Phasenverschiebung des Lichtstrahls verändert werden. Der Laser durchdringt die Platten senkrecht zu deren optischen Achsen. Das Drehen des Kompensators ändert die Stellung der Kristallachsen zum Polarisationsvektor des Laserlichts. Damit kann ohne Änderung der Strahlrichtung die Polarisierung genau eingestellt werden. [35] Schließlich befindet sich möglichst nahe an der Probe nochmals ein räumlicher Filter PH2, der das Intensitätsprofil des Laserstrahls möglichst gaussförmig macht. Durch die Kombination der beiden Achromate ($f = 50$ mm, $\varnothing = 20$ mm und $f = 40$ mm, $\varnothing = 20$ mm) wird zudem der Strahldurchmesser um ca. 20% verringert. Dies ist notwendig um ohne Berührung des Randes durch die Bohrung im Spiegel (S) zu treffen. Zwischen PH2 und S wurde die Laserleistung gemessen. Sie betrug in fast allen Messungen 10 mW. An-

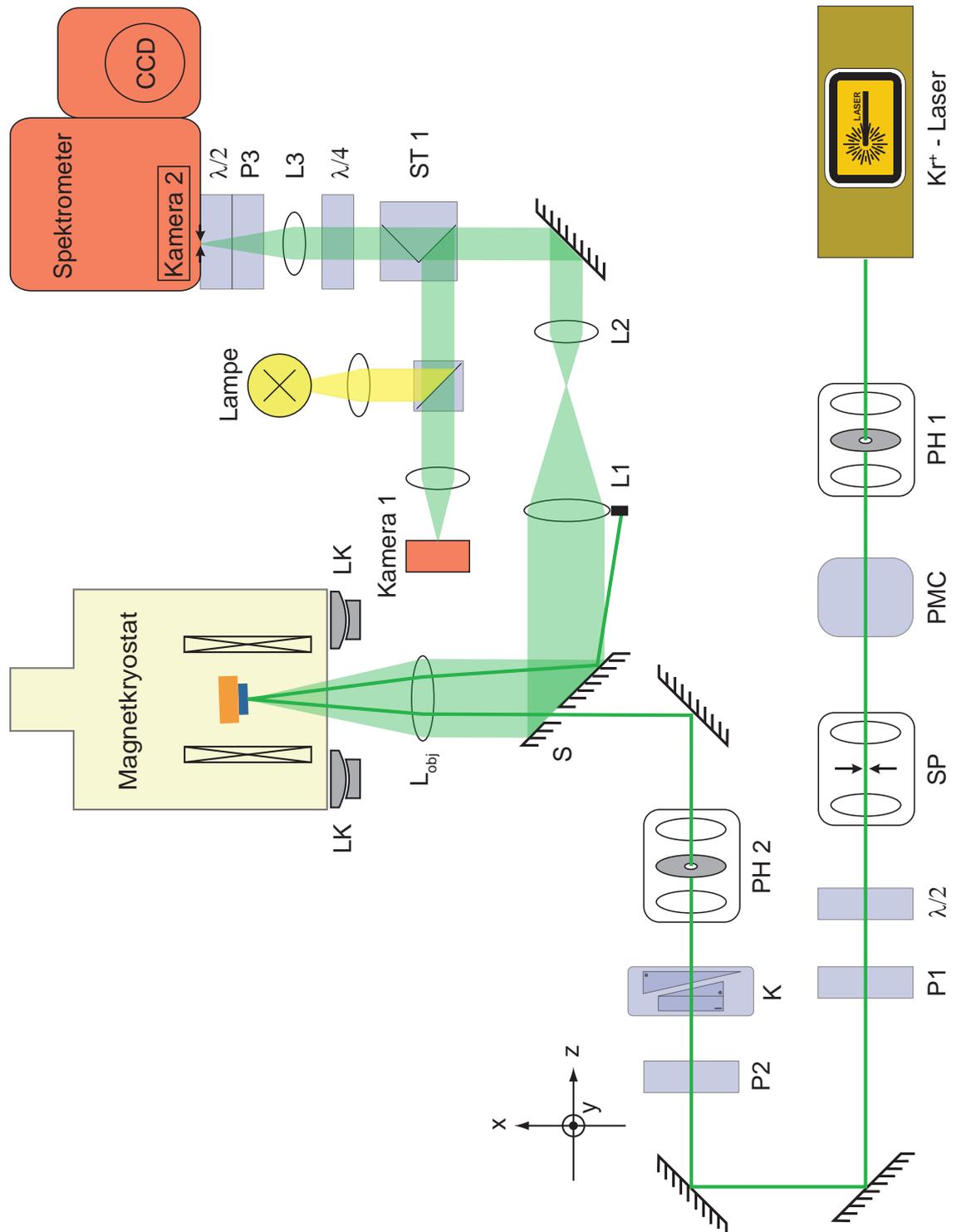


Abbildung 4.1: Schematische Zeichnung des Strahlengangs und der optischen Komponenten. Beschreibung siehe Text.

schließlich wird der Strahl durch die Objektiv-Linse L_{obj} ($f = 60 \text{ mm}$, $\varnothing = 30 \text{ mm}$) auf die Probenoberfläche fokussiert. Der Durchmesser des Fokus beträgt hier ca. $50 \mu\text{m}$. Die Objektivlinse L_{obj} , der Spiegel S und damit auch die Bohrung im Spiegel sind zusammen über einen Präzisionsverschiebetisch der Firma OWIS in x -, y - und z -Richtung verschiebbar.

Die Probe im Kryostaten liegt genau im Zentrum des Magneten, im homogenen Feldbereich. Sie kann um zwei unabhängige Achsen um die Flächennormale der zu untersuchenden Oberfläche gedreht und bezüglich der Magnetfeldachse um 90° gekippt werden. So sind über einen zusätzlichen Spiegel S_p (siehe Abbildung 4.2) auch Messungen in einem Magnetfeld senkrecht zur Probenoberfläche möglich. Die beiden Drehachsen schneiden sich auf der Probenoberfläche. Daher bleibt diese auch bei Drehungen im homogenen Bereich des Magnetfeldes. [63] Damit der direkte Reflex des Laserstrahls nicht ins Spektrometer gelangt und das um viele Größenordnungen schwächere inelastische Streulicht überstrahlt, ist die Probenoberfläche um etwa $4 - 8^\circ$ verkippt. Der direkte Reflex wird bei $L1$ blockiert.

Die Achromate $L1$ ($f = 160 \text{ mm}$, $\varnothing = 40 \text{ mm}$) und $L2$ ($f = 50 \text{ mm}$, $\varnothing = 30 \text{ mm}$) verringern den Durchmesser des parallelen Strahls von ca. 30 mm auf etwa 10 mm , damit er zum Durchmesser der im Strahlengang folgenden optischen Komponenten passt. Darüber hinaus kann im Fokus von $L1$ das Streulicht räumlich gefiltert werden. Aus dem Streulicht wird mit Hilfe eines $\lambda/4$ -Plättchens und eines Analysators $P3$ eine Polarisation ausgewählt und mit einer achromatischen Linse $L3$ ($f = 100 \text{ mm}$, $\varnothing = 20 \text{ mm}$) auf den Eingangsspalt des Spektrometers fokussiert. Das $\lambda/2$ -Plättchen dient dazu, die Polarisation des Lichts in die Richtung zu drehen, in der das Spektrometer am empfindlichsten ist. Der Durchmesser des Fokus ist am Eingangs-

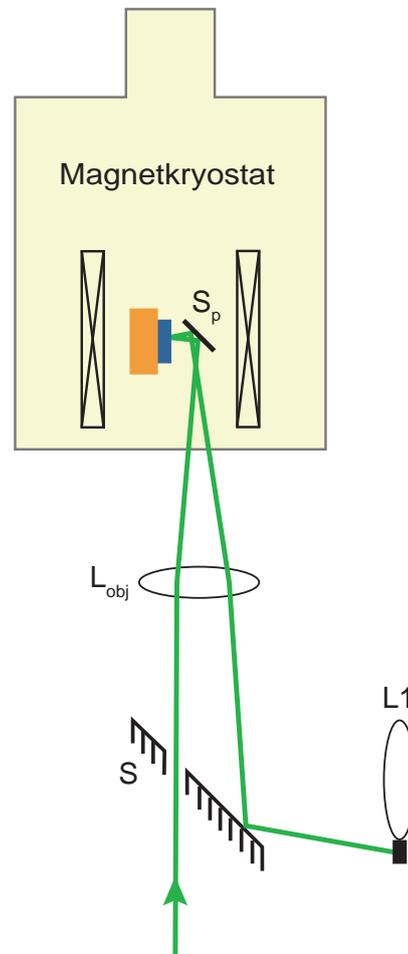


Abbildung 4.2: Lichtweg für Raman-Messungen an einer um 90° verkippten Probe. In dieser Position sind über den Spiegel S_p Messungen in einem Magnetfeld parallel zur Probenoberfläche möglich. Streulicht ist hier nicht eingezeichnet.

spalt etwa $300\ \mu\text{m}$ groß. Der Eintrittsspalt war bei den meisten Messungen $500 \times 1000\ \mu\text{m}^2$ geöffnet, also größer als der Fokus des Streulichts.

Der Strahlteiler ST1 ist bei der eigentlichen Messung nicht im Strahlengang. Er verbindet bei der Justierung der Messung die Beleuchtung (Lampe) und die Kamera 1 mit dem übrigen Strahlengang. Kamera 2 beobachtet den Eintrittsspalt des Spektrometers von innen. So kann man bei der Justierung gleichzeitig die Probe, den Fokus auf der Probe und den Fokus auf dem Eintrittsspalt beobachten.

Im Kapitel Ergebnisse und Diskussion werden Spektren, die an diesem Aufbau gemessen wurden, mit Messungen an einer anderen experimentellen Apparatur [18] verglichen. Aufgrund der Unterschiede im Strahlengang werden (für Binning $b = 4$) folgende Abschätzungen gemacht:

- Wegen der im Vergleich zur früheren Messung besseren Auflösung des Spektrometers, muss die Intensität um einen Faktor 3 verringert werden.
- Verluste an Spiegeln, Linsen und im Spektrometer verringern die Intensität um etwa einen Faktor 4.
- Außerdem muss ein Faktor 1,4 wegen der unterschiedlichen Öffnungsverhältnisse der Abbildungsobjektive berücksichtigt werden.

Man erwartet daher, dass die Intensität, in dem hier gezeigten Experiment im Magnetkryostaten, um etwa einen Faktor 17 niedriger ist, als in den Vergleichsmessungen aus [18].

4.1.2 Spektrometer und Kamera

Das verwendete dreistufige Spektrometer ist vom Typ T64000 der Firma Jobin-Yvon. Die ersten beiden Stufen dienen als Vormonochromator. Das auf den Eintrittsspalt des Spektrometers fokussierte Licht wird in der ersten Stufe in seine spektralen Anteile zerlegt. Anschließend wird an einem Zwischenspalt mit einer Breite von typischerweise $27000\ \mu\text{m}$ (=Größe des CCD-Chips der Kamera) in Dispersionsrichtung ein Frequenzband ausgewählt. Die Mitte des ausgewählten Frequenzbandes wird als zentrale Wellenzahl des Spektrums bezeichnet. In der zweiten Stufe wird das spektral aufgespaltene Licht wieder zusammengesetzt und auf den Eintrittsspalt der dritten Stufe fokussiert. Dort, im sogenannten Spektrographen, wird das Licht wieder nach Frequenzen zerlegt und trifft auf den CCD-Chip der Kamera. Die Eintrittsspalte sind beide typischerweise

1000 μm hoch und in Dispersionsrichtung 500 μm breit. Die Gitterkonstante beträgt jeweils $g = 1800 \text{ mm}^{-1}$. Der Spektrograph wird mit Hilfe der Linie bei 546,07 nm einer Ne-Leuchtstoffröhre kalibriert.

Der CCD-Chip der Kamera hat eine Größe von 1024×256 Pixel bei einer Pixelgröße von $26 \times 26 \mu\text{m}^2$. Er wird mit flüssigem Stickstoff auf eine Temperatur von etwa -135°C gekühlt und hat eine Quantenausbeute von etwa 90%. Die x-Achse mit 1024 Pixeln entspricht der Dispersionsrichtung und enthält dementsprechend die Information über die Frequenz des auftreffenden Lichts. Damit kann die CCD-Kamera als Mehrkanaldetektor verwendet werden, der die Aufzeichnung eines ganzen Spektrums erlaubt. Der erfasste Spektralbereich ist wellenlängenabhängig und überdeckt bei 500 nm etwa 700 cm^{-1} , bei 700 nm etwa 200 cm^{-1} .

Abbildung 4.3 zeigt die Aufnahme eines Dunkelspektrums. In y-Richtung wird nur etwa 1/4 des gesamten CCD-Chips beleuchtet (hell unterlegter Bereich). Da jedoch der Auslesevorgang senkrecht zur Ausleserichtung nicht reproduzierbare Modulationen des Untergrundes verursacht [64], kann dieser Teil des Chips nicht für die Untergrundkorrektur verwendet werden. Stattdessen wird ein Teil des CCD-Chips in Dispersionsrichtung zur Dunkelkorrektur der Spektren benutzt. Dazu muss man die zentrale Wellenlänge des Vormonochromators im Vergleich zum Spektrographen um 30 cm^{-1} zu kleineren Energien verschieben. Folglich wird am Zwischenspalt ein Teil der hohen Frequenzen des ausgewählten Frequenzbandes abgeschnitten. Um zu verhindern, dass nun die Laserlinie den Vormonochromator passieren kann, muss der Zwischenspalt auf etwa $25000 \mu\text{m}$ verkleinert werden. Mit diesen Einstellungen wird ein Bereich am Rand des CCD-Chips nicht mehr beleuchtet (siehe Abbildung 4.3). Nun nutzt man zwar nicht mehr die gesamte Breite des Chips für das Spektrum aus, kann dafür aber in jeder Messung gleichzeitig den dazugehörigen Untergrund aufnehmen. Die experimentelle Bestimmung des Untergrundes wird in Kapitel 4.3.1 beschrieben. Die Auflösung der Spektren wird vom Binning auf dem CCD-Chip bestimmt. Binning nennt man das Zusammenfassen mehrerer benachbarter Pixel zu einem Superpixel. Pro Pixel erhält man bei 500 nm und einem Gitter mit $g = 1800 \text{ mm}^{-1}$ eine spektrale Auflösung von $0,7 \text{ cm}^{-1}$. Durch das Binning wird zwar die Auflösung schlechter, jedoch erhöht sich die Anzahl der beim Auslesen registrierten Photonen und das Ausleserauschen fällt nur einmal pro Superpixel an. So kann das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis durch Binning auf dem CCD-Chip verbessert und außerdem Auslesezeit gespart werden.

Die Frequenzabhängigkeit der Empfindlichkeit von Spektrometer und CCD-Kamera wird

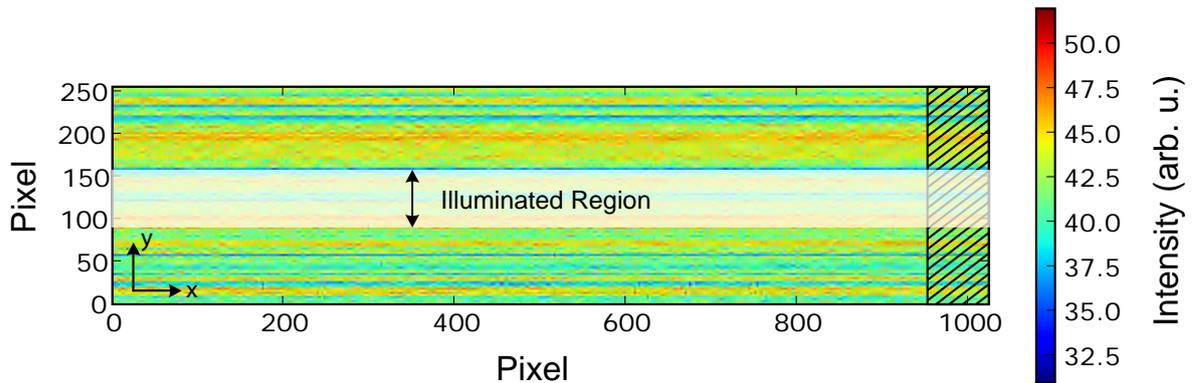


Abbildung 4.3: Dunkelaufnahme der CCD-Kamera. Es entstehen in Ausleserichtung (y -Richtung) Streifen unterschiedlicher Intensität. Der Bereich, der während einer Messung beleuchtet wird, ist hell unterlegt. Zur Dunkelkorrektur des Spektrums muss der schraffierte Bereich auf dem CCD-Chip senkrecht zur Dispersionsrichtung verwendet werden. Aus [64].

im Allgemeinen durch folgende Faktoren bestimmt:

- Polarisation des Lichts am Eintrittsspalt des Spektrometers
- wirksame Fläche der Gitter
- Reflektivität der Gitter und Spiegel
- Energieabhängigkeit der Empfindlichkeit des CCD-Chips

Die experimentell bestimmte Sensitivitätskurve [65] befindet sich im Anhang A.3.

4.2 Raman-Messungen im Magnetfeld

In diesem Abschnitt wird der Magnet beschrieben, der zur Erzeugung des externen Feldes verwendet wurde. Danach wird der Einfluss des Magnetfeldes auf die Einstellung der Lichtpolarisationen untersucht. Schließlich wird noch ein verbessertes System zur Beleuchtung und Beobachtung der Probe im Magnetkryostaten beschrieben, das im Rahmen dieser Diplomarbeit entwickelt und aufgebaut wurde.

4.2.1 Erzeugung des Feldes

Ein Ausschnitt der technischen Zeichnung des Magnetkryostaten ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Die vollständige technische Zeichnung befindet sich in Anhang A.2. Hier ist nur

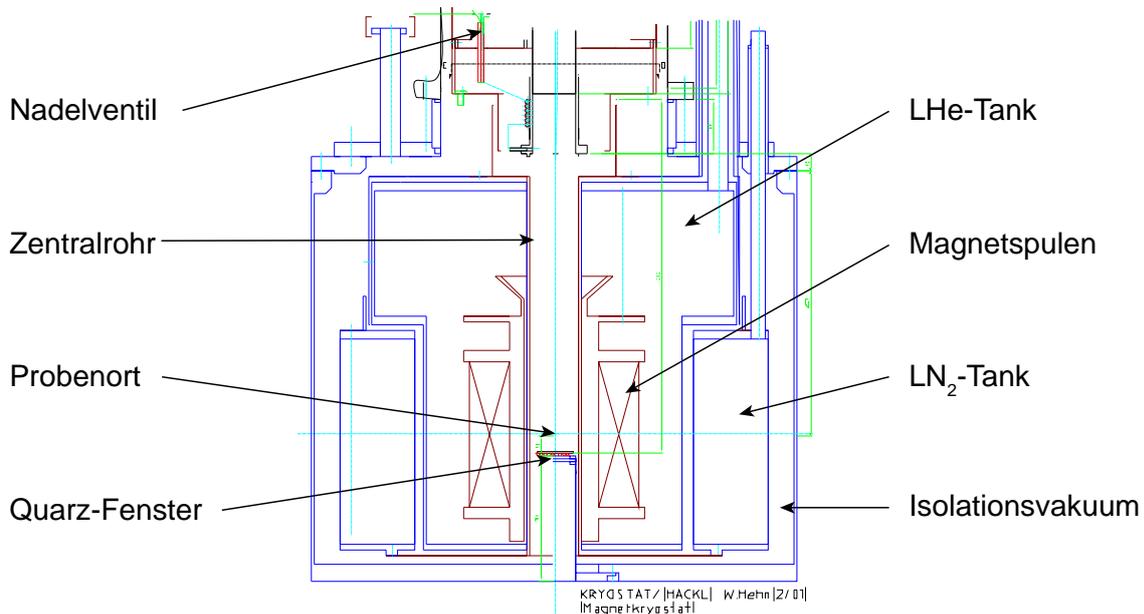


Abbildung 4.4: Ausschnitt der technischen Zeichnung des Magnetkryostaten. Wichtige Komponenten sind markiert und beschriftet. Die vollständige Zeichnung befindet sich im Anhang A.2.

der untere Teil, in dem sich der Magnet befindet, dargestellt. In Tabelle 4.1 sind die technischen Daten der Magnetspule sind zusammengefasst. Das kryo-gepumpte Isolationsvakuum beträgt 10^{-6} mbar. Die Einstellung des He-Durchflusses erfolgt über ein Nadelventil. Das He wird dann über das Zentralrohr abgepumpt. Die Probe befindet sich also nicht im Vakuum, sondern ist von He umgeben. Der Durchfluss ist wichtig, um Rückdiffusion von Verunreinigungen aus der Pumpleitung in den Kryostaten und Kondensation auf der Probenoberfläche zu verhindern. Das He dient zusätzlich als Kontaktgas zwischen dem Probenhalter und dem temperaturgeregelten Kühlfinger des Kryostaten. Um bei konstantem He-Fluss eine konstante Temperatur einzustellen, wird mit

Hersteller	Siemens
Typ	Suma 187 Erde 2
Material der Wicklungen	NbTi-Multifilament-Leiter
Maximales Feld (bei 4,2 K)	9,18 T
Spulenkonstante	0,179 T/A

Tabelle 4.1: Technische Daten des Magneten. Aus [63].

Hilfe eines elektronischen Temperaturreglers (ITC503, Oxford Instruments) mit bis zu 35 W geheizt. Bei einer Temperaturänderung dauert es ca. 2 Stunden bis das System wieder im thermischen Gleichgewicht ist. Zur Einstellung sehr tiefer Temperaturen ist es möglich das Zentralrohr selbst mit LHe zu füllen. Am Zentralrohr muss dann gepumpt werden, damit das LHe in die suprafluide Phase übergeht und zu sieden aufhört. Nur dann sind Raman-Messungen möglich. Der Füllstand im Zentralrohr kann durch eine Widerstandskette, die sich im Probenstab befindet gemessen werden. Eine Beschreibung des Probenstabes befindet sich in Anhang A.1. Der optische Zugang erfolgt von unten durch drei Quarz-Fenster. Das Vakuumfenster wird geheizt, um die Kondensation der Luftfeuchtigkeit zu verhindern.

Unter dem Magnetkryostaten wurde ein Luftkissen (LK in Abbildung 4.1) angebracht, das im Rahmen dieser Diplomarbeit konstruiert wurde. Es ermöglicht eine sehr präzise Bewegung des Kryostaten über vier Mikrometerschrauben. So kann man die Probe gegenüber dem Laserstrahl verschieben und dadurch einen Punkt auf ihrer Oberfläche auswählen, ohne die Optik verändern zu müssen.

4.2.2 Justierung

Die Justierung der optischen Komponenten für das Streulicht erfolgte mit Hilfe eines He-Ne-Lasers. Dieser durchläuft den Lichtweg in umgekehrter Richtung, also „rückwärts“ durch das Spektrometer über die Optik für das Streulicht auf die Probe. Der Strahldurchmesser des He-Ne-Lasers kann durch eine zusätzliche Linse auf den des Streulichts vergrößert werden. Die optimale Justierung ist eingestellt, wenn der Spiegel S gut ausgeleuchtet ist, ohne dass an den Rändern Licht verloren geht, der Justierlaser die Probenoberfläche an der gleichen Stelle trifft wie der Kr^+ -Laser und das Streulicht von der Probe auf die Mitte des Eintrittsspalts fokussiert ist. Diese Einstellungen am Strahlengang zwischen Probe und Spektrometer wurden bei der Justierung von Einzelmessungen nicht mehr verändert.

Bei Veränderungen der Temperatur wurde daher zur Fokussierung der Probenoberfläche, die sich aufgrund thermischer Ausdehnung verschiebt, nicht die Position des Präzisionsverschiebetisches verändert, da sich dadurch auch der Spiegel S verschieben würde und nicht mehr optimal ausgeleuchtet wäre. Stattdessen wurde die Objektivlinse L_{obj} (siehe Abbildung 4.1) mit Hilfe eines Gewindes am Halterohr nachfokussiert.

Die mechanische Justierung ist besonderes beim Spiegel S wichtig, da die Bohrung durch

den Spiegel nur unwesentlich größer ist als der Strahldurchmesser und Wandberührungen teilweise nur schwer zu erkennen sind. Eine zusätzliche Justierhilfe ermöglicht es, den Strahl genau senkrecht einzustellen. Entscheidend dafür, ob die Messung gut justiert ist, ist letztendlich das Bild des Fokus am Eintrittsspalt. Durch Verschieben der zweiten Linse von PH2, des Magnetkryostaten und eventuell der Linse L3 (siehe Abbildung 4.1) wird ein möglichst kreisförmiger Fokus auf der Mitte des Eintrittsspalts eingestellt.

Um die Raman-Auswahlregeln aus Kapitel 3.2.1 anwenden zu können, ist die präzise Ausrichtung der Probe relativ zu den Lichtpolarisationsrichtungen wichtig. Die Kristallachsen wurden zunächst visuell mit Hilfe von Kamera 1 ausgerichtet. Zur Feinjustierung wurden Spektren in xy -Polarisation aufgenommen und versucht durch Drehung der Probe den Peak bei etwa 340 cm^{-1} , der nur in B_{1g} -Symmetrie zu sehen ist, bestmöglich zu unterdrücken. Das Drehen und Kippen der Probe bzw. das Bewegen des Spiegels S_P (siehe Abbildung 4.1) wurde bereits in Referenz [66] ausführlich beschrieben. Bei höheren Magnetfeldern hat sich die Probenposition etwas verändert. Um wieder auf dem selben Punkt der Oberfläche messen zu können, wurde durch Verschiebung des Kryostaten mit Hilfe des oben beschriebenen Luftkissens nachjustiert.

4.2.3 Einstellung der Licht-Polarisationen

Zur Beschreibung der Polarisationsrichtungen muss zunächst ein Koordinatensystem festgelegt werden. Wie in Abbildung 4.1 eingezeichnet, ist die x - z -Ebene die Parallele zur Ebene des optischen Tisches, in der sich der Strahl bewegt. Solange er sich in dieser Ebene befindet, zeigt z in Strahlrichtung und x nach links, wenn man dem Strahl hinterher blickt. Die y -Richtung zeigt rechtwinklig nach oben. Sie ist parallel zur Achse des Magnetkryostaten und damit auch zum \mathbf{B} -Feld.

Polarisationen ohne Magnetfeld

Wie die in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Polarisationen des Lichts ohne angelegtes Magnetfeld eingestellt werden, ist in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die 12 Uhr Position der Achse der optischen Komponenten entspricht 0° . Wenn man dem Strahl hinterher blickt werden positive Winkel gegen den Uhrzeigersinn und negative im Uhrzeigersinn aufgetragen. Der Kompensator hatte entweder keine phasenverschiebende Wirkung oder wurde als $\lambda/2$ - bzw. $\lambda/4$ -Plättchen benutzt. Die eingestellte Verschiebung der keilförmigen Platten des

Polarisation	Polarisator P2	Kompensator K		$\lambda/4$	Analysator P3	$\lambda/2$
xx	0°	90°		0°	0°	0°
xy	0°	90°		0°	90°	45°
x'x'	0°	67,5°	$\lambda/2$	-45°	45°	22,5°
x'y'	0°	67,5°	$\lambda/2$	-45°	-45°	-22,5°
LR	0°	45°	$\lambda/4$	45°	90°	45°
RR	0°	45°	$\lambda/4$	-45°	90°	45°

Tabelle 4.2: Einstellung der Lichtpolarisationen für Messungen ohne Magnetfeld. Die Bezeichnungen der optischen Komponenten entsprechen denen in Abbildung 4.1. Die Definition der Winkel ist im Text beschrieben.

Kompensators [35] betrug 13,54 mm für $\lambda/2$ und 11,86 mm für $\lambda/4$. Diese Werte wurden experimentell bestimmt. Es stellte sich als vorteilhaft heraus, die einfallende Polarisation mit dem Kompensator zu drehen. Dies verursachte wesentlich weniger Strahlversatz als die Verwendung des Polarisators P2.

Polarisationen mit Magnetfeld

Bei den Raman-Messungen im Magnetfeld treten zusätzliche Effekte auf, die berücksichtigt werden müssen. Der wichtigste ist der Faraday- oder magnetooptische Effekt, der im Folgenden beschrieben wird. Danach wird sein konkreter Einfluss auf die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente dargestellt.

Im Jahre 1845 entdeckte Michael Faraday, dass in isotropen, durchsichtigen Materialien die Schwingungsebene linear polarisierten Lichts von einem in Ausbreitungsrichtung angelegten Magnetfeld gedreht wird. [67] Der Winkel β , um den sich die Schwingungsebene dreht, ist proportional zur magnetischen Flussdichte B und zur Dicke des durchstrahlten Mediums d ,

$$\beta = VBd. \quad (4.1)$$

Der Proportionalitätsfaktor V , die Verdet-Konstante, hängt für ein bestimmtes Medium sowohl von der Frequenz ν (V wächst schnell mit ν), als auch von der Temperatur ab. Sie liegt für Gase etwa in der Größenordnung von 0,1 Bogenminuten $T^{-1} \text{ cm}^{-1}$, für Festkörper und Flüssigkeiten bei etwa 100 Bogenminuten $T^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Für eine positive

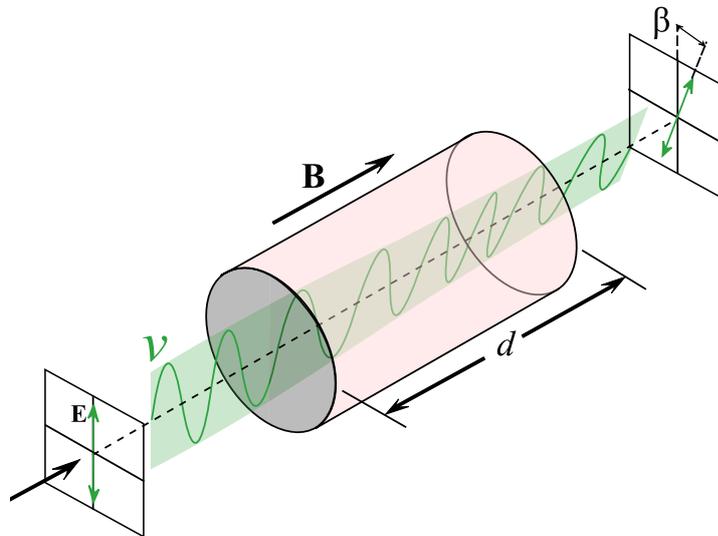


Abbildung 4.5: Schematische Zeichnung der Polarisationsdrehung β des Lichts der Frequenz ν beim Durchgang durch Materie der Dicke d in einem Magnetfeld \mathbf{B} (Faraday-Effekt).

Verdet-Konstante wirkt der magnetooptische Effekt linksdrehend für Licht, das sich parallel zum \mathbf{B} -Feld bewegt und rechtsdrehend, wenn es sich antiparallel zu \mathbf{B} ausbreitet. Im Unterschied zur natürlichen optischen Aktivität ändert sich also hier die Drehrichtung. Die Polarisationsdrehungen addieren sich daher, wenn das Licht nach der Reflexion an der Probe die Anordnung ein zweites Mal in entgegengesetzter Richtung durchläuft. Für den oben beschriebenen Magnetkryostaten wurde die Größe des Faraday-Effekts experimentell bestimmt. [63] Die Polarisationsdrehung geschieht im Wesentlichen beim Durchgang des Lichts durch die Objektiv-Linse L_{obj} und die drei Quarz-Fenster, da sich diese Komponenten direkt in der Bohrung des Magneten befinden. Das Streufeld verändert die Strahlpolarisation in den optischen Komponenten nahe des Magneten nicht merklich. [63] Die Polarisationsdrehung beträgt für Licht der Energie 19455 cm^{-1} $6,1^\circ$ und für Licht der Energie 21834 cm^{-1} $8,3^\circ$. Die Messunsicherheit beträgt 1° . Die Polarisationsdrehung nimmt also mit der Energie des Lichtes zu. Die Temperaturabhängigkeit ist vernachlässigbar.

Bei den Messungen im Feld muss der Faraday-Effekt berücksichtigt werden. Die Polarisation des einfallenden Lichts wird so eingestellt, dass die Drehung durch das Magnetfeld kompensiert wird und das Licht in der gewünschten Polarisation an der Probe ankommt. Auch die Polarisationen des Streulichts werden gedreht und die Einstellung der Analytoren muss dem angepasst werden. Der Magnet war stets so gepolt, dass das Feld die Polarisation gegen den Uhrzeigersinn dreht, wenn man dem Strahl hinterher blickt.

Die Veränderung der Polarisation durch Reflexion an einem Spiegel, dessen Oberfläche parallel zur x-Achse steht und zur y- oder z-Achse einen Winkel von 45° einschließt, lässt sich durch folgende Matrix beschreiben:

$$S_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

Zeigt die Polarisation in x-Richtung, bleibt sie unverändert, während die y- in die z-Richtung verkippt wird. Die Matrix

$$D_y = \begin{pmatrix} \cos\beta & 0 & \sin\beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\beta & 0 & -\cos\beta \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

beschreibt die Drehung des Polarisationsvektors um die y-Achse bei einmaligem Durchgang durch das \mathbf{B} -Feld. Da der Faraday-Effekt additiv ist, gilt

$$D_y(\beta) \cdot D_y(\beta) = D_y(2\beta). \quad (4.4)$$

Die gesamte Polarisationsveränderung beim Durchgang durch den Kryostaten wird also beschrieben durch:

$$S_x \cdot D_y(2\beta) \cdot S_x = \begin{pmatrix} \cos 2\beta & \sin 2\beta & 0 \\ \sin 2\beta & -\cos 2\beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

Eine Änderung der Polarisation durch die Reflektion an der Probe selbst wird hier nicht berücksichtigt. Für die Messungen mit Magnetfeld werden die in Tabelle 4.3 angegebenen Einstellungen verwendet. In $x'x'$ - und $x'y'$ -Polarisation wurden keine Messungen im Magnetfeld durchgeführt. Da die zirkularen Polarisationen LR und RR nicht durch das \mathbf{B} -Feld beeinflusst werden, sind die Einstellungen der optischen Komponenten identisch zu denen ohne Magnetfeld (siehe Tabelle 4.2).

Bei den Raman-Messungen im Magnetfeld treten dennoch, mit zunehmendem \mathbf{B} -Feld,

Polarisation	Polarisator P2	Kompensator K		$\lambda/4$	Analysator P3	$\lambda/2$
$B = 2\text{T}$						
xx	0°	51°	$\lambda/2$	-12°	78°	39°
xy	0°	51°	$\lambda/2$	-12°	-12°	-6°
$B = 4\text{T}$						
xx	0°	57°	$\lambda/2$	-24°	66°	33°
xy	0°	57°	$\lambda/2$	-24°	-24°	-12°
$B = 6\text{T}$						
xx	0°	65°	$\lambda/2$	-38°	52°	26°
xy	0°	65°	$\lambda/2$	-38°	-38°	-19°

Tabelle 4.3: Einstellung der Lichtpolarisationen für Messungen mit verschiedenen Magnetfeldern. Die Bezeichnungen der optischen Komponenten entsprechen denen in Abbildung 4.1. Die Definition der Winkel ist im Text beschrieben.

Fehlpolarisationen auf. Dies liegt vor allem daran, dass sich die Objektivlinse L_{obj} bereits im inhomogenen Feldbereich befindet. Daher wird die Polarisation von Strahlen, die an verschiedenen Stellen durch L_{obj} gehen, unterschiedlich stark gedreht, was nicht kompensiert werden kann.

4.2.4 Neue Optik zur Beleuchtung und Beobachtung der Probe

Da die Qualität der Raman-Messungen stark von der Beschaffenheit der Probenoberfläche abhängt, ist eine gute optische Abbildung wichtig, um eine saubere und nicht beschädigte Stelle auf der Probenoberfläche für die Messung auswählen zu können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb ein neues optisches System zur Verbesserung der Probenbeobachtung aufgebaut. Die Qualität der optischen Abbildung hängt entscheidend von der Beleuchtung der Probe ab. In den meisten modernen Labor-Mikroskopen wird daher die sogenannte Köhler-Beleuchtung verwendet. Sie wurde erstmals von August Köhler im Jahre 1893 vorgeschlagen [68] und gewährleistet eine für den bestmöglichen Kontrast optimierte Ausleuchtung der Probe.

Der Aufbau des neuen Beleuchtungs- und Beobachtungssystems ist in Abbildung 4.6

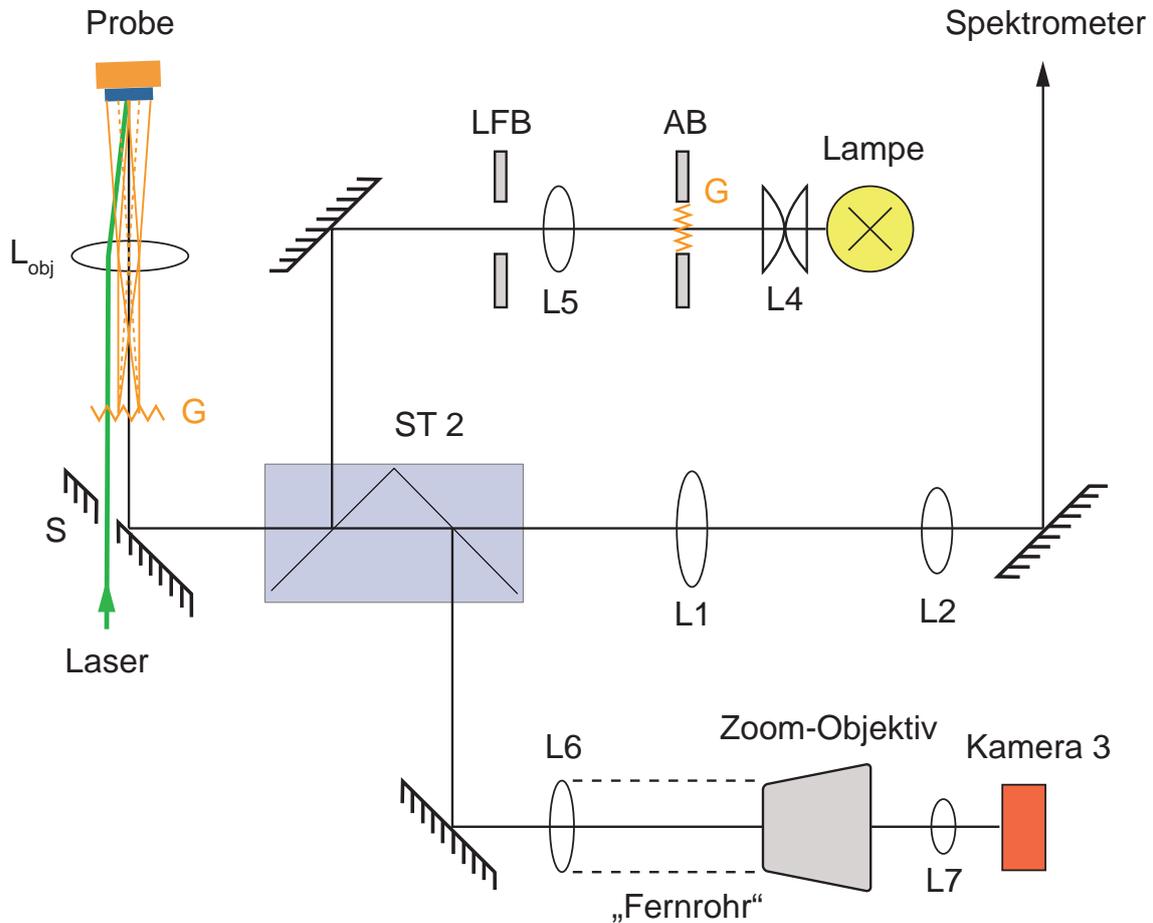


Abbildung 4.6: Das neue Proben-Beleuchtungs- und -Beobachtungssystem ist in den experimentellen Aufbau (Abbildung 4.1) integriert. Mit Hilfe der Strahlteiler ST 2 können der Beleuchtungs- und der Kamerazweig in den Strahlengang gebracht werden. Dies ermöglicht die Beleuchtung (Köhler-Beleuchtung) der Probe mit parallelem Licht unter möglichst vielen Richtungen (orange Lichtstrahlen) und optimiert dadurch den Kontrast der Abbildung. Gleichzeitig erreicht ein vergrößertes Bild der Probe die Kamera 3 und ein Teil des Streulichts das Spektrometer. Im Strahlengang ist eingezeichnet, wo reelle Bilder der Glühwendel G auftreten. Der Übersichtlichkeit wegen ist der Magnetkryostat nicht dargestellt.

schematisch dargestellt. Die neue Optik wird in den in Abbildung 4.1 gezeigten Strahlengang des Raman-Experiments integriert. In den Strahlengang des Streulichts können nun zwei zusätzliche Strahlteiler ST 2 (in Abbildung 4.6) eingeklappt werden. So ist eine Beleuchtung und Beobachtung der Probe möglich, während gleichzeitig ein Teil des Streulichts am Spektrometer ankommt. Dies ist wichtig für die Auswahl einer guten Stelle auf der Probenoberfläche und für die exakte Justierung der Messung. Bei der Aufnahme des eigentlichen Spektrums wird der Strahlteiler weggeklappt, so dass wieder das gesamte von der Probe gestreute Licht das Spektrometer erreicht.

Im Beleuchtungsarm dienen als Kollektor zwei plankonvexe Linsen L4 ($f = 25$ mm; $\varnothing 22,4$ mm und $f = 40$ mm; $\varnothing 20$ mm), die das divergente Licht der Lampe sammeln und die Glühwendel G auf etwa 1 cm vergrößert, auf die Öffnung der Blende AB abbilden. Der Achromat L5 ($f = 60$ mm; $\varnothing 38$ mm) erzeugt ein etwa 3 cm großes Bild der Glühwendel in der bildseitigen Brennebene der Objektivlinse L_{obj} . Die Probenoberfläche wird somit mit parallelem Licht unter möglichst vielen Richtungen gleichmäßig hell beleuchtet. Die Aperturblende AB bestimmt den maximalen Winkel, unter dem die nach der Objektivlinse parallelen Strahlenbündel auf die Probenoberfläche treffen. Die Öffnung der Aperturblende beeinflusst daher zusammen mit der Apertur der Objektivlinse die tatsächliche numerische Apertur und damit das Auflösungsvermögen des gesamten Abbildungssystems. In dem beinahe parallelen Strahlengang nach dem Achromaten L5 befindet sich die sogenannte Leuchtfeldblende LFB. Das Bild der Blende LFB wird durch die Objektivlinse L_{obj} auf die Probenoberfläche fokussiert. Sie dient damit als virtuelle Quelle parallelen Lichts mit variablem Durchmesser. Über die Leuchtfeldblende kann man die Größe des beleuchteten Bereichs auf der Probe einstellen. Die Leuchtfeldblende sollte gut zentriert und so eingestellt sein, dass der beleuchtete Bereich nur minimal größer ist, als der Probenausschnitt, der auf den CCD-Chip der Kamera abgebildet wird. So kann eine Aufhellung des Bildes und damit eine Verschlechterung des Kontrasts durch blendendes Licht aus der Umgebung des Blickfeldes minimiert werden. Die Leuchtfeldblende hat keinen Einfluss auf die numerische Apertur, die optische Auflösung, oder die Intensität der Beleuchtung.

Die Beobachtung der Probe erfolgt über ein „Fernrohr“ mit 7-fachem optischen Zoom. Es besteht aus einem langbrennweitigen Achromaten L6 ($f = 300$ mm; $\varnothing 40$ mm oder $f = 200$ mm; $\varnothing 40$ mm) und dem Zoom-Objektiv einer Fotokamera (Schneider-Kreuznach Macro-Variogon, 1,2/7-50). Eine achromatische Linse L7 ($f = 50$ mm; $\varnothing 30$ mm) bildet die Probe etwa 4- bis 26-fach vergrößert auf den etwa 6×5 mm² großen CCD-Chip von Kamera 3 ab. Mit einem Glasmaßstab wurde verifiziert, dass Strukturen von 10 μm Größe in der Abbildung klar getrennt werden können. Der 7-fache optische Zoom bietet die Möglichkeit die Größe der Abbildung an die Probengröße anzupassen und ist besonders bei kleinen Proben sehr hilfreich. [69]

Im Vergleich zum alten Beleuchtungs- und Kamerasystem (Lampe und Kamera 1 in Abbildung 4.1), mit dem, bei schlechterer Bildqualität, nur eine etwa 10-fache Vergrößerung möglich ist, stellt das neue Abbildungssystem eine deutliche Verbesserung dar.

4.3 Datenauswertung

Nach dem Aufbau des Experiments besteht ein weiterer Teil dieser Arbeit darin, alle für die Auswertung der Messungen nötigen Informationen über die neue Apparatur zu sammeln. Dazu wird zunächst das Untergrund-Signal experimentell bestimmt. Zur Auswertung der Rohdaten werden Origin C-Programme erstellt, die eine gewichtete Addition der Spektren ermöglichen. Weiterhin wird in Stokes-Anti-Stokes-Messungen die Temperatur der Probe im Laserfokus bestimmt. Schließlich wird in einem Analyseverfahren getestet, wie genau sich die Lichtpolarisationen einstellen lassen.

4.3.1 Untergrund

Für eine quantitative Analyse der Spektren ist es wichtig, den Untergrund experimentell zu bestimmen. Es setzt sich zusammen aus dem Dunkelstrom der CCD-Kamera von etwa 10^{-4} Elektronen/Stunde und einem Ausleserauschen von weniger als 10 Elektronen pro Auslesevorgang. [70] Bei Messungen mit einem hohen Energieübertrag spielt auch das Restlicht im Labor, das ins Spektrometer gelangt, eine Rolle. Wie sich herausstellte, ist der Untergrund für verschiedene Integrationszeiten t sehr unterschiedlich. Für kleine t haben die in Abschnitt 4.1.2 erwähnten streifenförmigen Fluktuationen auf dem CCD-Chip großen Einfluss auf den Untergrund. Daher wurde er für alle verwendeten Integrationszeiten separat bestimmt und von den gemessenen Spektren subtrahiert.

Integrationszeit $t = 30$ s

Diese Integrationszeit wurde nur für eine der Magnon-Messungen in Kapitel 5.2 verwendet. Wegen der kurzen Messzeit wird das Binning der Kamera auf 32 erhöht. Zur Bestimmung des Untergrunds wurde ein Spektrum von 38 bis 630 cm^{-1} , bzw. von 5865 bis 6077 cm^{-1} bei blockiertem Laserstrahl direkt vor bzw. nach der Messung des Zwei-Magnon-Spektrums aufgenommen. Durch lineare Interpolation erhält man als Näherung für die Untergrund-Intensität

$$U(30 \text{ s}, \Omega) = \Omega \cdot 2,71956 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cps}}{\text{cm}^{-1}} + 0,65903 \text{ cps.}^1 \quad (4.6)$$

¹cps bedeutet „counts per second“; $1 \text{ cps} \approx 4 \cdot 10^{-19} \text{ W}$ bei einer Photonen-Wellenlänge von etwa 530 nm

Bei Messungen über einen großen Energie-Bereich ist die Steigung der Gerade nicht vernachlässigbar. Der Untergrund erhöht die Intensität bei 6000 cm^{-1} um $1,63 \text{ cps}$, bzw. $15,8 \text{ cps}$ nach der Sensitivitätskorrektur (siehe Anhang A.3). Besonders bei großen Energien trägt vermutlich das (rote) Restlicht im Raum zum Untergrund bei, was den Anstieg mit Ω erklärt. Fluktuationen im Untergrund sind aufgrund des großen Binnigs ($b = 32$) und der damit, im Vergleich zum Untergrund, höheren Intensität gering.

Integrationszeit $t = 100 \text{ s}$

Bei den Messungen an der undotierten Probe betrug die Integrationszeit 100 Sekunden. Zur Bestimmung des Untergrundes wurden bei blockiertem Laser nacheinander zehn Spektren gemessen. Bei einem linearen Fit der Daten beträgt die Steigung im Mittel $3,50786 \cdot 10^{-5} \text{ cps/cm}^{-1}$. Der Mittelwert des y-Abschnitts ist $-0,03466 \text{ cps}$. Während sich die Steigung kaum verändert, fluktuiert der y-Abschnitt von Messung zu Messung um bis zu $0,08307 \text{ cps}$. Da dies in der Größenordnung des Messsignals der Proben in xy-Polarisation liegt, ist es bei dieser Integrationszeit nicht sinnvoll, einen mittleren Untergrund von den Spektren abzuziehen, vielmehr muss bei jeder Einzelmessung der y-Abschnitt mit bestimmt werden (siehe Kapitel 4.1.2), um die Intensitäten verschiedener Messungen miteinander vergleichen zu können. Der Untergrund nimmt teilweise auch negative Werte an, da die Elektronik des Spektrometers eine Konstante zum Messsignal addiert, um zu gewährleisten, dass der Analog-Digital-Wandler nur positive Signale verarbeiten muss. Die Konstante kann frei gewählt werden und wird anschließend wieder subtrahiert.

Integrationszeit $t = 200 \text{ s}$

Bei den meisten Messungen betrug die Integrationszeit 200 s. Da der Untergrund bisher stark fluktuierte, wird nun zunächst bei jedem Spektrum das Untergrundniveau mitbestimmt (siehe Kapitel 4.1.2). Bei dieser, aufgrund der längeren Messzeit genaueren, Untergrund-Bestimmung ist ein exponentieller Abfall der Intensität am linken Rand der Spektren sichtbar. Dieser verschwindet selbst dann nicht, wenn der Eintrittsspalt des Spektrometers geschlossen ist. Zusätzlich verschiebt er sich bei Veränderung der zentralen Wellenlänge des Spektrometers. Daher handelt es sich vermutlich um ein Artefakt der

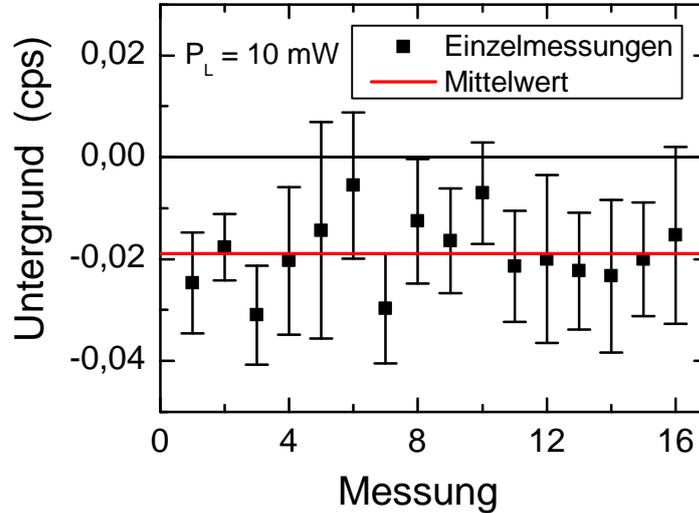


Abbildung 4.7: Schwankung des Untergrundes der Messungen aus Tabelle 4.4. Die schwarzen Quadrate stellen den Mittelwert der Intensität der letzten 15–20 Messpunkte der im Spektrometer abgeschnittenen Spektren dar. Die Fehlerbalken sind die Standardabweichungen (Gleichung (4.8)) von diesem Wert. Der mittlere Untergrund (rote Linie) ist konstant im Rahmen der Messgenauigkeit.

CCD-Kamera. Das Untergrund-Signal kann durch eine Exponentialfunktion der Form

$$U(200\text{ s}, \Omega) = A \cdot \exp\left(-\frac{\Omega}{B}\right) + \bar{U}_0 \quad (4.7)$$

angenähert werden. Die Parameter A und B sind Konstanten und wurden aus Messungen mit abgedecktem Laserstrahl bestimmt. \bar{U}_0 ist das Untergrund-Niveau bei großen Wellenzahlen, also weit von dem exponentiellen Anstieg entfernt. Der Wert wird jeweils aus den letzten 15 Punkten des Spektrums durch Mittelwert-Bildung berechnet. Abbildung 4.7 zeigt für 16 verschiedene Messungen den Wert des Parameters \bar{U}_0 . Die Fehlerbalken ΔU_0 in Abbildung 4.7 stellen die Standardabweichung

$$\Delta U_0 = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (U_{0,i} - \bar{U}_0)^2} \quad (4.8)$$

von \bar{U}_0 dar. In Tabelle 4.4 sind die verwendeten Einzelmessungen aufgelistet.

Bei der 8. Messung (071221_020) war der Laserstrahl blockiert. Dass auch diese Messung nicht von den anderen abweicht, zeigt, dass die Ursache des gemessenen Untergrund-

Messung	Probe: YBCO mit	Messdatum	Polarisation	Temperatur	Magnetfeld
071214_004	Ca 8% ID:071207	14.12.2007	xy	100K	0T
071214_007	Ca 8% ID:071207	14.12.2007	xy	100K	2T
071214_010	Ca 8% ID:071207	14.12.2007	xx	100K	6T
071214_012	Ca 8% ID:071207	14.12.2007	xx	150K	6T
071220_001	Ca 2% ID:071221	20.12.2007	xx	150K	0T
071220_005	Ca 2% ID:071221	20.12.2007	xx	150K	0T
071221_020	Ca 2% ID:071221	21.12.2007	xy	145K	6T
071221_020	Ca 2% ID:071221	21.12.2007	xy	145K	6T
080124_016	Ca 2% ID:080120t	24.01.2008	xx	100K	6T
080124_017	Ca 2% ID:080120t	24.01.2008	xx	100K	6T
080128_020	Ca 2% ID:080120t	28.01.2008	xy	50K	4T
080128_021	Ca 2% ID:080120t	28.01.2008	xy	50K	4T
080206_004	Ca 2% ID:071221t	06.02.2008	xx	70K	0T
080206_006	Ca 2% ID:071221t	06.02.2008	xy	70K	0T
080206_007	Ca 2% ID:071221t	06.02.2008	xx	50K	0T
080206_009	Ca 2% ID:071221t	06.02.2008	xy	50K	0T

Tabelle 4.4: Tabelle der für die Bestimmung des Untergrunds bei $t = 200$ s verwendeten Einzelmessungen. Um zu zeigen, dass der Untergrund unabhängig von der Probe, dem Tag der Messung, den Polarisationen, der Temperatur oder dem externen Magnetfeld ist, werden Messungen mit möglichst unterschiedlichen äußeren Bedingungen für die Untergrund-Bestimmung ausgewählt. Diese Messungen sind der Reihe nach in Abbildung 4.7 eingetragen.

Signals tatsächlich die CCD-Kamera ist und nicht ein Signal von Probe oder Laser. Im Rahmen des Messfehlers ist das Untergrund-Signal nicht von der Probe, den Polarisationen, der Temperatur oder dem Magnetfeld abhängig. Auch an verschiedenen Tagen änderte sich der Untergrund nicht signifikant.

Diese Ergebnisse zeigen, dass es für $t = 200$ s nicht nötig ist, den Untergrund für jede Messung neu zu bestimmen, sondern die Mittelwerte $A = 1,74347$ cps, $B = 14,14615$ cm⁻¹ und $\bar{U}_0 = -0.01885$ cps für die Parameter der Exponentialfunktion (4.7) verwendet werden können. Eine Integrationszeit von $t = 200$ s stellte sich als beste Lösung heraus und wurde daher bei den meisten Messungen verwendet. Der Untergrund ist nahezu Null, fluktuiert nicht und kann einfach subtrahiert werden.

4.3.2 Auswertungsprogramme

Um die Statistik der Spektren zu verbessern wurden Origin C-Programme erstellt, die mehrere Einzelmessungen gewichtet addieren. Dazu werden erst durch lineare Interpolation Datenpunkte zwischen den Messpunkten berechnet, die auf ganzzahligen Wellenzahlen liegen. Obwohl dadurch die Spitzen der Peaks im Spektrum geringfügig abgeschnitten werden, ist die Interpolation notwendig, um die Intensitäten von mehreren, gegeneinander verschobenen Spektren gewichtet addieren zu können. Durch die Addition mehrerer Einzelmessungen kann die Statistik der Spektren verbessert werden. Weiterhin waren Programme zur automatischen Untergrund-Korrektur nötig. Der Parameter \bar{U}_0 wird nach Gleichung (4.7) aus den letzten Messpunkten jedes Spektrums individuell bestimmt und der Untergrund anschließend subtrahiert. Die Daten werden außerdem mit dem Bose-Faktor $(1 - \exp[-\hbar\Omega/k_B T])$ multipliziert, um nach dem Fluktuations-Dissipations-Theorem (3.11) aus der verallgemeinerten Strukturfunktion die Raman-Response-Funktion zu erhalten. Schließlich wird die Intensität der Spektren noch auf die absorbierte Laserleistung normiert. Da das Laserlicht beinahe senkrecht auf die Probenoberfläche einfällt, ist die Abhängigkeit der absorbierten Leistung von der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes vernachlässigbar. Das Reflexionsvermögen R einer Kristalloberfläche ist gleich dem Verhältnis der Intensitäten von reflektiertem und einfallendem Licht. Bei senkrechter Inzidenz gilt nach [42]:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2} \quad (4.9)$$

n und κ ist der Real- bzw. Imaginärteil des komplexen Brechungsindex. Der absorbierte Anteil A des Lichts beträgt $A = 1 - R$. Optimal dotiertes YBCO hat einen komplexen Brechungsindex von $\hat{n} = 1,83(1 + i \cdot 0,39)$. [35] Damit ergibt sich, dass knapp 90% der eingestrahlten Laserleistung von der Probe absorbiert werden, etwa 10% werden reflektiert. Die gemessene Raman-Intensität wird daher durch 90% der eingestrahlten Laserleistung dividiert und in cps/mW angegeben. Bei Spektren mit großen Energieüberträgen wird außerdem durch die normierte Sensitivitätsfunktion dividiert (siehe Anhang A.4).

4.3.3 Stokes- und Anti-Stokes-Messungen

Im Fokus des Laserstrahls wird die Probe je nach absorbierte Leistung lokal aufgeheizt. Die Abfuhr der Wärme erfolgt hauptsächlich über den Kontakt zum Kühlfinger. Ein

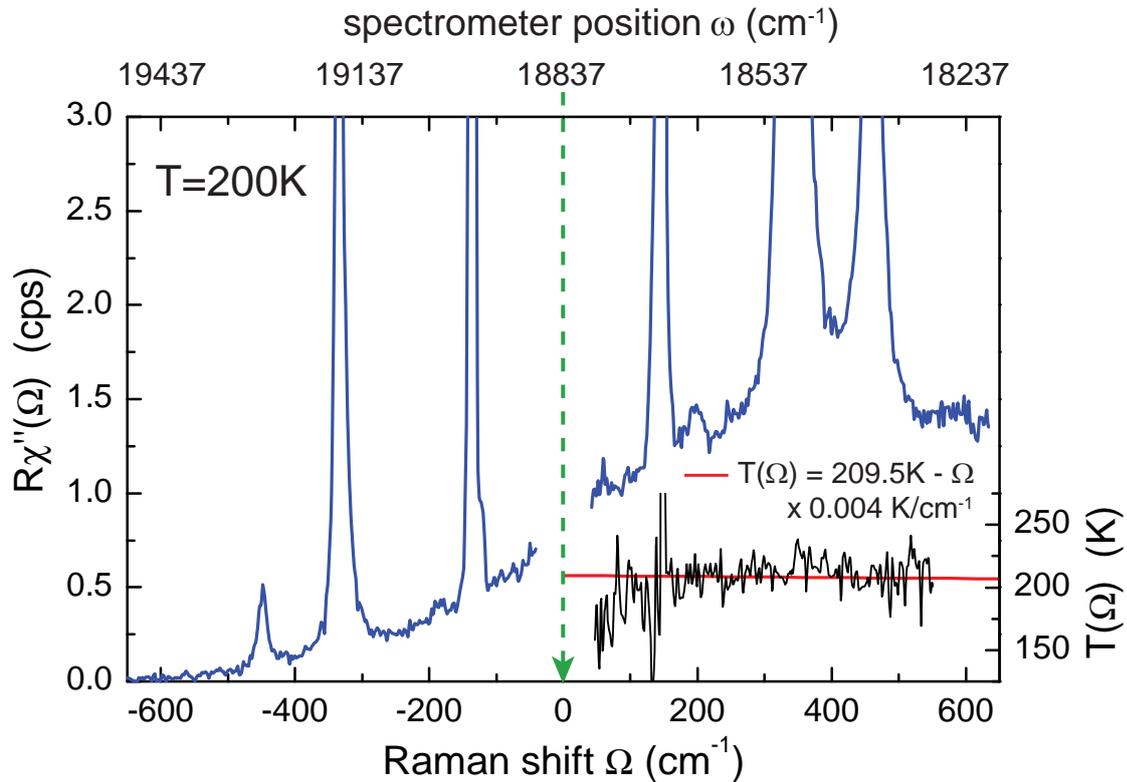


Abbildung 4.8: Stokes- und Anti-Stokes Spektrum einer mit 2% Ca dotierten Y-123 Probe. Am Probenhalter wurde eine Temperatur von $T = 200$ K gemessen. Die Spektren (blau) sind in xx -Polarisation gemessen. Weiterhin sind die nach Gleichung (4.10) berechneten Temperaturen (schwarz) und deren linearer Fit (rot) eingezeichnet.

Teil wird durch Konvektion des die Probe umgebenden Helium-Gases abgeführt. Durch einen Vergleich der Intensitäten von Stokes- und Anti-Stokes-Spektren kann mit Hilfe der Formel (3.3) die tatsächliche Temperatur am Ort der Messung bestimmt werden. [71, 50]

Abbildung 4.8 zeigt das Stokes- und das Anti-Stokes-Spektrum einer mit 2% Ca dotierten Y-123 Probe. Am Probenhalter wurde eine Temperatur von 200 K gemessen. Nach dem Subtrahieren des Untergrundes und der Sensitivitätskorrektur A.3, wurde die Position der Laserlinie so verschoben, dass die Phononen-Peaks symmetrisch zur Laserlinie sind. Mit Formel (3.3), erhält man durch Auflösen nach T

$$T(\Omega) = \frac{\hbar\Omega}{k_B} \left\{ -\ln \left[\frac{I_{AS}}{I_{ST}} \left(\frac{\omega_i - \Omega}{\omega_i + \Omega} \right)^2 \right] \right\}^{-1}. \quad (4.10)$$

Damit wird punktweise die Temperatur im Laserfokus als Funktion des Energieübert-

rags Ω berechnet. Ein linearer Fit, rot eingezeichnet, ergibt $T(\Omega) = 209,5 \pm 4 \text{ K} - 0,004 \pm 0,011 \text{ K/cm}^{-1}$. Die Probe erwärmt sich somit im Laserfokus um etwa 10 K bzw. 1 K/mW. Die, im Vergleich zum Fehler, sehr kleine Steigung der Fit-Geraden zeigt, dass die Lasererwärmung zwischen 0 und 600 cm^{-1} nur sehr schwach vom Energieübertrag Ω abhängig ist. Der starke Abfall der berechneten Temperatur unterhalb von 100 Wellenzahlen ist unphysikalisch, da die Probe nicht kälter sein kann, als der mit dem Kühlfinger des Kryostaten verbundene Probenhalter. Der Mittelwert wird dadurch aber kaum beeinflusst. Weit weg von der Laserlinie macht sich aufgrund der exponentiellen Abnahme der Anti-Stokes-Intensität das statistische Rauschen immer stärker bemerkbar und die Temperaturbestimmung wird ungenau. Weiterhin ist in der Abbildung eine leicht asymmetrische Linienform der Phononen-Peaks erkennbar, die nicht symmetrisch zur Laserlinie ist. Daher kann es sich hierbei nicht um einen Effekt mit einer physikalischen Ursache handeln, sondern vermutlich nur um ein Artefakt des Spektrometers, dessen Ursache aber momentan nicht klar ist.

Bei tiefen Temperaturen nimmt die Intensität auf der Anti-Stokes-Seite exponentiell mit T ab (siehe Abbildung 3.2). Für Temperaturen kleiner 100 K ist eine quantitative Stokes-Anti-Stokes-Analyse nicht mehr möglich. [50] Aufgrund der mit T abnehmenden Wärmeleitung erwartet man eine etwas stärkere Aufheizung der Probe. Aus einem bei 90 K gemessenen Spektrum wurde, unter diesen Vorbehalten, eine Temperatur von $T(\Omega) = 99,6 \text{ K} + 0,08 \text{ K/cm}^{-1}$ errechnet. Auffallend ist der relativ steile Anstieg der Fit-Geraden mit Ω .

Die Erwärmung ist stark materialabhängig, zeigt jedoch nur eine schwache Abhängigkeit von der Dotierung [50] und vom Energieübertrag. Sie kann deshalb bei den in dieser Arbeit benutzten niedrig-dotierten Y-123 Proben als konstant betrachtet werden. Bei der Auswertung aller Spektren wurde die Temperatur aufgrund der Lasererwärmung um +1 K pro mW absorbiertes Laserleistung korrigiert.

4.3.4 Polarisationsanalyse

Bereits aus Tabelle 3.1 ist ersichtlich, dass man in den gemessenen Spektren, bei jeder Einstellung der Polarisatoren, jeweils eine Summe aus zwei Symmetriebeiträgen erhält. Um die Symmetrien isoliert betrachten zu können, müssen sowohl die linearen, als auch die zirkularen Polarisierungen gemessen werden. Durch Addition bzw. Subtraktion der gemessenen Intensitäten kann man mit folgenden Gleichungen den Raman Response in

den einzelnen Symmetrien berechnen:

$$A_{1g} = \frac{1}{3} \left[xx + x'x' + LL - \frac{1}{2}(xy + x'y' + LR) \right] \quad (4.11)$$

$$A_{2g} = \frac{1}{3} \left[xy + x'y' + LL - \frac{1}{2}(xx + x'x' + LR) \right] \quad (4.12)$$

$$B_{1g} = \frac{1}{3} \left[xx + x'y' + LR - \frac{1}{2}(xy + x'x' + LL) \right] \quad (4.13)$$

$$B_{2g} = \frac{1}{3} \left[xy + x'x' + LR - \frac{1}{2}(xx + x'y' + LL) \right] \quad (4.14)$$

Vor der Polarisationsanalyse wird erst noch ein Konsistenztest durchgeführt. Dazu werden jeweils die xx und xy , die $x'x'$ und $x'y'$ bzw. die LL und LR Spektren addiert. In jeder dieser drei Summen sind alle möglichen Polarisationskomponenten enthalten, daher müssen ihre Intensitäten deckungsgleich sein. Durch Multiplikation mit einer Konstante wurden die Mittelwerte der beiden Spektren geringerer Intensität an den des Spektrums mit der höchsten Zählrate angeglichen. Durch die Mittelwertbildung über alle Messpunkte wird das Kontinuum viel stärker gewichtet als die Phononen. Bei den Messungen an der undotierten Probe, siehe Abbildung 4.10, sind aufgrund der niedrigen Integrationszeit von $t = 100$ s und des fluktuierenden Untergrundes, siehe Kapitel 4.3.1, mit 2% (LR und LL) bzw. 20% (xx und xy) recht große Intensitätskorrekturen nötig. Diese sind zum Teil auch durch Abweichungen in der Feinjustierung bedingt. Die in Abbildung 4.9 dargestellten Spektren der 8% Ca dotierten Probe müssen nur um je 1,3% (xx und xy) bzw. je 6,5% (LR und LL) korrigiert werden. Die bessere Übereinstimmung liegt auch an der längeren Integrationszeit von $t = 200$ s. Beim Umstellen der Polarisierungen wird durch das Drehen des Analysators der Lichtstrahl etwas parallel versetzt. Dadurch verschiebt sich die Position des Fokus am Eintrittsspalt. Diese vertikale Verschiebung führt zu einer Energie-Verschiebung der Spektren, so dass die Peak-Positionen nicht mehr genau übereinstimmen. Die für die Polarisationsanalyse nötigen Korrekturen betragen zwischen 0 und $1,4 \text{ cm}^{-1}$ in der undotierten Probe und bis zu 1 cm^{-1} bei der mit 8% Ca dotierten.

Die so erhaltenen reinen Symmetrien sind in den Abbildungen 4.10 und 4.11 gezeigt. Besonders bei den Phononen sind trotz der oben beschriebenen Korrekturen Beiträge zu beobachten, die nicht symmetriekompatibel sind. Das gilt besonders für die Linien bei 140 cm^{-1} (A_{1g}) und bei 340 cm^{-1} (B_{1g}). Sie tauchen jeweils auch in allen anderen Symmetrien auf. Ursachen dafür sind

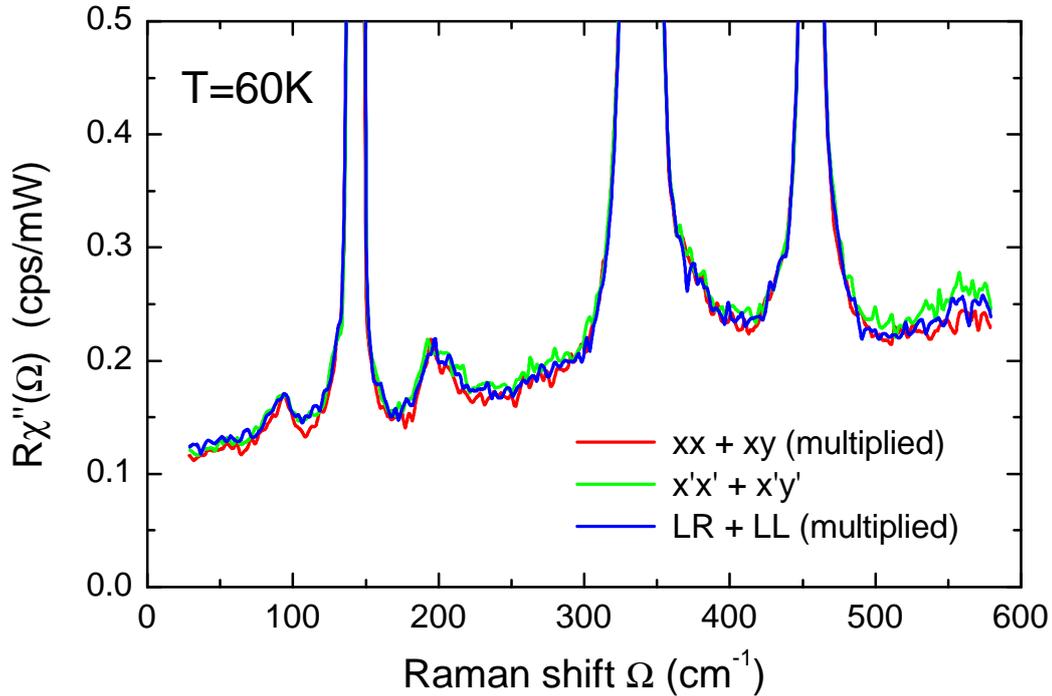


Abbildung 4.9: Konsistenztest der Polarisationsanalyse einer mit 8% Ca dotierten Probe bei $T=60\text{K}$. Gezeigt sind Spektren, die so mit einem konstanten Faktor multipliziert wurden, dass sie möglichst deckungsgleich werden. Rot: $R\chi''_{xx} \cdot 1,013 + R\chi''_{xy} \cdot 1,013$. Grün: $R\chi''_{x'x'} + R\chi''_{x'y'}$. Blau: $R\chi''_{RL} \cdot 1,065 + R\chi''_{LL} \cdot 1,065$. Die Intensitätsschwankungen der Einzelmessungen betragen also nur wenige Prozent.

- Fehlpolarisationen, die bei der Reflexion an den Spiegeln entstehen,
- Spannungsdoppelbrechung in den optischen Komponenten vor der Probe und
- Abweichungen der Peak-Positionen in verschiedenen Polarisierungen.

Fehlpolarisationen aufgrund der Ausrichtung der Probe spielen hier keine Rolle, da sich diese Beiträge bei dem Rechenverfahren gegenseitig genau aufheben. [72] Im 8% Ca dotierten Y-123 Kristall sind außerdem, z.B. in B_{2g} -Symmetrie bei 340 cm^{-1} , Über- und Unterschwinger erkennbar, die aufgrund kleiner Verschiebungen der Peak-Positionen entstehen. Der in B_{2g} -Symmetrie sichtbare Anstieg bei kleinen Wellenzahlen wird im nächsten Unterkapitel genauer untersucht.

Die A_{2g} Symmetrie ist in den Kupraten nicht aktiv [73], oder zumindest unterhalb von 1000 cm^{-1} vernachlässigbar. [35] Unter der Annahme $\chi''_{A_{2g}} = 0$ vereinfachen sich die

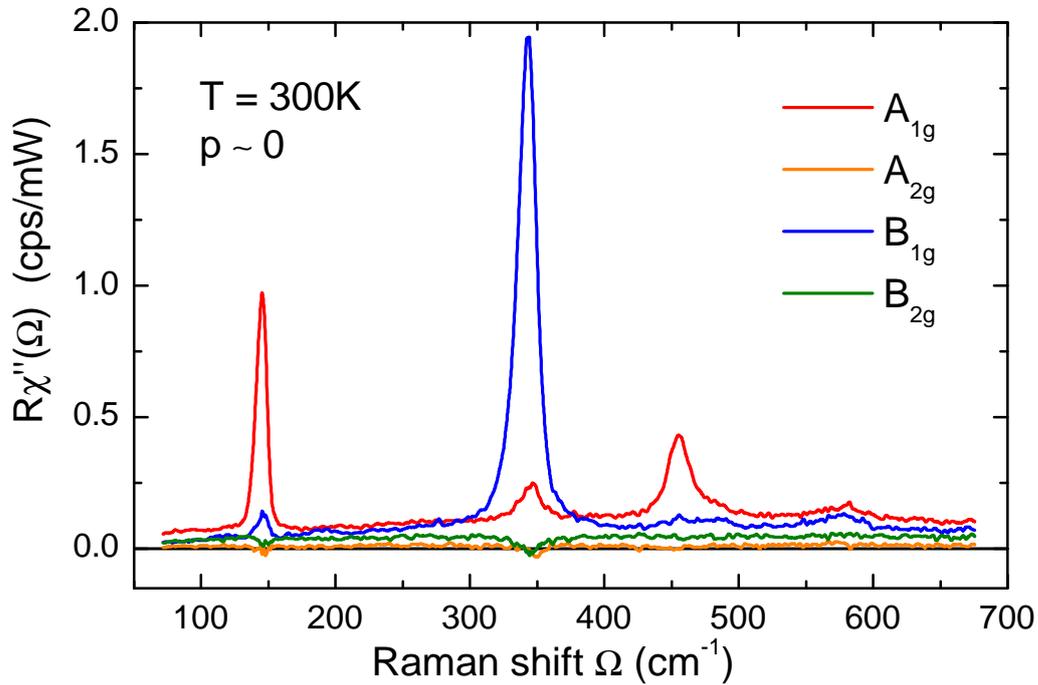


Abbildung 4.10: Darstellung der einzelnen Symmetrien in undotiertem Y123 bei ca. 300 K und einer Integrationszeit von $t = 100$ s

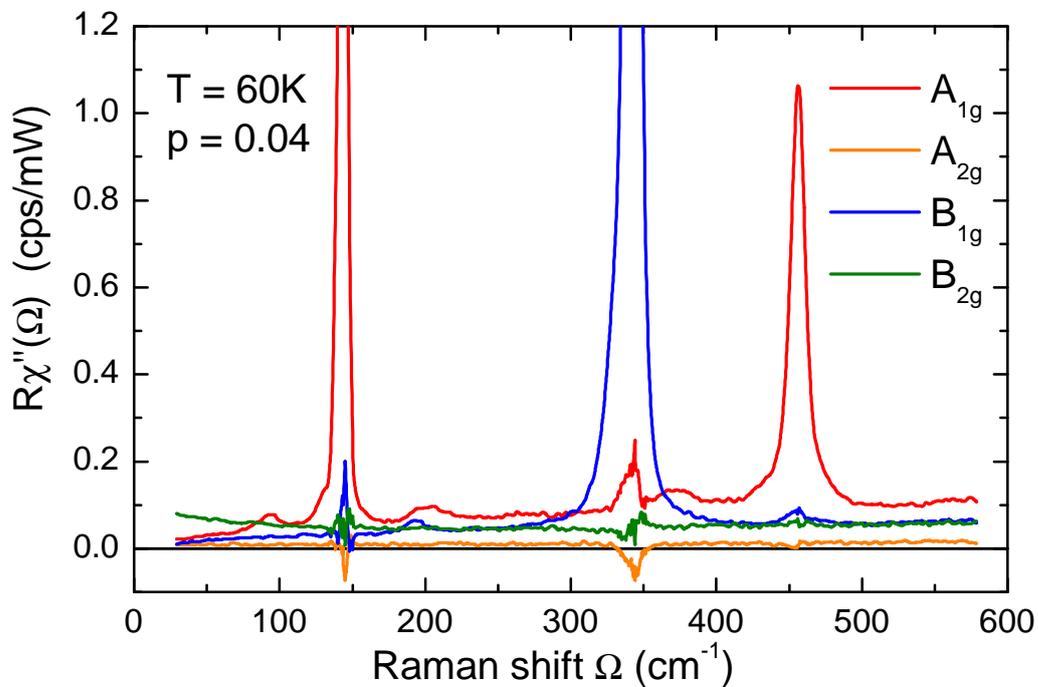


Abbildung 4.11: Darstellung der einzelnen Symmetrien in $Y_{0,91}Ca_{0,08}Gd_{0,01}Ba_2Cu_3O_{6+x}$ bei 60 K und einer Integrationszeit von $t = 200$ s

Gleichungen (4.14) zu

$$A_{1g} = \frac{1}{2} [xx + x'x' - xy - x'y'] \quad (4.15)$$

$$A_{2g} = 0 \quad (4.16)$$

$$B_{1g} = x'y' \quad (4.17)$$

$$B_{2g} = xy \quad (4.18)$$

und die isolierten Symmetrien lassen sich auch ohne Verwendung zirkularer Polarisationen berechnen.

Insgesamt zeigte sich bei dieser Analyse, dass die Polarisierungen sehr genau eingestellt werden können und die Intensitäts-Schwankungen zwischen einzelnen Messungen bei einer Integrationszeit von 200 Sekunden nur wenige Prozent betragen (Abbildung 4.9).

4.4 Proben

Alle in dieser Arbeit untersuchten Y-123 Proben wurden von A. Erb im Kristalllabor des Walther-Meißner-Instituts hergestellt. Um hochreine Einkristalle zu erhalten, wird als Tiegelmateriale BaZrO₃ verwendet. [44] In Tabelle 4.5 sind die verwendeten Einkristalle und ihre Eigenschaften aufgeführt.

Die Dotierung der Proben wird über den Ca-Gehalt eingestellt. Damit die O-Dotierung der Kristalle möglichst gering ist, werden die Proben vor dem Einbau in den Kryo-

Probe	ID	p	Temperbedingungen
Y ₁ Ba ₂ Cu ₃ O _{6+x}	070926	$p \approx 0$	nicht getempert
(Y _{0,97} Ca _{0,02} Gd _{0,01})Ba ₂ Cu ₃ O ₆	071221t	$p = 0,01$	eine Woche bei 800°C in Ar-Atmosphäre getempert
(Y _{0,97} Ca _{0,02} Gd _{0,01})Ba ₂ Cu ₃ O ₆	080120t	$p = 0,01$	eine Woche bei 800°C in Ar-Atmosphäre getempert
(Y _{0,91} Ca _{0,08} Gd _{0,01})Ba ₂ Cu ₃ O _{6+x}	071207	$p \approx 0,04$	nicht getempert

Tabelle 4.5: Liste der (Y_{0,99-y}Ca_yGd_{0,01})Ba₂Cu₃O_{6+x} Proben, die in den Messungen verwendet werden. Angegeben sind jeweils auch die Identifikationsnummern der Proben, die Dotierung p und die Temperbedingungen.

statten eine Woche bei etwa 800°C in Ar-Atmosphäre getempert. Danach beträgt der O-Gehalt etwa $O_{6,05}$. Bei nicht neu getemperten Proben stellt sich mit der Zeit ein O-Gehalt zwischen etwa $O_{6,1}$ und $O_{6,3}$ ein. Die Temper-Bedingungen, um andere Sauerstoff-Dotierungen herzustellen, finden sich in Referenz. [74]

Bei einer Ca-Dotierung von 2% wurden Messungen an verschiedenen Proben gleicher Dotierung durchgeführt. Probe 071221t wurde auch vor dem Tempervorgang untersucht. Für die ESR-Messungen wurde Probe 080120t verwendet. [75] Da geplant ist, auch andere Proben mit ESR zu untersuchen, enthalten alle Kristalle einen Gd-Anteil von etwa 1%.

Bei Probe 080120t, die nominell mit 2% Ca dotiert ist, wurde der Grad der Dotierung durch eine ESR-Messung überprüft. Abbildung 4.12 zeigt die Ableitung der Absorption in der Nähe des $7/2 - 5/2$ Gd^{3+} ESR-Übergangs. In der Nähe des Hauptüberganges gibt es mehrere kleinere Nebenübergänge, die in Abbildung 4.12 mit Pfeilen gekennzeichnet sind. Die Nebenübergänge sind energievverschoben und entstehen z.B., wenn sich ein Gd-Atom zufällig in der Nähe eines Ca-Atoms oder eines weiteren Gd-Atoms befindet. Da dies aufgrund der geringen Ca- bzw. Gd-Konzentrationen nur selten vorkommt, ist die

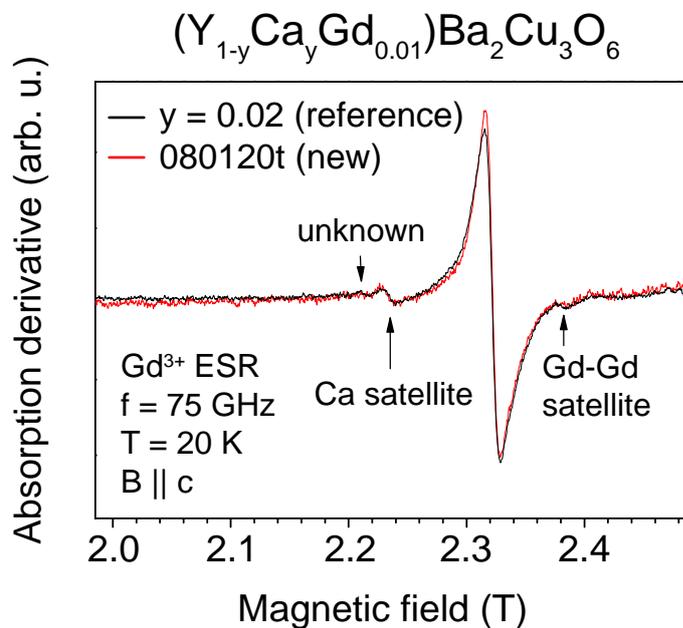


Abbildung 4.12: Der $7/2 - 5/2$ ESR-Übergang bei 75 GHz für $\mathbf{B} \parallel c$ wird zur Bestimmung des Kalzium-Gehalts benutzt. Der Ca-Peak einer Referenz-Probe (schwarz) mit bekanntem Ca-Gehalt ($y = 0,02$) wird mit der Messung an der neuen Probe Y123-080120t (rot) verglichen. Die gute Übereinstimmung bestätigt einen Ca-Gehalt von 2%. Messung von K. Nagy.

Absorption für diese Übergänge sehr schwach, jedoch kann man über ihre Stärke die Ca bzw. Gd-Konzentration bestimmen. Dazu wird das Signal mit dem einer Referenz-Probe verglichen, deren Ca-Gehalt mit energiedispersiver Röntgen-Analyse (EDX) bestimmt wurde. Die gute Übereinstimmung der beiden ESR-Messungen bestätigt sowohl den Ca-Gehalt (2%), als auch den Gd-Gehalt (1%) von Probe 080120t.

Die Proben haben typischerweise eine Größe von 1 mm in a- und b-Richtung und 0,1 mm in c-Richtung. Sie werden mit Spezialklebstoff (GE Varnish 7031 von General Electric), der auch bei tiefen Temperaturen eine gute Wärmeleitfähigkeit und eine gewisse Elastizität behält, auf Probenhalter aus Kupfer aufgeklebt. Die Kupferhalter werden am Probenstab (siehe Anhang A.1) eingeklemmt.

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel beinhaltet die Ergebnisse der Raman-Messungen im Magnetkryostaten und deren Interpretation. Zunächst werden allgemein die wichtigsten Strukturen und Anregungen, die in einer Raman-Messung an Y123 auftreten, erläutert. Anschließend wird untersucht, wie sich ein externes Magnetfeld auf Spin-Anregungen, wie den Zwei-Magnonen-Peak, auswirkt. Besonderes Augenmerk richtet sich auf die Untersuchung der Ladungs- und Spin-Überstrukturen in der Kupferoxidebene. Erstmals ist eine direkte Untersuchung der Orientierung der fluktuierenden Ladungstreifen in einem extern angelegten Magnetfeld möglich.

5.1 Phononen

Die stärksten Signale im Raman-Spektrum sind meist auf Anregungen von Gitterschwingungen im Kristall zurückzuführen. Durch das Laserlicht können Ein- und Mehr-Phonon-Prozesse im Kristall angeregt werden. Lage und Form der Phononen sagen nicht nur etwas über die Bindungsverhältnisse im Kristall aus, sondern auch über Wechselwirkungen und Gitterordnung.

5.1.1 Ein-Phonon-Anregungen

Zunächst werden in Abbildung 5.1 typische Raman-Spektren einer Y123-Probe gezeigt und die auffälligsten Strukturen erklärt. Dargestellt sind Messungen in sechs verschiedenen Polarisationskombinationen an dem mit 8% Ca ($y = 0,08$) dotierten Kristall bei

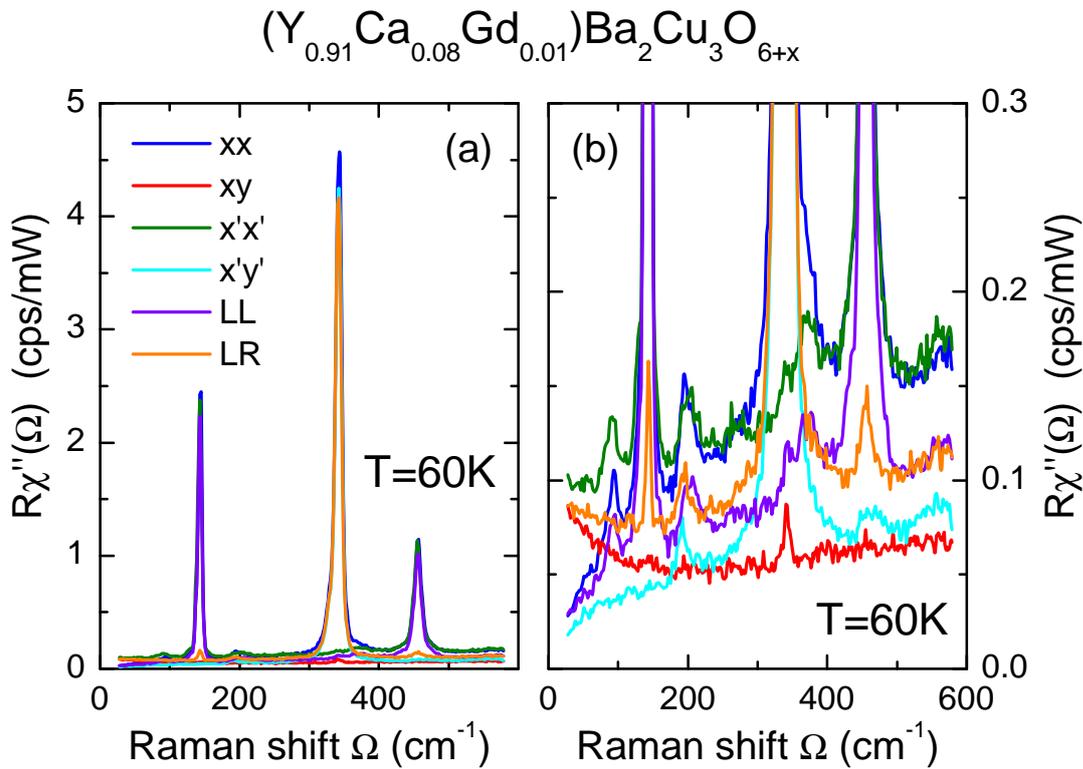


Abbildung 5.1: Links: Spektren der Probe mit 8% Ca-Dotierung bei 60 K in sechs verschiedenen Polarisationen. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des linken Spektrums. Das B_{1g} -Phonon bei etwa 340 cm^{-1} hat in xx-Polarisation eine maximale Intensität von $4,6 \text{ cps/mW}$. Im xy-Spektrum ist aufgrund von Fehlpolarisationen noch etwa $0,7\%$ dieser Intensität sichtbar, was sich mit einer Verdrehung der Probe um $1,3^\circ$ erklären lässt. Alle anderen Phononen haben A_{1g} -Symmetrie. Der Anstieg des xy- und LR-Spektrums bei kleinen Energieüberträgen, wird als Anregung fluktuierender Ladungsstreifen interpretiert, die in B_{2g} -Symmetrie sichtbar sind.

60 K. Gezeigt sind die um den Bose-Faktor korrigierten Rohdaten, die auch für die Polarisationsanalyse verwendet wurden (siehe Abbildung 4.9 und 4.11). Aufgetragen ist der Raman Response $R\chi''(\Omega)$ über der Frequenzverschiebung Ω . Der elektronische Response ist von mehreren scharfen Peaks überlagert, die auf die Anregung von Gitterschwingungen zurückzuführen sind. Aufgrund gruppentheoretischer Überlegungen werden fünf Raman-aktive Phononen erwartet, von denen vier A_{1g} - und eines B_{1g} -Symmetrie haben. Sie rühren von Schwingungen der Ba-, Cu- bzw. O-Atome her. [76] Das B_{1g} -Phonon bei etwa 340 cm^{-1} (43 meV) ist mit einer Intensität von hier $4,6 \text{ cps/mW}$ das stärkste Phonon im Spektrum. Sein Eigenvektor entspricht einer gegenphasigen Schwingung benachbarter Sauerstoffatome der Kupferoxidebenen (buckling mode) wie in Abbildung 5.2 dargestellt. Alle übrigen Phononen schwingen symmetrisch zum Inversionszentrum (Y-Atom) in c-Richtung und besitzen A_{1g} -Symmetrie. Weitere Informationen zu den

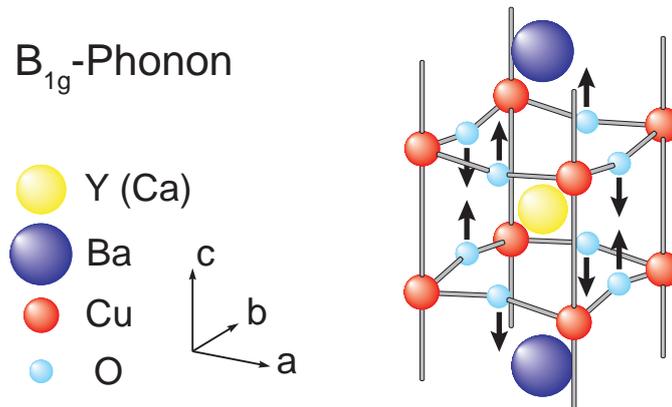


Abbildung 5.2: Ausschnitt der Einheitszelle von YBCO. Dargestellt sind die Atombewegungen (Pfeile) bei der Anregung des Raman-aktiven B_{1g} -Phonons (buckling mode). Die Anregungsenergie beträgt 340 cm^{-1} (42 meV).

einzelnen Phononen kann man in Referenz [50] nachlesen. Da im xx -Spektrum die Summe von A_{1g} - und B_{1g} -Symmetrie herausprojiziert wird (siehe Tabelle 3.1), sind in dieser Polarisation alle fünf Phononen sichtbar.

In xy -Polarisation sind außer dem elektronischen Kontinuum nur Beiträge von defekt-induzierter Streuung an Phononen oder durch Polarisationsleckage verursachte Linien, wie z.B. bei 340 cm^{-1} , sichtbar. Letztere sind nicht vollständig unterdrückt, da die Kristallachsen der CuO_2 -Ebene nicht exakt zu den Lichtpolarisationen ausgerichtet sind. Der Vergleich der Intensität des B_{1g} -Phonons in xx -Polarisation mit diesen Resten ergibt, dass im xy -Spektrum noch 0,7% der ursprünglichen Intensität vorhanden ist. Dies entspricht einer Verdrehung der Probe um $1,3^\circ$ bei dieser Messung. Die Ausrichtung des Kristalls bezüglich der Polarisationen ist auch in den anderen Messungen ähnlich genau. Für $\Omega \rightarrow 0$ sollte die Response-Funktion linear gegen Null gehen. [51] In xy -, $x'x'$ - und LR-Polarisation ist dies hier nicht der Fall, da das elektronische Kontinuum von einem niederenergetischen Peak in B_{2g} -Symmetrie überlagert wird, der als Anregung fluktuierender Ladungstreifen interpretiert wird. [18, 51, 77]

Aus der Steigung der Spektren bei $\Omega = 0$ kann man Rückschlüsse auf Transportgrößen wie die Gleichstrom-Leitfähigkeit oder die Streuzeit der Elektronen ziehen. Dies wird in Referenz [51] und den darin enthaltenen Quellen ausführlich beschrieben.

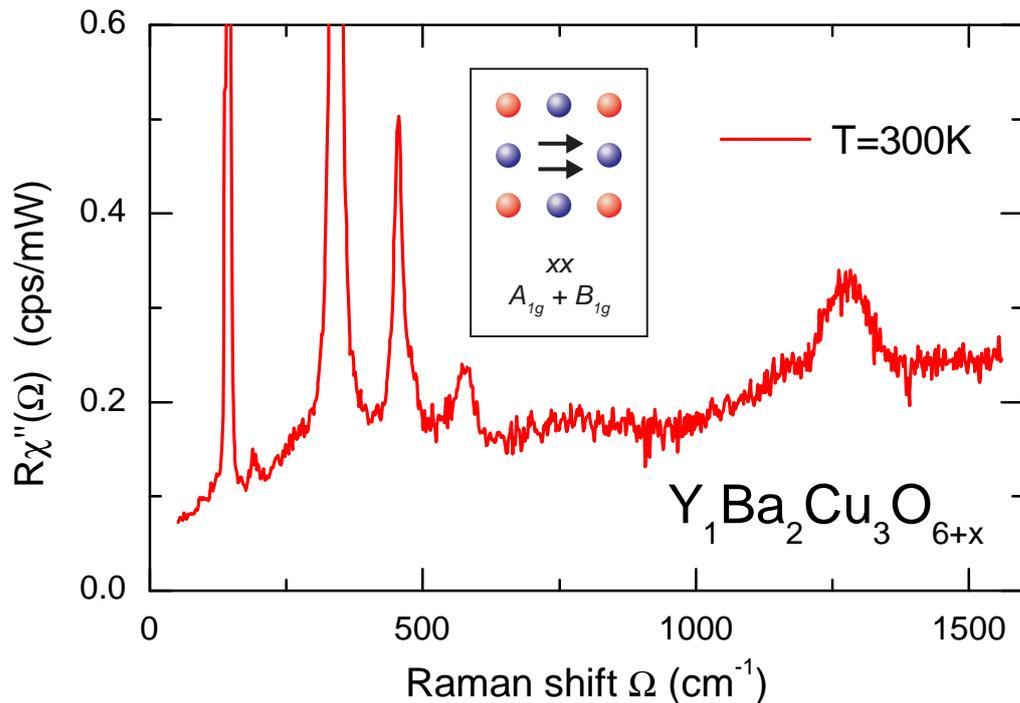


Abbildung 5.3: Y123 (ohne Ca, $y=0$) bei einer Temperatur von $T = 300$ K. Der Zwei-Phononen-Peak ist bei 1275 cm^{-1} (160 meV) deutlich zu sehen. Die asymmetrische Form des Peaks bei etwa 460 cm^{-1} und der Peak bei etwa 600 cm^{-1} deuten auf zusätzlichen Sauerstoffgehalt im Kristall hin.

5.1.2 Zwei-Phononen-Anregungen

Ein-Phonon-Prozesse erlauben wegen der Impulserhaltung (3.2) nur Übergänge bei $\mathbf{q} \approx 0$. Es ist jedoch auch möglich, in einem Streuprozess mehrere Phononen anzuregen. In Abbildung 5.3 ist neben den Ein-Phonon-Anregungen auch ein Peak bei 1275 cm^{-1} (160 meV) zu sehen, der von einer Zwei-Phononen-Anregung kommt. Bei Zwei-Phononen-Prozessen wird gleichzeitig je ein Phonon mit Impuls \mathbf{q} und $-\mathbf{q}$ erzeugt. Dadurch sind Übergänge in der gesamten Brillouin-Zone möglich. Die Raman-Intensität ist dann proportional zur Zahl der vorhandenen Quantenzustände pro Energieintervall. Folglich erscheinen die Strukturen im Zwei-Phononen-Spektrum dort, wo die Dispersion flach ist (siehe Abbildung 5.4). Da der Phasenraum vom Zentrum zum Rand der Brillouin-Zone anwächst, findet man besonders intensive Strukturen bei Energien $2\hbar\Omega_{Ph}$, die zu Phononen $|q_{Ph}| \simeq \pi/a$ gehören. Die Struktur bei etwa 1300 cm^{-1} kommt von der Überlagerung von zwei LO Phononen bei 650 cm^{-1} , die zumindest für Dotierungen $p > 0,05$, also in supraleitfähigen Proben, stark an die Leitungselektronen koppeln. [78, 79, 80, 81] Reedyk et al. zeigen, dass die Kopplung bei $p \simeq 0$ von dem zu q proportionalen Anteil

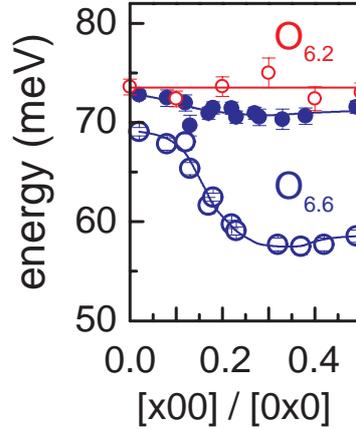


Abbildung 5.4: Phononendispersion in $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ für Schwingungen der planaren Cu- und O-Atome entlang ihrer Bindungsachse für $x = 0, 2$ und $x = 0, 6$ bei 10 K. Die Kristallstruktur ist für $x = 0, 2$ (rot) tetragonal und für $x = 0, 6$ (blau) orthorhombisch. Gefüllte und offene Kreise stellen die [100]- bzw. [010]-Richtung dar. Aus [79].

der Fröhlich-Wechselwirkung kommt. Aus früheren Messungen [50] ist bekannt, dass sich der Peak von etwa 1300 cm^{-1} zu 1000 cm^{-1} verschiebt, wenn die Dotierung p von 0 nach 0,15 zunimmt. Inwieweit diese Verschiebung auf die von Pintschovius et al. beschriebene starke Kopplung des LO Phonons zurückzuführen ist, kann anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht geklärt werden.

Zwei-Phononen-Prozesse von Schwingungen in allen Symmetrien liefern immer ein Raman-Signal in A_{1g} -Symmetrie, da das direkte Produkt zweier Schwingungen gleicher Symmetrie immer eine A_{1g} -Schwingung ergibt. [82] Die Anregung nimmt bei tiefen Temperaturen stark an Intensität zu und verschiebt sich leicht zu größeren Energien. [50] Zwei-Phononen-Peaks tauchen vor allem bei sehr niedrig dotierten Proben auf. [82]

5.2 Spin-Anregungen

Alle hier untersuchten Proben haben zumindest kurzreichweitige antiferromagnetische Ordnung. In der Raman-Streuung kann man das simultane Umklappen von zwei benachbarten Spins beobachten (Zwei-Magnon-Streuung, siehe Kapitel 3.2.3). Um Spin-Anregungen wie den Zwei-Magnonen-Peak zu erzeugen, muss das Photon Energien von etwa 3000 cm^{-1} an den Kristall übertragen. Spektren über einen weiten Energiebereich misst man durch Aneinanderreihung mehrerer Spektren, die mit einem Überlapp von etwa 100 cm^{-1} gemessen und schließlich zu einem Spektrum mit Energieüberträgen bis zu

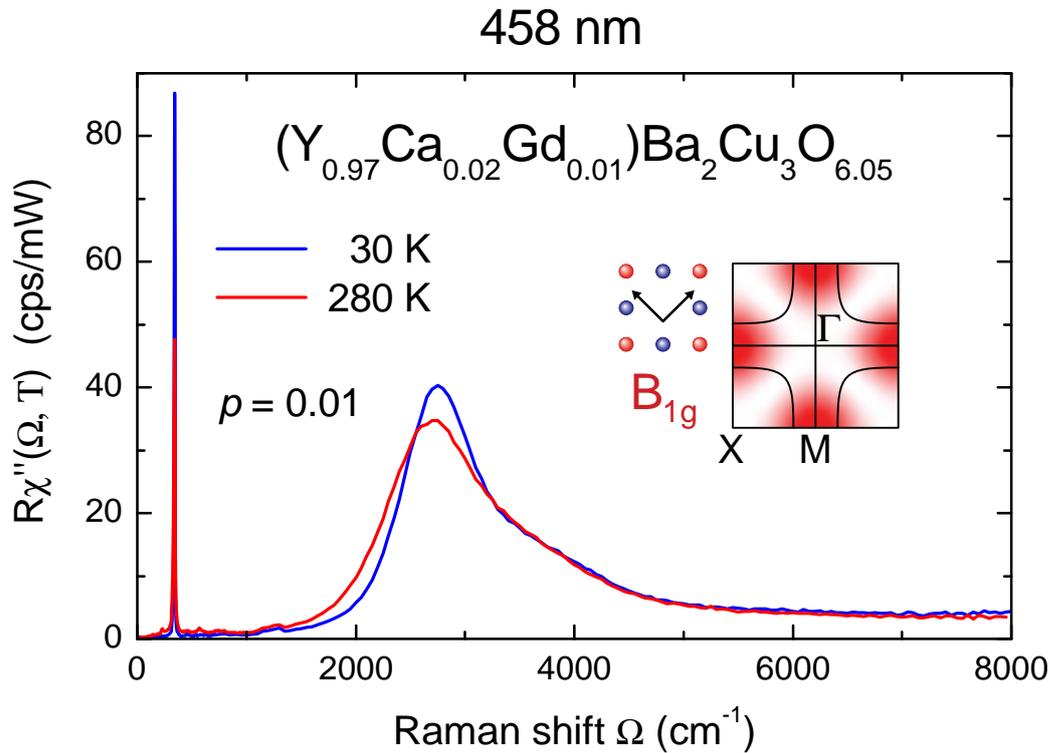


Abbildung 5.5: Raman-Response $R\chi''(\Omega, T)$ der Probe mit 2% Ca-Dotierung bei verschiedenen Temperaturen in B_{1g} -Symmetrie. Die Anregungswellenlänge beträgt 458 nm. Deutlich zu sehen ist die Temperaturabhängigkeit des B_{1g} -Phonons bei 340 cm^{-1} und der Zwei-Magnonen-Anregung bei etwa 2800 cm^{-1} . Aus [18].

8000 cm^{-1} (mit der Laserlinie bei 531 nm bzw. 18837 cm^{-1}) zusammengefügt werden.

Abbildung 5.5 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Raman-Spektren an der Probe mit 2% Ca-Dotierung über einen weiten Energiebereich. Diese Spektren wurden von L. Tassini an einem anderen experimentellen Aufbau durchgeführt [18] und dienen als Vergleichsmessungen für die Spektren im Magnetkryostaten. Deutlich erkennbar ist der Zwei-Magnon-Peak bei etwa 2800 cm^{-1} . Seine Intensität nimmt für steigende Temperaturen leicht ab. Dieses Verhalten stimmt mit den theoretischen Vorhersagen des $t - J$ -Modells überein. [83] Eine systematische Untersuchung der Dotierungsabhängigkeit des Zwei-Magnonen-Peaks befindet sich in Referenz [18].

Vor der Untersuchung des Zwei-Magnonen-Peaks im Magnetfeld werden erst, quasi als Test des neuen experimentellen Aufbaus, die Zwei-Magnonen-Spektren, die in den Abbildungen 5.6 und 5.7 gezeigt sind, mit der Messung in Abbildung 5.5 verglichen. Letztgenannte Messung wurde in einem anderen experimentellen Aufbau [18] durchgeführt. Im Magnetkryostaten erwartet man etwa einen Faktor 17 weniger Intensität als bei den

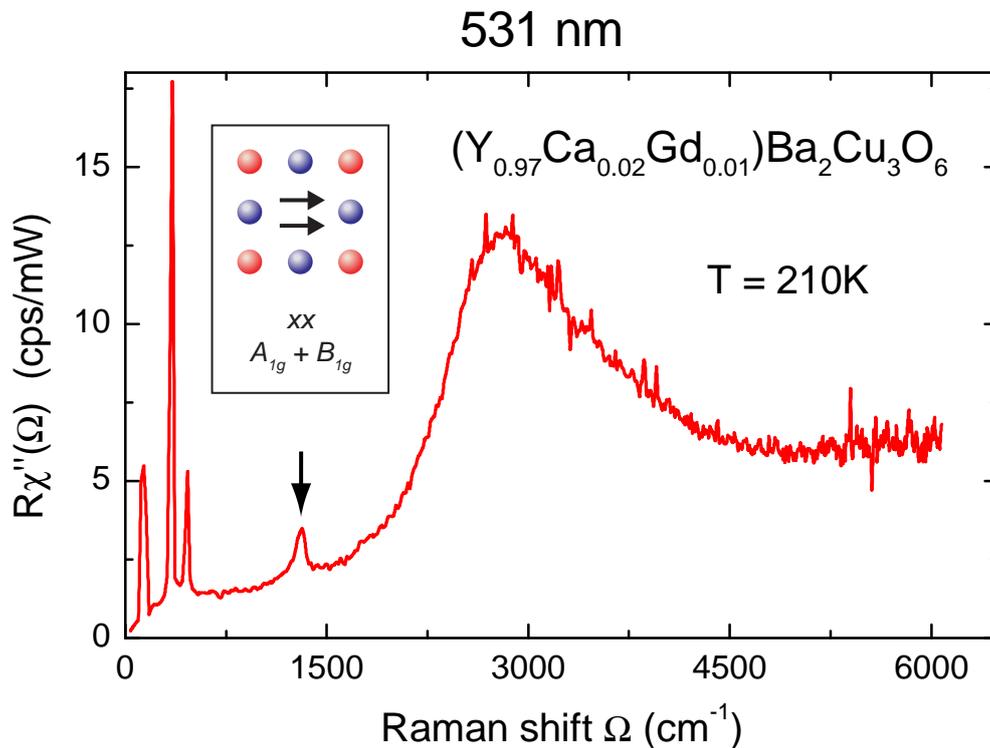


Abbildung 5.6: Der Zwei-Magnonen-Peak in $(Y_{0.97}Ca_{0.02}Gd_{0.01})Ba_2Cu_3O_6$ bei einer Temperatur von $T = 210$ K und einer Anregungswellenlänge von 531 nm. Aufgrund des großen Binnings ($b = 32$), sind die Intensitäten vergleichsweise hoch. Die Auflösung ist wellenlängenabhängig und verbessert sich für eine Anregungswellenlänge von 531 nm im Verlauf des Spektrums von etwa 20 cm^{-1} auf 5 cm^{-1} . Außerdem sichtbar sind die Phononen bei kleinen Energieüberträgen und bei 1310 cm^{-1} ein Zwei-Phononen-Peak (mit Pfeil markiert).

Vergleichsmessungen (siehe Abschätzung auf Seite 31). Diese Abschätzung ist nur für Binning $b = 4$ gültig, da bei der Messung in Abbildung 5.6 Binning $b = 32$ eingestellt war, müssen für den Vergleich die Intensitäten dieser Messung zusätzlich durch 8 dividiert werden. Die maximale Intensität des Zwei-Magnonen-Peaks ist in den Abbildungen 5.6 und 5.7 etwa um einen Faktor 23 geringer als in Abbildung 5.5 und somit niedriger als erwartet. Dies kann man dadurch erklären, dass die Spektren mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen gemessen wurden. Bei größerer Anregungswellenlänge nimmt die maximale Intensität der B_{1g} -Phonon-Anregung zu und das Maximum der Zwei-Magnon-Intensität ab. [84] Die verwendete Laserwellenlänge ist in den Spektren angegeben. Dies erklärt das unterschiedliche Verhältnis der Peak-Höhen in den Abbildungen 5.7 und 5.5. In Abbildung 5.6 ist das Maximum des B_{1g} -Peaks aufgrund der schlechten Auflösung abgeschnitten. Insgesamt stimmen die Spektren gut überein.

Da die Anregung eines Zwei-Magnonen-Prozesses die magnetische Ordnung verändert

(siehe Kapitel 3.2.3), ist es interessant, diese Anregung im Magnetkryostaten in Abhängigkeit von einem externen Feld zu untersuchen. Für die Messung im \mathbf{B} -Feld wurde die RL -Polarisation ausgewählt. Die Verwendung einer zirkularen Polarisation ist hier besonders vorteilhaft, da die Polarisationsdrehung durch den Faraday-Effekt dann irrelevant ist. Insbesondere die Frequenzabhängigkeit der Polarisationsdrehung würde bei Spektren mit hohen Energieüberträgen Probleme verursachen. In einem Magnetfeld von 6 T senkrecht zur Probenoberfläche, wird ein leichter Rückgang der Intensität der Zwei-Magnonen-Anregung beobachtet. Während sich in Abbildung 5.7 die Intensität des B_{1g} -Phonons bei 340 cm^{-1} nur um etwa 9% verringert, nimmt die des Zwei-Magnonen-Peaks um 15% ab. Diese Abschwächung ist etwas größer als die Messunsicherheit. Der Effekt kann möglicherweise durch eine Verkipfung der Spins aus der CuO_2 -Ebene erklärt werden. Dadurch wird die Magnetisierung in der Ebene kleiner und folglich die Zwei-Magnon-Anregung schwächer.

In höher dotierten Proben ($\text{La}_{1,88}\text{Sr}_{0,12}\text{CuO}_4$) wurde kürzlich bei tiefen Temperaturen (5 K) und hohen Magnetfeldern (14 T) eine Erhöhung der Zwei-Magnon-Intensität um einen Faktor 2 beobachtet. Es wird vermutet, dass in einem elektronisch inhomogenen Zustand das Magnetfeld den Volumenanteil der lokal antiferromagnetisch geordneten Phase auf Kosten der supraleitenden Phase erhöht und dies die Ursache des beobachteten Effekts ist. [85] In undotiertem La_2CuO_4 ist bei 5K und 14T eine leichte Reduktion der Zwei-Magnonen-Intensität sichtbar, die allerdings auf Messunsicherheiten zurückgeführt wird. [85]

Der Zeeman-Effekt führt nicht zu messbaren Veränderungen der Spektren, insbesondere nicht zu einer messbaren Aufspaltung des Zwei-Magnonen-Peaks, da die Elektronenniveaus bei einem Magnetfeld von 6 T nur um etwa 5 cm^{-1} aufspalten.

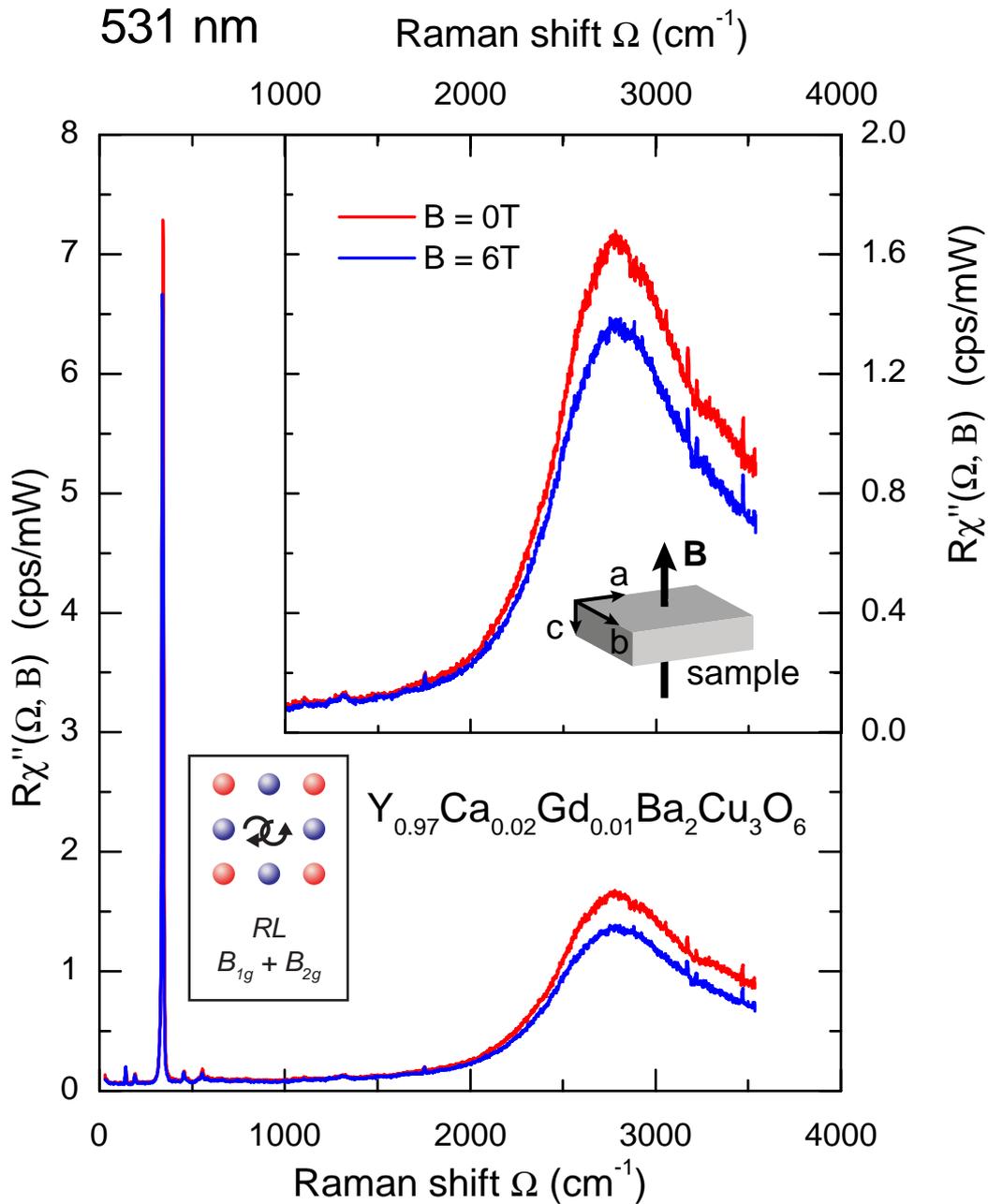


Abbildung 5.7: Der Zwei-Magnonen-Peak in $(Y_{0.97}Ca_{0.02}Gd_{0.01})Ba_2Cu_3O_6$ bei einer Temperatur von $T = 29$ K. In einem Magnetfeld von 6T senkrecht zur Probenoberfläche beobachtet man eine Reduktion der Peak-Intensität im Zwei-Magnon-Maximum um 15%, was jenseits der statistischen Messunsicherheit liegt. Im Ausschnitt rechts oben ist der Zwei-Magnonen-Peak nochmals vergrößert dargestellt. Das Binning bei dieser Messung betrug $b = 4$.

5.3 Untersuchung der Ladungs- und Spin-Überstrukturen in YBCO

In diesem Abschnitt wird die Ladungs- und Spin-Ordnung in Y123-Einkristallen untersucht. Als Folge einer nicht statischen Ladungsordnung sieht man in den Raman-Spektren zusätzliche Intensität bei kleinen Energieüberträgen, was als Anregung fluktuierender Ladungstreifen interpretiert wurde. [18, 26] Durch die Symmetrie-Auswahlregeln der Raman-Streuung (siehe Kapitel 3.2.1) kann man die räumliche Orientierung der Ladungsordnung bestimmen. Zunächst wird die Temperaturabhängigkeit der Streifen-Anregung untersucht und mit früheren Messungen, die in einem anderen experimentellen Aufbau durchgeführt wurden, verglichen. Anschließend werden Messungen in einem externen Magnetfeld gezeigt. Zusammen mit den Ergebnissen aus ESR-Messungen an den selben Proben wird die räumliche Anordnung der Ladungs- und Spin-Überstrukturen diskutiert.

5.3.1 Temperaturabhängigkeit der Ladungstreifen

Zunächst wird die Temperaturabhängigkeit der niederenergetischen Anregung untersucht. In Abbildung 5.8 (a) sind mehrere Messungen an Y123 mit 8% Ca-Dotierung bei verschiedenen Temperaturen zu sehen. Im rechten Teil der Abbildung 5.8 (b) sind Spektren von L. Tassini von Y123-Proben der gleichen Dotierung gezeigt. [18] Der Vergleich der Raman-Intensitäten von Messungen bei ähnlichen Temperaturen ergibt eine qualitative Übereinstimmung. Es ist deutlich der Peak bei kleinen Energieüberträgen zu erkennen, der als Anregung fluktuierender Ladungstreifen interpretiert wird. [18] Da die Spektren in verschiedenen experimentellen Aufbauten gemessen wurden, unterscheiden sich die absoluten Intensitäten etwa um einen Faktor 18. Gründe dafür werden auf Seite 31 genannt. Hinzu kommt noch, dass die Intensität des Fluftuations-Peaks von der Anregungsenergie, d.h. der Laserfrequenz ω_i , abhängig ist. Da seine Intensität bei niedrigen Wellenlängen des Laserlichts λ_i höher ist [18] und bei den gezeigten Messungen $\lambda_i = 531$ nm bzw. 458 nm beträgt, werden für den Intensitätsvergleich Werte bei etwa 550 cm^{-1} , weit weg von der niederenergetischen Anregung, verwendet.

Wenn man zu tieferen Temperaturen geht, steigt die Intensität des Fluktuations-Peaks, während sich seine Halbwertsbreite verringert. Die Position verschiebt sich zu niedrigeren Energien, so dass in der Messung bei 60 K (Abbildung 5.8 (a)) das Maximum

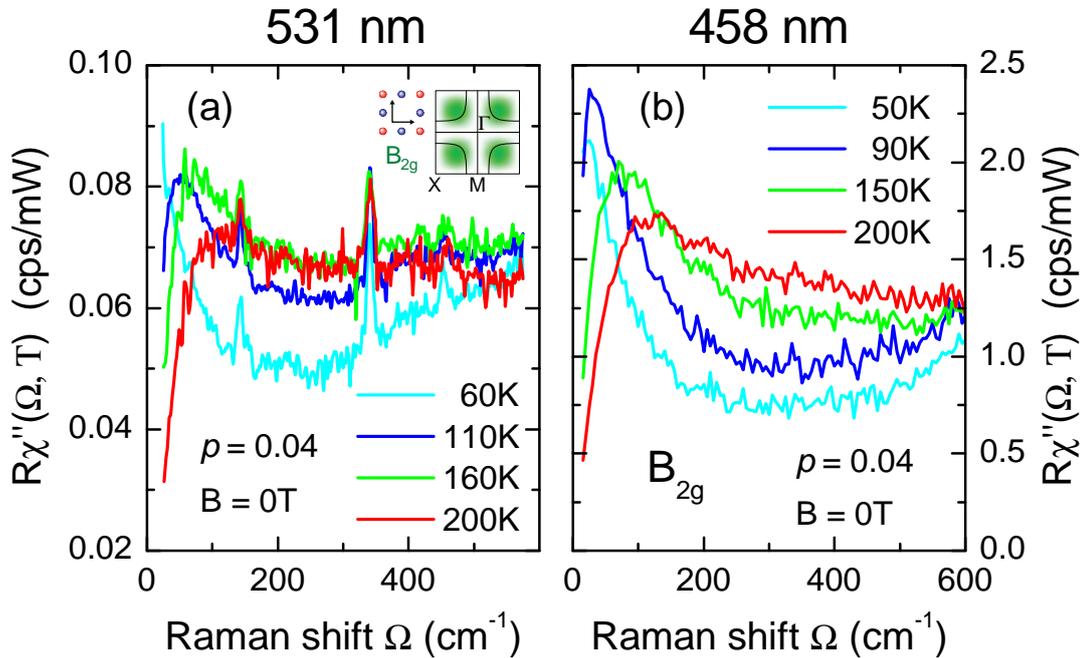


Abbildung 5.8: Temperaturabhängigkeit des Fluktuations-Peaks in Y123 mit 8% Ca-Dotierung in B_{2g} -Symmetrie. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen (a) werden zum Vergleich den Spektren aus [18] (b) gegenübergestellt. Die Spektren wurden in verschiedenen experimentellen Aufbauten mit Anregungslicht verschiedener Wellenlänge (531 nm bzw. 458 nm) gemessen. Der Vergleich zeigt eine qualitative Übereinstimmung der Temperaturabhängigkeit der quasi-elastischen Anregung.

unterhalb der Abschneidefrequenz des Spektrometers (24 cm^{-1}) liegt. Außerdem beobachtet man eine zunehmende Unterdrückung des spektralen Gewichts zwischen dem quasi-elastischen Peak und etwa 550 cm^{-1} bei abnehmenden Temperaturen. Für größere Energieüberträge nähern sich die Intensitäten wieder an.

Der Vergleich von Spektren der Proben mit 2% Ca-Dotierung bestätigt die eben beschriebenen Abhängigkeiten. Die Intensitäten der Messungen im Magnetkryostaten (siehe Abbildung 5.9) sind hier um etwa einen Faktor 15 geringer als in den Vergleichsmessungen.

Die einzelnen Positionen Ω_c der Fluktuations-Peaks aus den Abbildungen 5.8 und 5.9 sind in Abhängigkeit von Temperatur und Dotierung in Abbildung 5.10 zusammengestellt. Ω_c verschiebt sich oberhalb von 100 K linear mit T zu niedrigeren Energien und erreicht bei $T < 100 \text{ K}$ einen Sättigungswert. Die Ladungsträgerkonzentrationen p sind in der Abbildung angegeben. Die Peak-Positionen Ω_c , die aus den Messungen im Magnet-

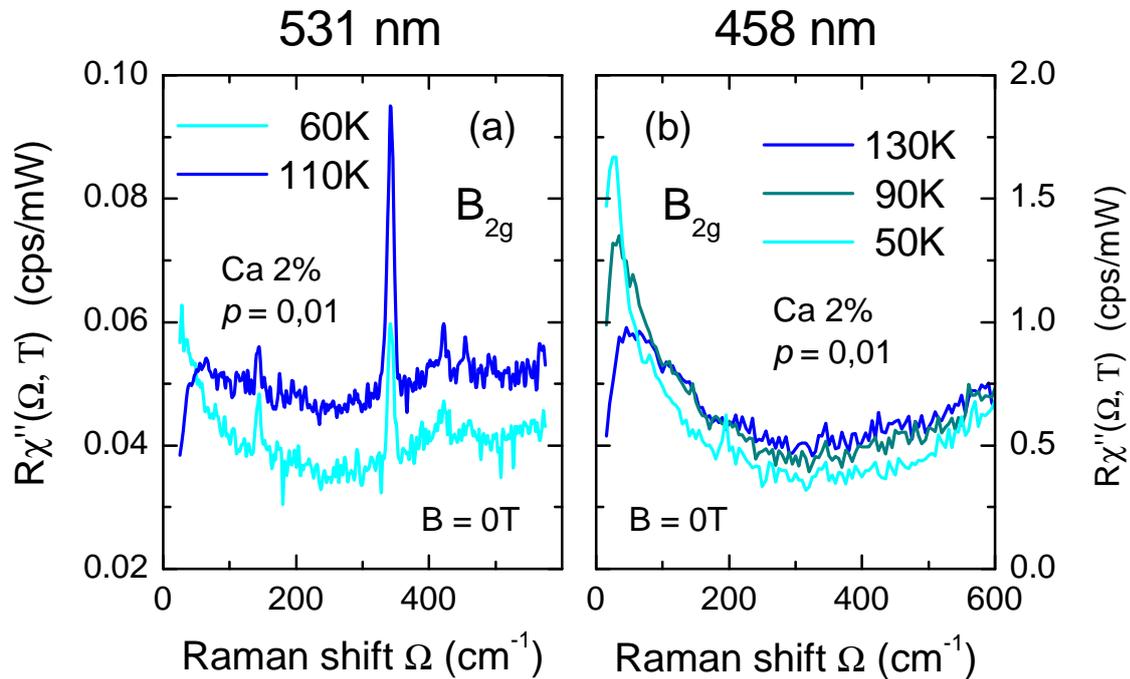


Abbildung 5.9: Temperaturabhängigkeit des Fluktuations-Peaks in Y123 mit 2% Ca-Dotierung in B_{2g} -Symmetrie. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen (a) werden zum Vergleich den Spektren aus [18] (a), die in einem anderen experimentellen Aufbau gemessen wurden, gegenüber gestellt. Wie in Abbildung 5.8 stimmen auch hier die Spektren qualitativ überein.

kryostaten bestimmt wurden (in Abbildung 5.10 mit (new) gekennzeichnet), stimmen gut mit denen der Referenzmessungen [18] überein. Aufgrund der starken Verbreiterung der Anregung bei hohen Temperaturen, sind in der Messung bei 200 K Fehlerbalken eingezeichnet. Wegen der größeren Abschneidefrequenz des Spektrometers kann keine Sättigung von Ω_c für $T < 100$ K beobachtet werden. Die Temperaturabhängigkeit von Ω_c stimmt in beiden Messaufbauten für $p = 0,01$ und $p = 0,04$ sehr gut überein.

Die Temperaturabhängigkeit des zusätzlichen Raman-Signals ist typisch für ein System, das sich nahe an einem Quantenkritischen Punkt befindet, wobei die Anregungen Fluktuationen darstellen. [26, 86] Die Auswahlregeln, die Temperaturabhängigkeit und die spektrale Form des quasi-elastischen Peaks passen gut zu den theoretischen Vorhersagen [26] und unterstützen die Interpretation, dass fluktuierende Ladungstreifen die Ursache des quasi-elastischen Peaks sind. Dies wird in [18] und den darin enthaltenen Referenzen diskutiert.

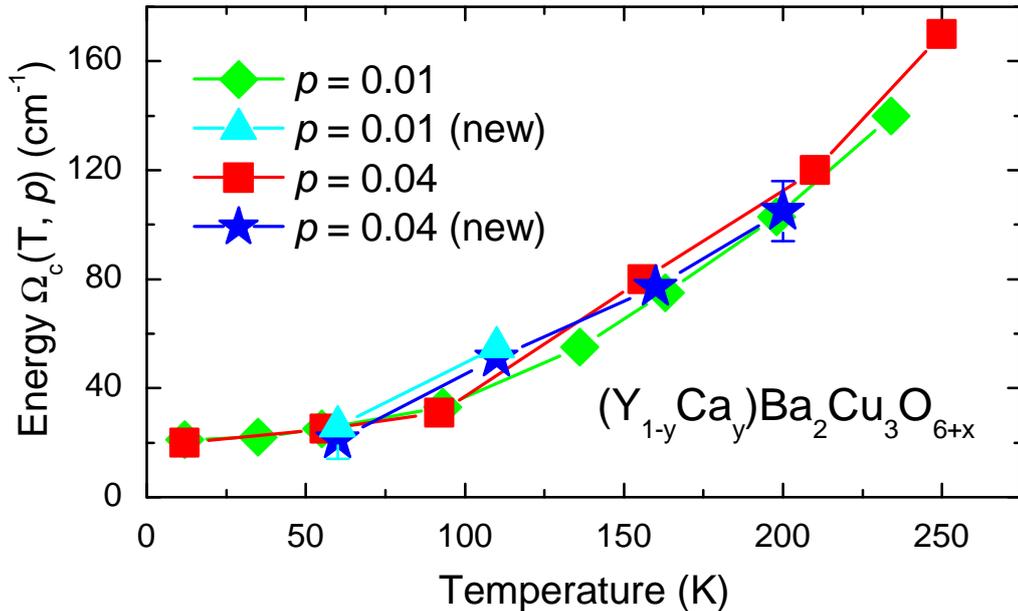


Abbildung 5.10: Temperaturabhängigkeit des Maximums Ω_c des Fluktuations-Peaks in $(Y_{1-y}Ca_y)Ba_2Cu_3O_{6+x}$ für verschiedene Dotierungen. Die mit (new) gekennzeichneten Punkte wurden aus den vorher gezeigten Messungen (siehe Abbildungen 5.8 und 5.9) im Magnetkryostaten bestimmt. Die übrigen Punkte wurden in einem anderen experimentellen Aufbau bestimmt [18]. In beiden Messaufbauten zeigt sich für $p = 0,01$ und $p = 0,04$ die gleiche Temperatur-Abhängigkeit von Ω_c .

5.3.2 Einfluß eines externen Magnetfeldes auf die Ladungstreifen

In dem neuen experimentellen Aufbau wurden die Ladungstreifen erstmals in einem externen Magnetfeld mit Raman-Streuung untersucht. Dadurch kann man zur Klärung der Frage beitragen, wie sich die Ladungsordnung verhält, wenn man die antiferromagnetisch angeordneten Spins der Cu-Atome in einem externen Magnetfeld dreht. Da die Spins entlang der Diagonalen der CuO_2 -Ebene ausgerichtet sind, wird das Magnetfeld parallel zu den Kupferoxid-Ebenen und entlang der Cu-O-Bindungen angelegt. So kann man bei ausreichend großen Feldstärken die magnetischen Domänen um 45° drehen (siehe Abbildung 5.14) und dann den Einfluss dieser Drehung auf den Fluktuations-Peak in den Raman-Spektren untersuchen.

Abbildung 5.11 zeigt die Spektren des Y123-Kristalls mit 8% Ca-Dotierung bei unterschiedlichen Magnetfeldern sowohl in xy- (a), als auch in xx-Polarisation (b). Zunächst fallen im Vergleich zu den Messungen ohne Magnetfeld deutlich die mit B zunehmenden Fehlpolarisationen auf, die sich trotz der Kompensation der Faraday-Rotation nicht

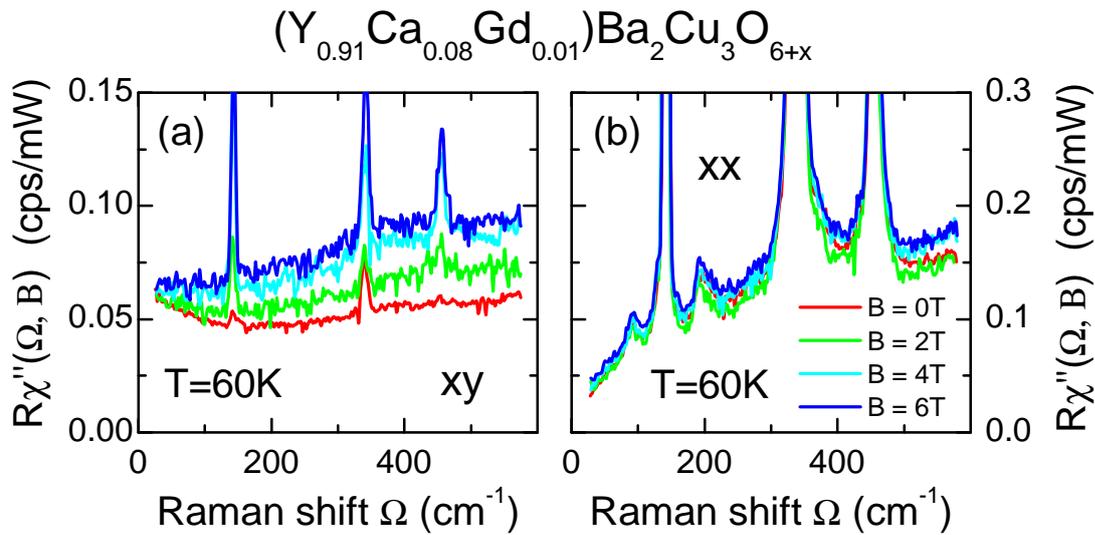


Abbildung 5.11: Magnetfeldabhängigkeit der Raman-Spektren von Y123 mit 8% Ca-Dotierung bei $T = 60\text{ K}$ in xy - (a) und xx -Polarisation (b). Das Magnetfeld liegt in der ab -Ebene in Richtung der Cu-O -Bindungen an. Auch bei 6 T taucht keine niederenergetische Anregung in xx -Polarisation auf, d.h. es wird keine Drehung der Ladungstreifen beobachtet.

vollständig vermeiden lassen (siehe Kapitel 4.2.3). In xy -Polarisation ist für $B = 0\text{ T}$ der Anstieg der Intensität bei kleinen Energien deutlich sichtbar. Obwohl in den Spektren mit $B > 0\text{ T}$ kein Anstieg mehr erkennbar ist, sprechen zwei Dinge gegen eine Drehung der Ladungstreifen. Wenn sich die Ladungsordnung gedreht hätte, müsste zum einen die xy -Intensität bei kleinen Energien deutlich abfallen, zum anderen müsste der quasi-elastische Peak in xx -Polarisation auftauchen. Da sich auch in xx -Polarisation die Spektren nicht signifikant ändern und insbesondere mit zunehmendem B keine zusätzliche Anregung bei niedrigen Energien sichtbar wird, ist es sehr unwahrscheinlich, dass sich die Ausrichtung der Ladungstreifen um 45° gedreht hat.

Auf den Spektren der Y123-Probe mit 2% Ca-Dotierung (Abbildung 5.12) ist bei 60 K das Signal der Ladungstreifen in xy -Polarisation bei $B = 0\text{ T}$, $B = 2\text{ T}$ und $B = 6\text{ T}$ deutlich zu sehen. Bei einem Magnetfeld von 4 T ist in dieser Messreihe der Fluktuations-Peak nicht sichtbar. Weitere Untersuchungen bei $B = 4\text{ T}$ liefern keinen Hinweis darauf, dass die Ladungsordnung bei diesem Feld ihre Symmetrie ändert. Auch die Tatsache, dass der Fluktuations-Peak bei 6 T wieder zu sehen ist, lässt auf einen Messfehler bei 4 T schließen, dessen Ursache jedoch ungeklärt bleiben musste.

Bei einer Temperatur von 110 K ist, wie bereits in Abbildung 5.9 gesehen, die quasi-elastische Anregung sehr schwach. Es ist lediglich eine leichte Erhöhung bei etwa 60 cm^{-1} zu sehen. Der Grund für die Intensitätszunahme vor allem im hochenergetischen Teil der

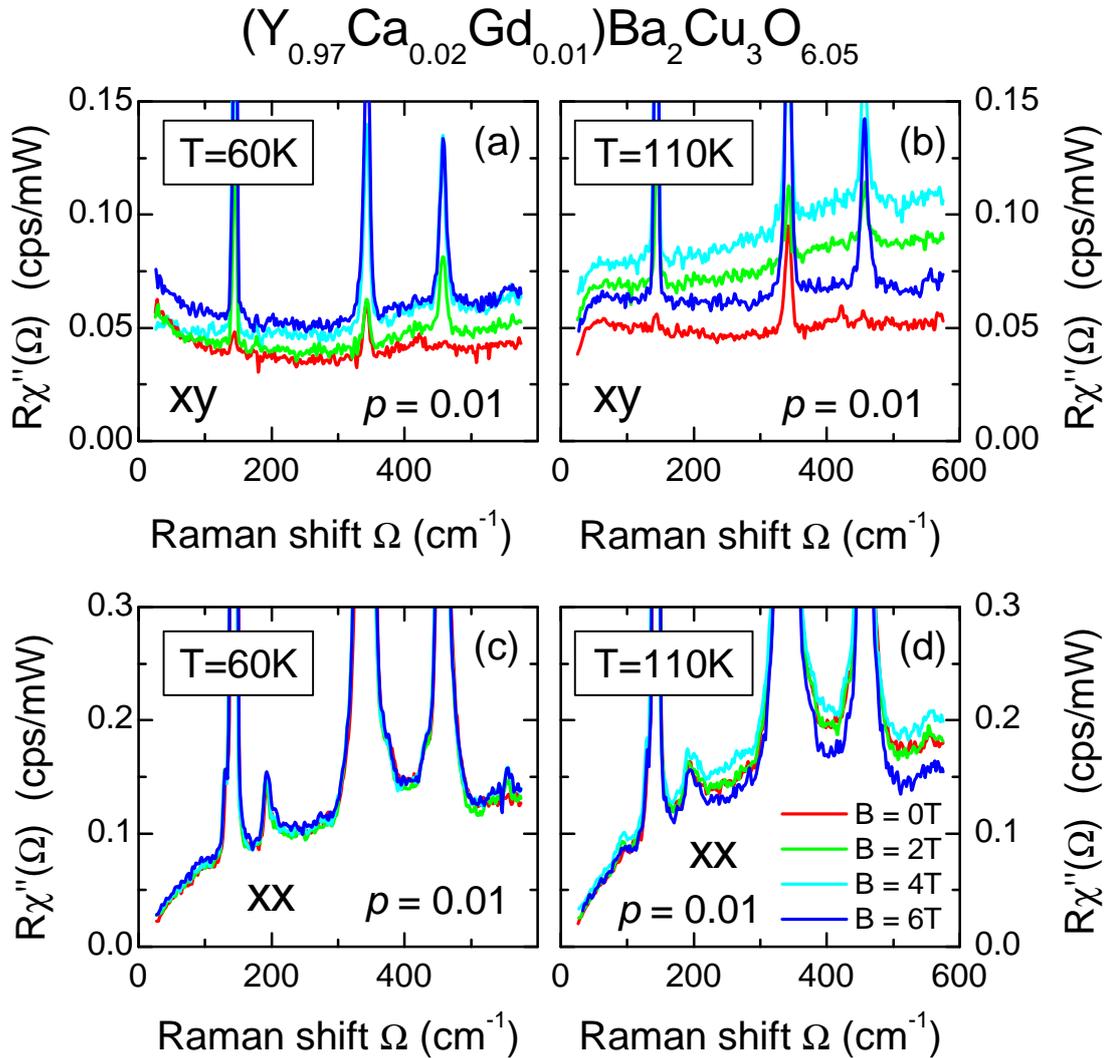


Abbildung 5.12: Magnetfeldabhängigkeit der Raman-Spektren von Y123 mit 2% Ca-Dotierung bei $T = 60$ K (a), (c) und $T = 110$ K (b), (d) in xy- (a), (b) und xx-Polarisation (c), (d). Das Magnetfeld liegt in der ab-Ebene in Richtung der Cu-O-Bindungen an. Bei 4 T und 60 K (a) verschwindet der Fluktuations-Peak, vermutlich aufgrund eines Messfehlers (siehe Text), er ist jedoch bei 6 T wieder sichtbar. In keiner Messung taucht mit zunehmendem B eine niederenergetische Anregung in xx-Polarisation auf, d.h. es wird wiederum keine Drehung der Ladungstreifen beobachtet.

Spektren bei höherem Feld konnte nicht geklärt werden. In dieser Abbildung ist der entscheidende Punkt, dass sich auch hier die xy-Spektren bei niedrigen Energieüberträgen nicht verändern und in xx-Polarisation kein quasi-elastischer Peak bei hohen Magnetfeldern auftritt.

Auch in weiteren Messungen bei verschiedenen Temperaturen und Proben gibt es keine Indizien für eine Drehung der Ladungstreifen im Magnetfeld.

5.3.3 Diskussion

In diesem Abschnitt wird die Orientierung der Ladungs- und Spin-Überstrukturen in der CuO_2 -Ebene niedrig dotierter Kuprate diskutiert. Zunächst gibt es verschiedene Möglichkeiten, wie sich die Ladungs- und Spin-Ordnung im Magnetfeld ausrichten kann. Erst aus der Kombination der Ergebnisse von ESR- und Raman-Messungen an der selben Probe entsteht ein eindeutiges Bild.

Magnetische Struktur bei niedrigen Dotierungen

Zur Untersuchung der Ausrichtung der antiferromagnetischen Domänen in der CuO_2 -Ebene werden die Ergebnisse von Elektronenspin-Resonanz-Messungen (ESR) verwendet. Als Sonde für die ESR-Messungen in den Kupraten wird Gd^{3+} benutzt. [87, 88, 89] Die Gadolinium-Atome werden auf den Yttrium-Platz substituiert und befinden sich daher an Stelle zwischen den beiden CuO_2 -Ebenen der Einheitszelle mit der höchsten Symmetrie (D_{4h}). Jede Erniedrigung der Symmetrie führt zur Aufspaltung der Linie. Der Drehimpuls $J_{Gd} = 7/2$ wechselwirkt schwach mit den lokalen Ladungs- und Spin-Verteilungen in den Kupferoxid-Ebenen. Dadurch werden die Resonanzfelder der Feinstrukturlinien um die Austauschwechselwirkung zwischen der Gd^{3+} -Sonde und der Magnetisierung der CuO_2 -Ebene verschoben. Auf diese Weise sind Rückschlüsse auf Ausrichtung der Spins in der Kupferoxidebene möglich. [19]

In undotiertem Y123 sind die Spins bei allen Temperaturen $T < T_N = 420$ K entlang der Cu-O-Bindungen ausgerichtet, wie in Abbildung 5.13 (a) dargestellt. Domänen mit Spin in a- und Domänen mit Spin in b-Richtung kommen mit gleicher Wahrscheinlichkeit vor. Bei schwach dotierten Proben sind die senkrechten Domänen im Grundzustand in [110]-Richtung ausgerichtet (siehe Abbildung 5.13 (b)) und drehen sich mit steigender Temperatur allmählich in [100]-Richtung. Dieser Übergang wird z.B. in einer Probe mit 0,8% Ca-Dotierung zwischen 10 und 100 K beobachtet. [90] Diese Abhängigkeiten sind im Teil (c) der Abbildung 5.13 in einem Diagramm zusammengefasst.

Ohne externes Magnetfeld sind jeweils gleich viele antiferromagnetische Domänen entlang der beiden möglichen leichten Achsen ausgerichtet, während sich in einem starken Magnetfeld, das parallel zur CuO_2 -Ebene in beliebige Richtung zeigt, die Magnetisierung von immer mehr Domänen senkrecht zu \mathbf{B} einstellt. [19, 91] Die Resultate der

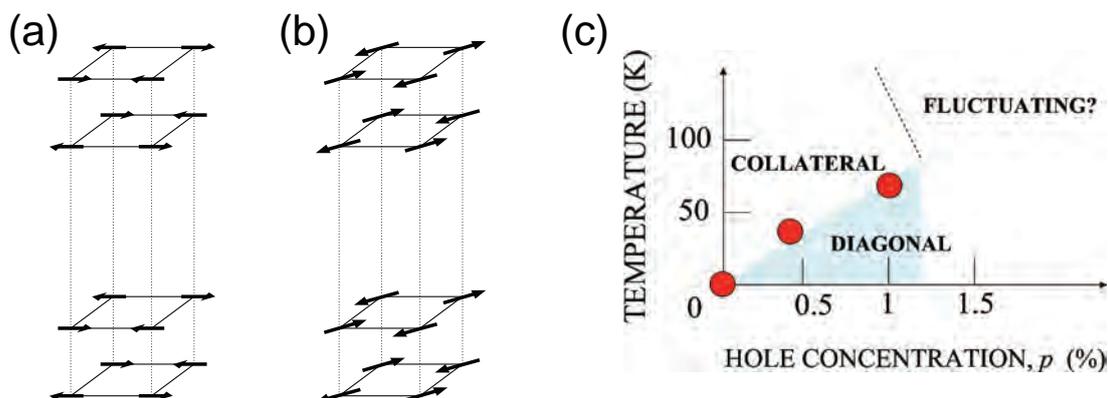


Abbildung 5.13: (a): magnetische Struktur von undotiertem $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ für $0 < T < T_N = 420$ K. (b): magnetische Struktur von $(\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ bei tiefen Temperaturen und $0 < y \lesssim 0,02$. Aus [90]. (c): Aus ESR-Messungen bestimmtes Phasendiagramm von Temperatur- und Dotierungsabhängigkeit der Ausrichtung der leichten antiferromagnetischen (AF) Achse in schwach loch-dotiertem YBCO. Die gestrichelte Linie trennt den Bereich, in dem eine statische AF Struktur mit einer wohldefinierten Anisotropie beobachtet wird, von einem Bereich, in dem die orthogonalen Domänengrenzen der AF Struktur fluktuieren und/oder die Anisotropie sehr klein ist. Der Datenpunkt bei $p = 0,4\%$ ($y = 0,008$) gehört zu einer Temperatur, bei der die Anteile beider Phasen etwa gleich groß sind. Für den Datenpunkt bei $p = 1\%$ ($y = 0,02$) konnte bei dieser Temperatur die diagonale Domänenstruktur in den ESR-Spektren nicht mehr aufgelöst werden. Aus [19].

ESR-Messungen hängen nicht von der Temperatur-Vorbehandlung oder der magnetischen Vorbehandlung der Proben ab. Die Temperatur, bzw. die nötige Feldstärke, bei der sich die Magnetisierung dreht, ist ein Maß dafür, wie stark die magnetischen Strukturen an das Kristallgitter gepinnt sind. Diese Pinning-Kräfte nehmen mit der Dotierung zu und bei steigenden Temperaturen ab. [19]

Die Ausrichtung der magnetischen Ordnung wurde in einem externen Feld parallel zur [100]-Richtung untersucht (Abbildung 5.14). Gezeigt sind ESR-Messungen einer undotierten Probe und des in den obigen Raman-Messungen verwendeten Kristalls mit 2% Ca-Dotierung. In der undotierten Probe steht die Magnetisierung der antiferromagnetischen Ordnung \mathbf{M}_s senkrecht zu einem externen Feld $B = 2,7$ T. Beim Kristall mit 2% Ca-Dotierung bleibt in einem Feld von 2,7 T die Ausrichtung der Magnetisierung bis 100 K parallel zur [110]-Richtung. Dies weicht von den Ergebnissen an einer anderen Probe mit 2% Ca-Dotierung ab, bei der sich \mathbf{M}_s bereits zwischen 40 und 100 K von parallel nach diagonal dreht. [19] Daher ist es wichtig, die Spin- und Ladungsordnung an ein und der selben Probe zu untersuchen. In der Messung bei $B = 5,4$ T sind die

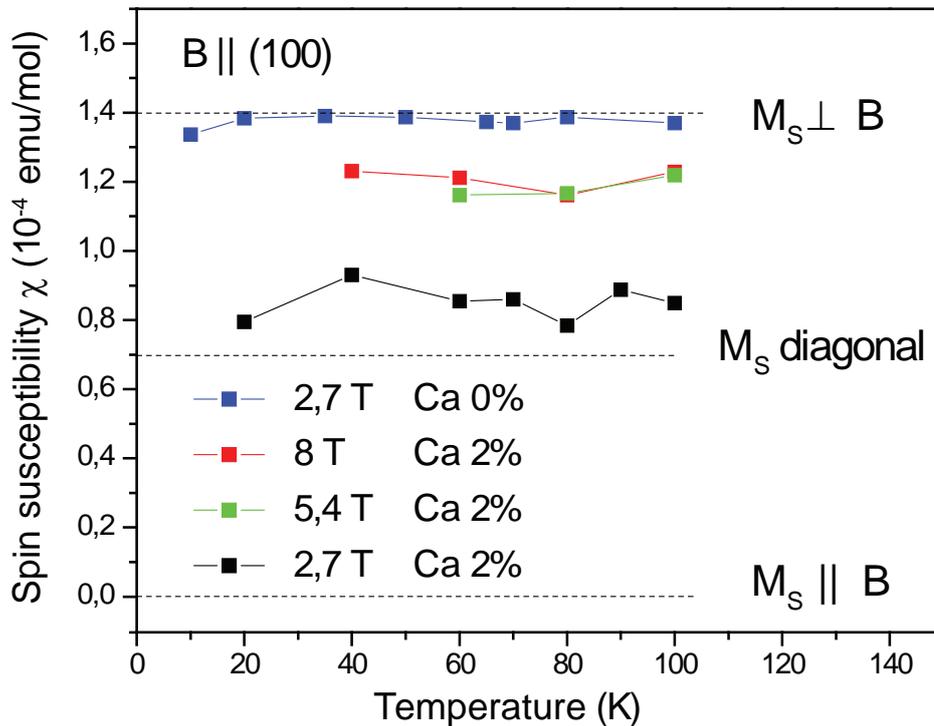


Abbildung 5.14: Spin Suszeptibilität χ_S der CuO_2 -Ebenen über der Temperatur in $(\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Diese Gd^{3+} ESR-Messungen wurden in einem Magnetfeld parallel zur $[100]$ -Richtung im selben Kristall durchgeführt, an dem auch die Raman-Spektren gemessen wurden. Blau: In der undotierten Probe steht die Magnetisierung der antiferromagnetischen (AF) Ordnung \mathbf{M}_s senkrecht zu einem externen Feld $B = 2,7$ T. Schwarz: In der Probe mit 2% Ca-Dotierung bleibt \mathbf{M}_s in einem externen Feld von 2,7 T bis zu einer Temperatur von 100 K entlang der Diagonalen der CuO_2 -Ebene ausgerichtet. Grün: Bei $B = 5,4$ T ist \mathbf{M}_s senkrecht zu \mathbf{B} ausgerichtet. In dem Bereich $2,7 \text{ T} < B < 5,4 \text{ T}$ findet also ein Übergang von \mathbf{M}_s diagonal nach $\mathbf{M}_s \perp \mathbf{B}$ statt. Rot: Auch in einem Magnetfeld von 8 T richten sich die magnetischen Momente nicht mehr stärker aus. Messung von K. Nagy.

magnetischen Momente \mathbf{M}_s bereits senkrecht zu \mathbf{B} ausgerichtet. Also findet im Bereich $2,7 \text{ T} < B < 5,4 \text{ T}$ ein Übergang von \mathbf{M}_s diagonal nach $\mathbf{M}_s \perp \mathbf{B}$ statt. Auch in einem Magnetfeld von 8 T richten sich die magnetischen Momente nicht mehr stärker aus.

Zur qualitativen Erklärung der Veränderung der Spin-Suszeptibilität χ_S , mit $\chi_S = \partial \mathbf{M}_S / \partial \mathbf{H} \simeq \Delta \mathbf{M}_S / \Delta \mathbf{H}$, je nach Ausrichtung der Spins im Vergleich zur Magnetfeldänderung, dient Abbildung 5.15. Die Suszeptibilität ist maximal, wenn die Magnetfeldänderung $\Delta \mathbf{H}$ senkrecht zu den Spins steht, da in diesem Fall die Reaktion der Spins auf das Feld am größten ist (Abbildung 5.15 (a)). Für $\Delta \mathbf{H}$ parallel zu den Spins verschwindet $\Delta \mathbf{M}_s$ und χ_S wird Null. Sind die Spins \mathbf{S} entlang der Diagonalen der CuO_2 -Ebene ausgerichtet (b), führt nur die zu \mathbf{S} senkrechte Komponente von $\Delta \mathbf{H}$ zu einer Drehung der

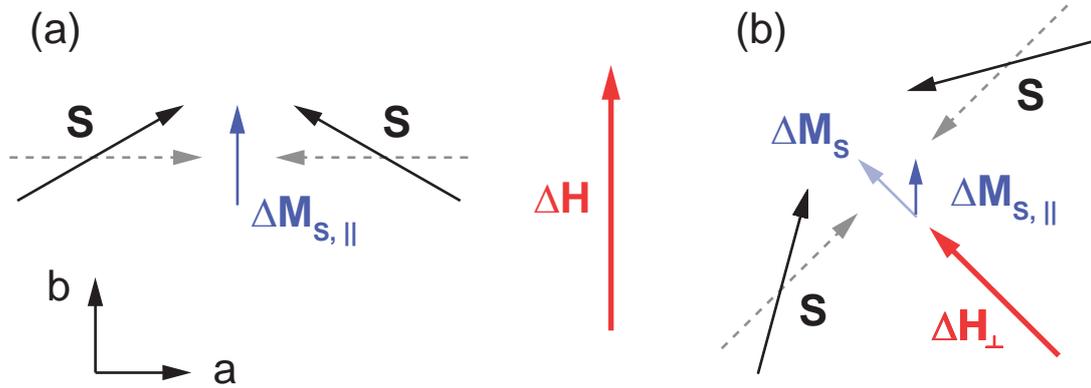


Abbildung 5.15: Diese schematische Darstellung der ab-Ebene dient zur qualitativen Erläuterung der unterschiedlichen Spin-Suszeptibilitäten $\chi_S = \Delta\mathbf{M}/\Delta\mathbf{H}$ je nach Ausrichtung der Kupfer-Spins \mathbf{S} relativ zur Änderung des äußeren Magnetfelds $\Delta\mathbf{H}$. (a): $\mathbf{S} \perp \Delta\mathbf{H}$. Aufgrund der Magnetfeld-Änderung $\Delta\mathbf{H}$ drehen sich die Spins \mathbf{S} aus ihrer ursprünglichen Position. Die resultierende Änderung der Magnetisierung $\Delta\mathbf{M}_{S,\parallel}$ parallel zu $\Delta\mathbf{H}$ und damit auch die Suszeptibilität ist in diesem Fall maximal. (b): \mathbf{S} ist entlang der Diagonalen der CuO_2 -Ebene ausgerichtet. Nur die zu \mathbf{S} senkrechte Komponente von $\Delta\mathbf{H}$ bewirkt eine Drehung der Spins. Daher ist $\Delta\mathbf{M}_S$ um den Faktor $1/\sqrt{2}$ kleiner als im Fall (a). Da bei dem gezeigten ESR-Experiment (siehe Abbildung 5.14) lediglich die zu $\Delta\mathbf{H}$ parallele Komponente der Magnetisierung $\Delta\mathbf{M}_{S,\parallel}$ gemessen wird, verkleinert sich die gemessene Magnetisierung nochmals um den Faktor $1/\sqrt{2}$. Somit ist im Fall (b) die Suszeptibilität in der ESR-Messung genau halb so groß wie im Fall (a).

Spins. Daher ist $\Delta\mathbf{M}_S$ um den Faktor $1/\sqrt{2}$ kleiner als im Fall (a). Bei den gezeigten ESR-Messungen (Abbildung 5.14) wird nur die zu $\Delta\mathbf{H}$ parallele Komponente der Magnetisierung $\Delta\mathbf{M}_{S,\parallel}$ gemessen. [92] Daher verkleinert sich die gemessene Magnetisierung nochmals um den Faktor $1/\sqrt{2}$. Die im Fall (b) gemessene Suszeptibilität ist somit genau halb so groß wie im Fall (a). In Abbildung 5.14 ist die Spin-Suszeptibilität für die Fälle (a), (b) und den Fall $\Delta\mathbf{H} \parallel \mathbf{S}$ als gestrichelte Linie eingezeichnet.

Ladungsordnung

Y123 reagiert auf Grund seiner tetragonalen Struktur sensitiv selbst auf kleine Anisotropien, wie sie z.B. durch eine Streifenordnung entstehen können. Die oben beschriebene Änderung der magnetischen Anisotropie des gesamten Kristalls als Folge einer sehr niedrigen Lochkonzentration ist daher ein Zeichen für eine geordnete Struktur der zusätzlichen Ladungen. [19] Die Ladungsstreifen, genauso wie die antiferromagnetische Ordnung, brechen die Symmetrie des Kristalls und führen zu einer orthorhombischen Verzerrung der Struktur. Die Rotation dieser Verzerrung stellt eine Veränderung der Symmetrie dar.

Bei einer Drehung der Ladungstreifen ändert auch der niederenergetische Peak in den Raman-Spektren seine Symmetrie in gleicher Weise. [18] Diese Beobachtung legt den Schluss nahe, dass eine Verbindung zwischen beiden Phänomenen besteht und die Ladungsordnung eine mögliche Ursache für den Raman-Peak bei niedrigen Energien ist.

Zur Ladungsordnung bei niedrigen Dotierungen gibt es verschiedene theoretische Vorhersagen. [93, 94, 95, 96, 97, 98] Es gibt Hinweise auf zweidimensionale Strukturen mit einer vierzähligen Drehsymmetrie [19], wie sie z.B im „egg-box“-Modell von Seibold et al. [99] vorgeschlagen werden. Die meisten Modelle gehen davon aus, dass ladungsreiche Streifen ladungsarme Regionen antiferromagnetischer Ordnung voneinander trennen. Die Phase der antiferromagnetischen Ordnung ändert sich bei der Überquerung eines Ladungstreifens um π und die Überstrukturen sind entweder entlang der [100]- oder [110]-Richtung der Kupferoxidebene ausgerichtet.

Eine starre Struktur von Ladungstreifen (mit metallischen Eigenschaften) oder eine 1D-Ladungsdichte-Modulation würde zu einer großen Anisotropie der Leitfähigkeit in den Ebenen führen, was sich experimentell nicht bestätigt hat. Daher nimmt man an, dass statische Ladungstreifen benachbarter CuO_2 -Ebenen senkrecht aufeinander stehen. [21] Bei einer fluktuierenden Streifenordnung ist es auch vorstellbar, dass in der gleichen Ebene Streifen senkrechter Ausrichtung existieren. [72]

Mit Neutronenstreuung kann man statische Ladungstreifen indirekt über eine periodische Verschiebung der Gitterionen nachweisen. [5] Die bisherigen Ergebnisse illustrieren die in Abbildung 5.16 gezeigten Möglichkeiten der Anordnung von Ladungs- und Spin-Strukturen in den CuO_2 -Ebenen. Für $p = 0$ sind keine zusätzlichen Ladungsträger und damit auch keine Ladungsordnung vorhanden (Abbildung 5.16 (a)). Abbildung 5.16 (b) zeigt die Situation in niedrig dotierten Y123 bei tiefen Temperaturen. Sowohl die Ladungs-, als auch die Spin-Streifen sind entlang der Diagonalen der Kupferoxidebene ausgerichtet. Dies wird durch Neutronenstreuung, ESR- und Raman-Messungen bestätigt.

In Abbildung 5.16 (c) haben sich die Spins aufgrund eines starken externen Magnetfeldes, oder für $p \leq 0,01$ aufgrund einer Temperaturerhöhung, um 45° gedreht und zeigen nun in [100]-Richtung, während in Abbildung 5.16 (d) die Ladungsordnung nicht von der Drehung der Spins beeinflusst wird. Ob sich auch die Ladungsordnung dreht, wie in Abbildung 5.16 (c) dargestellt, oder ob sie unverändert bleibt (d), ist die zentrale Fragestellung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Raman-Untersuchungen im Magnetfeld.

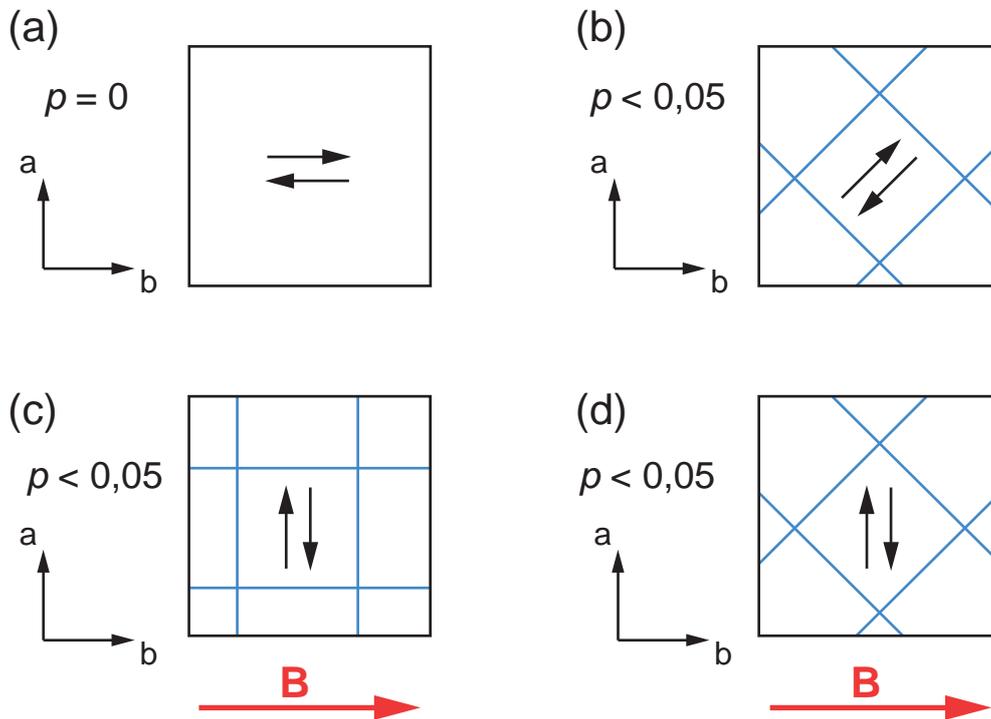


Abbildung 5.16: Verschiedene Anordnungen der Ladungs- und Spin-Überstrukturen in den CuO_2 -Ebenen. Schwarze Pfeile: Ausrichtung der magnetischen Domänen. Blau: (fluktuierende) Ladungsstreifen. Rot: externes Magnetfeld. (a): Im undotierten Fall sind die Spins parallel zu den Kristall-Achsen ausgerichtet. Eine Ladungsordnung ist, mangels freier Ladungsträger, nicht vorhanden. (b): Bei niedrigen Dotierungen und tiefen Temperaturen ist sowohl die Ladungsordnung, als auch die antiferromagnetische Ordnung entlang der Diagonalen der CuO_2 -Ebene ausgerichtet. (c): Durch ein externes Magnetfeld \mathbf{B} richten sich die Spins senkrecht zu \mathbf{B} aus. Auch die Ladungsstreifen drehen sich (nicht realisierter Fall). (d): Obwohl sich die magnetischen Domänen im externen Feld um 45° gedreht haben, bleiben die Ladungsstreifen unverändert entlang der Diagonalen ausgerichtet (realisierter Fall).

In den oben gezeigten Spektren der Probe mit 8% Ca-Dotierung (Abbildung 5.11), sieht man zwar keine Veränderung des niederenergetischen Peaks, jedoch hat in diesem Kristall vermutlich das Magnetfeld nicht ausgereicht um alle antiferromagnetischen Domänen auszurichten. So beschreibt vermutlich Figur 5.16 (b) den vorliegenden Ordnungszustand. Um die Spin-Ordnung zu drehen, bleibt, da die Stärke des Magnetfeldes begrenzt ist, zum einen die Möglichkeit die Temperatur zu erhöhen und zum anderen eine Probe geringerer Dotierung zu wählen, in der sich die Magnetisierung leichter drehen lässt. [19] Beides wird bei den in Abbildung 5.12 dargestellten Messungen versucht. Mit dem Ergebnis, dass ein Magnetfeld von 6 T weder bei einer Temperatur von 60 K noch bei 110 K ausreicht, um die Pinning-Kräfte der Ladungsstreifen an das Kris-

tallgitter zu brechen und ihre räumliche Ausrichtung merklich zu verändern, obwohl sich die AF Domänen im Magnetfeld ausrichten (siehe Abbildung 5.14). Wenn man die Ergebnisse der ESR- und der Raman-Messungen zusammen betrachtet, ergibt sich das in Abbildung 5.16 (d) gezeigte Bild. Die wahrscheinlichste Erklärung dafür, dass kein Symmetriewechsel des Fluktuations-Peaks in den Raman-Spektren erkennbar ist, obwohl sich die Magnetisierung des Kristalls im Magnetfeld gedreht hat, ist, dass die Ladungsüberstrukturen unverändert bleiben und nicht starr an die Spinordnung gekoppelt sind.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt den Neuaufbau, die Inbetriebnahme sowie die Ergebnisse eines Experiments zur inelastischen Lichtstreuung in einem externen Magnetfeld. Die Motivation dieser Arbeit ist, zur Lösung einer wichtigen ungeklärten Frage bei den Kupraten beizutragen: Welche Rolle spielen fluktuierende Ladungs- und Spindichtewellen für die Hochtemperatursupraleitung? In diesem Zusammenhang wurden die Eigenschaften der fluktuierenden Ladungstreifen im Normalzustand untersucht und neue Erkenntnisse über die Orientierung der Ladungsordnung im Magnetfeld und ihre Wechselwirkung mit der antiferromagnetischen Ordnung im Kristall gewonnen. Die Experimente wurden an Y123-Einkristallen mit niedriger Loch-Dotierung ($p \leq 0,04$) durchgeführt.

Mit dem neuen experimentellen Aufbau sollte die Möglichkeit geschaffen werden, Proben im Magnetfeld zu untersuchen. In dem hier beschriebenen Raman-Experiment ist es möglich, sowohl die Orientierung der Probe bezüglich des Feldes, als auch die Polarisationen des einfallenden und gestreuten Lichts frei zu wählen. Dies bietet vor allem bei anisotropen Kristallen, wie z.B. den hier untersuchten Kupraten, viele Möglichkeiten neue physikalische Effekte zu entdecken. Verbesserungen an der Apparatur, wie z.B. das Luftkissen, auf dem man den Magnetkryostaten verschieben und exakt positionieren kann oder das neue optische System zur Beleuchtung und Beobachtung der Probe, konnten die Qualität der gemessenen Spektren deutlich verbessern. In einer Reihe von Messungen wurde anschließend der neue Aufbau getestet. So wurden für die Datenauswertung notwendige Informationen gesammelt. Um die Statistik der Spektren zu verbessern wurden Origin C-Programme erstellt, die mehrere Einzelmessungen gewichtet addieren. Weiterhin waren Programme zur automatischen Untergrund-Korrektur nötig.

Die gezeigten Phononen-Spektren bestätigen die Ergebnisse von Messungen früherer Arbeiten und dienen gleichzeitig der Überprüfung des neuen Raman-Aufbaus. Die Messungen der Spin-Anregungen liefern Hinweise auf eine Reduktion der maximalen Zwei-Magnonen-Intensität in einem externen Magnetfeld von 6 T senkrecht zur Kupferoxid-Ebene bzw. den Cu-Spins. Als mögliche Ursache wird eine Verkippung der Cu-Spins vorgeschlagen, die zu einer effektiven Verringerung der Spin-Komponente parallel zur CuO_2 -Ebene und damit zu einer Abschwächung der Zwei-Magnonen-Anregung führt.

Die niederenergetische Anregung im Raman-Spektrum, die als Anregung von fluktuierenden Ladungstreifen interpretiert wird, wurde in den Proben mit 2% und 8% Ca-Dotierung nachgewiesen. Das Maximum dieses Fluktuationspeaks verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zu größeren Energien. Gleichzeitig nimmt die Halbwertsbreite zu. Außerdem wurde eine Unterdrückung des spektralen Gewichts zwischen dem Fluktuationspeak und etwa 550 cm^{-1} beobachtet. Die Spektren und die daraus ermittelte Temperaturabhängigkeit der Position des Maximums des Fluktuationspeaks stimmen gut mit den Ergebnissen von Messungen in einem anderen experimentellen Aufbau überein.

In einem externen Magnetfeld parallel zu den Kupferoxid-Ebenen und entlang der Cu-O-Bindungen wurde untersucht, wie sich der Fluktuationspeak und damit die Ladungstreifen in den Proben mit 8% bzw. 2% Ca-Dotierung verhalten, wenn sich die antiferromagnetischen Domänen im Feld ausrichten. Durch ESR-Messungen an der selben Probe weiß man, dass sich in dem Kristall mit 2% Ca-Dotierung die antiferromagnetischen Domänen in einem Magnetfeld zwischen 2,7 T und 5,4 T um 45° drehen und bereits bei 5,4 T vollständig senkrecht zur Magnetfeldrichtung bzw. den Cu-O-Bindungen ausgerichtet sind. In den Raman-Spektren konnte bis zu einem Magnetfeld von 6 T keine Veränderung des Fluktuationspeaks beobachtet werden. Insbesondere gab es keine Hinweis auf eine Drehung der Ladungstreifen um 45° . Dies ist der erste direkte experimentelle Nachweis dafür, dass bei einer Drehung der antiferromagnetischen Domänen in einem externen Magnetfeld die Ladungsordnung in Y123 unverändert bleibt, die Ladungstreifen also nicht starr an die Spinordnung gekoppelt sind.

Anhang A

A.1 Probenstab

Der Probenstab wird von oben in das Zentralrohr des Magnetkryostaten gesteckt. Er setzt sich zusammen aus dem Probenmanipulator, einem Distanzrohr und einem Messing-Zylinder, der Durchführungen für die elektrischen Leitungen und Drehstäbe enthält.

Der Probenmanipulator (Teil 5, Abbildung A.1) ist am unteren Ende des Probenstabes befestigt. Er ermöglicht die Drehung der Probe im Magnetfeld.

Im Distanzrohr (Teil 4, Abbildung A.1) befinden sich vier dünnere Rohre. Zwei davon dienen zur Bewegung der Probe, ein weiteres zum Verkippen des Spiegels. Im vierten etwas dickeren Rohr befindet sich eine Widerstandskette und Manganin- bzw. Kupfer-Leitungen für die Messungen. Die Widerstandskette dient zur Bestimmung des Helium-Füllstandes im Probenraum des Kryostaten. Sie besteht aus einer Reihenschaltung von fünf $100\ \Omega$ Allen-Bradley Widerständen mit Zwischenabgriff. Die Widerstände haben einen Abstand von ungefähr 16 cm und können einzeln ausgelesen werden. In den Referenzen [63] und [66] befindet sich eine detaillierte Beschreibung des Probenstabes und des Probenmanipulators.

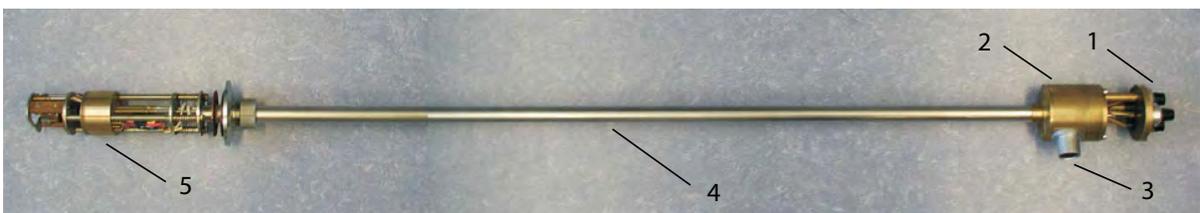


Abbildung A.1: Gesamtansicht des Probenstabes. 1: Drehknöpfe, 2: Messingzylinder mit Durchführungen, 3: hermetisch dichte Flanschdose, 4: Distanzrohr (in der Abbildung gekürzt), 5: Probenmanipulator

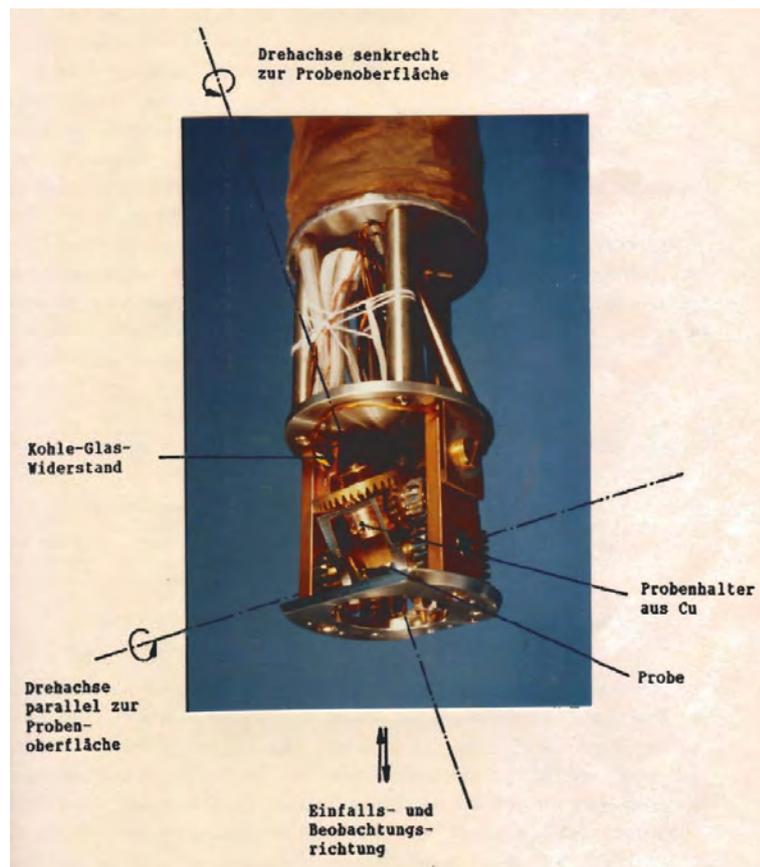


Abbildung A.2: Detailansicht des Probenmanipulators (Teil 5, Abbildung A.1) Eingezeichnet sind die möglichen Drehachsen, sowie der Probenhalter und der Kohle-Glas-Widerstand, der zur Temperaturmessung verwendet wird (siehe Anhang A.4). Außerdem ist die Einfallrichtung des Anregungslichts und die Beobachtungsrichtung eingezeichnet.

A.3 Sensitivität des Spektrometers

Für Messungen über einen großen Wellenzahl-Bereich ist die Abhängigkeit der Sensitivität des Spektrometers von der Lichtfrequenz nicht mehr vernachlässigbar. Die Spektren werden daher durch eine experimentell bestimmte normierte Sensitivitätsfunktion dividiert. In Abbildung A.4 ist die Sensitivitätskurve des Spektrometers (Jobin-Yvon T64000) und der CCD-Kamera dargestellt. Die Messkurve wurde durch das Polynom

$$\begin{aligned}
 y = & (-16719,47088624259 + 8,05873982273671 x - 0,00165030856805 x^2 \\
 & + 1,86138347480838 \cdot 10^{-7} x^3 - 1,24881918781955 \cdot 10^{-11} x^4 \\
 & + 4,98309512593742 \cdot 10^{-16} x^5 - 1,0946086498592 \cdot 10^{-20} x^6 \\
 & + 1,02059679447975 \cdot 10^{-25} x^7) \div 8,46969
 \end{aligned}
 \tag{A.1}$$

angenähert. In den Experimenten wurde bei Wellenzahlen zwischen 12800 cm^{-1} und 19500 cm^{-1} gemessen. Die Laserlinie liegt bei 18837 cm^{-1} . Dies entspricht $530,866 \text{ nm}$. In diesem Bereich stimmen Messung und Näherung sehr gut überein.

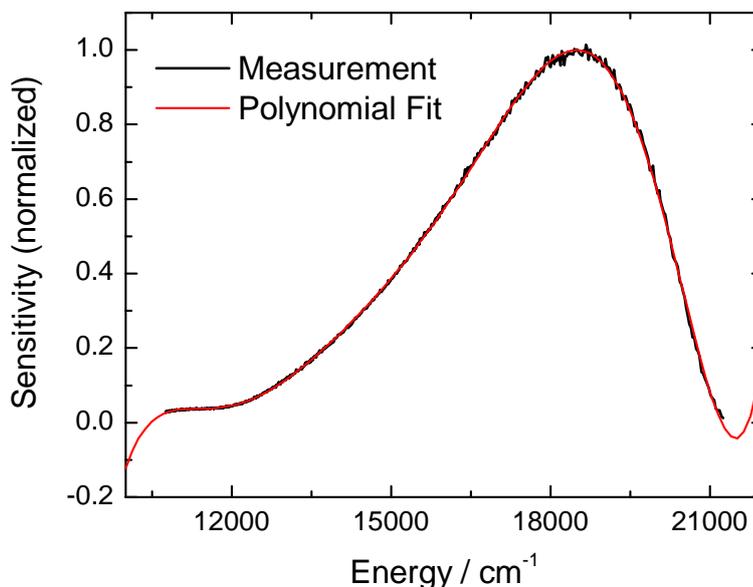


Abbildung A.4: Experimentell bestimmte Sensitivität der Kombination aus Spektrometer (Jobin-Yvon T64000) und CCD-Kamera, normiert auf das Maximum. Rot: polynomische Näherung

A.4 Temperaturmessung

Eichkurve des Kohle-Glas-Widerstands, der für die Temperaturmessung am Probenhalter verwendet wurde, für einen Messstrom von $I = 10 \mu\text{A}$.

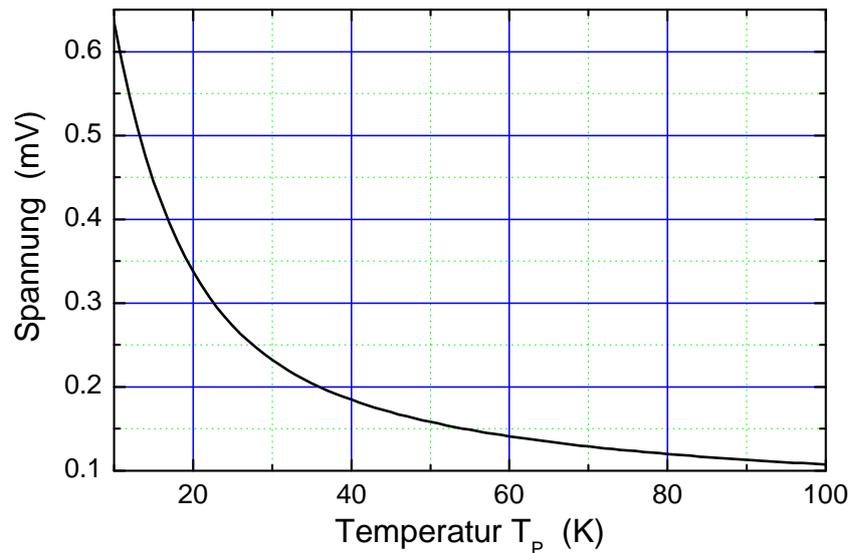


Abbildung A.5: Kalibrier-Kurve des Kohle-Glas-Widerstands am Probenhalter. Zur Temperaturmessung für $10 \text{ K} \leq T_p \leq 100 \text{ K}$

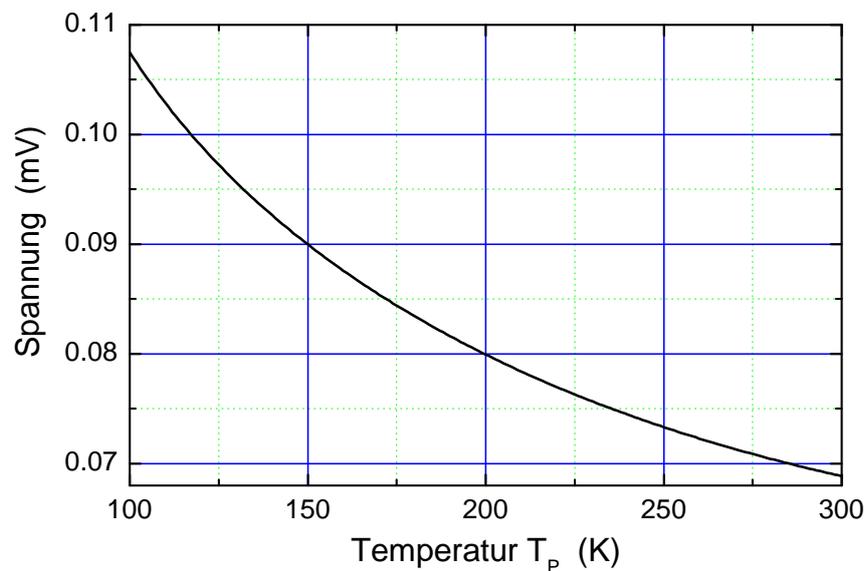


Abbildung A.6: Kalibrier-Kurve des Kohle-Glas-Widerstands am Probenhalter. Zur Temperaturmessung für $100 \text{ K} \leq T_p \leq 300 \text{ K}$

Anhang B

Literaturverzeichnis

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B: Condensed Matter* **64**, 189 (1986).
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [3] P. A. Lee, N. Nagaosa, and X.-G. Wen, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 17 (2006).
- [4] J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman, and J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **51**, 12 911 (1995).
- [5] J. M. Tranquada, J. D. Sternlieb, B. J. Axe, Y. Nakamura, and S. Uchida, *Nature* **375**, 561 (1995).
- [6] J. M. Tranquada, J. D. Axe, N. Ichikawa, A. R. Moodenbaugh, Y. Nakamura, and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 338 (1997).
- [7] P. Abbamonte, A. Rusydi, S. Smadici, G. D. Gu, G. A. Sawatzky, and D. L. Feng, *Nat. Phys.* **1**, 155 (2005).
- [8] H.-H. Klauss, W. Wagener, M. Hillberg, W. Kopmann, H. Walf, F. J. Litterst, M. Hücker, and B. Büchner, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4590 (2000).
- [9] M. Fujita, H. Goka, K. Yamada, J. M. Tranquada, and L. P. Regnault, *Phys. Rev. B* **70**, 104517 (2004).
- [10] S.-W. Cheong, G. Aeppli, T. E. Mason, H. Mook, S. M. Hayden, P. C. Canfield, Z. Fisk, K. N. Clausen, and J. L. Martinez, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1791 (1991).
- [11] T. E. Mason, G. Aeppli, and H. A. Mook, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1414 (1992).
- [12] T. R. Thurston, P. M. Gehring, G. Shirane, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, Y. Endoh, M. Matsuda, K. Yamada, H. Kojima, and I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **46**, 9128 (1992).

- [13] H. Kimura, K. Hirota, H. Matsushita, K. Yamada, Y. Endoh, S. H. Lee, C. F. Majkrzak, R. Erwin, G. Shirane, M. Greven, Y. S. Lee, M. A. Kastner, and R. J. Birgeneau, *Phys. Rev. B* **59**, 6517 (1999).
- [14] H. Matsushita, H. Kimura, M. Fujita, K. Yamada, K. Hirota, and Y. Endoh, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 1071 (1999).
- [15] L. Tassini, F. Venturini, Q.-M. Zhang, R. Hackl, N. Kikugawa, and T. Fujita, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 117002 (2005).
- [16] S. Wakimoto, H. Zhang, K. Yamada, I. Swainson, H. Kim, and R. J. Birgenau, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 217004 (2004).
- [17] F. Venturini, Q.-M. Zhang, R. Hackl, A. Lucarelli, S. Lupi, M. Ortolani, P. Calvani, N. Kikugawa, and T. Fujita, *Phys. Rev. B* **66**, 060502 (2002).
- [18] L. Tassini, Dissertation, WMI (2007).
- [19] A. Jánossy, K. L. Nagy, T. Fehér, L. Mihály, and A. Erb, *Phys. Rev. B* **75**, 024501 (2007).
- [20] V. Hinkov, S. Pailhes, P. Bourges, Y. Sidis, A. Ivanov, A. Kulakov, C. T. Lin, D. P. Chen, C. Bernhard, and B. Keimer, *Nature* **430**, 650 (2004).
- [21] J. M. Tranquada, to appear as a chapter in *Treatise of High Temperature Superconductivity* edited by J. Robert Schrieffer; e-print: condmat/0512115 (2005).
- [22] D. Reznik, L. Pintschovius, M. Ito, S. Iikubo, M. Sato, H. Goka, M. Fujita, K. Yamada, G. D. Gu, and J. M. Tranquada, *Nature* **440**, 1170 (2006).
- [23] A. Perali, C. Castellani, C. Di Castro, and M. Grilli, *Phys. Rev. B* **54**, 16216 (1996).
- [24] V. J. Emery, S. A. Kivelson, and O. Zachar, *Phys. Rev. B* **56**, 6120 (1997).
- [25] S. Chakravarty, R. B. Laughlin, D. K. Morr, and C. Nayak, *Phys. Rev. B* **63**, 094503 (2001).
- [26] S. Caprara, C. Di Castro, M. Grilli, and D. Suppa, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 117004 (2005).
- [27] G. S. Boebinger, Y. Ando, A. Passner, T. Kimura, M. Okuya, J. Shimoyama, K. Kishio, K. Tamasaku, N. Ichikawa, and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 5417 (1996).
- [28] Y. Nakamura and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **47**, 8369 (1993).
- [29] L. Forró, V. Ilakovac, J. R. Cooper, C. Ayache, and J.-Y. Henry, *Phys. Rev. B* **46**, 6626 (1992).

- [30] W. Buckel and R. Kleiner, *Supraleitung*, 6. Auflage, Wiley-VHC (2004).
- [31] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **243**, 336 (1957).
- [32] H. Ding, M. R. Norman, T. Yokoya, T. Takeuchi, M. Randeria, J. C. Campuzano, T. Takahashi, T. Mochiku, and K. Kadowaki, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2628 (1997).
- [33] A. Damascelli, Z. Hussain, and Z. X. Shen, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473 (2003).
- [34] J. L. Tallon and J. W. Loram, *Physica C* **349**, 53 (2001).
- [35] F. Venturini, *Dissertation*, WMI (2002).
- [36] B. O. Wells, Z. X. Shen, D. S. Dessau, W. E. Spicer, D. B. Mitzi, L. Lombardo, A. Kapitulnik, and A. J. Arko, *Phys. Rev. B* **46**, 11830 (1992).
- [37] W. N. Hardy, D. A. Bonn, D. C. Morgan, R. Liang, and K. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3999 (1993).
- [38] D. J. Scalapino, *Phys. Rep.* **250**, 329 (1995).
- [39] D. A. Wollman, D. J. V. Harlingen, J. Giapintzakis, and D. M. Ginsberg, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 797 (1995).
- [40] C. E. Gough, M. S. Colclough, E. M. Forgan, R. G. Jordan, M. Keene, C. M. Muirhead, A. I. M. Rae, N. Thomas, J. S. Abell, and S. Sutton, *Nature* **326**, 855 (1987).
- [41] N. Bulut and D. J. Scalapino, *Phys. Rev. B* **45**, 2371 (1992).
- [42] K. Kopitzki and P. Herzog, *Einführung in die Festkörperphysik*, 3. Auflage, Teubner Studienbücher, Stuttgart p. 179 (1993).
- [43] W. E. Pickett, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 433 (1989).
- [44] A. Erb, E. Walker, and R. Flukiger, *Physica C* **258**, 9 (1996).
- [45] A. Erb, *Habilitation*, University of Geneva (1999).
- [46] J. M. Tranquada, A. H. Moudden, A. I. Goldman, P. Zolliker, D. E. Cox, G. Shirane, S. K. Sinha, D. Vaknin, D. C. Johnston, M. S. Alvarez, A. J. Jacobson, J. T. Lewandowski, and J. M. Newsam, *Phys. Rev. B* **38**, 2477 (1988).
- [47] C. V. Raman, *Nature* **121**, 501 (1928).
- [48] G. Landsberg and L. Mandelstam, *Die Naturwissenschaften* **16**, 57 (1928).
- [49] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, W. B. Saunders Company (1976).

- [50] M. Opel, Dissertation, WMI (2000).
- [51] T. P. Devereaux and R. Hackl, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 175 (2007).
- [52] W. Hayes and R. Loudon, *Scattering of Light by Crystals*, Dover Publications Inc. (1978).
- [53] C. Kittel, *Quantum Theory of Solids*, John Wiley & Sons Inc, p. 186 (1963).
- [54] M. V. Klein and S. B. Dierker, *Phys. Rev. B* **29**, 4976 (1984).
- [55] H. Monien and A. Zawadowski, *Phys. Rev. B* **41**, 8798 (1990).
- [56] T. P. Devereaux, *Phys. Rev. B* **45**, 12965 (1992).
- [57] H. Kuzmany, *Festkörperspektroskopie, Eine Einführung*, Springer Verlag (1990).
- [58] G. Turrell, *Infrared and Raman Spectra of Crystals*, Academic Press (1972).
- [59] A. Chubukov, D. Morr, and G. Blumberg, *Solid State Commun.* **112**, 193 (1999).
- [60] A. Chubukov, T. P. Devereaux, and M. V. Klein, *Phys. Rev. B* **73**, 094512 (2006).
- [61] W. Brenig and H. Monien, *Sol. Stat. Comm.* **83**, 1009 (1992).
- [62] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, Oxford, UK (1980).
- [63] T. Staufer, Diplomarbeit, WMI (1991).
- [64] B. Muschler, Diplomarbeit, WMI (2007).
- [65] W. Prestel, private Mitteilung (2007).
- [66] H.-M. Eiter, Projektarbeit, WMI (2007).
- [67] E. Hecht, *Optik*, 4. Auflage, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH (2005).
- [68] A. Köhler, Gedanken zu einem neuen Beleuchtungsverfahren für mikrophotografische Zwecke, *Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie* (1893).
- [69] Die Probengröße bei einem Messaufbau wie in dieser Diplomarbeit beschrieben und in der Druckzelle, die in den Magnetkryostaten eingebaut werden kann, unterscheiden sich mindestens um einen Faktor 10. .
- [70] G. Krug, Diplomarbeit, WMI (1994).
- [71] M. Opel, Diplomarbeit, WMI (1995).
- [72] R. Hackl, private Mitteilung (2008).
- [73] R. Hackl, in *The Gap Symmetry and Fluctuations in High- T_c Superconductors*, Plenum Press, New York (1998).

- [74] T. B. Lindemer, J. F. Hunley, J. E. Gates, J. A. L. Sutton, J. Brynestad, C. R. Hubbard, and P. K. Gallagher, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 1775 (1989).
- [75] K. Nagy and A. Jánossy, private Mitteilung .
- [76] R. Liu, C. Thomsen, W. Kress, M. Cardona, B. Gegenheimer, F. W. de Wette, J. Prade, A. D. Kulkarni, and U. Schröder, *Phys. Rev. B* **37**, 7971 (1988).
- [77] R. Hackl, L. Tassini, F. Venturini, C. Hartinger, A. Erb, N. Kikugawa, and T. Fujita, in *Advances in Solid State Physics*, edited by B. Kramer (Springer-Verlag, Berlin) **45**, 225 (2005).
- [78] M. Reedyk, C. Thomsen, M. Cardona, J. S. Xue, and J. E. Greedan, *Phys. Rev. B* **50**, 13 762 (1994).
- [79] L. Pintschovius, *Phys. Stat. Sol. B* **242**, 30 (2005).
- [80] L. Pintschovius, W. Reichardt, M. Kläser, T. Wolf, and H. v. Löhneysen, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 037001 (2002).
- [81] L. Pintschovius and M. Braden, *Phys. Rev. B* **60**, R15039 (1999).
- [82] S. Sugai, H. Suzuki, Y. Takayanagi, T. Hosokawa, and N. Hayamizu, *Phys. Rev. B* **68**, 184504 (2003).
- [83] P. Prelovšek and J. Jaklič, *Phys. Rev. B* **53**, 15095 (1996).
- [84] L. Tassini, private Mitteilung (2008).
- [85] L. H. Machtoub, B. Keimer, and K. Yamada, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 107009 (2005).
- [86] S. Caprara, C. Di Castro, S. Fratini, and M. Grilli, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 147001 (2002).
- [87] M. T. Causa, C. Fainstein, G. Nieva, R. Sanchez, L. B. Steren, M. Tovar, R. Zysler, D. C. Vier, S. Schultz, S. B. Oseroff, Z. Fisk, and J. L. Smith, *Phys. Rev. B* **38**, 257 (1988).
- [88] C. Rettori, D. Rao, S. Oseroff, R. D. Zysler, M. Tovar, Z. Fisk, S.-W. Cheong, S. Schultz, and D. C. Vier, *Phys. Rev. B* **44**, 826 (1991).
- [89] A. Rockenbauer, A. Jánossy, L. Korecz, and S. Pekker, *J. Magn. Reson.* **97**, 540 (1992).
- [90] A. Jánossy, T. Féher, and A. Erb, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 177001 (2003).
- [91] P. Burllet, J. Y. Henry, and L. P. Regnault, *Physica C* **296**, 205 (1998).
- [92] A. Jánossy, private Mitteilung (2008).

- [93] J. Zaanen and O. Gunnarsson, Phys. Rev. B **40**, 7391 (1989).
- [94] H. J. Schulz, Phys. Rev. Lett. **64**, 1445 (1990).
- [95] K. Machida, Physica C **158**, 192 (1989).
- [96] M. Kato, K. Machida, H. Nakanishi, and M. Fujita, J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 1047 (1990).
- [97] V. J. Emery, S. A. Kivelson, and H. Q. Lin, Phys. Rev. Lett. **64**, 475 (1990).
- [98] A. H. Castro Neto and C. Morais Smith, in Strong Interactions in Low Dimensions, edited by D. Baeriswyl and L. Degiorgi (Kluwer, Dordrecht, 2004), Vol. 25, Chap. 9, p. 277 .
- [99] G. Seibold, F. Becca, F. Bucci, C. Castellani, C. Di Castro, and M. Grilli, Eur. Phys. J. B **13**, 87 (2000).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Doktoranden, Diplomanden und Mitarbeitern des Walther-Meissner-Instituts für die gute Zusammenarbeit, die Hilfsbereitschaft und die angenehme Atmosphäre bedanken.

Insbesondere gilt mein Dank

Prof. Dr. Rudolf Gross für die Überlassung des interessanten Themas und die Hilfe bei physikalischen Fragestellungen

Dr. Rudi Hackl für die sehr gute Zusammenarbeit und die vielen Ideen und Erläuterungen zur Physik, die große Hilfe beim Korrekturlesen der Arbeit und für die vielen Geschichten aus dem Leben. Danke für das sehr interessante Jahr!

Leonardo Tassini für seine Erklärungen zu den Streifen und für die Zeit, die trotz dem Schreiben seiner Doktorarbeit hatte

Bernhard Muschler für die große freundschaftliche Hilfe in vielen Bereichen und für das Korrekturlesen der Arbeit

Wolfgang Prestel für seine Tipps zu den Experimenten und in Computerfragen

Dr. Andreas Erb und **Michael Lambacher** für die wundervollen Einkristalle

Kalman Nagy und **Prof. András Jánossy** für die ESR-Messungen an meinen Proben

Marc Tippmann dafür, dass er mir in der Schlussphase der Diplomarbeit so manche Arbeit abgenommen hat

Wolfgang Krenner für das Korrekturlesen der Arbeit und seine stets freundliche Art

Nathalie Munnikes für die Gespräche über die Raman-Streuung und andere Sachen

Außerdem vielen Dank an meine Zimmergenossen **Mathias Weiler**, **Johannes Büttner**, **Cornelia Höhl**, **Carsten Rohr**, **Manuel Schwarz** und dem mittlerweile umgezogenen **Florian Palitschka**, die immer für eine angenehme Atmosphäre sorgten und mir bei so manchem Problem helfen konnten.

Liebe **Manuela**, danke für deine Geduld, die vielen aufmunternden Worte und für das Korrekturlesen der Arbeit.

Ganz besonders danke ich meinen Eltern **Antonia** und **Klaus**, die mich immer mit allen ihren Möglichkeiten unterstützt haben und meinen beiden Brüdern **Michael** und **Bernhard**.