Röntgendiffraktometrische Untersuchungen der Ladungsordnungen in Selten-Erd-dotiertem $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ und in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Thomas Niemöller
aus Ibbenbüren

Hamburg
2000

Gutachter der Dissertation:	Prof. Dr. J. R. Schneider Prof. Dr. K. Scharnberg
Gutachter der Disputation:	Prof. Dr. J. R. Schneider Prof. Dr. B. Sonntag
Datum der Disputation:	03.03.2000
Dekan des Fachbereiches Physik und Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. F.-W. Büßer

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden röntgendiffraktometrische Untersuchungen an Ladungsordnungen in Manganaten und Kupraten vorgestellt. Die dabei verwendeten hohen Photonenenergien von 100 keV und 120 keV ermöglichen aufgrund der großen Eindringtiefe das Studium der Volumeneingenschaften der einkristallinen Proben.

Die Manganate der Dotierungsserie $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ zeigen unterhalb der Curie-Temperatur einen stark reduzierten elektrischen Widerstand. Dieses als Kolossaler Magnetowiderstand (CMR) bekannte Phänomen kann qualitativ verstanden werden mit dem Modell des Doppelaustauschs von C. Zener. An der Phasengrenze zwischen isolierender und metallischer Phase treten Orbital- und möglicherweise auch Ladungsordnungen auf, die im Doppelaustauschmodell nicht berücksichtigt sind. Messungen an vier Proben der Serie $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ mit den Dotierungen $x = 0.11$, $x = 0.125$, $x = 0.14$ und $x = 0.15$ zeigen eine Tieftemperaturphase (<150 K) mit einer Überstruktur, die einer Vervierfachung der kubischen Perovskitstruktur entspricht. Diese Tieftemperaturphase steht in einem Konkurrenzverhältnis zu in schwach dotierten Manganaten beobachteten kooperativen Jahn-Teller-Verzerrungen. Die Tieftemperaturphase ist gekennzeichnet durch eine nur in diesem engen Bereich des Phasendiagramms auftretende Orbitalordnung. Eine Ladungsordnung konnte nicht nachgewiesen werden.

In Nd-dotiertem $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ kann in der tetragonalen Tieftemperaturphase (LTT) eine Ordnung der Ladungsträger in Streifen beobachtet werden. Diese Streifen sind Domänenwände für eine antiferromagnetische Ordnung der Cu-Spins, die an einem Streifen einen Phasensprung von π erleidet. In dieser Arbeit werden detaillierte Messungen der Streifenordnung in $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ vorgestellt. Proben mit $x = 0.10$, $x = 0.12$ und $x = 0.15$ zeigen eine Streifenordnung, die immer beschränkt ist auf die LTT-Phase. Korrelationslängen für die Streifenordnung innerhalb der CuO_2-Ebene dieser Proben konnten ermittelt werden. Für $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ ergeben sich bei 10 K Werte von 110(22) Å senkrecht und 48(7) Å parallel zu den Streifen. Erstmals konnte auch senkrecht zu den CuO_2-Ebenen eine Ordnung der Streifen nachgewiesen werden. Es ist gelungen, ein Strukturmodell zu erstellen, mit dem die Intensitäten der Überstrukturreflexe qualitativ richtig beschrieben werden können. Die gewonnenen Ergebnisse werden bewertet vor dem Hintergrund der aktuellen Diskussion des Streifenbildes.

X-Ray Diffraction Studies of Charge Order in Rare Earth doped $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ and in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$

Abstract

X-ray diffraction experiments have been performed to study charge ordering phenomena in manganites and cuprates. Photon energies of 100 keV and 120 keV have been utilized. The high penetration depths of the hard x-rays allows for probing the bulk of the studied single crystals.

In a ferromagnetic phase the manganites of the doping series $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ show a strongly reduced resistivity. This connection between resistivity and magnetism is well known as the collosal magnetoresistive effect (CMR) and is qualitatively explained with the double exchange model from C. Zener. At the borderline between the metallic and isolating phase orbital ordering and most likely charge ordering occurs. These structural and electrical properties are not considered in the double exchange model. Four samples of the doping series $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ have been studied with Sr-doping levels of $x = 0.11$, $x = 0.125$, $x = 0.14$, and $x = 0.15$. They all show a low temperature (<150 K) structural phase with a fourfold superstructure compared to the cubic perovskite unit cell. The appearance of this phase is connected to a complete suppression of the co-operative Jahn-Teller distortions which are usually observed in slightly doped manganites. In the low temperature structural phase a new kind of orbital ordering occurs. This ordering is restricted to the small doping range around $x = \frac{1}{8}$ in the structural phase diagram. Charge ordering might be a concomitant phenomenon, but further work is needed to elucidate this point.

In Nd doped $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ the stripe ordering of the holes in the CuO_2 planes has been studied in the low temperature tetragonal (LTT) phase. These stripes are antiphase domain walls for the antiferromagnetic ordering of the Cu spins. This work presents detailed information about the stripe ordering in $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$. Samples with Sr doping levels of $x = 0.10$, $x = 0.12$, and $x = 0.15$ show stripe ordering which is always restricted to the LTT phase. The correlation length of the stripe ordering has been succesfully measured in both directions of the CuO_2 plane. In $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ we find 48(7)Å parallel and 110(22)Å perpendicular to the stripes. There is also correlation between stripes in next nearest neighbour CuO_2 planes. A model for the local structural distortions around each stripe is given. It explains the intensity modulations of the superstructure reflectons in reciprocal space, especially along the l-direction. The experimental data is classified with respect to the actual discussion of stripe ordering in the CuO_2-planes.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Übergangsmetalloxide **3**
2.1 Kristallfeldaufspaltung und Jahn-Teller-Effekt 3
2.2 Metall – Isolator – Übergänge 4
2.2.1 Mott – Isolator 5
2.2.2 Ladungstransfer – Isolator 5
2.2.3 La_2CuO_4 und $LaMnO_3$ 6
2.3 Magnetismus 7
2.3.1 $LaMnO_3$ 8
2.3.2 La_2CuO_4 9
2.3.3 Ladungsträger in den CuO_2-Ebenen 11

3 Experiment und Proben **13**
3.1 Der Meßplatz BW5 13
3.2 Auflösungsvermögen des Experiments 16
3.3 Die Probenherstellung 20
3.3.1 Die Travelling-Solvent-Floating-Zone-Methode 20
3.3.2 Die Qualität der Proben 21

4 Zur Physik der Manganate am Beispiel von dotiertem $LaMnO_3$ **23**
4.1 Kolossaler Magnetowiderstand $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 24
4.2 Phasendiagramme von $La_{1-x}(Sr,Ca)_xMnO_3$ 25
4.3 Ladungsordnung in $R_{1-x}A_xMnO_3$ 26

5 Orbital- und Ladungsordnung in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ **29**
5.1 Die Struktur von $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 29
5.2 Überstrukturen in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 31
5.3 Interpretation der Meßergebnisse 35
5.4 Anforderungen an ein Modell der Tieftemperaturphase 41
5.5 Die Orbitalordnung in $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$ 43
5.6 Zusammenfassung der Messungen an den Manganaten 45

6 Zur Physik der Kuprate am Beispiel von dotiertem La_2CuO_4 47
6.1 Die Struktur von $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$ . . . 48
6.1.1 Dotierungsabhängigkeiten von T_{HT} und T_{LT} . . . 51
6.1.2 Verzwillingung in La_2CuO_4 . . . 52
6.1.3 HT- und LT-Übergang der untersuchten Proben . . . 56
6.1.4 Lokale und mittlere Struktur . . . 58
6.2 Supraleitung und Struktur: Das 1/8-Problem . . . 60
6.3 Das Streifenmodell . . . 61
6.3.1 Streifen in $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ . . . 62
6.3.2 Streifenordnung und Transporteigenschaften . . . 67
6.3.3 Theorien zur Streifenbildung . . . 69

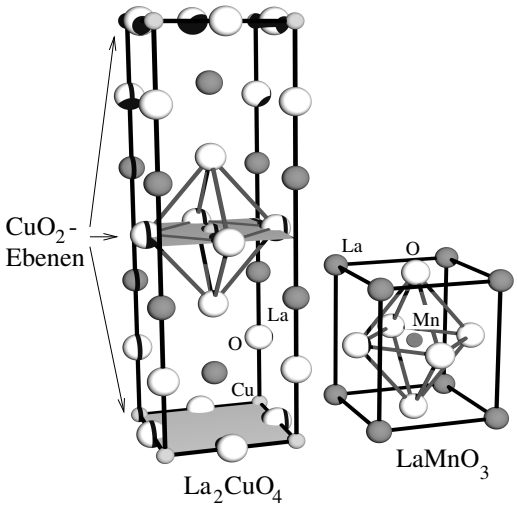
7 Die Streifenordnung in Nd-dotierten Kupraten 73
7.1 $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ . . . 74
7.1.1 Streifenkorrelation in der CuO_2-Ebene . . . 78
7.1.2 Streifenkorrelation senkrecht zur CuO_2-Ebene . . . 83
7.2 $La_{1.45}Nd_{0.4}Sr_{0.15}CuO_4$ . . . 91
7.3 $La_{1.50}Nd_{0.4}Sr_{0.10}CuO_4$ . . . 94
7.4 $La_{1.40}Nd_{0.4}Sr_{0.20}CuO_4$ . . . 97
7.5 Diskussion der Streifenordnung in $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ . . . 98

8 Zusammenfassung 105

A Thermisch diffuse Streuung 107

Kapitel 1

Einleitung



Seit der von Bednorz und Müller im System Ba-La-Cu-O entdeckten Hochtemperatursupraleitung [9] gehören die Übergangsmetalloxide zu den am häufigsten studierten Substanzklassen. Die enge Verknüpfung der magnetischen, elektrischen und strukturellen Eigenschaften in diesen Materialien wird sichtbar in magnetoresistiven und magnetostrukturellen Effekten, Ladungsordnungen und nicht zuletzt in der Supraleitung.

Aufgrund der komplexen Wechselwirkungen in diesen Systemen sind mikroskopische Theorien, die die auftretenden Effekte exakt und in ihrer ganzen Bandbreite beschreiben können, nur sehr schwer zu formulieren. Zur Erklärung der Supraleitung in den Kupraten gibt es mittlerweile einen weithin akzeptierten Konsens, der beinhaltet, daß die Supraleitung in den CuO_2-Ebenen stattfindet, die Symmetrie des Ordnungsparameters zumindest anteilig d-Wellencharakter hat und die Ursache für die Bildung von Cooper-Paaren in den Wechselwirkungen der Cu-Spins zu sehen ist.

In der weiteren Entwicklung des Verständnisses der Hochtemperatursupraleitung ist die Beobachtung einer statischen Separation der Spins und der Ladungsträger in den CuO_2-Ebenen von $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ von großer Bedeutung. Tranquada *et al.* [118] fanden 1995 heraus, daß in einer speziellen strukturellen Konfiguration des La-Kuprates die Bildung von Ketten, bestehend aus den in der CuO_2-Ebene befindlichen Löchern, erfolgen kann. Diese als Streifen bezeichneten Ketten sind Domänenwände, an der die antiferromagnetischen Ordnung der Cu-Spins einen Phasensprung von π erfährt. Schon 1989 wurde von Zaanen und Gunnarsson [136] eine Separierung von Ladungsträgern und Spins im Grundzustand eines dotierten Mott-Hubbard-Isolators als Modell für die CuO_2-Ebenen der Supraleiter gefunden. In Arbeiten von White und Scalapino [129] werden im Rahmen des t-J-Modells Cooper-Paare mit d-Wellensymmetrie und auch Streifen beobachtet, die in Konkurrenz zueinander stehen. Von großer Bedeutung ist der in jüngster Zeit gelungene experimentelle Nachweis von Spin- und auch Ladungsfluktuationen in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, die im Streifenmodell zu verstehen sind [72]. Damit ist eine Verallgemeinerung der zuerst in den La-Kupraten beobachteten Streifen auf andere Hochtemperatursupraleiter geglückt.

Der experimentelle Nachweis der Streifen in den Kupraten ist schwierig. Während die durch die antiferromagnetische Ordnung erzeugte Überstruktur mit Hilfe der Neutronendif-

fraktometrie noch mit einer akzeptablen Statistik untersucht werden kann, ist die Messung der Ladungsordnung mit Neutronen bislang nur in einer einzigen Probe geglückt. Für ein detailliertes Studium der Ladungsordnung ist der erreichbare Fluß an einer Neutronenquelle nicht ausreichend. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zeigen eindeutig, daß zum Studium der Ladungsordnung in den CuO_2-Ebenen der Hochtemperatursupraleiter die Verwendung von hochenergetischer Synchrotronstrahlung die zur Zeit erfolgreichste Methode darstellt. Erstmalig ist es gelungen, die Korrelationen zwischen den Streifen innerhalb der CuO_2-Ebene und auch senkrecht zu den CuO_2-Ebenen zu bestimmen.

Neben den supraleitenden Kupraten sind die Manganate aufgrund des Kolossalen Magnetowiderstandes in den letzten Jahren Ziel intensivster Studien. Während eine Dotierung der Ausgangsmaterialen wie z.B. La_2CuO_4 zur Supraleitung führt, wird in dotiertem $LaMnO_3$ ein Übergang vom Antiferro- zum Ferromagnetismus erzeugt. Dabei kann sich der elektrische Widerstand um mehrere Größenordnungen reduzieren. Das Modell des Doppelaustauschs beschreibt den Zusammenhang zwischen Magnetismus und Leitfähigkeit nur qualitativ, im Grenzbereich zwischen der antiferromagnetischen und ferromagnetischen Phase ist es nicht anwendbar. Wahrscheinlich treten dort aufgrund des starken Jahn-Teller-Effektes Orbital- und Ladungsordnungen auf, doch es ist bislang weder bekannt wie die Oribtale ordnen, noch ist geklärt ob Ladungsordnung auftritt. Die Röntgenbeugung ermöglicht das Studium von Orbitalordnungen und Ladungsordnungen; die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen helfen, die Struktur von $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ im Bereich um $x = \frac{1}{8}$ besser zu verstehen.

In Kapitel 2 wird ein allgemeiner Überblick über die Physik der Übergangsmetalloxide gegeben, wichtige Phänomene wie der Jahn-Teller Effekt, der Doppel- und Superaustausch werden angesprochen. Das magnetische Verhalten der Basissubstanzen der studierten Dotierungsserien, La_2CuO_4 und $LaMnO_3$, wird erläutert. Die Grundlagen und Vorteile der Beugung hochenergetischer Synchrotronstrahlung finden sich in Kapitel 3. Dort ist auch die Herstellung der untersuchten Proben in der TSFZ-Methode erläutert. Im Abschnitt 4 wird das Wechselspiel zwischen den elektrischen, magnetischen und strukturellen Eigenschaften in den Manganaten beschrieben, Beispiele für Orbital- und Ladungsordnungen werden gegeben. Die experimentellen Ergebnisse der Messungen an $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ werden in Kapitel 5 dargestellt, eine Diskussion und Zusammenfassung der Daten erfolgt.

Der Teil der Arbeit, der sich mit der Untersuchung der Streifen in $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$ auseinandersetzt, ist gegliedert in zwei Kapitel. Kapitel 6 befaßt sich mit der Physik dotierter La-Kuprate. Die strukturellen Eigenschaften dieser Materialen sind von großer Bedeutung für die Streifenordnung und werden daher detailliert beschrieben. Das von J. Tranquada formulierte Streifenmodell wird erläutert und die Auswirkungen, die die Spin- und Ladungsordnung auf verschiedene Meßgrößen hat, werden geschildert. Die in Messungen an vier Proben der Dotierungsserie $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ erzielten Ergebnisse sind im Kapitel 7 dargestellt. Insbesondere in Abschnitt 7.5 werden die gewonnenen Daten zur Streifenordnung diskutiert und die Auswirkungen auf das Streifenmodell angesprochen. Abschließend erfolgt im Kapitel 8 eine Zusammenfassung der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse zur Streifenordnung in $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$ und zur Orbitalordnung in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$.

Kapitel 2

Übergangsmetalloxide

2.1 Kristallfeldaufspaltung und Jahn-Teller-Effekt

Die Zustände eines Ions werden verändert, wenn man vom freien Ion in eine kristalline Umgebung wechselt. Insbesondere werden durch das Kristallfeld Entartungen aufgehoben. In der einfachsten Annahme ist das Kristallfeld rein elektrostatischer Natur und hat die Symmetrie des zugrundeliegenden Gitters. In den Metalloxiden La_2CuO_4 und $LaMnO_3$ sind die Übergangsmetalle Cu und Mn von Sauerstoffoktaedern umgeben. Aufgrund der Sauerstoffvalenz von -2 werden die Energieniveaus der d-Elektronen angehoben, deren Orbitale hin zu den Sauerstoffatomen zeigen. Von den fünf d-Orbitalen (Abbildung 2.1) werden also die Orbitale $d_{z^2-r^2}$ und $d_{x^2-y^2}$ angehoben, während d_{yz}, d_{xz} und d_{xy} absinken. Die relative Lage der Niveaus zueinander hängt von der Symmetrie des Kristallfeldes und damit auch von der Symmetrie des Gitters ab. Abbildung 2.2 zeigt die Lage der Niveaus für kubische, tetragonale und orthorhombische Strukturen. Die Sauerstoffoktaeder der Perovskitstruktur verursachen ein kubisches Feld am Ort des Metallions.

Sowohl in den Kupraten als auch in den Manganaten verursacht der Jahn-Teller-Effekt eine weitere Aufspaltung der e_g-Niveaus. Dabei handelt es sich um eine spontane Verzerrung in der lokalen Umgebung des Metallions, welche die Entartung der e_g-Niveaus aufhebt. Metallione,

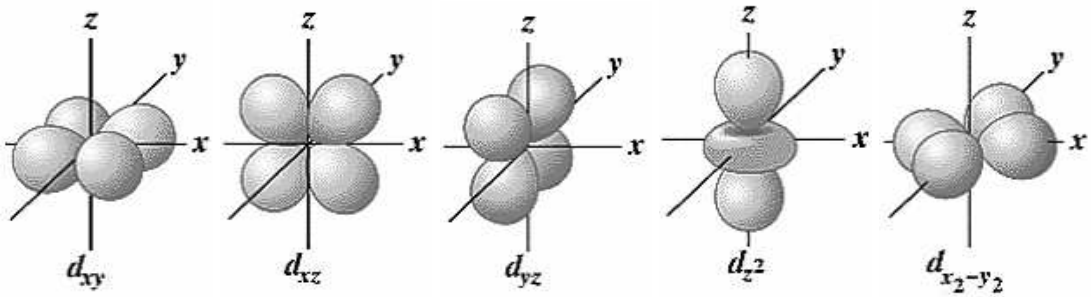


Abbildung 2.1: *Elektronen in den 3 t_{2g}-Orbitalen d_{xy}, d_{xz} und d_{yz} haben eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit entlang der Diagonalen in den durch die Indizes gegeben Ebenen. Die e_g-Orbitale $d_{z^2-r^2}$ und $d_{x^2-y^2}$ erstrecken sich entlang der Achsen.*

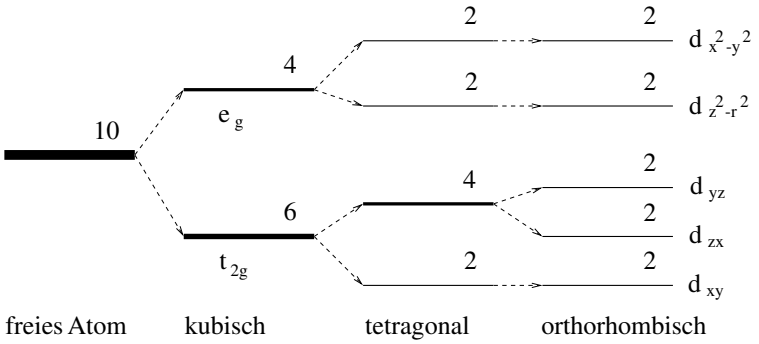


Abbildung 2.2: *Die Aufspaltung der $3d$-Orbitale im Falle kubischer, tetragonaler und orthorhombischer Symmetrie des Kristallfeldes (aus [45]).*

die den Jahn-Teller-Effekt zeigen, zeichnen sich durch Elektronenkonfigurationen mit einem Elektron oder einem Loch in einer Schale aus (z.B.: d^1: Ti^{3+}, V^{4+}; d^4: Cr^{2+}, Mn^{3+}; d^6: Fe^{2+}; d^7: Ni^{3+}; d^9: Cu^{2+}, Ag^{2+}). Liegt bei kubischer Symmetrie ein zweifach entartetes Niveau vor, das mit einem Elektron besetzt ist, so ist diese Konfiguration immer instabil. Bei einer die Symmetrie erniedrigenden lokalen Verzerrung δ ist die Aufspaltung des Niveaus proportional zu δ, aber die Zunahme an elastischer Energie ist $\propto \delta^2$. Die Energie des Systems kann beschrieben werden mit [60]:

$$E(\delta) = \frac{C}{2}\delta^2 - g\delta$$

Das Minimum dieser Parabel gibt den Gleichgewichtszustand des Systems bei $\delta = \frac{g}{C}$, wobei C eine elastische Konstante des Gitters ist und g den Zusammenhang zwischen der Gitterverzerrung und der Coulombenergie des Systems angibt.

Ohne den Jahn-Teller-Effekt sind die e_g-Orbitale in Mn^{3+} und Cu^{2+} entartet. Besetzt das vierte bzw. das neunte Elektron das $d_{z^2-r^2}$-Orbital, so wird der das Metallion umgebende Sauerstoffoktaeder entlang der *c*-Achse gestreckt. Bei einer Besetzung des $d_{x^2-y^2}$-Orbitals würde der Oktaeder in der *a,b*-Ebene vergrößert und in *c*-Richtung gestaucht. Entscheidend hierbei ist die Coulombabstoßung zwischen dem d-Elektron und den O^{2-}-Ionen an den Ecken des Oktaeders. In harmonischer Näherung ergeben sich für diese zwei Möglichkeiten dieselben Energien. Die Aufhebung der Entartung der e_g-Orbitale erfolgt erst durch ein nichtlineares Verhalten der Verzerrungen [60]. Im Falle von Mn^{3+} und Cu^{2+} wird immer die Variante bevorzugt, bei der die Sauerstoffoktaeder in *c*-Richtung gestreckt werden, es wird also das $d_{z^2-r^2}$-Orbital besetzt.

2.2 Metall – Isolator – Übergänge

Metall-Isolator-Übergänge sind sowohl für das Verständnis der Hochtemperatursupraleiter als auch der Manganate von großer Bedeutung[1]. Die isolierenden Eigenschaften der Übergangs-

[1]Die hier gegebene kurze Einführung folgt im wesentlichen einem Vortrag von A. Lichtenstein [61] und den Artikeln von M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura [45] und H. Tasaki [111].

metalloxide (z.B. La_2CuO_4 und $LaMnO_3$) mit nur teilweise gefülltem d-Band sind nur zu verstehen unter der Beachtung der Wechselwirkung zwischen den Elektronen; im freien Elektronengas oder in der Tight-Binding Methode wird diese aber nicht berücksichtigt. Ohne Elektron-Elektron Wechselwirkung bildet ein Gitter mit einem Elektron pro Platz ein halbgefülltes Band durch den Überlapp der einzelnen Orbitale und ist somit metallisch. Mott zeigte, daß die Coulombabstoßung zwischen den Elektronen jegliche Beweglichkeit dieser unterdrücken kann.

2.2.1 Mott – Isolator

Die isolierende Eigenschaft eines halb gefüllten Bandes und der Übergang zum metallischen Verhalten kann mit einem einfachen Hubbard-Modell erfolgreich beschrieben werden.

$$\mathcal{H}_H = \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_U$$

$\mathcal{H}_t$ ist ein Hopping-Term, der mit der Wahrscheinlichkeit t ein Elektron mit dem Spin σ vom Platz j nach i überführt. t ist gegeben durch den Überlapp zweier Wannier-Orbitale $\varphi_{j\sigma}$ und $\varphi_{i\sigma}$.

$$\mathcal{H}_t = -t \sum_{<ij>} c^\dagger_{i\sigma} c_{j\sigma}$$

$$t = \int d\mathbf{r}\, \varphi^\star_{i\sigma}(\mathbf{r}) \frac{1}{2m} \nabla^2 \varphi_{j\sigma}(\mathbf{r})$$

Der zweite Term $\mathcal{H}_U$ beschreibt die Coulombabstoßung zweier Elektronen mit unterschiedlichem Spin am selben Gitterplatz, wobei $n_{i\sigma} = 1$ ist, wenn sich am Ort i ein Elektron mit dem Spin σ befindet.

$$\mathcal{H}_U = U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

$$U = \int d\mathbf{r}\, d\mathbf{r}'\, \varphi^\star_{i\sigma}(\mathbf{r}) \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi^\star_{i-\sigma}(\mathbf{r}') \varphi_{i-\sigma}(\mathbf{r}')$$

Die relative Stärke der Parameter t und U bestimmt das Verhalten des Systems. Falls $U \gg t$, handelt es sich auch bei einem nur zur Hälfte gefüllten Band um einen Isolator. Diese Aufspaltung des Bandes durch die lokale Abstoßung U ist in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt. Das zusätzlich eingetragene p-Band, gebildet durch den Überlapp der Sauerstofforbitale in Übergangsmetalloxiden, beeinflußt den Ladungstransport nicht, da es nicht im Bereich des d-Bandes und der Fermi-Kante liegt.

2.2.2 Ladungstransfer – Isolator

Bei einer starken Hybridisierung der Cu-$3d$-Orbitale mit den $2p$-Orbitalen der Sauerstoffatome in den Übergangsmetalloxiden muß eine Wechselwirkung zwischen dem d- und p-Band berücksichtigt werden. Der Hamiltonoperator für diese Wechselwirkung hat die Form:

$$\mathcal{H}_{dp} = \mathcal{H}_{dpt} + \mathcal{H}_{dpU} + \mathcal{H}_{dpV}$$

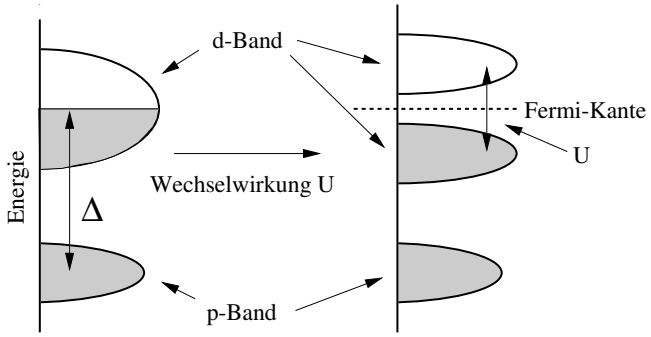


Abbildung 2.3: *Ein Mott-Hubbard-Isolator in der schematischen Darstellung der Energieniveaus (aus [45]).* $\Delta = |\epsilon_d - \epsilon_p|$ *ist der Abstand zwischen den Bändern* d *und* p*.*

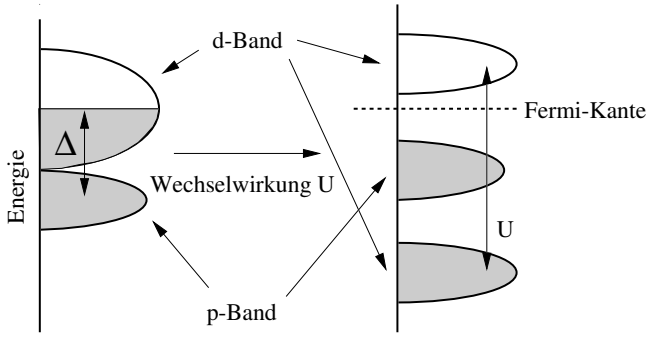


Abbildung 2.4: *Ein Ladungstransfer-Isolator in der schematischen Darstellung der Energieniveaus (aus [45]).*

Die Terme $\mathcal{H}_{dpt}$ und $\mathcal{H}_{dpU}$ sind in ihrer Funktion vergleichbar mit $\mathcal{H}_t$ und $\mathcal{H}_U$ aus Abschnitt 2.2.1. Zusätzlich ist im Hopping-Term $\mathcal{H}_{dpt}$ der Energieabstand $\Delta = |\epsilon_d - \epsilon_p|$ von Bedeutung und in $\mathcal{H}_{dpU}$ die Coulombabstoßung innerhalb des d-Bandes, gegeben durch den Parameter U_{dd}. Im Falle von $U_{dd} < \Delta$ erhält man wiederum einen Mott-Isolator. Ist hingegen U_{dd} größer als Δ, so kommt es zu einer Aufspaltung des d-Bandes, welche größer ist als der Abstand zum p-Band, gebildet aus den hybridisierten Sauerstofforbitalen. Wie in Abbildung 2.4 gezeigt, führt dies zu einer Verschiebung der Bänder, so daß bei halbgefülltem d-Band das p-Band zum Valenzband wird. Dieser Typ Isolator wird als Ladungstransfer-Isolator bezeichnet.

2.2.3 La_2CuO_4 und $LaMnO_3$

Cu liegt in La_2CuO_4 in der Konfiguration (Ar)$3d^9$ vor. Aufgrund der Kristallfeldaufspaltung liegen die t_{2g}-Niveaus energetisch niedriger als die e_g-Niveaus und sind somit vollständig besetzt. Durch den Jahn-Teller-Effekt wird das entartete e_g Niveau aufgespalten in ein niedriger liegendes, vollbesetztes $d_{z^2-r^2}$-Orbital und ein zur Hälfte gefülltes $d_{x^2-y^2}$-Orbital. Da die Cou-

lombabstoßung zwischen den Elektronen dominiert und das $2p$-Band innerhalb der Aufspaltung des d-Bandes liegt, handelt es sich um einen Ladungstransfer-Isolator. In $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ fehlt ein Elektron, um das d-Band ganz aufzufüllen, der Spin des Kupfers ist daher $S = \frac{1}{2}$.

$LaMnO_3$ ist ebenfalls ein Ladungs-Transfer-Isolator. Mn hat in $LaMnO_3$ die Konfiguration (Ar)$3d^4$. Aufgrund der Hundschen Regel sind die tiefer liegenden t_{2g}-Niveaus jeweils einfach besetzt. Das vierte d-Elektron befindet sich im $d_{z^2-r^2}$-Orbital, da auch hier der Jahn-Teller-Effekt die Entartung des e_g-Niveaus aufhebt. Die Spins aller Elektronen zeigen in die gleiche Richtung, Mn^{3+} hat einen Spin von $S = 2$ in $LaMnO_3$.

Durch eine Dotierung mit einem zweiwertigen Kation am La- bzw. am Mn-Platz können Löcher in das $2p$-Band eingebracht werden. Der dadurch induzierbare Metall-Isolator Übergang führt in La_2CuO_4 zur Supraleitung. $LaMnO_3$ hingegen zeigt einen kolossalen Magnetowiderstand, also einen elektrischen Widerstand, der extrem stark vom angelegten Magnetfeld abhängt.

2.3 Magnetismus

Der Grundzustand im halbgefüllten Hubbard-Modell ist antiferromagnetisch, falls der Hopping-Term $\mathcal{H}_t$ von Null verschieden ist [111]. Das Pauli-Prinzip verbietet zwei Elektronen mit dem gleichen Spin an einem Ort. Daher kann die gesamte Energie eines Systems nur bei antiferromagnetischer Spinausrichtung um den kinetischen Beitrag verringert werden.

$$\mathcal{H}_{ex} = -2 \sum_{<ij>} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j$$

$$J_{ij} = \frac{2t^2}{U}$$

Die über den Kopplungsparameter J_{ij} gegebene Wechselwirkung kann qualitativ als virtuelles Hopping verstanden werden (Abbildung 2.5). Tatsächlich ist die überwältigende Mehrheit

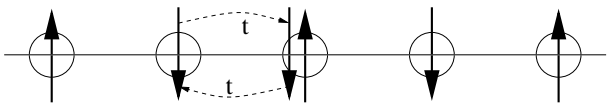


Abbildung 2.5: *Die kinetische Austauschwechselwirkung nach P. W. Anderson. (aus [61]).*

der Isolatoren, die ein Übergangsmetall enthalten, antiferromagnetisch. Dazu gehören auch La_2CuO_4 und $LaMnO_3$. Hierbei spielt es eine eher untergeordnete Rolle, daß zwischen zwei Cu- oder zwei Mn-Ionen jeweils ein Sauerstoff zu finden ist. Im Falle einer starken Hybridisierung des d-Bandes mit dem p-Band des Sauerstoff wird eine Verbindung zwischen den Metallionen hergestellt (Superaustausch), ohne daß das Bild vom virtuellen Hopping an Gültigkeit verliert.

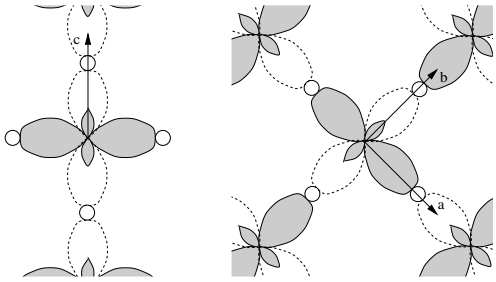


Abbildung 2.6: *Die Anordnung der Orbitale in $LaMnO_3$ entlang der c-Achse (links) und innerhalb der a,b-Ebene (rechts). Die schattierten $d_{x^2-r^2}$- und $d_{y^2-r^2}$-Orbitale sind halb gefüllt, die gestrichelten Orbitale $d_{x^2-z^2}$ und $d_{y^2-z^2}$ sind leer. Die offenen Kreise zeigen die Sauerstoffatome, die zwischen den Mangan-Ionen liegen (aus [108]).*

2.3.1 $LaMnO_3$

In $LaMnO_3$ sind die magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Metallionen stark anisotrop aufgrund des Jahn-Teller-Effektes. Abbildung 2.6 zeigt die Anordnung der Orbitale entlang der *c*-Achse und in der *a,b*-Ebene. Eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den Mn-Spins findet nur entlang der *c*-Achse statt, weil zwei unbesetzte e_g-Orbitale aufeinander zeigen und daher die Überlappung der zur Hälfte gefüllten t_{2g}-Orbitale dominiert.

Innerhalb der *a,b*-Ebene ist die Kopplung ferromagnetischer Natur. Zeigt ein leeres e_g-Orbital in Richtung eines zur Hälfte gefüllten e_g-Orbitals, so wird eine Parallelstellung der Spins aufgrund der Hundschen Regeln bevorzugt [60]. Das Pauli-Verbot, welches den Antiferromagnetismus bewirkt, wenn sich zwei halbgefüllte Orbitale überlappen, ist hier nicht von Bedeutung. Strukturelle Verzerrungen durch den Jahn-Teller-Effekt und Verkippungen der Sauerstoffoktaeder erschweren die Beschreibung des Magnetismus, da dann auch t_{2g}-Orbitale mit e_g-Orbitalen überlappen [108].

$LaMnO_3$ hat eine Néel-Temperatur von ~ 130 K [40]. Eine Dotierung von Sr^{2+} am Ort des dreiwertigen Lanthans von mehr als ca. 10% unterdrückt den Antiferromagnetismus und induziert eine ferromagnetische Kopplung auch entlang der *c*-Richtung. Das Auftreten des Ferromagnetismus oberhalb von $x = 0.17$ ist verbunden mit stark erhöhter elektrischer Leitfähigkeit. Eine Erklärung für dieses Verhalten wurde 1951 von C. Zener gegeben [139]. Der als Doppelaustausch bekannte Effekt verursacht eine Parallelstellung der Spins von Mn^{3+} und Mn^{4+}, wenn die Hundsche Wechselwirkung ($\vec{\sigma}_i$ ist hier der Spin der t_{2g}-Elektronen)

$$\mathcal{H}_{Hund} = -J_H \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{\sigma}_i$$

die bestimmende Größe ist ($J_H \rightarrow \infty$) [45, 65]. In diesem Fall ist die effektive Hoppingwahrscheinlichkeit t_{eff} gegeben durch den Winkel zwischen den Spins der t_{2g}-Elektronen der zwei betroffenen Mn-Ionen, $t_{eff} = t \cdot \cos(\Theta/2)$. Eine schematische Darstellung des Doppelaustausch-Prozesses ist in Abbildung 2.7 gegeben.

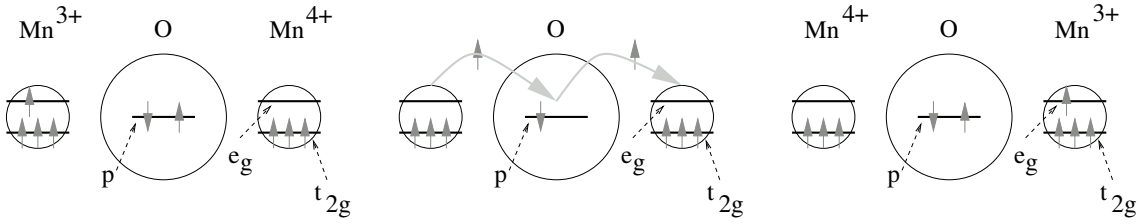


Abbildung 2.7: *Der Doppelaustausch in der schematischen Darstellung. Verantwortlich für die ferromagnetische Wechselwirkung ist das gleichzeitige Hüpfen eines Spins vom Mn^{3+} zum 2p-Niveau des Sauerstoff und vom Sauerstoff in das leere e_g-Niveau des Mn^{4+}-Ions.*

Die Verknüpfung von Ferromagnetismus und hoher Leitfähigkeit ist die grundlegende Erklärung für das Auftreten des kolossalen Magnetowiderstandes (CMR)[2]. Der Doppelaustausch reicht aber nicht aus, um exakte quantitative Vorhersagen zu treffen. 1995 zeigten Millis *et al.* [65], daß der Doppelaustausch weder die Größe des CMR, noch den Temperaturverlauf des Widerstandes oder die Dotierungsabhängigkeit korrekt zu berechnen erlaubt. Es wurde vorgeschlagen, diese Abweichungen mittels der starken Kopplung zwischen den Ladungsträgern und dem Gitter aufgrund des Jahn-Teller-Effektes zu erklären. Die Idee ist, daß oberhalb der Curie-Temperatur T_c in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ mit $x > 0.2$ die Löcher als inverse Jahn-Teller-Verzerrungen lokalisieren. Bei T_c setzt dann mit dem Ferromagnetismus der Doppelaustausch ein und zusätzlich wird die Lokalisation der Ladungsträger durch die Wechselwirkung mit dem Gitter aufgebrochen. Dadurch wird ein weiterer Beitrag zur Leitfähigkeitszunahme geliefert [66].

Die Berücksichtigung des Jahn-Teller-Effektes zur Beschreibung der Physik der Manganoxide ist nicht unumstritten. Die Mobilität der e_g-Elektronen wird auch eingeschränkt, wenn beachtet wird, daß die Hopping-Amplitude t komplex ist [78]. Durch Interferenzeffekte beim Hüpfen in geschlossenen Schleifen kommt es zu einer rein quantenmechanisch begründeten Lokalisation der Ladungsträger, die einen Einfluß auf die Größe von T_c und auf den kolossalen Magnetwiderstand hat. Eine andere Gruppe untersucht die lokalen Potentialfluktuationen aufgrund der eingebrachten Dotierungen und die Verzerrungen, verursacht durch die unterschiedlichen Ionenradien. Beides scheint einen Einfluß auf den Phasenübergang in die ferromagnetische, metallische Phase zu haben [105].

2.3.2 La_2CuO_4

Die CuO_2-Ebene in La_2CuO_4 zeigt eine antiferromagnetische Anordnung der Cu-Spins mit einer Néel-Temperatur von ~ 300 K [51]. Die Kopplung zwischen den Ebenen ist um Größenordnungen kleiner als zwischen den Cu-Spins in den Ebenen, die etwa $J \sim 135$ meV beträgt [1]. Damit ist La_2CuO_4 wie auch alle anderen Ausganssubstanzen der Kuprate, die Supraleitung bei hohen kritischen Temperaturen zeigen, gut durch einen zweidimensionalen Heisenberg-Antiferromagneten approximierbar. Undotiertes La_2CuO_4 befindet sich in der Mott-isolierenden Phase. Schon geringe Mengen an Strontium, Barium oder Kalzium als Dopant am

[2]Kolossal deshalb, weil z.B. in $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ durch Anlegen eines magnetischen Feldes von 6 Tesla der elektrische Widerstand um mehr als 3 Größenordnungen reduziert wird [48].

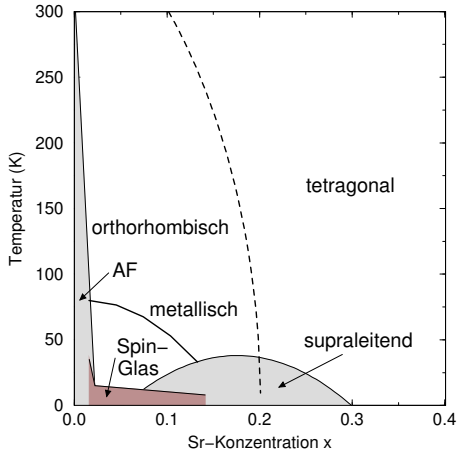


Abbildung 2.8: *Das Phasendiagramm von $La_{2-x}Sr_x$-CuO_4. Berücksichtigt sind strukturelle, magnetische und Transport-Eigenschaften (aus [51]).*

Ort des dreiwertigen Lanthans unterdrücken die antiferromagnetische Ordnung. Mit steigender Dotierung folgt ein Übergang in eine paramagnetische, metallische Phase, die bei tiefen Temperaturen supraleitend wird. Für hohe Dotierungen ($x > 0.3$) wird das übliche metallische Verhalten einer Fermi-Flüssigkeit beobachtet. Abbildung 2.8 zeigt das Phasendiagramm von $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Die rapide Unterdrückung der Néel-Temperatur und die antiferromagnetischen Fluktuationen bei geringen Dotierungen sind von großer Bedeutung in den Kupraten. Einerseits ist es wahrscheinlich, daß die magnetischen Wechselwirkungen innerhalb der CuO_2-Ebenen verantwortlich für die Bildung von Cooper-Paaren sind. Zusätzlich zeigt sich schon bei niedriger Dotierung die Tendenz zur Bildung inkommensurabler, dynamischer Spinfluktuationen, die im Zusammenhang mit den beobachteten statischen Streifen und der Unterdrückung der Supraleitung durch diese diskutiert werden [26, 131]. Das Streifenbild wird in Kapitel 6.3 ausführlich beschrieben und soll daher hier nur am Rande erwähnt sein.

Mit zunehmender Dotierung bis $x = 0.04$ nimmt die Korrelationslänge ξ der antiferromagnetischen Ordnung ab. Das Temperaturverhalten der inversen Korrelationslänge κ kann in diesem niedrigen Dotierungsbereich beschrieben werden durch [51]:

$$\begin{aligned} \kappa(x,T) &= \kappa(x,0) + \kappa(0,T) \\ \kappa(0,T) &= A \cdot \exp \frac{-B}{k_B T} \end{aligned} \tag{2.1}$$

$\kappa(x,0)$ hängt nur von der Dotierung ab, $\kappa(0,T)$ ergibt sich aus dem Spin-$\frac{1}{2}$-Heisenberg-Antiferromagneten. Abbildung 2.9 zeigt Ergebnisse für die inverse Korrelationslänge, ermittelt durch Neutronenbeugung am (π,π)-Punkt. Ein vergleichbares Temperaturverhalten von ξ^{-1} wird auch bei den magnetischen Streifen und den Ladungsstreifen beobachtet (siehe Kapitel 7.1.1). Die starke Unterdrückung der magnetischen Ordnung wird eindeutig durch die Beweglichkeit der Ladungsträger in den CuO_2-Ebenen verursacht, wie Untersuchungen an Zink-dotiertem $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ zeigen. Zink am Kupfer-Platz pinnt die über das Strontium eingebrachten Löcher, wodurch der Bereich im Phasendiagramm, in dem antiferromagnetische Ordnung beobachtet wird, ausgedehnt wird von $x = 0.02$ auf $x \sim 0.033$ bei 15% Zink [41].

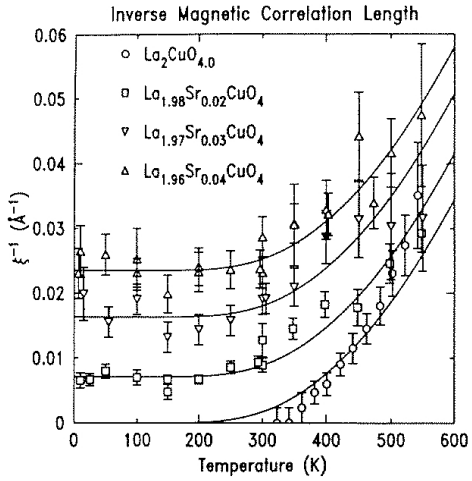


Abbildung 2.9: *Die inverse magnetische Korrelationslänge für $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ mit den Dotierungen $x = 0.0$, $x = 0.02$, $x = 0.03$ und $x = 0.04$ (von unten nach oben). Für die Korrelationslängen bei tiefen Temperaturen ergeben sich mit $\xi = \kappa^{-1}(x, 0)$ die Werte ∞ Å, 150 Å, 65 Å und 42 Å (aus [51]).*

2.3.3 Ladungsträger in den CuO_2-Ebenen

Die über die Dotierung von Sr^{2+} an Stelle des Lanthans im Ladungsreservoir zwischen den CuO_2-Ebenen eingebrachten Löcher formen sogenannte Zhang-Rice-Singletts. Ein Loch verteilt sich in diesem Zustand auf die vier Sauerstoffatome, die in der CuO_2-Ebene ein Cu-Atom umgeben [140]. Dies ist schematisch in Abbildung 2.10 gezeigt. Die p-Orbitale der vier Sauerstoffatome zeigen auf des zentrale Cu-Atom mit einem zur Hälfte gefüllten $d_{x^2-y^2}$-Orbital. Die Vorzeichen in den Orbitalen beziehen sich auf die Phasen der Wellenfunktionen. Die Hybridisierung der O_{2p}-Orbitale mit dem Cu_{3d}-Orbital verursacht eine antiferromagnetische Wechselwirkung des Cu-Spins mit dem Spin des dotierten Lochs, genau wie bei dem Superaustausch (siehe auch Abbildung 2.5). Man kann sich also ein dotiertes Loch in der CuO_2-Ebene als verteilt auf die benachbarten Sauerstoffatome vorstellen, dessen Spin entgegengesetzt zum Cu-Spin ausgerichtet ist, so daß der Gesamtspin Null ist.

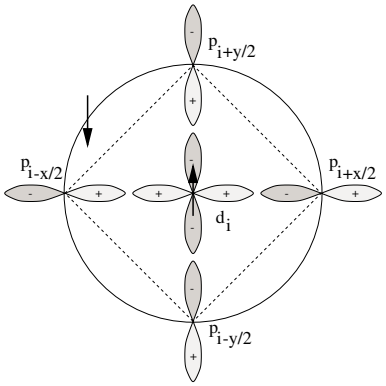


Abbildung 2.10: *Ein dotiertes Loch an einem Sauerstoffplatz ($2p^5$) in der CuO_2-Ebene hybridisiert mit dem halbgefüllten $d_{x^2-y^2}$-Orbital des Cu-Atoms am Ort i und formt ein sogenanntes Zhang-Rice-Singlett. Die Pfeile markieren die Spins des Kupfers und des Lochs, die gestrichelte Linie zeigt einen Sauerstoffoktaeder in der CuO_2-Ebene.*

Um einen Eindruck von der Beweglichkeit eines einzelnen Lochs innerhalb der CuO_2-Ebene zu gewinnen, ist die Abbildung 2.11 hilfreich. Im linken Teil der Grafik ist das dotierte Loch (offener Kreis) umgeben von den Spins der Cu-Atome, die antiferromagnetisch geordnet sind. Betrachtet man nun zuerst den eindimensionalen Fall, in dem das Loch nur entlang der Reihe hüpfen kann, die durch Spins mit durchgezogenen Linien gekennzeichnet ist, so kann sich das Loch quasi frei bewegen. Der rechte Bildteil zeigt das Loch, nachdem es dreimal mit

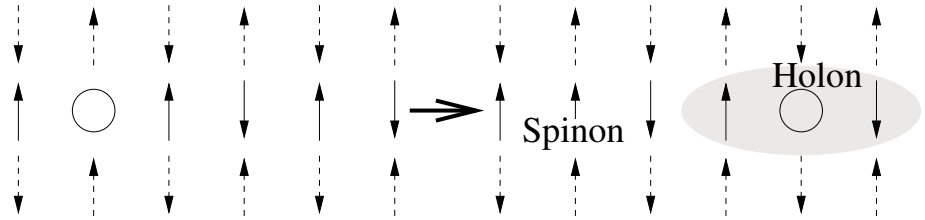


Abbildung 2.11: *Betrachtet man die Beweglichkeit eines Lochs nur in einer Dimension, so hindert die Separation von Ladung und Spins (Holon und Spinon) die Beweglichkeit des Lochs nicht. In zwei Dimensionen (die gestrichelten Spins werden berücksichtigt) ist die Energiezunahme des Systems proportional zum Abstand zwischen Spinon und Holon. Dadurch wird die Beweglichkeit des Loches stark eingeschränkt (aus [134]).*

seinem rechten Nachbarn den Platz getauscht hat. In der antiferromagnetischen Ordnung entlang dieser Spinkette entstehen dadurch zwei Baufehler, die als Spinon (zwei parallele Spins) und als Holon (zwei antiparallele Spins durch ein Loch getrennt) bezeichnet werden. Diese sind energetisch zwar weniger günstig als die perfekte antiferromagnetische Ordnung, aber die Gesamtenergie verändert sich nicht, wenn das Loch im rechten Bildteil einen Platz nach links oder rechts wechselt. Daher ist also eine freie Beweglichkeit des Lochs gegeben. Anders verhält es sich bei der Berücksichtigung aller Spins in der zweidimensionalen CuO_2-Ebene. Am ursprünglichen Ort des Loches im linken Bildteil sind senkrecht zur Bewegungsrichtung drei Spins parallel. Dies ist natürlich aufgrund der kinetischen Austauschwechselwirkung energetisch ungünstig. Die gleiche Konfiguration mit je drei parallelen Spins findet sich entlang des Weges, den das Loch gehüpft ist. Je weiter das Loch sich also vom ursprünglichen Platz entfernt, desto größer wird die damit verbundene Energie durch die parallel ausgerichteten Spins. Spinon und Holon sind in einem linearen Potential aneinander gebunden, die Beweglichkeit eines einzelnen Ladungsträgers ist also stark eingeschränkt. Bei einer größeren Anzahl an dotierten Löchern ist dieses Szenario der gebunden Ladungsträger nicht mehr korrekt. Im Spin-Glas-Bereich (siehe das Phasendiagramm in Abbildung 2.8) können die Löcher möglicherweise durch die Bildung von linearen Ketten (Streifen) ihre Beweglichkeit erhöhen, dazu mehr im Kapitel 6.3.

Kapitel 3

Experiment und Proben

Nahezu alle in dieser Arbeit vorgestellten Daten sind am Meßplatz BW5 am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB gemessen worden. Daher wird in diesem Kapitel der Schwerpunkt auf die Beschreibung des Dreikristall-Diffraktometers für hochenergetische Photonen an diesem Meßplatz gelegt[1]. Weitere Untersuchungen der La-Kuprate wurden an der Undulatorbeamline PETRA2 am HASYLAB und am Meßplatz X25 der NSLS (National Synchrotron Light Source) in Brookhaven, USA, durchgeführt. Die ersten detaillierten Untersuchungen der Streifenordnung in $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ wurden an der PETRA-Beamline erfolgreich durchgeführt [125]. Die Meßzeit in Amerika an einem Diffraktometer für Röntgenstrahlung im klassischen Bereich von 10 keV hatte zum Ergebnis, daß bei der Untersuchung der Streifenordnung in den La-Kupraten die Vorteile der Diffraktometrie mit 100 keV Photonen voll zum Tragen kommen. Entscheidend für die Beobachtung der Streifenreflexe ist das Verhältnis zwischen Signal und Untergrund. Am BW5 können typischerweise Werte von Signal/Untergrund=0.3 erreicht werden. Die am X25 in Brookhaven gewonnenen Ergebnisse waren um einen Faktor 5 schlechter. Der durch die Probe gegebene Signaluntergrund ist demnach in einer oberflächensensitiven Messung (Eindringtiefe 10 keV: $<10\mu$m) wesentlich stärker. Die Untersuchungen haben eindeutig gezeigt, daß die Verwendung hochenergetischer Photonen aufgrund ihrer hohen Eindringtiefe auch in schweren, La-haltigen Proben besser geeignet ist, um sehr schwache Strukturen in Hochtemperatursupraleitern zu studieren. Im Unterschied zur Verwendung klassischer Energien ist eine aufwendige Präparation der Kristalloberfläche nicht nötig. Ein zusätzlicher Vorteil, der die Durchführung der Experimente erleichtert, ist die Möglichkeit, bei Kryostaten oder Öfen auf spezielle Fenster für die Strahlung verzichten zu können, da das üblicherweise verarbeitete Aluminium die harte Röntgenstrahlung nur schwach absorbiert.

3.1 Der Meßplatz BW5

Die Synchrotronstrahlung am Meßplatz BW5 wird im Wiggler HARWI II erzeugt, in dem die Positronen in einem 2 T Feld auf eine oszillierende Bahn gezwungen werden. Die kritische Energie des Wigglers beträgt 26.5 keV bei einer Positronenenergie von 4.5 GeV. Die vollen

[1] Eine ausführliche Beschreibung des Meßplatzes findet sich in [15]

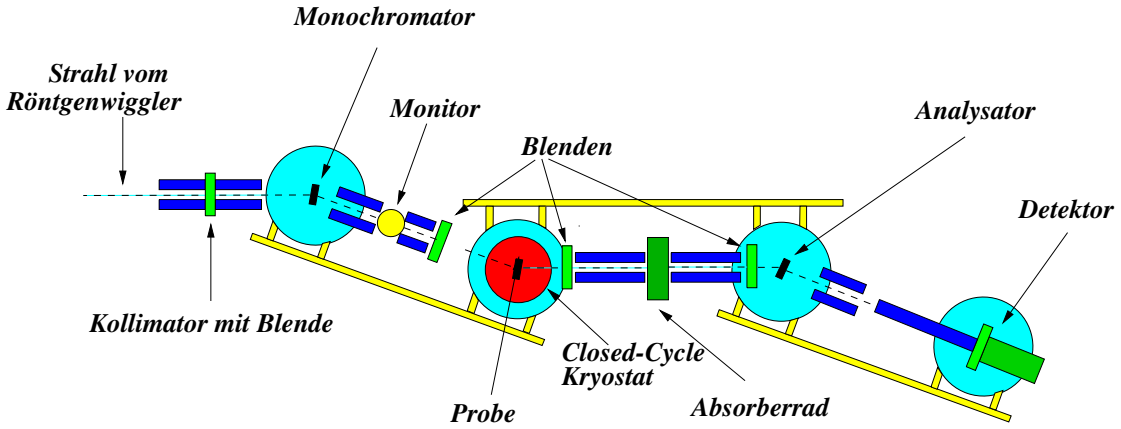


Abbildung 3.1: *Das Diffraktometer am Meßplatz BW5. Die übliche Beugungsgeometrie entspricht einem $+-+$ Aufbau, d.h. der vom Wiggler kommende Strahl wird vom Monochromator nach rechts, von der Probe nach links und vom Analysator wieder nach rechts abgebeugt. Die einzelnen Komponenten sind im Text erläutert.*

Halbwertsbreiten der Strahldivergenz sind $80''$ horizontal und $17''$ vertikal. Der Abstand vom Wiggler zum Meßplatz beträgt 38 m.

Abbildung 3.1 zeigt das Dreikristall-Diffraktometer für hochenergetische Synchrotronstrahlung. Bei der Untersuchung der Manganate und der Hochtemperatursupraleiter wurde mit 100 keV- und 120 keV-Photonen gearbeitet. Dadurch ergibt sich eine Transmission von ca. 0.40 und 0.55 bei einer 1 mm dicken Probe der untersuchten Substanzen. Dieser Intensitätsgewinn durch verringerte Absorption wird allerdings kompensiert durch die geringere Primärstrahlintensität bei 120 keV. Aufgrund der hohen Energien sind die auftretenden Beugungswinkel klein. Bei der Verwendung des (1,1,1)-Reflexes der Si/$TaSi_2$- oder $Si_{1-x}Ge_x$-Kristalle als Monochromator ergibt sich bei 120 keV ein doppelter Bragg-Winkel von $2\Theta_B = 1.888^{\circ}$.

Vor dem Monochromatorkristall passiert der weiße Strahl einen Kollimator (nullter Kollimator), der den Strahlquerschnitt für das Experiment definiert. Je nach Größe der Probe bieten sich quadratische Strahlprofile mit 1 mm^2 oder 4 mm^2 Fläche an. Durch den Monochromatorkristall wird ein schmales Energieband aus dem weißen Spektrum des Photonenstrahls selektiert und zur Probe hin abgelenkt. Der transmittierte weiße Strahl wird in einem Beamstop direkt hinter dem Monochromatorkristall absorbiert. Zwischen Monochromator und Probe befindet sich ein Strahlmonitor zur Messung der Strahlintensität. Die Verwendung einer Diode, die ein Stromsignal proportional zur Anzahl der Photonen im Strahl liefert, hat sich in den letzten zwei Jahren bewährt.

Die zu untersuchende Probe befindet sich in einem Closed-Cycle Kryostaten, mit dem Temperaturen zwischen 8 K und 300 K eingestellt werden können. Die Aluminiumwände des Kryostaten absorbieren ca. 15% des Strahls. Um zu verhindern, daß im Detektor Pulverlinien vom Aluminium zu beobachten sind, müssen sich zwischen der Probe und dem Detektor zwei

Blenden befinden, über deren horizontale Öffnungen sich ein Volumenelement am Probenort definieren läßt. Bei einem solchen Aufbau können nur Photonen den Detektor erreichen, die an der Probe gestreut werden.

Der Kryostat befindet sich in einer Eulerwiege, die im Prinzip die Orientierung der Probe in jeder beliebigen Position ermöglicht. Einschränkungen ergeben sich einerseits durch eine mögliche Abschattung des Strahls durch die Eulerwiege selbst, andererseits kann der Kryostat nicht frei um 360° gedreht werden. Daher muß vor dem Aufkleben der Probe auf den Probenhalter am Kaltfinger geklärt sein, auf welche Positionen im reziproken Raum verzichtet werden kann.

Die exakte Bestimmung der Beugungswinkel der untersuchten Reflexe geschieht mit Hilfe eines Analysatorkristalls, der üblicherweise identisch zum Monochromatorkristall ist. Der dadurch zu erzielende Gewinn in der Auflösung ist an folgendem Beispiel direkt ersichtlich. Ohne Verwendung eines Analysatorkristalls wird die Auflösung definiert durch die horizontale Blende vor dem Detektor d_B und den Abstand Probe-Detektor l_{PD}. Mit typischen Werten von $d_B = 1$ mm, $l_{PD} = 1000$ mm und $2\Theta_B = 3^\circ$ ist die relative Auflösung $\arcsin(\frac{d_B}{l_{PD}})/2\Theta_B = 1.9\%$. Die Winkelakzeptanz des Analysators ist gegeben durch die Breite der Rockingkurve des verwendeten Kristalls. Je nachdem, welches Material verwendet wird, sind Breiten zwischen ca. 0.5″ (perfektes Silizium) und 70″ ($Si_{1-x}Ge_x$-Kristalle) möglich. Über den Analysatorkristall sind also relative Auflösungen zwischen 0.005% und 0.6% einstellbar, allerdings verschlechtert sich die Auflösung im Falle eines dispersiven Aufbaus, d.h. falls die Braggwinkel der drei Kristalle nicht identisch sind [99].

Der verwendete Detektor ist ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Ge-Detektor mit einer Energieauflösung von ca. 600 eV bei 100 keV. Daher können auf elektronischem Wege alle Photonen, deren Energie nicht eingestellten Schwellen- und Grenzwerten entsprechen, diskriminiert werden. Dies ist insbesondere sinnvoll, um ein Mitzählen der sogenannten $\lambda/3$-Photonen zu verhindern. Diese hochenergetischen Photonen können den Monochromator passieren, denn ist an einem Silizium (1,1,1)-Reflex die Bragg-Bedingung für 100 keV Photonen erfüllt, so gilt dies auch für 300 keV Photonen am (3,3,3)-Reflex.

Die Zählelektronik verursacht eine Totzeit von etwa 2 μs nach jedem Zählimpuls. Bis zu einer Zählrate von 10^5/sec. kann dieser Effekt problemlos korrigiert werden (Fehler kleiner 1%). Im Experiment werden aber bei der Messung fundamentaler Reflexe zwischen 10^{10} und 10^{11} Photonen pro Sekunde reflektiert. Um diese Intensitäten bestimmen zu können, wird am Absorberrad zwischen Probe und Analysator eine definierte Menge Eisen in den Strahlgang gefahren, um die Intensität zu reduzieren. 16 Eisenabsorber der Dicke 3 mm, 6 mm, 9 mm etc. stehen zur Wahl, jeweils 3 mm Eisen haben bei 120 keV eine Transmission von 0.533, bei 100 keV sind es noch 0.420 der ursprünglichen Intensität. Bei der Verwendung von 100 keV Photonen kann am Absorberrad die Intensität um einen Faktor $0.420^{16} = 9.4 \cdot 10^{-7}$ reduziert werden.

Zu Beginn einer jeden Messung muß der zu untersuchende Kristall im Strahl ausgerichtet werden, damit gezielt Bereiche des reziproken Raumes untersucht werden können. Dies geschieht über die Bestimmung zweier Reflexe der Probe, die als Basis dienen, um die Positionen aller anderen Reflexe zu ermitteln[2]. Verwendet wird hierzu Software von H. Poulsen, T. Schmidt und T. Brückel, die eine Transformationsmatrix zur Umrechnung von Winkelposi-

[2]Die Struktur der Probe muß bekannt sein.

tionen in Koordinaten des reziproken Raumes berechnet. Grundlage für dieses Verfahren sind die Kalkulationen von Busing und Levy [20], ihrer Notation folgend wird die Transformationsmatrix als UB-Matrix bezeichnet. Wird die Probe in einem Kryostaten gekühlt, so muß berücksichtigt werden, daß eine UB-Matrix immer nur für eine bestimmte Temperatur exakt gültig ist. Eine Orientierung der Probe bei Raumtemperatur ermöglicht also keine genauen Messungen im ganzen Temperaturbereich. Die unterschiedlichen Möglichkeiten, den reziproken Raum zu scannen, sind im nächsten Abschnitt erläutert.

3.2 Auflösungsvermögen des Experiments

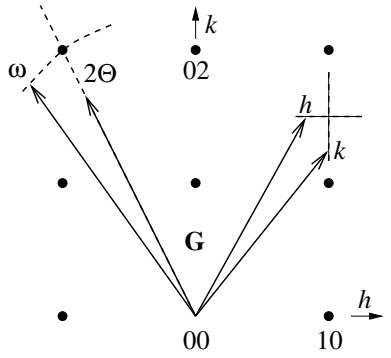


Abbildung 3.2: *ω- und 2Θ-Scans ermöglichen Untersuchungen innerhalb der Beugungsebene. h- und k-Scans erlauben Bewegungen innerhalb einer zuvor definierten h,k-Ebene. Dabei wird ein Koordinatensystem verwendet, das über mindestens zwei bekannte Reflexe festgelegt werden muß.*

Am Dreikristall-Diffraktometer kann der reziproke Raum einer Probe punktweise untersucht werden. Das dreidimensionale Auflösungselement wird in der Streuebene definiert durch die verwendeten Kristalle und die Beugungsgeometrie [83, 99]. Senkrecht zur Streuebene ist die Öffnung der vertikalen Blenden zwischen der Probe und dem Detektor maßgebend.

Mit einem ω-Scan an einem fundamentalen Reflex (wie z.B. am $(-1,2,0)$, siehe Abbildung 3.2) wird die Rockingkurve der Probe gemessen. Bei der Verwendung von $Si_{1-x}Ge_x$-Kristallen als Monochromator und Analysator ist dabei die Auflösung ca. 0.006^o [52]. Um korrekte Halbwertsbreiten von Überstrukturreflexen zu bestimmen, muß dieser Wert noch gefaltet werden mit der Mosaizität der jeweils untersuchten Probe. In der Praxis ist also die verwendete Auflösung senkrecht zum Streuvektor gegeben durch die Rockingkurve der Probe.

Ein 2Θ-Scan entspricht einer Messung parallel zum Streuvektor, wenn ω gleichzeitig um die Winkeländerung $\Delta\Theta$ mitbewegt wird. Aufgrund der verwendeten hohen Energien und der Breite der Rockingkurven der untersuchten Proben kann allerdings auf die Drehung der Probe verzichtet werden. Die Auflösung eines 2Θ-Scans ist gegeben durch die Faltung der Rockingkurven von Monochromator und Analysator. Mit den $Si_{1-x}Ge_x$-Gradientenkristallen ergibt sich ein Wert von ca. 0.01°. Weiterhin ist die Geometrie des Experiments von Bedeutung. Je stärker der Bragg-Winkel des beugenden Reflexes der Probe vom Bragg-Winkel des Monochromators abweicht, desto schlechter wird die longitudinale Auflösung. Abbildung 3.3 zeigt die an neun Reflexen eines La-Kuprates gemessene longitudinale Auflösung als Funktion von Θ_B.

Die stärksten Überstrukturreflexe der Streifenordnung, die in der Probe $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ beobachtet wurden, liegen bei (1.766,0,0.5) und (1.766,0,-0.5). Tabelle 3.1 gibt die Ausdehnung des 50%-Niveaus des Auflösungselementes an diesen Positionen an. Die Werte für

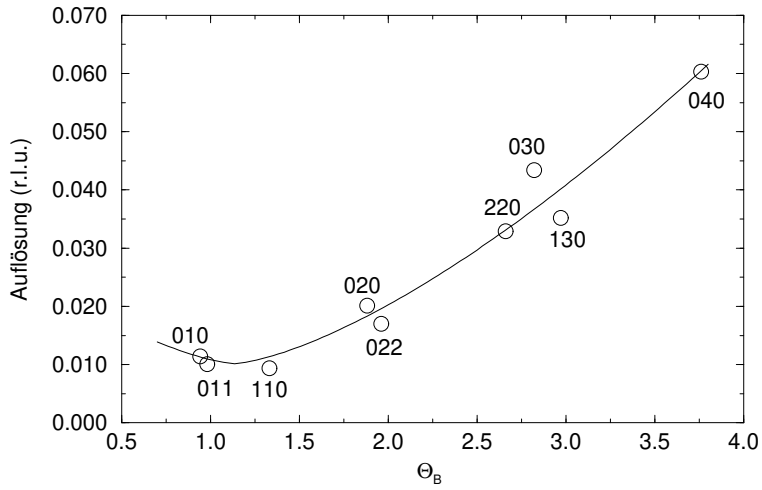


Abbildung 3.3: *Die Auflösung parallel zum Streuvektor ergibt sich aus der Breite der fundamentalen Reflexe, die an neun verschiedenen Positionen gemessen wurden. Die durchgezogene Linie ist das Ergebnis einer Anpassung von* $a\cdot(\Theta_B-\Theta_{\mathrm{Si}111})^b+c$ *mit* $a = 0.012(2)$, $b = 1.45(17)$ *und* $c = 0.0102(16)$.

die h, k, l-Richtungen beziehen sich dabei auf Scans entlang der Achsen des reziproken Koordinatensystems, die gewählten Einheiten sind relative Längen (relative length units).

ω	2Θ	χ	h	k	l
FWHM der Probe	0.017°	1.5° · d_v	0.01 r.l.u.	FWHM der Probe	0.16·d_v r.l.u.

Tabelle 3.1: *Die vollen Halbwertsbreiten des Auflösungselementes für die sechs verschiedenen Scans. Die* χ*-Drehung rotiert die Probe um eine in der Streuebene liegende Achse, die bei guter Probenjustage parallel zum einfallenden Strahl liegt. Üblich ist eine Justage der Probe mit der* c*-Achse senkrecht zur Streuebene.* d_v *ist die vertikale Öffnung der Detektorblende in Millimetern.*

Steffen Keitel hat in seiner Dissertation die Eigenschaften von $Si_{1-x}Ge_x$-Gradientenkristallen als Monochromator und Analysator beschrieben [52, 53, 54]. Diese Kristalle zeichnen sich durch eine erhöhte Reflektivität aus. Weiterhin ist die Breite der Rockingkurve abhängig vom Ge-Anteil; daher kann eine zur Probe passende Breite zwischen 5″ und 70″ durch eine Translation der Gradientenkristalle senkrecht zum Strahl eingestellt werden. Je breiter die Rockingkurve des Monochromators, desto geringer ist die Auflösung und desto höher ist der Photonenfluß im monochromatischen Strahl. Für die Untersuchungen der schwachen Überstrukturen in den La-Kupraten ist nur eine hohe Intensität des Strahls von großer Bedeutung. Daher kann auf eine gute Auflösung des Experiments leicht verzichtet werden.

Die Gradientenkristalle werden am Meßplatz BW5 seit November 1998 eingesetzt. Bis dahin waren es Si/$TaSi_2$-Kristalle, die zur Maximierung der Strahlintensität Verwendung fanden. Die Rockingkurven dieser Si/$TaSi_2$-Kristalle sind stark verbreitert, da das Basismaterial Silizium durch Ta-Stäbe, die den Kristall durchziehen, stark verspannt wird [84]. Die Breite der

Rockingkurve konnte durch eine Rotation des Kristalls um den Streuvektor verändert werden, Werte bis zu 130″ waren möglich. Allerdings erhöhte sich bei der Drehung die Absorption des Strahls, daher wurde üblicherweise eine Einstellung mit Breiten zwischen 50″ und 80″ genutzt.

Die Intensität des monochromatischen Strahls und die Auflösung des Experimentes werden durch die Verwendung der $Si_{1-x}Ge_x$-Kristalle anstelle der Si/$TaSi_2$-Kristalle erhöht. Die Auflösung in der Streuebene eines Dreikristalldiffraktometers kann berechnet werden mit [98, 138]:

$$\begin{aligned} I(\omega_2,\omega_3) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\phi \int_{-\infty}^{\infty} d\lambda G(\phi) \\ &\cdot R_1(\phi-\delta_1) \\ &\cdot R_2(-\delta_2-\omega_2+\delta_1-b_1\Phi_1) \\ &\cdot R_3(-\delta_3+\omega_3+\delta_2-\omega_2-b_2(-\delta_2-\omega_2+\delta_1+\omega_1-b_1(\phi_1-\Theta_{B1}-\delta_1))) \end{aligned} \tag{3.1}$$

$G(\phi)$ beschreibt hier das vom Wiggler kommende Strahlprofil und R_n sind die Rockingkurven der drei Kristalle. Mit $\delta_n = \frac{\lambda-\lambda_0}{\lambda_0}\tan\Theta_{Bn}$ und λ_0 als der Wellenlänge der eingestellten Energie wird die Beugung eines Wellenlängenbandes aufgrund der Strahldivergenz berücksichtigt. b ist der sogenannte Asymmetrieparameter, der im symmetrischen Laue-Fall den Wert 1 annimmt.

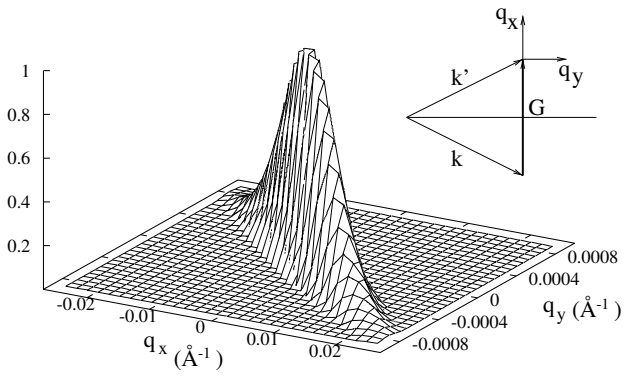


Abbildung 3.4: *Die Auflösung des Dreikristalldiffraktometers bei Verwendung der Si/$TaSi_2$-Kristalle als Monochromator und Analysator. Das Profil ergibt sich aus der Faltung der einzelnen gaussförmigen Rockingkurven. Die Orientierung von q_x und q_y ergibt sich aus der schematischen Darstellung der Streuprozesses. k ist der monochromatische Strahl, k' der gebeugt Strahl und G ist der Streuvektor der Probe.*

Abbildung 3.4 zeigt die berechnete Auflösungsfunktion für zwei Si/$TaSi_2$-Kristalle als Monochromator und Analysator, die am (1,1,1)-Reflex den Strahl beugen. Als Probenkristall wurde La-Kuprat am (2,0,0)-Reflex angenommen. In diesem dispersiven Aufbau ergibt sich eine Halbwertsbreite in q_x-Richtung von 0.0205Å^{-1}. In q_y-Richtung wird die Auflösung durch die als perfekt angenommene Probe definiert. Das somit langgezogene Auflösungselement ist in der q_x, q_y-Ebene um den Bragg-Winkel der Probe verdreht, die Form der Ausläufer ergibt sich durch die nahezu gaussförmigen Rockingkurven der Si/$TaSi_2$-Kristalle.

Die Rockingkurven der $Si_{1-x}Ge_x$-Kristalle sind gekennzeichnet durch sehr steile Flanken und ein Plateau konstanter Intensität. Bei einer Faltung zweier dieser kastenförmigen Profile ergibt sich eine dreieckige Form und somit nahezu keine Zunahme in der Halbwertsbreite. Die Auflösungsfunktion in Abbildung 3.5 ist berechnet mit 40″-breiten kastenförmigen Rockingkurven, die etwa den (1,1,1)-Profilen der $Si_{1-x}Ge_x$-Kristalle entsprechen. Als Probe

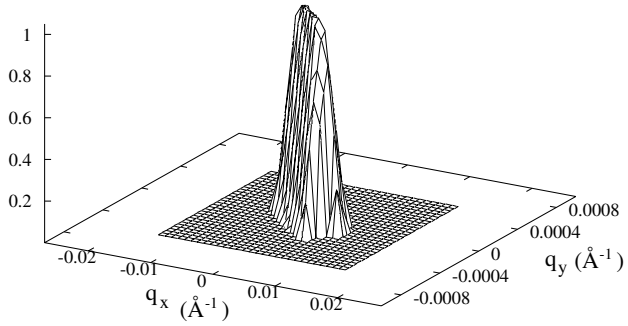


Abbildung 3.5: *Die Auflösung des Dreikristalldiffraktometers bei Verwendung der $Si_{1-x}Ge_x$-Kristalle als Monochromator und Analysator. Die Faltung der rechteckigen Rockingkurven ergibt einen linearen Abfall der Flanken.*

wurde wiederum ein (2,0,0)-Reflex von La-Kuprat angenommen. Dadurch ergibt sich in q_x-Richtung eine Halbwertsbreite von 0.0101 Å^{-1}. Während die Berechnung der Auflösung bei einer Verwendung der Si/$TaSi_2$-Kristalle mit dem Experiment gut übereinstimmt, ist der Wert von 0.0101 Å^{-1} viel kleiner als die im Experiment beobachtete Auflösung von 0.016 Å^{-1}. Ursache für diese Abweichung ist der Ge-Gradient in den $Si_{1-x}Ge_x$-Kristallen. Dieser Gradient verursacht neben der Variation des Gitterparameters auch eine fokussierende Wirkung. Beides wird in Gleichung 3.1 nicht berücksichtigt, es kann also keine Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung erwartet werden. Eine korrekte Berechnung der Auflösungsfunktion der Gradientenkristalle ist im Moment noch nicht möglich.

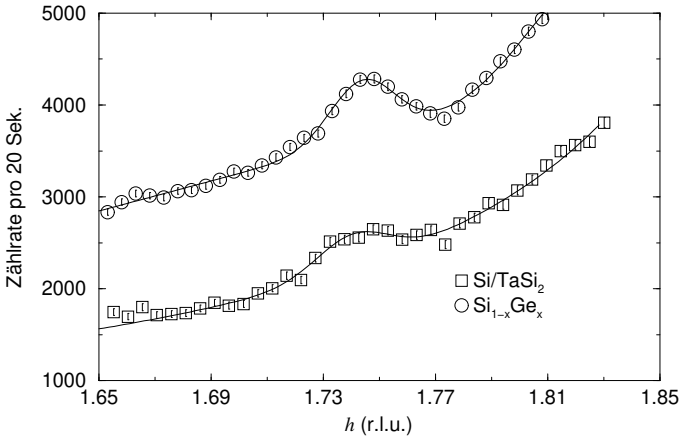


Abbildung 3.6: *Ein Vergleich der Streifenreflexe in $La_{1.45}Nd_{0.4}Sr_{0.15}CuO_4$, gemessen mit den Si/$TaSi_2$- und $Si_{1-x}Ge_x$-Kristallen, zeigt eine um den Faktor 4.5 erhöhte Strahlintensität durch die Nutzung der $Si_{1-x}Ge_x$-Kristalle. Das leicht verbesserte Verhältnis Signal/Untergrund konnte durch eine Verkleinerung des Strahlquerschnitts erreicht werden.*

Der Wechsel von den Si/$TaSi_2$- zu den $Si_{1-x}Ge_x$-Kristallen hat zu einem Intensitätsgewinn von ca. 450% geführt. In der Abbildung 3.6 ist ein Überstrukturreflex der Probe $La_{1.45}Nd_{0.4}Sr_{0.15}CuO_4$ gezeigt, gemessen jeweils mit Si/$TaSi_2$- oder $Si_{1-x}Ge_x$-Kristallen. Bei der Messung mit den $Si_{1-x}Ge_x$-Kristallen wurde der Strahlquerschnitt mehr als halbiert, um das Verhältnis Signal/Untergrund zu verbessern. Man beobachtet eine Zunahme des Signals als auch des Untergrunds. Bei der Verwendung der $Si_{1-x}Ge_x$-Kristalle reduziert sich die benötigte Meßzeit also um einen Faktor 4.5; gleichzeitig verbessert sich die Auflösung leicht um etwa 25% in q_x-Richtung.

3.3 Die Probenherstellung

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden in Spiegelöfen mit der Travelling-Solvent-Floating-Zone-Methode hergestellt. Die Manganate stammen aus der Gruppe von Prof. Revcolevschi in Paris und wurden von P. Berthet, L. Pinsard und A. M. De Léon-Guevara gezüchtet. N. Ichikawa aus der Gruppe von Prof. Uchida in Tokyo stellte diverse Proben der Serie $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$ her. In diesem Abschnitt wird kurz die TSFZ-Methode beschrieben[3], und darauf eingegangen, wie die Qualität der Proben bestimmt werden kann.

3.3.1 Die Travelling-Solvent-Floating-Zone-Methode

Die einfachste Form der Kristallzüchtung ist die Rekristallisation aus der Schmelze. Dies ist zur Herstellung von Einkristallen bei dem System $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$ nicht möglich, denn es bildet sich eine inkongruente Schmelze, es existiert also keine flüssige Phase der gewünschten Substanz. Die TSFZ-Methode ist eine Erweiterung der FZ-Methode, mit der rekristallisierende Kristalle wie z.B. $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ gezüchtet werden können. Dabei wird als Ausgangssubstanz ein in Zylinderform gepreßtes, polykristallines Material verwendet. In einem Spiegelofen wird der senkrecht aufgehängte Zylinder durch die Einstrahlung intensiver Infrarotstrahlung in einem definierten Abschnitt über den Schmelzpunkt erhitzt (Abbildung 3.7). Der geschmolzene Bereich wird von der Unterseite mit einem Einkristall[4] in Kontakt gebracht, der als Keim (seed-crystal) für das Kristallwachstum dient. Der obere und der untere Haltepunkt des Kristallzylinders rotieren in entgegengesetzte Richtungen, um durch die Viskosität der Schmelze deren Oberflächenspannung zu erhöhen. Mit einer vertikalen Translation kann nun die Schmelzzone durch den Kristall gefahren und das Kristallwachstum über den ganzen Zylinder ausgedehnt werden. Die Verwendung eines Spiegelofens zur Herstellung von Einkristallen im Schmelzzonenverfahren hat den großen Vorteil, daß es keinen Kontakt gibt zwischen dem kristallisierenden Material und der Umgebung. Daher sind von vorneherein Kontaminationen durch ein Tiegelmaterial ausgeschlossen. Weiterhin kann z.B. durch unterschiedlichen Sauerstoffdruck in der Kammer der Sauerstoffgehalt des gezogenen Kristalls beeinflußt werden.

Die TSFZ-Methode ist der FZ-Methode sehr ähnlich, doch um das Problem der inkongruenten Schmelze zu umgehen, muß der im Spiegelofen geschmolzene Bereich eine andere Zusammensetzung haben als der zu züchtende Kristall. Im Falle von $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$ wird ein zusätzliches polykristallines Material benötigt, welches reich an CuO ist und als Lösemittel fungieren soll. Ein Plättchen des Lösemittels von etwa 4 mm Dicke wird zwischen zwei Zylinder gebracht, die der Zusammensetzung der gewünschten Substanz entspricht. Im Ofen wird der Bereich des Lösemittels dann geschmolzen und es folgen die Arbeitsschritte der FZ-Methode. Dabei bleibt die Schmelze reich an CuO, es kristallisiert die gewünschte Substanz.

Die im Spiegelofen entstandenen zylinderförmigen Einkristalle haben einen Durchmesser von ca. 4 mm und eine Länge von mehreren Zentimetern. Proben in dieser Größe sind gut

[3] Ich stütze mich dabei auf die Dissertation von N. Ichikawa [43].

[4] An dieser Stelle fragt man sich natürlich nach der Herkunft des ersten Einkristalls. In der Praxis kann auch hier polykristallines Material verwendet werden, mit zunehmendem Wachstum dominiert eine Domäne und es bildet sich ein Einkristall.

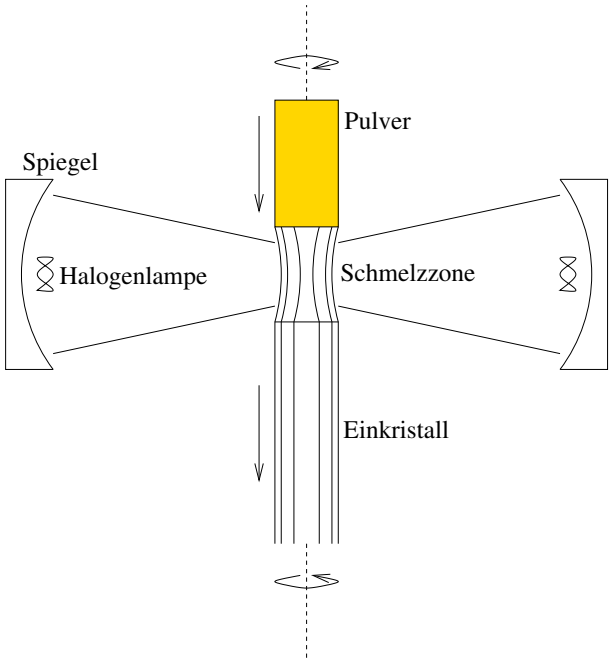


Abbildung 3.7: *Schematische Darstellung eines Spiegelofens zur Herstellung von Einkristallen im Schmelzzonenverfahren. Halogenlampen im Infrarotbereich erzeugen die nötige Wärmeenergie, die über Spiegel auf den Kristall fokussiert wird.*

geeignet für Neutronenstreuexperimente; bei der Verwendung hochenergetischer Synchrotronstrahlung sind kleinere Kristalle in der Größenordnung $2\times2\times2$ mm^3 passender, um die Absorption nicht zu groß werden zu lassen. Die untersuchten Proben aus der $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$-Serie sind Teilstücke größerer Kristalle, die von J. Tranquada in Neutronenstreuexperimenten untersucht wurden.

3.3.2 Die Qualität der Proben

Die Zusammensetzung der $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$-Proben kann über die Messung des elektrischen Widerstands im Temperaturbereich zwischen 4 K und 300 K kontrolliert werden. Es

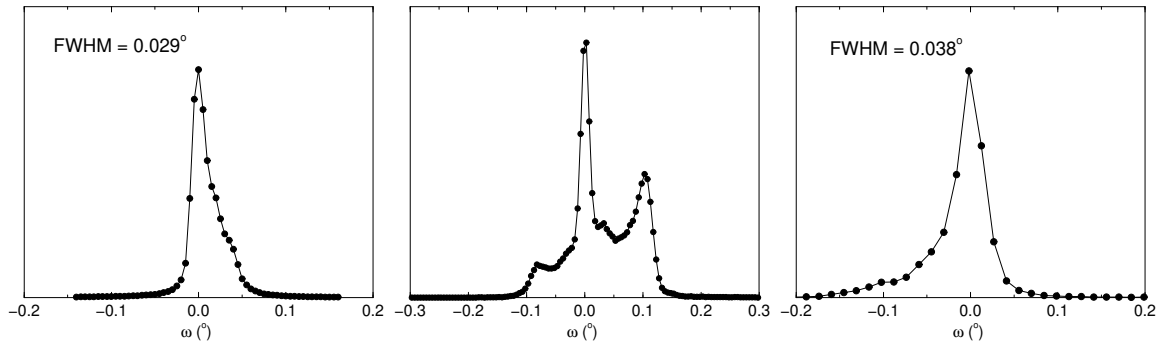


Abbildung 3.8: *Drei repräsentative (2,0,0)-Rockingkurven der Proben $La_{1.50}Nd_{0.4}Sr_{0.10}CuO_4$ (links), $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ (mitte) und $La_{1.45}Nd_{0.4}Sr_{0.15}CuO_4$ (rechts) in der tetragonalen Phase. Die mittlere Kurve zeigt trotz der nominell tetragonalen Struktur eine orthorhombische Aufspaltung von ca. 0.1°.*

besteht ein direkter Zusammenhang zwischen dem beobachteten Temperaturverlauf und der Dotierung, die mittels der EPMA-Methode (electron probe microscope analysis) festgestellt wurde [82]. Aus den Daten ergibt sich eine Genauigkeit, die 0.01 Formeleinheiten übersteigt, also $\Delta x, \Delta y < 0.01$ [43].

Die kristallographische Qualität einer Probe zeigt sich in der Mosaizität, also der Breite der Rockingkurven fundamentaler Reflexe. Nach der Probenjustage am BW5-Diffraktometer zeigen die ersten ω-Scans an fundamentalen Reflexen, ob es sich um einen guten oder weniger guten Kristall handelt. Dabei ist die Beurteilung der Kristallqualität relativ, denn kein Hochtemperatursupraleiter, der aus bis zu fünf verschiedenen Elementen besteht, erreicht z.B. die Qualität eines reinen Si-Einkristalls. Während bei einer Photonenenergie von 100 keV die (2,2,0)-Rockingkurve eines Si-Kristalls weniger als 0.0002° beträgt, sind bei den Kupratsupraleitern Breiten zwischen 0.01° und 0.1° üblich. Generell zeigte sich in den Experimenten, daß die Züchtung der Manganate zu schlechteren Ergebnissen führt als die Herstellung der Supraleiter. Abbildung 3.8 zeigt ausgewählte Rockingkurven einiger Proben.

Kapitel 4

Zur Physik der Manganate am Beispiel von dotiertem $LaMnO_3$

Im Abschnitt zum Magnetismus von $LaMnO_3$ (Kapitel 2.3.1) wurden schon die für Magnetismus und Leitfähigkeit wichtigen Effekte wie Superaustausch und Doppelaustausch angesprochen. Die Schwierigkeiten in der quantitativ exakten theoretischen Beschreibung des Kolossalen Magnetowiderstandes (CMR) mit Hilfe des Doppelaustauschs sind Teil der aktuellen Diskussion [66, 78, 105]. Es scheint zur generellen Überzeugung zu werden, daß der in den Manganaten starke Jahn-Teller-Effekt, der zur Bildung kleiner, also stark lokalisierter Polarone führt, von großer Bedeutung für den CMR ist. Untersuchungen zeigen, daß die Curie-Temperatur in den Manganaten durch Anlegen eines äußeren Drucks und auch durch Substitution von ^{16}O mit ^{18}O stark verändert werden kann [141, 142]. Somit ist also die enge Verknüpfung der magnetischen Eigenschaften mit dem Gitter eindeutig bewiesen. Ebenso sicher ist, daß die Jahn-Teller-Verzerrungen mitverantwortlich sind für die in vielen Dotierungsreihen auftretende Ladungs- oder Polaronordnung.

Bei einer festen Anordnung der dotierten Ladungsträger ist die Bedeutung des Doppelaustauschs reduziert. Dennoch ist eine ferromagnetische Kopplung zwischen den Mn^{3+}-Ionen über ein Mn^{4+}-Ion hinweg durch eine entsprechende Anordnung der e_g-Orbitale der nächsten Nachbarn des Mn^{4+}-Ions zu erreichen, bei der ein halbgefülltes Orbital auf ein leeres Orbital am Nachbarplatz zeigt. Wird die Parallelstellung der Spins über den Doppelaustausch induziert, so zerstört die Beweglichkeit der Löcher die typischerweise auftretende, langreichweitige Ordnung der e_g-Orbitale (kooperativer Jahn-Teller-Effekt). Der Energiegewinn durch die ferromagnetische Ordnung und durch die Beweglichkeit der Ladungsträger muß also die elastische Energie durch den kooperativen Jahn-Teller-Effekt überschreiten. Im Falle einer Konstellation, die ferromagnetisches und isolierendes, bzw. schlecht leitendes Verhalten zeigt, ist der Gewinn an kinetischer Energie vernachlässigbar, dafür bleiben aber die Jahn-Teller-Verzerrungen erhalten. In einer einfachen Gleichung zusammengefaßt ergibt sich:

$$E_{JT} + E_{FM(\text{Orbitalordnung})} > E_{FM(\text{Doppelaustausch})} + E_{kin}$$

Bei dieser Energiebetrachtung ist die Coulomb-Wechselwirkung als wichtige Kraft für die Lokalisation und Ordnung nicht berücksichtigt. Gerade bei hohen Dotierungen mit 33%, 50% oder 66% an Ladungsträgern ist diese natürlich von großer Bedeutung, da der Abstand zwischen den einzelnen Löchern nur noch im Bereich des anderthalbfachen Mn-Mn Abstandes ist.

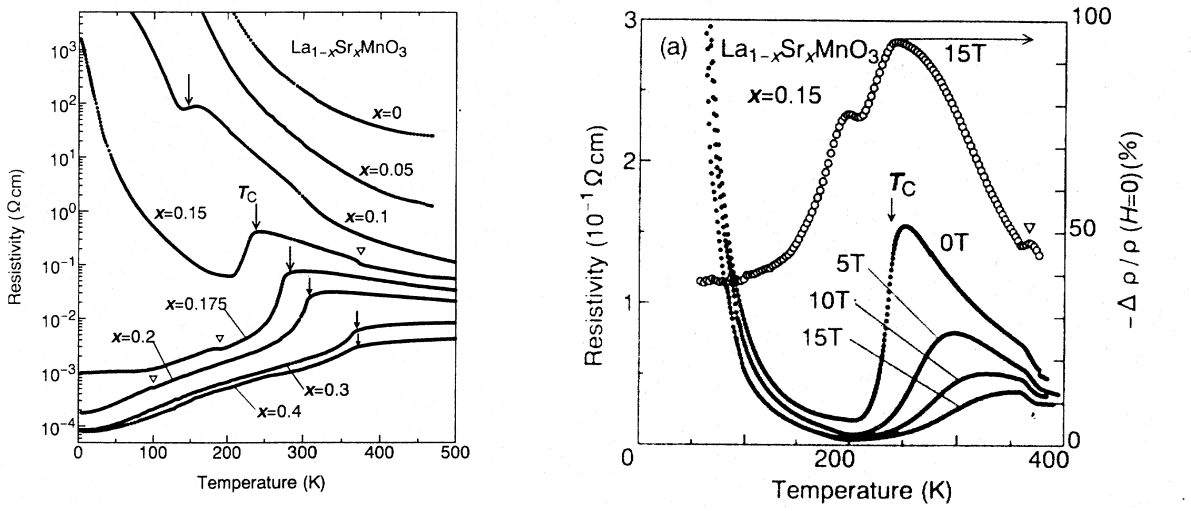


Abbildung 4.1: *Links: Der Widerstandsverlauf von $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ für 8 verschiedene Dotierungen zwischen $x = 0.0$ und $x = 0.4$. Die Pfeile markieren die Curie-Temperatur, die offenen Dreiecke den Phasenübergang von der orthorhombischen (bei tiefer Temperatur und kleiner Dotierung) in die rhomboedrische Phase. Rechts: Das Temperaturverhalten des elektrischen Widerstandes bei unterschiedlichen angelegten Magnetfeldern für $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$. Die offenen Symbole zeigen den CMR $(\rho(H) - \rho(0))/\rho(0)$ relativ zum Widerstand im Nullfeld (aus [123]).*

Dennoch scheint der hier beschriebene Fall von gleichzeitigem Auftreten von Ferromagnetismus und Orbitalordnung plus möglicher Ladungsordnung bei der in dieser Arbeit untersuchten Substanz $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$ ein realistisches Szenario zu sein. In diesem Kapitel soll ein kurzer Eindruck vermittelt werden, wie die für die Manganate wichtigen Größen Leitfähigkeit, Magnetismus und Ladungsordnung zusammenhängen.

4.1 Kolossaler Magnetowiderstand $La_{1-x}Sr_xMnO_3$

Bei tiefen Temperaturen ist der spezifische Widerstand von $LaMnO_3$ zu groß, als daß er verläßlich bestimmt werden könnte. Durch thermische Aktivierung werden mit steigender Temperatur einige Ladungsträger frei, und der Widerstand sinkt auf etwa 100 Ωcm bei 300 K. Wie in Abbildung 4.1 zu sehen ist, sinkt der Widerstand im kompletten Temperaturbereich bei steigendem Sr-Gehalt, behält aber bei tiefen Temperaturen seine halbleiterartige Charakteristik bis zu einer Dotierung von x $\sim$ 0.15 [123]. Der einsetzende Ferromagnetismus ist bei den Proben zwischen $x = 0.1$ und $x = 0.4$ mit einem Pfeil gekennzeichnet, die Curie-Temperatur nimmt mit steigender Dotierung zu. Insbesondere bei der Probe mit 15% Strontium ist der starke Abfall des Widerstands um etwa eine Größenordnung unterhalb der Curie-Temperatur zu beobachten. Dies ist in erster Linie auf den Doppelaustausch zurückzuführen. Der Kolossale Magnetowiderstand ergibt sich nun dadurch, daß bei Anlegen eines Magnetfeldes die Curie-Temperatur zu höheren Temperaturen hin verschoben wird. Dadurch verschiebt sich auch die

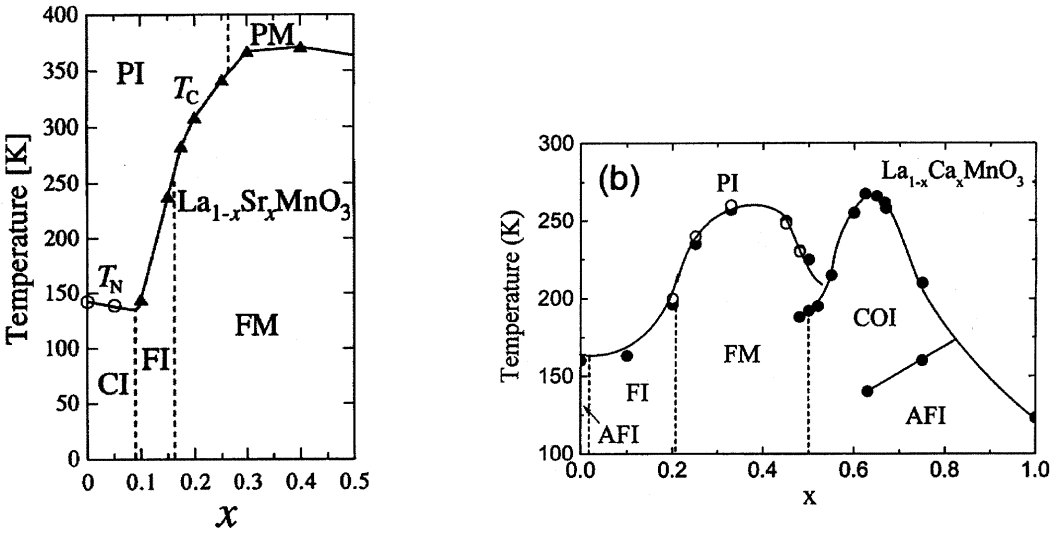


Abbildung 4.2: *Die Phasendiagramme von $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ und $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ für die magnetischen und elektronischen Eigenschaften (aus [102, 123]). Die Kürzel bedeuten: CI (canted insulator); FI (ferromagnetic insulator); FM (ferromagnetic metal); PI (paramagnetic insulator); PM (paramagnetic metal); AFI (antiferromagnetic insulator); COI (charge ordered insulator).*

Widerstandskurve und bei ca. 240 K wird dann ein Wert für den CMR von 95% beobachtet (rechte Graphik in Abbildung 4.1).

4.2 Phasendiagramme von $La_{1-x}(Sr,Ca)_xMnO_3$

Die Zunahme der Curie-Temperatur T_c mit der Strontium-Dotierung ist im Phasendiagramm von $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ in Abbildung 4.2 eingetragen. Oberhalb der ferromagnetischen Phase ist $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ bis zu einer Dotierung von x $\approx$ 0.26 ein Isolator mit halbleiterartiger Widerstandscharakteristik. Schwach dotiertes $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ zeigt unterhalb von ca. 130 K eine antiferromagnetische Anordnung der Mn-Spins. Dennoch ist auch ein schwaches ferromagnetisches Signal in Neutronenstreuexperimenten zu beobachten [49], welches auf zweierlei Arten erklärt werden kann. Eine Möglichkeit ist die leichte Verkantung der Spins (CI: canted insulator), die einen kleinen ferromagnetischen Beitrag liefert. Andererseits konnten Allodi *et al.* [2] keine Verkantung der Spins in ihren ^{55}Mn-NMR-Experimenten erkennen und befürworten daher eine Phasenseparation mit ferromagnetischen Inseln in der antiferromagnetischen Umgebung. Bei schwacher Dotierung würde dies bedeuten, daß ferromagnetische Bereiche mit erhöhter Ladungsträgerkonzentration und metallischem Verhalten vorliegen. Letztendlich ist diese Frage nicht geklärt; Phasenseparationen scheinen aber typisch für Übergangsmetalloxide zu sein. Sowohl die Bildung von Ladungsstreifen in Nickelaten und Kupraten (siehe Kapitel 6.3), als auch die verschiedenen Formen der Ladungsordnungen in den Manganaten, die im nächsten Abschnitt beschrieben werden, sind verifizierte Fälle von einer elektronischen Phasenseparation.

Mit zunehmender Dotierung durchläuft $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ hin zum ferromagnetischen Metall einen isolierenden Bereich, der ebenfalls ferromagnetisch geordnet ist. Aus dem mit FI be-

zeichneten Bereich entstammen die vier Dotierungen der $La_{1-x}Sr_xMnO_3$-Serie, die in dieser Arbeit untersucht werden. Das gleichzeitige Auftreten von Ferromagnetismus und isolierendem, halbleiterartigem Verhalten beruht auf dem Erhalt von Jahn-Teller-Verzerrungen durch die Lokalisation der dotierten Ladungsträger. Detailliert diskutiert wird dieser Bereich des Phasendiagramms in den Abschnitten 5.4 und 5.5.

Kalzium an der Stelle von Strontium als Dopant ermöglicht die Herstellung der kompletten Dotierungsreihe von $x = 0$ bis $x = 1$. In dem rechten Teil der Abbildung 4.2 ist das Phasendiagramm von $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ gezeigt. Im Bereich bis $x = 0.4$ liegt eine qualitative Übereinstimmung mit dem Verhalten von $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ vor. Bei hohen Dotierungen und tiefen Temperaturen befindet sich eine antiferromagnetische, isolierende Phase, vergleichbar der bei niedrigen Dotierungen. An beiden Rändern des Phasendiagramms wird ein ähnliches Verhalten in Magnetismus und elektrischen Eigenschaften beobachtet, denn die Dotierung von $LaMnO_3$ mit Löchern ist vergleichbar dem Einbringen von Elektronen in $CaMnO_3$. Im Bereich von $x = 0.5$ und darüber bilden die Ladungsträger eine feste Ordnung aus mit der Konsequenz, daß trotz eines teilweise gefüllten Bandes isolierendes Verhalten gefunden wird.

4.3 Ladungsordnung in $R_{1-x}A_xMnO_3$

Eine Ordnung der Ladungsträger bei einer Dotierung in der Nähe von $x = 0.5$ wird in vielen Manganaten beobachtet. Dabei ist der Radius des Kations am Platz A in $R_{1-x}A_xMnO_3$ von entscheidender Bedeutung. Ist $r_A < 1.25$ Å, so kann die Coulomb-Wechselwirkung stärker werden als die kinetische Wechselwirkung, mit der Folge, daß Mn^{3+} und Mn^{4+} eine feste Anordnung einnehmen. In $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ (r_A = 1.26 Å) wird zum Beispiel keine Ladungsordnung beobachtet [76], hingegen wird in $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ (r_A = 1.12 Å) [25] und $Nd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ [62] eine Ordnung gefunden. Tritt die Ladungsordnung in Substanzen mit relativ großem r_A auf, so ist üblicherweise ein Übergang in eine antiferromagnetische Phase damit verbunden ($T_N \sim T_{CO}$, CO: charge order). Im Falle kleiner Radien ist die Néel-Temperatur eindeutig kleiner als T_{CO} [6].

Abbildung 4.3 zeigt im oberen Bild ein Elektronendiffraktogramm von $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ bei 95 K [25]. In horizontaler Richtung sind neben den erlaubten Reflexen Überstrukturen an halbzahligen Positionen zu beobachten. Im unteren Teil des Bildes ist die Ladungsordnung und die einhergehende Anordnung der $d_{z^2-r^2}$-Orbitale von Mn^{3+} in x- und y-Richtung gezeigt. Chen *et al.* [25] haben festgestellt, daß die Ladungsordnung nur dann kommensurabel ist, falls die Ordnung der Mn-Spins antiferromagnetisch ist. Oberhalb der Néel-Temperatur befindet sich eine ferromagnetische Phase, in der die Position der Überstrukturreflexe mit $\vec{q} = \vec{G} + (\frac{1}{2} - \epsilon, 0, 0)$ angegeben wird. ϵ ist ein Maß für die Abweichung von der kommensurablen Struktur und $\vec{G}$ ist der Streuvektor eines erlaubten Reflexes. Die Ladungsordnung verschwindet oberhalb der Curie-Temperatur im paramagnetischen Bereich bei ca. 240 K. Bis zu dieser Temperatur steigt ϵ monoton bis auf einen Wert von 0.1 an. Als Ursache für den Übergang von einer kommensurablen zu einer inkommensurablen Ordnung vermuten Mori *et al.* [74] eine Phasenseparation, die durch Messungen am Elektronen-Mikroskop sichtbar wird. Ferromagnetische Bereiche (Größe: 200 bis 300 Å) ohne Ladungsordnung und Bereiche mit Ladungsordnung, in

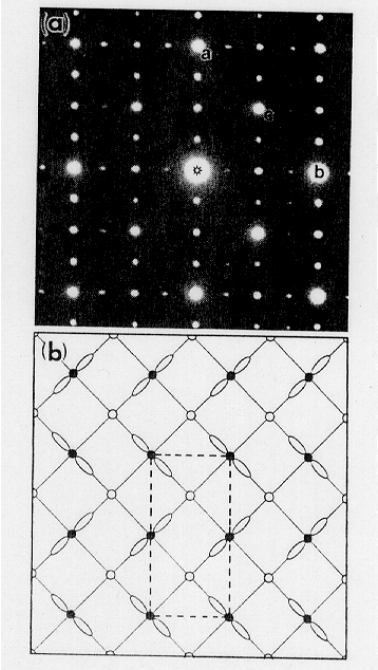


Abbildung 4.3: *Oben: Elektronendiffraktogramm von $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ bei 95 K. Bei Berücksichtigung der orthorhombischen Einheitszelle liegt die [1,0,0]-Richtung entlang der Vertikalen, die Horizontale entspricht der [0,1,0]-Richtung. Die helleren Punkte sind die erlaubten Reflexe {2,0,0} und {1,1,0}, die halbzahligen Überstrukturreflexe sind klar zu erkennen. Unten: Schematische Darstellung der Ladungsordnung und der Ausrichtung der $d_{z^2-r^2}$-Orbitale. (aus [25]).*

denen die Dotierung von 0.5 abweicht, existieren nebeneinander[1]. Ein weiterer Beleg für eine Phasenseparation sind NMR Messungen ebenfalls an $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, die bei allen Temperaturen unterhalb von T_{CO} eine Koexistenz von ferromagnetischen und antiferromagnetischen Bereichen zeigen [3].

Ladungsordnung ist in den Manganaten üblicherweise mit einer langreichweitigen Ordnung der e_g-Orbitale verbunden (Beispiele in [80, 95]). Die Ursache für das Zusammenfallen dieser zwei Phänomene sind im starken Jahn-Teller-Effekt zu suchen. Die mittlerweile weithin akzeptierte Methode der resonanten Beugung von Röntgenstrahlen kann zwischen einer Ordnung der Orbitale und einer Ordnung der Ladungsträger unterscheiden. Eine feste Anordnung von Mn^{3+} und Mn^{4+} kann durch die resonante Intensitätserhöhung des zugehörigen Überstrukturreflexes an der Mn^{4+}-K-Kante nachgewiesen werden [80]. Aus der Energie von 6552 eV, bei der diese Resonanz auftritt, kann geschlossen werden, daß es sich um einen ($1s \rightarrow 4p$) Übergang im Mangan handelt. Unabhängig von der Resonanzüberhöhung ist zusätzlich Information über eine Orbitalordnung zu gewinnen, wenn bei der gleichen Energie die gestreute Intensität durch eine Rotation der Probe modulierbar ist. Bei einem Experiment an $LaMnO_3$ haben Mura-

[1]Bei den untersuchten $La_{1-x}Sr_xMnO_3$-Kristallen mit einer Dotierung in der Nähe von $\frac{1}{8}$ liegen qualitativ andere Verhältnisse vor. Die Überstruktur ist immer kommensurabel und die Ordnung der Spins ferromagnetisch, auch wenn in der Dotierung von $\frac{1}{8}$ abgewichen wird.

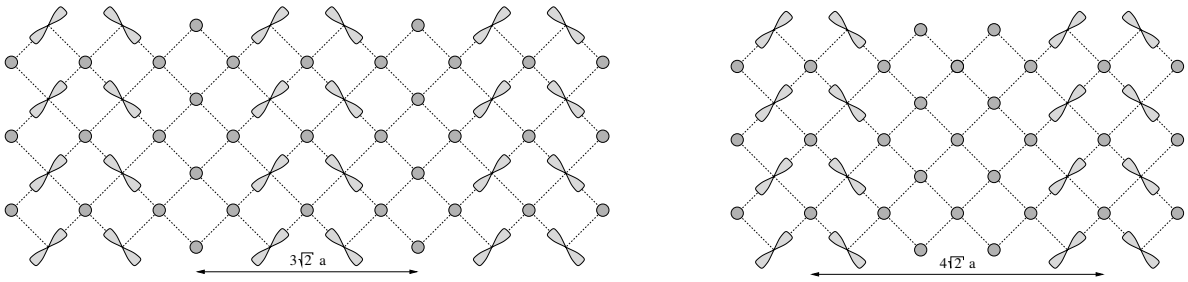


Abbildung 4.4: *Die Ladungs- und Orbitalordnung der Mn^{3+} und Mn^{4+} Ione in $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ mit 67% (links) und 75% (rechts) an Löchern. Die grauen Kreise bezeichen Mn^{4+}, am Ort der Mn^{3+} sind die besetzten $d_{z^2-r^2}$-Orbitale gezeigt.*

kami *et al.* [79] eine zweizählige Symmetrie bei einer vollen Probendrehung beobachtet und dies als direkten Nachweis für die Anordnung der $d_{z^2-r^2}$ Orbitale in der *a, b*-Ebene interpretiert. Obwohl es sich um eine Anregung in ein $4p$-Orbital handelt, so die Erklärung, kann auf die Besetzung der d-Orbitale geschlossen werden, da durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen d- und p-Elektronen die p-Niveaus um einen nicht näher quantifizierten Betrag Δ aufgespalten werden. Diese Interpretation der Daten als direkten Nachweis der Orbitalordnung ist nicht unumstritten. Benfatto *et al.* [10] zeigen, daß die Auslenkung der Sauerstoffatome aufgrund des Jahn-Teller Effektes einen um mehr als 2 Größenordnungen stärkeren Einfluß auf den Parameter Δ haben, als die Besetzung der d-Orbitale des Mangans. Demnach wäre die beobachtete Resonanzüberhöhung nur als Folge des Jahn-Teller-Effektes zu betrachten, nicht aber als direkter Nachweis der Orbitalordnung. Diese Auslenkung der Sauerstoffatome wiederum kann ohne die resonante Beugungsmethode nachgewiesen werden. Aus Neutronen- und Röntgendaten, gewonnen an Pulvern, können die Sauerstoffplätze direkt bestimmt und damit indirekt auch die Anordnung der Orbitale ermittelt werden[2]. Oft reicht dazu schon allein die Betrachtung der Gitterparameter. Insofern gibt es viele Möglichkeiten, Orbitalordnungen zu studieren, doch zweifellos hat die resonante Röntgenbeugung ihre Vorzüge, sei es zur Trennung von Orbital- und Ladungsordnung oder in Substanzen, in denen die Orbitalordnung kaum mit dem Gitter wechselwirkt. Das prominenteste Beispiel ist im Moment wohl V_2O_3. Im Beugungsexperiment wird bei dieser Substanz ein direkter Quadrupol-Übergang von $1s \rightarrow 3d$ beobachtet [33, 90], so daß tatsächlich die Symmetrie der d-Orbitale vermessen werden kann.

In Anlehnung an die Nickelate und Kuprate mit einer Ordnung der Ladungsträger in der NiO_2- oder CuO_2-Ebenen wird auch bei der Ladungsordnung in den Manganaten mit Perovskitstruktur oft von Streifen gesprochen, obwohl es sich streng genommen nicht um Streifen, sondern um Ebenen handelt, in denen sich die Ladungsträger sammeln. In $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ wird ein Muster aus orientierten Orbitalen und Ladungsträgern beobachtet, bei denen sich in einer MnO_2-Ebene (als Schnitt durch die dreidimensionale Ordnung) Streifen aus Löchern mit Streifen aus orientierten e_g-Orbitalen abwechseln. Abbildung 4.4 zeigt Beispiele, gefunden in den Dotierungen $x = \frac{2}{3}$ und $x = \frac{3}{4}$. Mit steigender Dotierung nimmt nur der Abstand zwischen den Einheiten, aus denen die Muster gebildet werden, zu. Bei Dotierungen zwischen diesen Werten wird eine Mischung aus den beiden abgebildeten Ordnungen beobachtet [75].

[2]Bei enorm hoher Datenqualität ist es sogar möglich aus Röntgen-Pulverdaten die Elektronendichteverteilung am Mangan direkt zu bestimmen. Dabei zeigt sich dann natürlich auch eine Ordnung der Orbitale [110].

Kapitel 5

Orbital- und Ladungsordnung in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$

Es ist bislang nicht geklärt, ob Orbital- und Ladungsordnungen in der Dotierungsserie $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ im Grenzbereich zwischen der antiferromagnetischen, isolierenden Phase und der ferromagnetischen, metallischen Phase auftreten. in diesem Kapitel werden Untersuchungen an vier Proben mit den Dotierungen $x = 0.11$, $x = 0.125$, $x = 0.14$ und $x = 0.15$ vorgestellt. Nach einer Einführung zur Struktur von $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ erfolgt die Beschreibung der in allen Proben beobachteten Überstrukturreflexe, die auf Orbitalordnungen schließen lassen. Anhand der Daten wird das Strukturmodell von Yamada *et al.* [132], das Orbital- und Ladungsordnungen beinhaltet, diskutiert. Eine alternatives Modell, das ohne Ladungsordnung auskommt, wird vorgestellt. In Abschnitt 5.6 des Kapitels ist eine Zusammenfassung der Messungen an den Manganaten zu finden.

5.1 Die Struktur von $La_{1-x}Sr_xMnO_3$

Das zu den Perovskiten gehörende $LaMnO_3$ befindet sich bei Raumtemperatur in einer orthorhombischen Phase mit einer Verdoppelung der kubischen Einheitszelle in *c*-Richtung und einer Verdoppelung der *a,b*-Fläche [50, 68]. Bei dieser Wahl der Gitterparameter ist die zugehörige Raumgruppe Pbnm. Die Sauerstoffatome, die jeweils ein Manganatom umgeben, befinden sich an den Eckpunkten eines Oktaeders. Diese Sauerstoffoktaeder sind aufgrund des Jahn-Teller-Effektes verzerrt, so daß die in der Perovskitstruktur eigentlich quadratische Sauerstoffplakette in der *a,b*-Ebene zu einer Raute verzogen ist [5]. Weiterhin kann man die Oktaeder als starre Einheit auffassen und die jeweiligen Positionen der Sauerstoffatome durch eine Verkippung und Verdrehung beschreiben. Abbildung 5.1 zeigt die Struktur von $LaMnO_3$, wobei die Auslenkungen der Sauerstoffatome nicht maßstabsgerecht dargestellt sind. Die exakten Positionen der einzelnen Atome in der Einheitszelle (aus [97]) ergeben eine Verkippung der Oktaeder um etwa 12°, eine Verdrehung um 4.4° und eine Verlängerung der Mn-O Bindungslänge in Richtung des $d_{z^2-r^2}$ Oribtals von ca. 16%. Aufgrund der antiferrodistortiven Ordnung der $d_{z^2-r^2}$-Orbitale in x- und y-Richtung[1] verkürzt sich also die Bindungslänge senkrecht

[1] Da sich die $d_{z^2-r^2}$-Orbitale alternierend in in x-und y-Richtung ausrichten, wird im folgenden auch verkürzt von $3d_{(x,y)^2}$-Orbitalen in der *a,b*-Ebene gesprochen, wenn beide Orientierung angesprochen sein sollen.

zum $d_{z^2-r^2}$ ebenso um 16%. Bei Temperaturen oberhalb eines strukturellen Phasenüberganges $T_{JT} \approx 750$ K wird der kooperative Jahn-Teller-Effekt, also die langreichweitige Ordnung der $3d_{(x,y)^2}$-Orbitale unterdrückt und die Struktur wird nahezu kubisch (pseudokubisch), ohne daß sich die Raumgruppe ändert. Ein weiterer struktureller Übergang in eine rhomboedrische Phase befindet sich bei ca. $T_{O\to R} \sim 1000$ K.

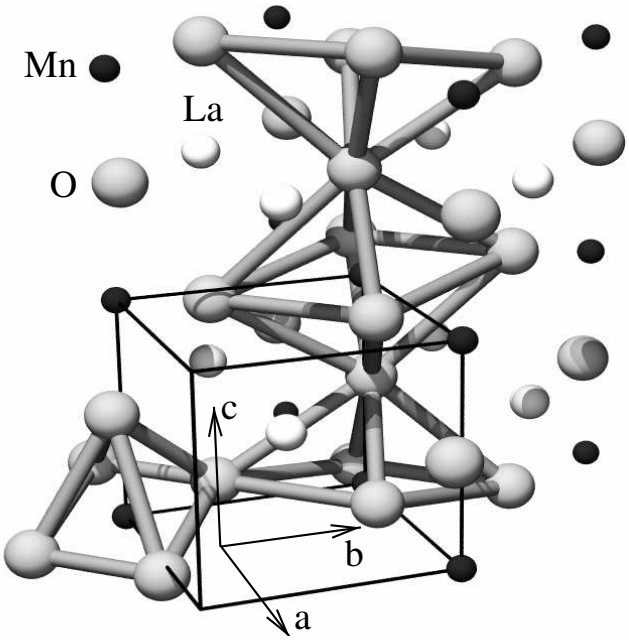


Abbildung 5.1: *Unterhalb von ca. 750 K sind die Sauerstoffoktaeder in $LaMnO_3$ relativ zur perfekten Perovskitstruktur verdreht um die c-Achse, verkippt etwa um die $[1,0,0]_o$-Richtung und aufgrund des Jahn-Teller Effektes ist die viereckige Sauerstoffplakette, die ein Mn-Atom umgibt, zu einer Raute verzerrt. Der eingezeichnete Würfel entspricht der pseudokubischen Einheitszelle, die bei der Indizierung des reziproken Raumes verwendet wurde.*

Wird in $LaMnO_3$ La^{3+} partiell durch Sr^{2+} ersetzt, so erniedrigen sich die Übergangstemperaturen T_{JT} und $T_{O\to R}$. T_{JT} verringert sich, da Mn^{4+} im Gegensatz zu Mn^{3+} die $3d$-Schale mit nur 3 Elektronen besetzt hat und somit kein Jahn-Teller Ion ist. Mit steigendem Sr-Gehalt ist daher eine langreichweitige Orbitalordnung erschwert, und der Phasenübergang findet bei einer Dotierung mit 12% Strontium schon bei ca. 300 K statt. Bei dieser Temperatur liegt der Übergang in die rhomboedrische Phase bei etwa $x \approx 0.17$. Sowohl dieser Übergang, als auch die Verkippung und Verdrehung der Sauerstoffoktaeder, ergeben sich aus lokalen Verspannungen, die abhängig sind von den Verhältnissen der Ionenradien in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ zueinander. Entscheidend ist hierbei nicht der Unterschied der Ionenradien von Lanthan und Strontium (La: 1.16 Å; Sr: 1.26 Å; jeweils in achtfacher Koordination), sondern vielmehr die mit der Dotierung eingebrachten Löcher, da Mn^{4+} um 18% kleiner ist als Mn^{3+} (Mn^{3+}: 0.645 Å; Mn^{4+}: 0.530 Å; jeweils in sechsfacher Koordination [104]). Eine Sr-Dotierung von mehr als ∼60% verhindert die Bildung von einphasigem $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, hingegen ist die Herstellung von $CaMnO_3$ möglich. Mit Hilfe des empirischen Toleranzfaktors von Goldschmidt $t = (R_{La,Sr,Ca} + R_O)/\sqrt{2}(R_{Mn} + R_O)$ läßt sich abschätzen, bei welchen Materialen eine vollständige Kristallisation möglich ist. Der Spielraum zur Erzeugung einer Perovskitstruktur ist beschränkt auf den Bereich $0.85 < t < 0.91$ [96].

5.2 Überstrukturen in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$

Abbildung 5.2 ist eine schematische Darstellung des reziproken Raumes. Die Schnittpunkte der durchgezogenen Linien sind die Positionen der fundamentalen Reflexe. Die Miller-Indizes in diesem Koordinatensystem beziehen sich auf die pseudokubische Einheitszelle. Alle Angaben im reziproken Raum sind immer in dieser Notation gehalten, da die Verzwillingung der untersuchten Proben es unmöglich machte, eine ausgezeichnete Achse zu bestimmen, d. h. es konnte nicht zwischen *a*, *b* und *c* unterschieden werden. Daher ist die Wahl einer letztendlich zu kleinen Einheitszelle für die Notation der Reflexe opportun und erleichtert die Zuordnung zwischen zusätzlichen Reflexen im reziproken und Überstrukturen im realen Raum. Die in Abbildung 5.2 markierten Reflexe wurden in einer Probe mit 12.5% Strontium gemessen. Die Überstrukturreflexe, die eine Vervierfachung der pseudokubischen Einheitszelle anzeigen (volle Kreise), wurden nur unterhalb von 148 K beobachtet. Mit Kreuzen und Plus-Symbolen sind die Reflexe gekennzeichnet, die bei einer perfekt kubischen Struktur verboten wären, hier aber aufgrund der orthorhombischen Struktur von $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$ auftreten. Ein typischer Scan entlang der *h*-Richtung ist in Abbildung 5.3 gezeigt.

Berechnete Intensitäten für zwei exemplarische Reflexe sind in Tabelle 5.1 gegeben. Bei 200 K ist die integrale Intensität dieser Reflexe erhöht, da der kooperative Jahn-Teller Effekt eine Verstärkung der Auslenkung der Sauerstoffatome und insbesondere auch der Lanthanatome bewirkt, deren Streubeitrag etwa 90% der Intensität ausmachen. Bei 100 K sowie bei 300 K ist diese spezielle Form der Ordnung der $3d_{(x,y)^2}$-Orbitale unterdrückt. Die Messung der Intensität als Funktion der Temperatur einer dieser Reflexe ermöglicht also die Untersuchung des kooperativen Jahn-Teller Effektes. Die Experimente haben ergeben, daß gleiches

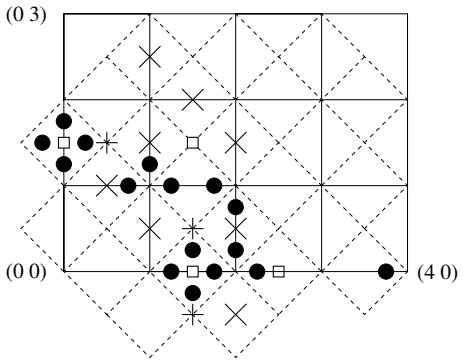


Abbildung 5.2: *Die vollen Kreise in der h,k-Ebene von $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$ zeigen eine Vervierfachung der pseudokubischen Einheitszelle an, die nur unterhalb von 148 K auftritt. Die Plus-Symbole kennzeichnen Reflexe, die aufgrund der Verdrehung, Verkippung und Verzerrung der Sauerstoffoktaeder in der h,k-Ebene auftreten. An den mit Kreuzen markierten Positionen werden Reflexe beobachtet, die durch die Verzwillingung der Probe in der h,k-Ebene zu beobachten sind, aber eigentlich der h,l- oder k,l-Ebene zugeordnet werden müssen. Die mit offenen Quadraten bezeichneten Reflexe wurden zusätzlich beobachtet und entsprechen nicht der angegebenen Raumgruppe Pbnm. (Durchgezogene Linien: Pseudokubische Einheitszelle, gestrichelte Linien: Orthorhombische Einheitszelle).*

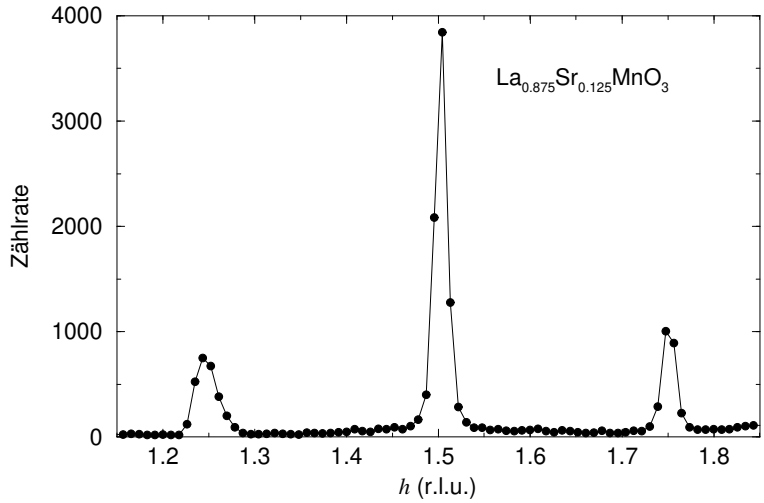


Abbildung 5.3: *Ein Scan entlang der h-Richtung zwischen dem (1,0,0)- und (2,0,0)-Reflex bei 9 K. Die Reflexe bei $h = 1.25$ und $h = 1.75$ verschwinden bei ∼148 K, der mittlere Reflex ist über den ganzen untersuchten Temperaturbereich bis 300 K zu beobachten.*

auch für die Überstrukturreflexe, die mit offenen Quadraten gekennzeichnet sind, gilt. In einer orthorhombischen Phase mit der Raumgrupe Pbnm sollten diese Reflexe, die in etwa die Stärke des (1.5,0.5,0) haben, nicht auftreten. Da aber üblicherweise Neutronendiffraktometrie an Pulverproben zur Strukturbestimmung herangezogen wird, ist es wahrscheinlich, daß diese Reflexe aufgrund ihrer geringen Intensität nicht beobachtet werden und daher nicht in die Strukturverfeinerung zur Bestimmung der Raumgruppe eingehen. Bestätigt wird diese Vermutung auch dadurch, daß die Raumgruppe von $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$ auch unterhalb von 148 K in der Literatur mit Pbnm angegeben wird, obwohl die Überstrukturreflexe (volle Kreise), die eine Vervierfachung der Zelle anzeigen, ebenfalls in ihrer Intensität vergleichbar mit dem (1.5,0.5,0) sind.

Reflexposition	100 K	200 K	300 K
(2,0,0.5)	0.0264	0.0359	0.0212
(1.5,0.5,0)	0.0053	0.0083	0.0027

Tabelle 5.1: *Integrale Intensitäten für zwei Reflexe die aufgrund der Verkippung, Verdrehung und Verzerrung der Oktaeder auftreten (für 120 keV Photonen). Die angegenbenen Werte sind relative Intensitäten bezogen auf den stärksten Reflex (0,0,2). Zur Berechnung der Intensitäten wurden die Strukturdaten für $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$ aus [91] verwendet. Die dort angegebenen Fehler führen zu einer Ungenauigkeit von weniger als 5% in den berechneten Intensitäten.*

Abbildung 5.4 gibt Auskunft über das Temperaturverhalten der Reflexe an halbzahligen Positionen in vier untersuchten Proben mit 11%, 12.5%, 14% und 15% Strontium. Bei den Proben mit 11% und 14% handelt es sich um einen (2,0,0.5)-, bei den übrigen Messungen um einen (1.5,0.5,0)-Reflex. Die Intensitäten sind skaliert, um einen direkten Vergleich zu ermög-

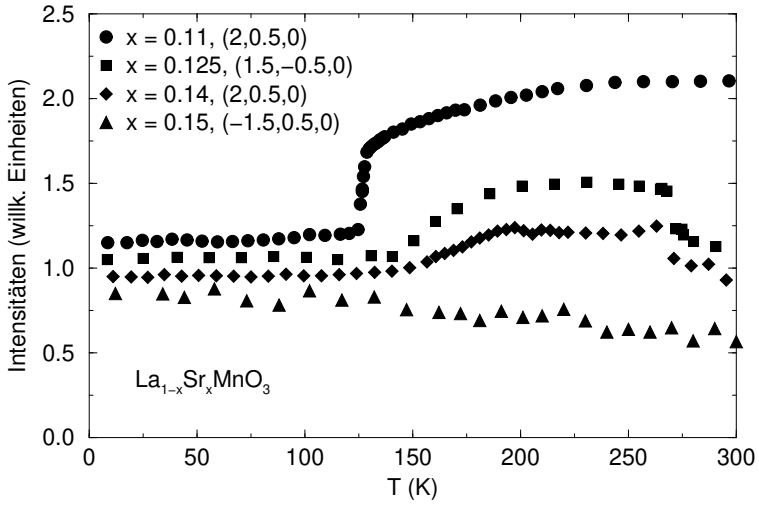


Abbildung 5.4: *Gezeigt sind die integralen Intensitäten halbzahliger Überstrukturreflexe. Bei der Probe mit 11% Sr ist eine starke Zunahme der Intensität bei 126(2) K zu beobachten. Ähnlich verhält es sich bei den Proben mit 12.5% (150(5) K) und 14% (158(5) K) Strontium. Die Intensität des Überstrukturreflexes der 15% Probe fällt hingegen kontinuierlich mit steigender Temperatur ab.*

lichen. Bei niedrigen Temperaturen ist der Verlauf der Daten bei allen Proben konstant. Bei 126(2) K nimmt die Intensität bei der Probe mit $x = 0.11$ sprunghaft zu, um dann im weiteren Verlauf zwischen 130 K und 200 K nur noch schwach anzusteigen. Vergleichbar gestaltet sich der Temperaturverlauf für die beiden Proben mit 12.5% und 14% Strontium mit steigenden Intensitäten bei 150(5) K und 158(5) K, ohne jedoch einen sprunghaften Anstieg zu zeigen. Zusätzlich ist bei diesen zwei Proben eine abrupte Reduktion der Intensität bei 268(4) K in etwa zurück auf das Niveau bei niedrigen Temperaturen zu beobachten. Die Messungen an der Probe mit 15% Strontium zeigen über den ganzen untersuchten Temperaturbereich zwischen 9 K und 300 K eine leicht abnehmende Intensität.

Das Temperaturverhalten der integralen Intensität der Überstrukturreflexe, die eine Vervierfachung der pseudokubischen Einheitszelle anzeigen, ist in Abbildung 5.5 aufgetragen. Gezeigt sind wiederum die Ergebnisse der vier untersuchten Proben zwischen 11% und 15% Strontium, die Intensitäten sind wie zuvor auch hier willkürlich skaliert, um einen direkten Vergleich zu ermöglichen. Die Intensität des (2.25,0,0)-Reflexes der 11%-Probe verschwindet vollständig bei 127(2) K innerhalb eines kleinen Bereiches von nur 5 K Breite. Ähnlich abrupt ist auch das Verschwinden der Überstrukturreflexe bei 148(2) K in der Probe mit 12.5%, aber ein schwaches Signal konnte noch bis 159 K verfolgt werden. Die Proben mit höherem Strontiumgehalt zeigen einen kontinuierlicheren Abfall in der Intensität, der schon bei etwa 120 K (14%) bzw. 80 K (15%) beginnt. Oberhalb von 180(2) K (185(2) K) ist in der Probe mit 14% (15%) Strontium die Intensität des Überstrukturreflexes vollständig unterdrückt. Weiterhin ist zu beobachten, daß unterhalb von ca. 55 K eine leichte Zunahme der Intensität bei der 14%-Probe auftritt. Die vollen Halbwertsbreiten der Überstrukturreflexe (Abbildung 5.6) spiegeln das diskontinuierliche bzw. kontinuierliche Verhalten am untersuchten Phasen-

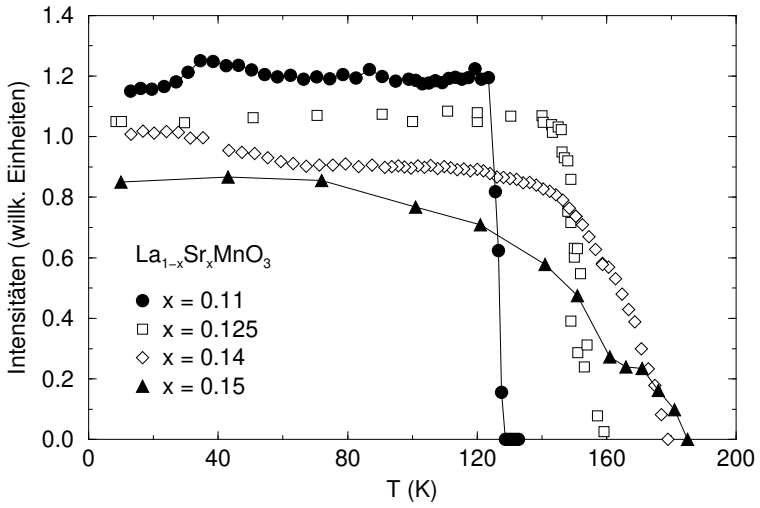


Abbildung 5.5: *Die integralen Intensitäten der Überstrukturreflexe, die eine Vervierfachung der pseudokubischen Einheitszelle anzeigen. Für die Proben mit 11% und 12.5% Strontium nimmt die Intensität sprunghaft bei 127(2) K bzw. bei 150(2) K ab. Bei höherer Sr-Konzentrationen (14% und 15%) ist der Phasenübergang ausgeschmiert, Intensitäten werden beobachtet bis zu 180(2) K und 185(2) K.*

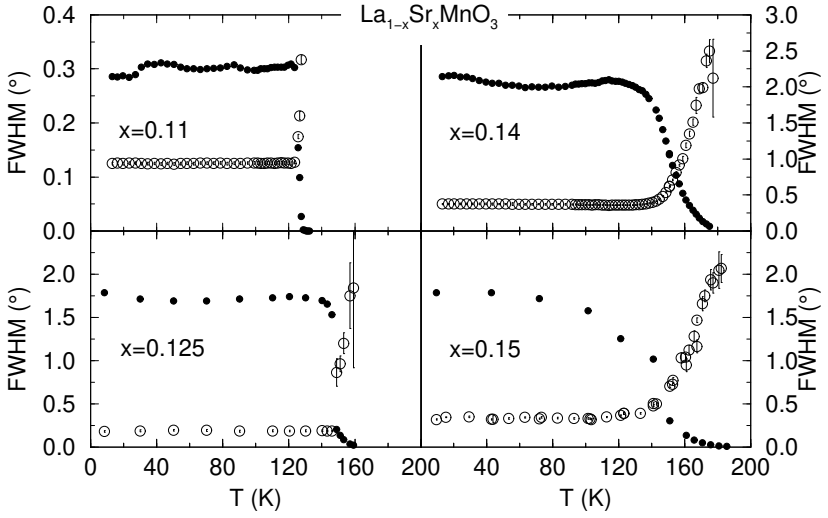


Abbildung 5.6: *Die Maxima der Überstrukturreflexe, aufgetragen zusammen mit der vollen Halbwertsbreite (offene Symbole). Bei den Proben mit 12.5%, 14% und 15% Strontium ist eine starke Zunahme der Halbwertsbreiten zu erkennen. Die strukturellen Phasenübergänge zeigen mit steigender Sr-Dotierung eher einen kontinuierlichen Charakter. Die Übergangstemperaturen, abgelesen aus den Wendepunkten der maximalen Intensitäten, ergeben 150(3) K und 144(10) K bei $La_{0.86}Sr_{0.14}MnO_3$ und $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$.*

$La_{1-x}Sr_xMnO_3$	$T_{\min}$	$T_{\max}$	ξ_0	ξ_{PT}	T_c
x = 0.11	124(1) K	129(1) K	250(50) Å	98(2) Å	126(1) K
x = 0.125	146(2) K	159(2) K	125(25) Å	17(4) Å	148(2) K
x = 0.14	142(5) K	179(2) K	87(22) Å	12(1) Å	150(3) K
x = 0.15	137(5) K	185(3) K	117(30) Å	15(2) Å	144(10) K

Tabelle 5.2: *Bei $T_{\min}$ beginnt die Breitenzunahme des Überstrukturreflexes, bei $T_{\max}$ wird keine Intensität mehr beobachtet und bei T_c liegt der Wendepunkt der Maxima, aufgetragen gegen die Temperatur. ξ_0 ist die Korrelationslänge bei tiefen Temperaturen, ξ_{PT} kennzeichnet die aus der Halbwertsbreite gewonnene Korrelationslänge direkt am Phasenübergang.*

übergang wider. Die Halbwertsbreite des (2.25,0,0)-Reflexes der 11%-Probe steigt innerhalb von 4 K von 0.125(5)° auf 0.32(1)° an, hingegen ist die Zunahme der Halbwertsbreite bei der 15%-Probe in einem Bereich von 50 K zu beobachten. Tabelle 5.2 gibt den Temperaturbereich der Phasenumwandlung an, wenn als untere Grenze die Verbreiterung der Reflexe und als obere Grenze das Verschwinden der Intensität angenommen wird. Die als T_c bezeichneten Werte entsprechen den Wendepunkten der ebenfalls in Abbildung 5.6 gezeigten Maxima der Überstrukturreflexe.

Aus den beobachteten Halbwertsbreiten kann auf die Korrelationslänge ξ der Überstruktur geschlossen werden. Bei einer Bestimmung dieser Werte muß, neben der Auflösung des Experiments, auch noch berücksichtigt werden, daß eine orthorhombische Aufspaltung des Überstrukturreflexes zu einer zusätzlichen Verbreiterung führt, die nicht in die Berechnung von ξ einfließen darf. Dieser Effekt konnte in der Probe mit 12.5% Strontium beobachtet werden. Zur Kompensation wurden die Daten mit 2 Lorentzprofilen angepaßt, die gezeigten Breiten in Abbildung 5.6 sind die der einzelnen Linien. Direkt am Phasenübergang beträgt die beobachtete Korrelationslänge bei drei der untersuchten Proben zwischen 12 Å und 17 Å. Diese Werte passen sehr gut zur beobachteten Vervierfachung, denn bei einer Gitterkonstanten von etwa 3.9 Å ist die Größe der Einheitszelle 4×3.9 Å $= 15.6$ Å.

5.3 Interpretation der Meßergebnisse

In vier Proben der Dotierungsserie $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ mit $x = 0.11$, $x = 0.125$, $x = 0.14$ und $x = 0.15$ wurden jeweils die neu auftretenden Überstrukturreflexe, die eine Vervierfachung der pseudokubischen Einheitszelle anzeigen, als auch die aufgrund der orthorhombischen Verspannungen der kubischen Perovskitstruktur auftretenden Reflexe im Temperaturbereich zwischen 9 K und 300 K untersucht. Da die Vervierfachung möglicherweise durch einen Ladungsordnungseffekt verursacht wird [88, 132], sollen die zugehörigen Reflexe als CO-Reflexe (CO = charge order) bezeichnet werden. Die Reflexe, die durch Veränderungen der orthorhombischen Zelle beeinflußt sind, werden im Folgenden JT-Reflexe benannt, da ihre Intensität zumindest qualitativ Rückschlüsse auf die kooperativen Jahn-Teller-Verzerrungen erlaubt. Ein Beispiel für diesen Zusammenhang zeigt Abbildung 5.7 für die Probe mit 12.5% Strontium. In der ein-

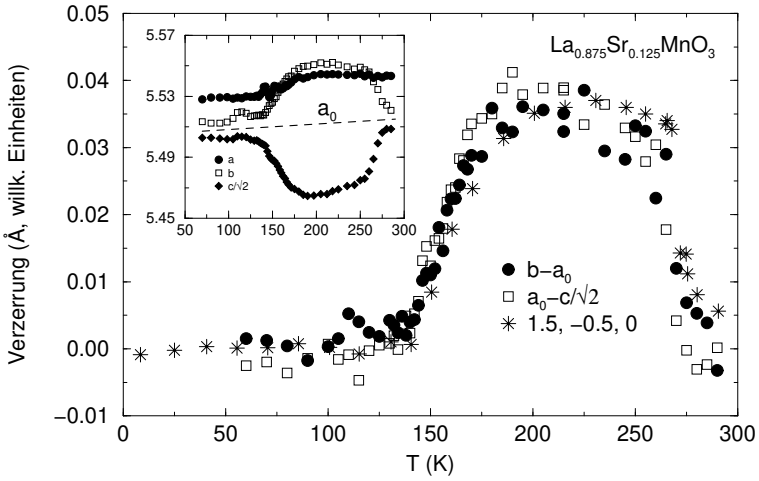


Abbildung 5.7: *Die Zunahme der Intensität des (1.5,-0.5,0)-Reflexes zwischen 150 K und 270 K markiert den Bereich kooperativer Jahn-Teller Verzerrungen in $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$ wie ein Vergleich mit den Gitterparametern zeigt. Die Veränderungen von b und c relativ zu einem in der Temperatur linearen mittleren Gitterparameter a_0 sind direkt auf die Intensitätszunahme des (1.5,-0.5,0)-Reflexes skalierbar.*

gebetteten Grafik sind die Gitterparameter[2] dieser Probe gezeigt. Im Temperaturbereich zwischen 150 K und 270 K wird eine Verlängerung von *b* und eine Verkürzung von *c* beobachtet, die in etwa jeweils 0.7% ausmacht. Kooperative Jahn-Teller Verzerrungen in der *a,b*-Ebene, bei der ein besetztes $3d_{x^2-r^2}$-Orbital von vier $3d_{y^2-r^2}$-Orbitalen umgeben ist, sind verantwortlich für die Veränderung der Gitterparameter. Die Sauerstoffplakette, die ein Mn-Atom in der *a,b*-Ebene umgibt, ist zu einer Raute verzerrt, die zwei unterschiedlichen Mn-O Abstände betragen 1.92(1)Å und 2.07(1)Å [91]. Die längere Mn-O Bindung rotiert zur *b*-Achse und erzeugt so die orthorhombische Aufspaltung. Ein Maß für die verstärkte Verzerrung sind die Differenzen $b - a_0$ und $a_0 - c/\sqrt{2}$, wobei a_0 einen mittleren Gitterparameter bezeichnet, der nur linear mit der Temperatur variiert (siehe Abbildung 5.7). Aufgetragen gegen die Temperatur ist es möglich, die Intensität eines halbzahligen Überstrukturreflexes (abzüglich der nahezu konstanten Intensität unterhalb von 150 K) auf die Verzerrung der Gitterparameter zu skalieren. Somit ist der proportionale Zusammenhang zwischen den Reflexintensitäten mit dem kooperativen JT-Effekt auch experimentell bestätigt. Aus Abbildung 5.4 kann eine Zunahme der integralen Intensität des (1.5,-0.5,0)-Reflexes der Probe mit 12.5% Strontium im Bereich zwischen 150 K und 270 K um 40(2)% abgelesen werden. Ein Vergleich mit Tabelle 5.1 zeigt neben der qualitativen auch eine akzeptable Übereinstimmung der relativen Änderungen, z.B. ist der (1.5,0.5,0)-Reflex bei 200 K um 56% stärker als bei 100 K, der (2,0,0.5)-Reflex ist um 36% größer bei 200 K.

Die Abbildung 5.4 zeigt, daß mit zunehmender Sr-Dotierung der Temperaturbereich, in dem ein kooperativer JT-Effekt auftritt, kleiner wird. In der Probe mit 15% Strontium ist überhaupt keine Erhöhung der Intensität mehr zu beobachten. Während die Unterdrückung

[2]Gemessen von O. Friedt, Universität zu Köln

der kooperativen JT-Phase bei tiefen Temperaturen bislang nicht völlig verstanden ist, ist eine Erklärung für den strukturellen Phasenübergang in die JT-Phase hinein möglich. Dieser Übergang findet bei ca. 330 K (11%) [91], 270(2) K (12.5%) und 266(4) K (14% Strontium) statt. Es handelt sich um einen Ordnungs-Unordnungsübergang, der in der Sr-freien Probe $LaMnO_3$bei $\sim$750 K auftritt [97]. Die JT-Ione-Mn^{3+} verzerren den umgebenden Sauerstoffoktaeder auch dann, wenn die kristallographische Struktur dies nicht zeigt [63]. Unterhalb der Ordnungstemperatur bilden diese Verzerrungen eine langreichweitige Ordnung mit den zu beobachtenden Effekten auf die Gitterparameter, aber z.B. auch auf den elektrischen Widerstand ([122], siehe auch Abbildung 5.10). Mit zunehmender Strontium-Dotierung wird dieser struk-

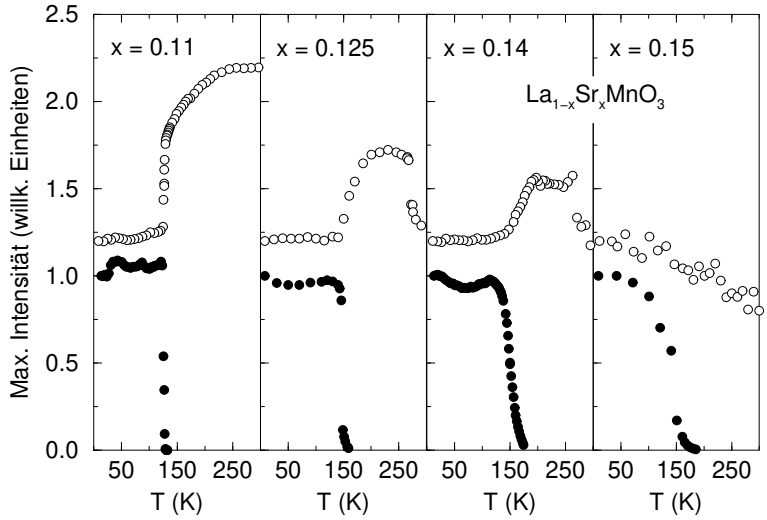


Abbildung 5.8: *Die maximalen Intensitäten der JT- und der CO-Reflexe zeigen, daß eine Vervierfachung der pseudokubischen Einheitszelle (volle Symbole) in keiner der untersuchten Proben zugleich mit den kooperativen Jahn-Teller Verzerrungen (angezeigt durch die offenen Symbole) auftritt. Die Abgrenzung dieser zwei Phasen ist sehr scharf für die Proben mit* $x = 0.11$ *und* $x = 0.125$*, während bei* $La_{0.86}Sr_{0.14}MnO_3$ *eine Verbreiterung des Übergangs auf 37 K zu beobachten ist.*

turelle Übergang zu tieferen Temperaturen hin verschoben, oberhalb von einer Dotierung von ca. 14.5(5)% Strontium tritt die Phase mit kooperativen JT-Verzerrungen überhaupt nicht auf. Die durch die Dotierung eingebrachten Löcher entzerren lokal die Sauerstoffoktaeder, da Mn^{4+} kein JT-Ion ist. Dadurch wird die Stabilität der langreichweitigen Ordnung geschwächt und die Übergangstemperatur reduziert. Die Dotierungsgrenze, ab der keine kooperativen Verzerrungen mehr beobachtet werden, kann mit einem einfachen Perkolationsmodell von A. J. Millis [67] abgeschätzt werden. Wird angenommen, daß ein Mn^{4+}-Ion den umgebenden Sauerstoffoktaeder entzerrt und dadurch auch vier weitere Oktaeder innerhalb der gleichen Ebene beeinflußt (insgesamt also 5), so ergibt sich bei einer Perkolationsgrenze von 0.3 im kubischen Gitter $(1 - 0.3)/5 = 0.14$ als Grenze für ein mögliches Auftreten der Phase mit kooperativen JT-Verzerrungen. Bei einer Entzerrung von 70% aller Sauerstoffoktaeder kann also noch eine langreichweitige Ordnung der Orbitale stattfinden. Diese so bestimmte Grenze von 14% Strontium paßt erstaunlich gut in Bezug auf das System $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, ist aber weniger exakt in

$Nd_{1-x}Ca_xMnO_3$ mit einer Grenze bei eher 10% [119]. Eine exakte Erklärung für die Grenze im Phasendiagramm zwischen langreichweitiger Orbitalordnung und nur lokal auftretenden JT-Verzerrungen muß also auch die relativen Ionenradien berücksichtigen.

Abbildung 5.8 zeigt noch einmal die Intensität der JT-Reflexe. Von links nach rechts ist die Abnahme der Intensität im Temperaturbereich, in dem der kooperative JT-Effekt auftritt, zu beobachten. Zusätzlich sind die Intensitätsverläufe der CO-Reflexe der vier Proben gezeigt. Der strukturelle Phasenübergang in eine Tieftemperaturphase, welche durch die Vervierfachung der pseudokubischen Zelle angezeigt wird, geht einher mit der Unterdrückung der kooperativen JT-Phase in den Proben mit $x \leq 0.14$. Mit zunehmender Schwächung der kooperativen JT-Phase zeigt sich eine Ausschmierung des Phasenübergangs (siehe auch Tabelle 5.2).

Yamada *et al.* [132] interpretieren die Vervierfachung der Einheitszelle durch eine Anordnung der Ladungsträger, so wie in Abbildung 5.9 gezeigt. Ebenen, in denen die Anordnung der Löcher in a- und b- Richtung jeweils eine Verdoppelung der pseudokubischen Einheitszelle verursachen, wechseln sich ab mit ladungsträgerfreien Ebenen, die kooperative JT-Verzerrungen zeigen. Die Vervierfachung ergibt sich durch die Anordnung der Löcher in der $(z = 2)$-Ebene

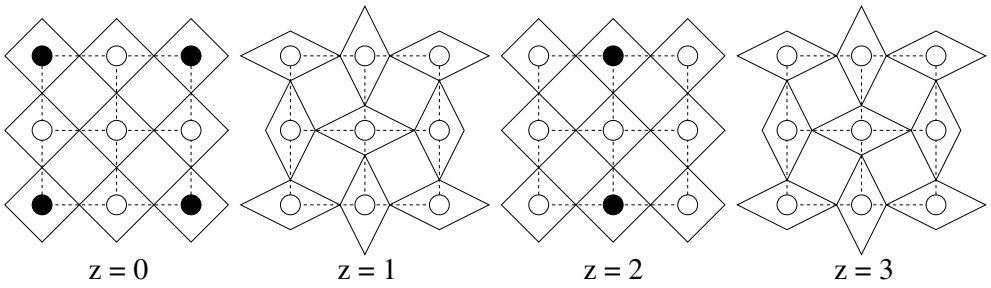


Abbildung 5.9: *Im Ladungsordnungsmodell von Yamada et al. [132] wechseln sich in c-Richtung Ebenen mit Ladungsträgern (volle Kreise, Mn^{4+}) und Ebenen ohne Ladungsträger ab. An den Ecken der Rauten befinden sich die Sauerstoffatome. Jede zweite Ebene zeigt kooperative JT-Verzerrungen. Diese Anordnung entspricht einer Dotierung mit 12.5% Strontium.*

relativ zur $(z = 0)$-Ebene. Aufgrund der orthorhombischen Verzerrung des Gitters sind die Plätze der Löcher in diesen Ebenen kristallographisch verschieden und nur deshalb sind Reflexe mit der Indizierung (0,0,$n_l \pm \frac{1}{4}$) erlaubt (n_l ganzzahlig). Die gezeigte Verteilung der Ladungsträger entspricht einer Dotierung mit 12.5% Strontium.

Der Verlauf des elektrischen Widerstandes[3] in der Probe $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$ in Abbildung 5.10 zeigt beim Übergang in die Tieftemperaturphase einen sprunghaften Anstieg in Übereinstimmung mit einer Lokalisation der Ladungsträger im Modell aus Abbildung 5.9. Überhaupt ist im Rahmen dieses Modells eine weitgehende qualitative Erklärung für das Auftreten der Tieftemperaturphase möglich. Widersprüchlichkeiten, die leider auch vorhanden sind, werden im Abschnitt 5.4 erörtert.

Das Temperaturverhalten des Widerstandes und der JT-Verzerrungen der Probe mit 12.5% Strontium (Abbildungen 5.10 und 5.4) legen eine Gliederung in vier Bereiche nahe. Beginnend bei Raumtemperatur ergeben sich:

[3] Gemessen von S. Uhlenbruck, Universität zu Köln

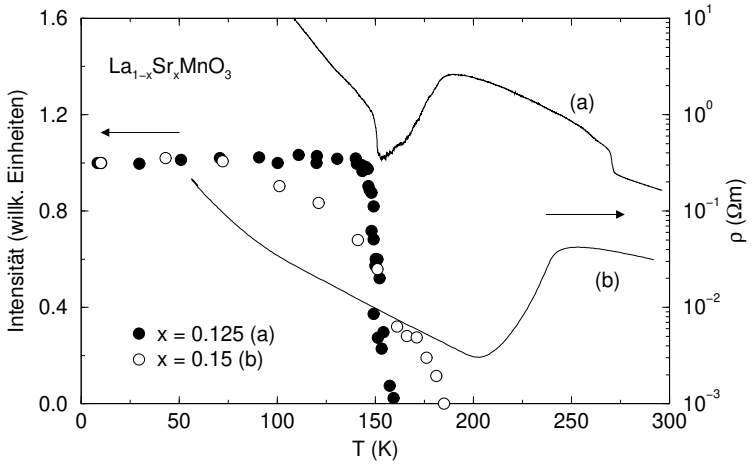


Abbildung 5.10: *Dargestellt sind integrale Intensitäten und der spezifische Widerstand als Funktion der Temperatur. Das Auftreten des CO-Reflexes in $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$ ist mit einer sprunghaften Zunahme des elektrischen Widerstandes verbunden. In der Probe mit 15% Strontium steigt der Widerstand kontinuierlich mit fallender Temperatur unterhalb von ca. 210 K, doch das Auftreten der strukturellen Tieftemperaturphase hat keinen ähnlich starken Einfluß auf den Widerstand wie in der geringer dotierten Probe (Widerstandsdaten aus [121]).*

1)	>300 K bis 270(2) K	halbleitend, keine kooperativen JT-Verzerrungen, PM
2)	270(2) K bis ∼187 K	halbleitend, koop. JT-Verzerrungen, PM
3)	∼187 K bis 148(2) K	metallisch, reduzierte JT-Verzerrungen, FM
4)	<148(2) K	halbleitend, Lokalisation, keine koop. JT-Verzerrungen, FM

Die Unterscheidung der Bereiche 1 und 2 ergibt sich durch den strukturellen Übergang in die Phase mit kooperativen JT-Verzerrungen, der eine Vergrößerung des Widerstands bewirkt. Dabei sind die Ladungsträger umgeben von einer inversen JT-Verzerrung, da Mn^{4+} das vierte Elektron in der $3d$-Schale fehlt. Diese Verzerrungswolke (inverses JT-Polaron) muß mit durch das Gitter bewegt werden [39, 77]. Die Widerstandszunahme ergibt sich daher durch die abnehmende Mobilität der Löcher im Falle der langreichweitigen Ordnung der $3d_{(x,y)^2}$-Orbitale, die das self-trapping der Polarone verstärkt, also die benötigte Aktivierungsenergie zum Ladungstransport erhöht. Aus den Widerstandsdaten ergeben sich mit $\rho(T) \propto \exp(\Delta/k_BT)$ Aktivierungsenergien Δ von 0.11 eV (T > 270 K) und 0.14 eV (T < 270 K).

Unterhalb von ∼187 K wird in der Probe mit $x = 0.125$ ein magnetisches Moment von ca. $0.45\mu_B$ pro Mn-Atom beobachtet [35]. Dieser einsetzende Ferromagnetismus (oberhalb von 187 K ist die Probe paramagnetisch) induziert über den Doppelaustausch ein metallisches Verhalten in Bereich 3. Die damit erhöhte Mobilität der Ladungsträger reduziert die Ausprägung der kooperativen JT-Phase, wie an der abnehmenden Intensität des JT-Reflexes in Abbildung 5.4 und 5.8 zu beobachten ist. Durch den Ferromagnetismus wird also der strukturelle Phasenübergang, der bei 270 K zu beobachten ist, wieder rückgängig gemacht. Kawano *et al.* [50] sprechen von einem re-entrant behaviour.

Die Tieftemperaturphase setzt in $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$ bei ∼148 K ein. Es handelt sich um

einen diskontinuierlichen Phasenübergang, unterhalb von 148 K sind die Intensitäten von JT- und CO-Reflexen konstant. Der elektrische Widerstand erhöht sich an diesem Phasenübergang sprunghaft um den Faktor 3, das magnetische Moment steigt auf einen Wert von ca. $0.52\mu_B$ pro Mn-Atom an [35]. Diese Beobachtung widerspricht dem Wechselspiel von hoher Ladungsträgermobilität einerseits und Ferromagnetismus andererseits im Doppelaustauschmodell. Verständlich wird dieses Verhalten aber im Modell von Yamada *et al.* [132], das die Lokalisation der Ladungsträger mit einem ferromagnetischen Moment verbindet. In $LaMnO_3$ sind die Mn-Spins innerhalb der *a,b*-Ebenen ferromagnetisch und senkrecht zur *a,b*-Ebene antiferromagnetisch gekoppelt. Bei einer Ordnung der dotierten Ladungsträger in $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$ in jeder zweiten Ebene sind also immer Ebenen der gleichen Spinrichtung mit 25% Löchern besetzt. Es bleibt ein Gesamtmoment, dessen Größe einfach abgeschätzt werden kann mit $4.3\mu_B \cdot 0.25/2 = 0.54\mu_B$ pro Mn-Atom, wobei $4.3\mu_B$ die maximale Magnetisierung eines einzelnen Mn^{3+}-Ions ist[4]. Die Übereinstimmung mit dem Meßwert ist erstaunlich exakt, sollte aber nicht überinterpretiert werden. Tabelle 5.3 zeigt die Magnetisierung der vier untersuchten Proben bei tiefen Temperaturen zusammen mit den Werten, die sich aus der linearen Abschätzung ergeben.

Dotierung	Messung (μ_B)	$4.3 \cdot$ x
x = 0.11	0.49	0.47
x = 0.125	0.52	0.54
x = 0.14	0.53	0.60
x = 0.15	0.71	0.65

Tabelle 5.3: *Vergleich der von J. Geck gemessenen magnetischen Momente [35] bei einem angelegten Feld von 500 Oe mit einer linearen Abschätzung basierend auf der Separation von Ladungsträgern in jede zweite ab-Ebene.*

In der Probe $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$ lassen sich die beobachteten Überstrukturreflexe, der elektrische Widerstand und auch das magnetische Moment im Modell von Yamada *et al.* [132] erfolgreich beschreiben. Unter der Annahme, daß die Ordung der Löcher zusammen mit den JT-Verzerrungen in den jeweils angrenzenden Ebenen ein stabiler Zustand des Systems ist, gilt das beschriebene Szenario in gleicher Weise auch für die Proben mit 11%, 14% und 15% Strontium mit kleinen Störungen in der Anordnung der Ladungsträger aufgrund der von $\frac{1}{8}$ abweichenden Dotierung.

Der mehr und mehr kontinuierliche Charakter des Phasenübergangs, wie er am Intensitätsverlauf der CO-Reflexe zu beobachten ist, korreliert mit der Ausprägung der kooperativen JT-Ordnung bei höheren Temperaturen. Während es sich bei der 11% Probe zweifellos um einen Phasenübergang 1. Ordnung handelt, ist es schwierig, dies auch bei der Probe mit 15% Strontium zu erkennen, bei der der Übergang über einen Bereich von fast 50 K verschmiert. Sowohl der Verlauf der Intensität als auch der Halbwertsbreite des CO-Reflexes entspricht nicht dem Potenzverhalten, das bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung auftreten sollte. Eine Verbreiterung eines Übergangs erster Ordnung kann zwar durch Defekte in der Kristallstruktur

[4] Dieser Wert basiert auf einer linearen Extrapolation der experimentell bestimmten Magnetisierungen (aus [4]) von $LaMn0_{3+\delta}$ mit 6% und 30% Mn^{4+}.

erzeugt werden, wie z.B. für distortive Phasenübergänge erster Ordnung gezeigt wurde [31]. Dieses Szenario trifft aber wohl nicht bei den Proben mit 14% und 15% Strontium zu, denn Messungen der spezifischen Wärme an diesen Proben zeigen ein Verhalten, das einem Übergang 2. Ordnung entspricht [58]. Es läßt sich spekulieren, daß die Übergänge in die Ladungsordnungsphase der Proben mit 11% und 12.5% ohne die bei höheren Temperaturen auftretende, kooperative JT-Phase ein erhöhtes T_c und ebenfalls einen verbreiterten, kontinuierlichen Übergang zeigen würden.

5.4 Anforderungen an ein Modell der Tieftemperaturphase

Im vorherigen Abschnitt konnte gezeigt werden, daß das Modell von Yamada *et al.* [132] für die Tieftemperaturphase von $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ im Bereich von $x = \frac{1}{8}$ recht erfolgreich in der Verknüpfung der Meßergebnisse ist. Dennoch treten einige Unklarheiten auf, die nur bedingt mit dem Modell in Einklang zu bringen sind. Problematisch sind vor allem:

- Der Widerstandsverlauf von $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$
- Die Stärke der Überstrukturreflexe der Vervierfachung
- Die nahezu kubische Struktur

In $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ wird eine Vervierfachung der Struktur unterhalb von ca. 185 K beobachtet (siehe Abbildung 5.5). In der linearen Auftragung der Widerstandsdaten in Abbildung 5.11 ist bei dieser Temperatur keine Veränderung des Widerstandverlaufs zu erkennen. Wie in Abbildung 5.10 zu erkennen, befindet sich bei ca. 205 K ein Minimum im Widerstand, unterhalb dieser Temperatur wird in der logarithmischen Auftragung ein großer linearer Bereich beobachtet. Im Modell von Yamada *et al.* [132] ist jede zweite Ebene mit 25% Löchern besetzt, bei der Dotierung von $x = 0.15$ entspricht das einem Anteil von 83% der vorhandenen Ladungsträger. Eine starke Lokalisation der Löcher, also eine starke Kopplung an das Gitter in Form einer inversen JT-Verzerrung erscheint vor dem Hintergrund eines unveränderten Widerstandverlaufs wenig wahrscheinlich. Im Gegensatz dazu deutet die sprunghafte Zunahme des Widerstands in der Probe mit $x = 0.125$ auf eine klare Reduzierung der Mobilität der Löcher hin. Das unterschiedliche Verhalten dieser zwei Proben wird im Ladungsordnungsmodell nicht klar.

Aus Abbildung 5.3 ist ersichtlich, daß die Intensitäten der CO-Reflexe in der Größenordnung der JT-Reflexe liegen. Da bei den JT-Reflexen 90% der Intensität auf Streuung am Lanthan zurückzuführen ist, kann davon ausgegangen werden, daß auch die CO-Reflexe zum großen Teil durch eine Auslenkung der La-Atome erzeugt werden. Überstrukturreflexe, die aufgrund einer Ladungsordnung und einer damit einhergehenden Verzerrung der Sauerstoffoktaeder entstehen, haben eine relative Intensität von 10^{-6} ($La_{1.775}Sr_{0.225}NiO_4$ [124]) und 10^{-8} ($La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$ [87, 125]) verglichen mit erlaubten, starken Reflexen. Die hier beobachteten Reflexe sind mehr als 2 Größenordnungen intensiver als im Nickelat, die relative Intensität beträgt also mehr als 10^{-4} und ist damit zu stark, als daß ihre Ursache nur eine Ladungsordnung sein sollte. Diese Vermutung widerspricht dem Modell von Yamada *et al.* [132], das keine Ordnung der $3d_{z^2-r^2}$-Orbitale berücksichtigt, die die Positionen der La-Atome beeinflussen könnte. Bestätigt wird diese Vermutung auch durch die Beobachtung, daß der in dieser Arbeit als

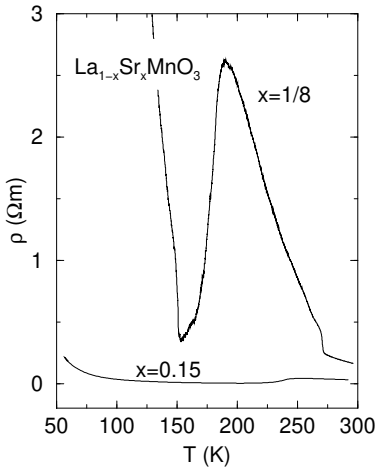


Abbildung 5.11: *Der Widerstandsverlauf der Proben mit $x = 0.125$ und $x = 0.15$. Während der Übergang in die Tieftemperaturphase bei der $\frac{1}{8}$-Probe einen sprunghaften Anstieg verursacht, ist bei der Probe mit $x = 0.15$ keine Auswirkung auf den Widerstand zu beobachten (aus [121]).*

CO-Reflex bezeichnete Überstrukturreflex in einem Röntgenbeugungsexperiment keine resonante Überhöhung an der Mn^{4+}-K-Kante erfährt. Daraus schließen Endoh *et al.* [32], daß keine Ladungsordnung vorliegt. Diese experimentelle Beobachtung ist im Einklang mit der Einschätzung, daß hauptsächlich die La-Atome zur Streuung beitragen, da deren Auslenkung natürlich keine Resonanz an der Mn-K-Kante erzeugen kann. Genau deshalb darf aber auch nicht direkt geschlossen werden, daß keine Ladungsordnung existiert. Geht die Ladungsordnung einher mit einer wie auch immer gearteten Orbitalordnung, die in der Lage ist, die La-Atome leicht zu verschieben, so wird der zugehörige Überstrukturreflex an einer Mn-K-Kante niemals resonant überhöht sein.

Ebenso problematisch ist die pseudokubische Struktur der Tieftemperaturphase, deren Gitterparameter nahezu identisch zur Raumtemperaturphase sind ($\frac{1}{8}$-Probe, Abbildung 5.7 oder auch [50]). Bei Raumtemperatur liegt keine Ordung der $3d_{(x,y)^2}$-Orbitale vor, bei tiefen Temperaturen hingegen, so das Modell von Yamada *et al.* [132], zeigt jede zweite Ebene einen kooperativen JT-Effekt. Es scheint nicht plausibel, daß eine Ordnung der Orbitale die mittlere Struktur gänzlich unverändert lassen sollte, hat doch die Phase mit kooperativen JT-Verzerrungen (bei der $\frac{1}{8}$-Probe zwischen $\sim$148 K und $\sim$270 K) einen großen Einfluß auf diese. Neben den Gitterparametern gibt es weitere Hinweise auf die Ähnlickeiten der Struktur in der Tieftemperaturphase und bei Raumtemperatur. Kiryukhin *et al.* [56] ist es gelungen, in $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$ mittels Einstrahlung von Photonen mit 8 keV einen strukturellen Phasenübergang zu induzieren, bei dem die Vervierfachung der pseudokubischen Zelle unterdrückt wird [5]. Die nach der Bestrahlung auftretende Phase ähnelt der Hochtemperaturphase ohne kooperative JT-Verzerrungen. Erstaunlicherweise ist diese Phase stabil, auch nachdem die Bestrahlung beendet wurde. Die ursprüngliche Tieftemperaturphase konnte nur durch zwischenzeitliches Aufheizen über den Phasenübergang bei ca. 148 K erneut erreicht werden. Trotz dieser Gemeinsamkeiten der Phasen muß es natürlich eine Erklärung für die Vervierfachung der pseudokubischen Zelle bei tiefen Temperaturen geben.

Aufgrund der hier geschilderten Probleme, das Modell von Yamada *et al.* [132] mit allen vorliegenden experimentellen Daten in Einklang zu bringen, kann zweifellos geschlossen werden, daß noch keine endgültige Beschreibung der Tieftemperaturphase in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ im

[5] Bei einer Photonenenergie von 100 keV oder gar 120 keV wird dergleichen nicht beobachtet.

Bereich einer Dotierung um $x = \frac{1}{8}$ existiert. Die Vervierfachung der pseudokubischen Zelle scheint eine Ordnung der $3d_{z^2-r^2}$-Orbitale zu verlangen. Eine Orbitalordnung, bei der in etwa die Gitterparameter der ungeordneten Raumtemperaturphase erhalten bleiben, benötigt eine Ausrichtung der e_g-Orbitale zu gleichen Teilen in x, y und z-Richtung. Die Anordung der Ladungsträger muß, falls sie denn vorliegt, der Orbitalordnung folgen, da für alle untersuchten Dotierungen die Überstrukturreflexe immer exakt eine Vervierfachung der pseudokubischen Zelle anzeigen. Weiterhin muß das ferromagnetische Moment auch in der Tieftemperaturphase von $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ um $x = \frac{1}{8}$ mit zunehmender Dotierung ansteigen.

5.5 Die Orbitalordnung in $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$

Die Anordnung der Ladungsträger und Orbitale im ferromagnetischen, isolierenden Bereich (FI) des Phasendiagramms von $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (siehe Phasendiagramm in Abbildung 4.2) ist zur Zeit noch nicht bekannt. Die Nutzung der resonanten Röntgenbeugung an der Mn-K-Kante zur Aufklärung der Orbitalordnung ist noch nicht erfolgreich gelungen, denn die Untersuchungen von Endoh *et al.* [32] haben meines Erachtens noch nicht zu einer korrekten Beschreibung der Tieftemperaturphase geführt. Möglicherweise könnte eine Kombination aus der Rietveld- und der Maximum-Entropy-Methode (MEM), wie sie erfolgreich an Pulverdaten von $NdSr_2Mn_2O_7$ angewandt wurde [110], die Orbitalordnung in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ klären. Durch die Vervierfachung der Struktur enthält die Einheitszelle allerdings acht mal die Formeleinheit $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ mit über 800 Elektronen. Es ist daher fraglich, ob die nötige Genauigkeit im Experiment erzielt werden kann, um die d-Orbitale des Mangans sichtbar zu machen. In diesem Abschnitt wird kurz über die Untersuchungen mit resonanter Röntgenbeugung an $La_{1.78}Sr_{0.12}MnO_3$ berichtet. Im Anschluß daran wird ein Modell für die Orbitalordnung der Tieftemperaturphase von $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$ vorgestellt, das ohne Ladungsordnung auskommt.

Endoh *et al.* [32] haben die Intensität der resonanten Streuung an einem (3,0,0)-Reflex (orthorhombischen Notation) von $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ untersucht. Das Signal verschwindet oberhalb der Tieftemperaturphase bei $\sim$145 K [32]. In undotiertem $LaMnO_3$ wurde dieses Signal auch im Bereich der kooperativen Jahn-Teller-Verzerrungen beobachtet, die in der mit 12% an Strontium dotierten Probe zwischen $\sim$145 K und 291 K auftreten [79]. In $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ wird also der (3,0,0)-Reflex in der JT-Phase nicht beobachtet. Daraus folgern Endoh *et al.* [32], daß das vierte d-Elektron von Mn^{3+} nicht das $d_{z^2-r^2}$-Orbital sondern ein hybridisiertes Orbital aus $d_{x^2-y^2}$ und $d_{z^2-r^2}$ besetzt. Bei der Rotation der Probe um den Streuvektor wird die gleiche zweizählige Symmetrie wie in $LaMnO_3$ gemessen. Diese Beobachtung ist in Einklang mit einer antiferrodistortiven Ordnung der $d_{(x,y)^2}$-Orbitale wie sie in $LaMnO_3$ beobachtet wird, aber auch mit einer alternierenden Anordnung der $d_{x^2-y^2}/d_{z^2-r^2}$- Hybridorbitale [47].

Die pseudokubische Struktur in der Tieftemperaturphase von $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ um $x = \frac{1}{8}$ herum ist möglicherweise ein Hinweis darauf, daß die e_g-Orbitale hybridisieren und daher der Jahn-Teller-Effekt sehr gering ausfällt, so wie es in dem Modell von Endoh *et al.* [32] angenommen wird. Das Verschwinden des (3,0,0)-Reflexes bei $\sim$145 K kann aber nicht als Beweis für diese Hypothese herangezogen werden. In der in dieser Arbeit verwendeten pseudokubischen Notation entspricht dem (3,0,0)- ein (1.5,0,0)-Reflex. Die halbzahligen Reflexe sind aber gerade sensitiv auf kooperative Jahn-Teller-Verzerrungen, wie Abbildung 5.4 eindeutig zeigt.

In den in dieser Arbeit präsentierten Daten verschwindet der betrachtete Überstrukturreflex nicht, sondern steigt mit dem Eintritt in die JT-Phase sogar noch an. Diese Diskrepanz zwischen den resonanten Messungen an der Mn^{4+}-Kante und den Messungen mit Photonen von 100 keV bis 120 keV (die im Einklang mit Neutronenmessungen aus [132] sind) ist völlig unverständlich. Die Hybridisierung der e_g-Orbitale ist experimentell nicht erwiesen. Eine weitere Schwachstelle des Vorschlags von Endoh *et al.* [32] ist die unberücksichtigte Vervierfachung der pseudokubischen Einheitszelle. Zwar werden die entsprechenden Überstrukturreflexe auch bei der Verwendung von Photonen mit ca. 6500 eV beobachtet, da aber keine resonante Überhöhung an der Mn^{4+}-K-Kante auftrat, wurde diese nicht im Modell für die Orbitalordnung der Tieftemperaturphase eingebracht.

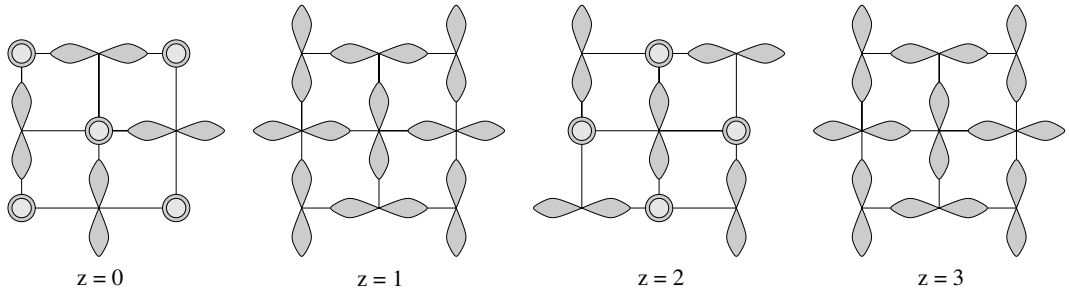


Abbildung 5.12: *Eine mögliche Anordnung der $d_{(z^2-r^2}$-Orbitale in der Tieftemperaturphase von $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ um $x = \frac{1}{8}$. Löcher sind hier nicht eingezeichnet, da sie im Gegensatz zu den Orbitalen keine feste Ordnung einnehmen. Die Kreissymbole stehen für die Ausrichtung eines d-Orbitals in z-Richtung, senkrecht zur Bildebene.*

Neben dem von Yamada *et al.* [132] propagierten Vorschlag der Polaronordnung in $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$ mit 25% Mn^{4+} in jeder zweiten *a,b*-Ebene (siehe Abbildung 5.9) gibt es noch die rechnerische Möglichkeit mit 50% Mn^{4+} in jeder vierten *a,b*-Ebene. Bei der Anordnung der Ladungsträger kann dann die Verteilung von $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ übernommen werden (siehe Abbildung 4.3). Die Vervierfachung der Einheitszelle würde sich auf diese Weise zwanglos ergeben. Da aber in $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ bei leicht abweichender Dotierung von $x = 0.5$ inkommensurable Anordnungen der Ladungsträger beobachtet wurden [25, 74], ist diese Variante für $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ in der Umgebung von $x = 0.125$ eher unwahrscheinlich. Die Tasache, daß für alle vier untersuchten Proben mit einer Sr-Dotierung zwischen 11% und 15% die Überstrukturreflexe immer genau eine Vervierfachung der pseudokubischen Einheitszelle anzeigen, legt nahe, daß die Ordnung von Mn^{3+} und Mn^{4+} nicht die maßgebliche Ursache für die Überstruktur ist.

Abbildung 5.12 zeigt eine denkbare Anordnung der d-Orbitale in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. Die Mobilität der Löcher ist dabei aufgrund der inversen Verzerrungen an einem Mn^{4+}-Platz reduziert, so wie es auch in der Jahn-Teller-Phase beobachtet wird. In dem Modell wird das $d_{z^2-r^2}$-Orbital an jedem vierten Platz besetzt, die x- und y-Ausrichtungen teilen sich die restlichen Gitterplätze. Wenn nun die dotierten Löcher bevorzugt die im Modell mit halbvollen $d_{(x,y)^2}$-Orbitalen besetzten Plätze einnimmt, so würde man eine mittlere pseudokubische Struktur erwarten können. In den Ebenen $z = 1$ und $z = 3$ wäre analog zum undotierten $LaMnO_3$ mit Ferromagnetismus zu rechnen. Die Ausrichtung der Spins in den Ebenen $z = 0$ und $z = 2$

dürfte frustriert sein, da die $d_{z^2-r^2}$-Oritale ferromagnetisch an die darüber und darunter liegenden Ebenen ankoppelt, die $d_{(x,y)^2}$-Orbitale aber eine antiparallele Ausrichtung bevorzugen würden. Eine Möglichkeit, dieser Frustration zu entgehen, wäre der bevorzugte Aufenthalt der Löcher an diesen Positionen im Gitter. Demnach wäre ein zunehmend ferromagnetisches Verhalten dieser Orbitalordnung mit steigender Dotierung zu erwarten. Eine Vervierfachung der Einheitszelle in diesem Modell ist gegeben durch die besetzten $d_{z^2-r^2}$-Orbitale in jeder zweiten Ebene, die durch eine Translation entlang [1,0,0] oder [0,1,0] ineinander überführt werden können.

5.6 Zusammenfassung der Messungen an den Manganaten

Gering dotiertes $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ mit $x < 0.1$ ist durch die lokale Coulombabstoßung ein Ladungstransfer-Isolator mit antiferromagnetischer Ordnung der Mn-Spins. Eine langreichweitige Ordnung der $d_{z^2-r^2}$-Orbitale wird unterhalb von ca. 750 K beobachtet. Oberhalb von $x \sim 0.17$ ist die Orbitalordnung durch die Beweglichkeit der Ladungsträger unterdrückt. Bedingt durch den Doppelaustausch treten in diesem Bereich des Phasendiagramms gute Leitfähigkeit und Ferromagnetismus auf. Zwischen der antiferromagnetischen, isolierenden und der ferromagnetischen, metallischen Phase wird Ferromagnetismus gleichzeitig mit halbleiterartigem Verhalten beobachtet. Die vier Proben der Serie $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ mit $x = 0.11$, $x = 0.125$, $x = 0.14$ und $x = 0.15$, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, sind diesem Bereich des Phasendiagramms zuzuordnen.

Alle Kristalle zeigten im Temperaturbereich zwischen 8 K und 300 K eine orthorhombische Aufspaltung der fundamentalen Reflexe. Zusätzlich wurde ein hohes Maß an Verzwillingung festgestellt, so daß eine eindeutige Indizierung des reziproken Raumes nicht möglich war. Bei Verwendung einer der Einheitszelle der perfekten Perovskitstruktur entsprechenden pseudokubischen Einheitszelle, konnten die zusätzlichen Reflexe, die auf die orthorhombische Aufspaltung zurückzuführen sind, an halbzahligen Positionen (nicht entlang der <1,0,0>- oder <1,1,0>-Richtungen) beobachtet werden. Diese Reflexe gewinnen an Intensität, falls eine langreichweitige Ordnung der $d_{z^2-r^2}$-Orbitale auftritt, die auch als kooperativer Jahn-Teller-Effekt bezeichnet wird. Das gleiche Verhalten wurde auch bei Überstrukturreflexen an halbzahligen Positionen in <1,0,0>- oder <1,1,0>-Richtung beobachtet. Folgend der Pbnm-Raumgruppe von $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ sind Intensitäten an halbzahligen Positionen in diesen Richtungen allerdings nicht erlaubt. Zusätzlich zu den Verkippungen und Rotationen der Sauerstoffoktaeder, die die orthorhombische Phase bedingen, gibt es also noch weitere die Symmetrie des Gitters erniedrigende Störungen. Als Ursache für das Auftreten dieser Reflexe sind Verzerrungsfelder in der Umgebung der dotierten Strontiumatome wahrscheinlich.

Überstrukturreflexe, die eine Vervierfachung der pseudokubischen Zelle anzeigen, sind in allen untersuchten Proben unterhalb einer Temperatur T_{CO} zwischen 126 K und 150 K gefunden worden. Der Übergang in die durch diese Reflexe angezeigte Tieftemperaturphase ist ein Übergang 1. Ordnung in der Probe mit $x = 0.11$. Mit zunehmender Dotierung verschmiert der Phasenübergang, der Kristall mit 15% an Strontium zeigt einen Übergangsbereich von 48(6) K. Die Verbreiterung des Übergangs ist bedingt durch den kooperativen Jahn-Teller-Effekt, der oberhalb von T_{CO} in den Proben mit 11%, 12.5% und 14% an Strontium beobachtet wird. Es besteht ein klares Konkurrenzverhältnis zwischen der Jahn-Teller-Phase und der Tieftem-

peraturphase, die deutlich voneinander abgegrenzt sind. Je stärker die Ausprägung der Jahn-Teller-Verzerrungen, desto schärfer gestaltet sich der Phasenübergang bei $\mathrm{T_{CO}}$. Es ist sogar möglich, $\mathrm{T_{CO}}$ in $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$ durch die Unterdrückung der Jahn-Teller-Verzerrungen von 148(2) K auf über 160 K zu erhöhen [122].

Als Modell für die Tieftemperaturphase wurde der Vorschlag von Yamada *et al.* [132], der eine Polaronordnung vorsieht, diskutiert. Es zeigte sich, daß die Stärke der Überstrukturreflexe und die immer kommensurable Überstruktur mit einer Vervierfachung aufgrund einer Ladungsordnung nur schwer in Einklang zu bringen sind. Weitere Probleme bereiten die nahezu kubische Struktur der Tieftemperaturphase und der Temperaturverlauf des elektrischen Widerstandes der Probe mit $x = 0.15$, der kaum auf das Auftreten der Überstruktur reagiert.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zeigen eine Vervierfachung der pseudokubischen Einheitszelle, an der neben den d-Orbitalen der Manganate auch das schwerere Element Lanthan teilhaben muß. Aufgrund des Jahn-Teller-Effektes ist eine Orbitalordnung, die über die Verzerrung der Sauerstoffoktaeder auch die Positionen der Atome in der Umgebung betrifft, als Modell für die Tieftemperaturphase denkbar. Zur Klärung der Frage, welche Art der Orbitalordnung nun vorliegt, bieten sich Experimente mit Röntgenstrahlung im resonanten Energiebereich an der Mn-K-Kante an, die möglicherweise einen direkten Hinweis auf eine Ordnung der d-Orbitale enthalten. Neueste Ergebnisse von Endoh *et al.* [32] an Proben aus diesem Dotierungsbereich haben aber noch keine Klärung der Struktur der ferromagnetischen, isolierenden Phase um $x = \frac{1}{8}$ gebracht.

Kapitel 6

Zur Physik der Kuprate am Beispiel von dotiertem La_2CuO_4

Eine Dotierung von zweiwertigen Kationen wie z.B. Strontium oder Barium am La-Platz von La_2CuO_4 verursacht Supraleitung unterhalb einer kritischen Temperatur, die in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ bei etwa $x = 0.15$ am größten ist. Obwohl in den La-Kupraten relativ niedrige maximale Sprungtemperaturen von ca. 38 K auftreten, gehört diese Substanzklasse doch zu den am intensivsten studierten Kupratsupraleitern. Dies hat verschiedene Ursachen: Die Hochtemperatursupraleitung (HTSL) konnte in einem Ba-La-Cu-O-System zuerst beobachtet werden [9] und daher sind die La-Kuprate der Ausgangspunkt für die Erforschung der HTSL. Weiterhin besitzen die La-Kuprate eine einfache Struktur mit nur einer CuO_2-Ebene in der primitiven Einheitszelle. Damit ist $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ eine Modellsubstanz für die Supraleitung in der CuO_2-Ebene, in anderen HTSL wie z.B. $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ treten zusätzlich Wechselwirkungen zwischen zwei CuO_2-Ebenen auf. Die Supraleiter basierend auf La_2CuO_4 sind auch hervorragend geeignet, den Zusammenhang zwischen strukturellen Eigenschaften und der Supraleitung zu studieren. Dotierungen mit Seltenen Erden am La-Platz ermöglichen die gezielte Veränderung der geometrischen Struktur, ohne die elektrische Struktur direkt zu beeinflussen. Dabei werden interessante Phänomene wie z.B. das $\frac{1}{8}$-Problem beobachtet, bei dem es sich um die Unterdrückung der Supraleitung in einer tetragonalen Tieftemperaturphase von $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$ handelt. Dieses Phänomen konnte von Büchner *et al.* [19] in Zusammenhang gebracht werden mit einer Verkippung der Sauerstoffoktaeder, die jeweils ein Cu-Atom umgeben.

Das zentrale Thema dieser Arbeit ist das Studium der Streifenordnung in den CuO_2-Ebenen von Nd-dotierten $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Bislang existiert keine detaillierte Beschreibung der Ladungsordnung in den CuO_2-Ebenen, da die Stärke der bisher durchgeführten Beugungsexperimente mit Neutronen in der Untersuchung des magnetischen Anteils der Streifenordnung liegt. Nicht zuletzt weil es mittlerweile gelungen ist auch in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Streifen zu beobachten [71, 72], ist in den letzten Jahren das Interesse an der Streifenproblematik kontinuierlich gestiegen. Eine Verbindung zur Supraleitung in den CuO_2-Ebenen wird durch die Beobachtung von Streifen in anderen HTSL immer wahrscheinlicher.

Das Auftreten der Ladungsstreifen ist eng verknüpft mit dem $\frac{1}{8}$-Problem und daher auch mit den strukturellen Modifikationen von $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$. In diesem Kapitel werden daher die vier unterschiedlichen strukturellen Phasen der Dotierungsserie $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ vorgestellt, wobei insbesondere auf die Tieftemperaturphasen eingegangen wird. Erste Arbei-

ten zur Klärung der Struktur der tetragonalen Tieftemperaturphase stammen von Axe *et al.* [7] (1989), doch auch in jüngerer Zeit werden Details der Übergänge zwischen den Phasen diskutiert [70]. Anhand von im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wird gezeigt, wie sich die unterschiedlichen Phasen und strukturellen Übergänge in den untersuchten Proben nachweisen lassen. Es folgt eine Diskussion des $\frac{1}{8}$-Problems anhand der Daten von Moodenbaugh *et al.* [69]. Eine mögliche Erklärung für den Zusammenhang von strukturellen Eigenschaften und der Supraleitung bietet das Streifenmodell von Tranquada *et al.* [118]. Das Streifenmodell wird am Ende dieses Kapitels beschrieben, und auch Theorien zur Ursache und Beschreibung der Streifen werden angesprochen.

6.1 Die Struktur von $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$

Seit den siebziger Jahren ist bekannt, daß La_2CuO_4 in der K_2NiO_4-Struktur kristallisiert, deren Raumgruppe mit I4/mmm angegeben ist [89]. Bei den Kupraten wird diese tetragonale Struktur üblicherweise als HTT-Phase (high temperature tetragonal) bezeichnet. Die CuO_2-Ebenen bei $z = 0$ und $z = \frac{1}{2}$ sind durch die als Ladungsreservoir fungierenden Schichten aus LaO voneinander getrennt (siehe Abbildung 6.1). Wie auch in den Perovskiten ist das Cu-Atom von einem Sauerstoffoktaeder umgeben. Dieser ist in c-Richtung gestreckt, der Abstand zwischen einem Apex-Sauerstoff an der Spitze eines Oktaeders und der CuO_2-Ebene ist um 26% größer als die Cu-O Bindungslängen in der Ebene [86]. In der HTT-Struktur befindet sich der Sauerstoff also auf zwei kristallographisch unterschiedlichen Plätzen, in der CuO_2-Ebene am O1- und an den Spitzen des Oktaeders am O2-Platz.

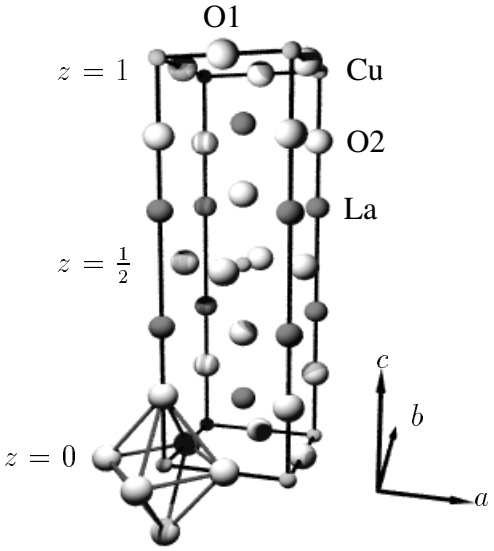


Abbildung 6.1: *La_2CuO_4 kristallisiert in der K_2NiO_4-Struktur. Die CuO_2-Ebenen sind durch die aus LaO gebildeten Ladungsreservoirs getrennt. Wie auch in den Perovskiten befindet sich Kupfer in La_2CuO_4 im Zentrum eines Sauerstoffoktaeders, der hier entlang der c-Richtung gestreckt ist.*

Unterhalb $T_{HT} \sim 530$ K erleidet La_2CuO_4 eine kontinuierliche, orthorhombische Verzerrung. Die Ursache für den Übergang in die LTO-Phase (low temperature orthorhombic) ist ein Anwachsen des internen Gitterdruckes auf die kovalente Cu-O1-Bindung, erzeugt durch die stärkere Kontraktion der ionischen La-O2-Bindung bei sinkender Temperatur [22]. Der Sauerstoffoktaeder weicht diesem Druck durch eine Verkippung als nahezu starre Einheit aus. Auf diese Weise kann die *a,b*-Grundfläche weiter verkleinert werden, was zu einer Vergrößerung

des Kippwinkels ϕ und zu einer verstärkten orthorhombischen Aufspaltung führt. In der orthorhombischen Phase verkippen die Oktaeder entlang einer Rotationsachse in [1,1,0]-Richtung, so wie in Abbildung 6.2 gezeigt. Dabei rotieren zwei benachbarte Oktaeder in jeweils entgegengesetzte Richtungen, so daß die CuO_2-Ebene eine buckelige Struktur erhält. In der LTO-Phase ist die Grundfläche der Einheitszelle verdoppelt, die a_o-Richtung ist senkrecht und die b_o-Richtung[1] ist parallel zur Rotationsachse, die Raumgruppe der orthorhombischen Phase ist Abma. Durch die Verkippung der Oktaeder vergrößert sich der O2-La-Abstand in a_o-Richtung und es ergibt sich eine orthorhombische Aufspaltung mit $a_o > b_o$. Aus Strukturanalysen mittels Neutronendiffraktometrie ergibt sich eine Proportionalität zwischen dem Quadrat des Kippwinkels ϕ und der Aufspaltung $a_o - b_o$, die bis zu 0.04 Å bzw. 4° gut erfüllt ist [29, 94]. Bei noch größeren Aufspaltungen ist beim Kippwinkel eine Sättigung zu beobachten [28].

In mit Barium dotiertem La_2CuO_4 wird bei Temperaturen unterhalb von $T_{LT} \sim 75$ K ein weiterer struktureller Phasenübergang von der orthorhombischen LTO-Phase in eine tetragonale LTT-Phase (low temperature tetragonal) beobachtet [7]. Dabei handelt es sich um eine Symmetrieerniedrigung zur Raumgruppe $P4_2/ncm$. $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ zeigt diesen Übergang nicht, er kann aber durch Dotierung eines kleineren Selten-Erd-Atoms (z.B. Nd, Sm oder Eu) am La-Platz induziert werden.

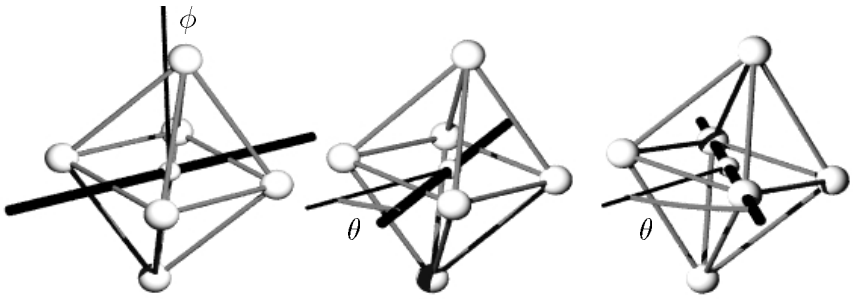


Abbildung 6.2: *In den strukturellen Phasen LTO, LTLO (low temperature less orthorhombic) und LTT verkippen die Sauerstoffoktaeder um den Winkel ϕ. Die Umwandlung von der orthorhombischen zur tetragonalen Tieftemperaturphase kann über den Rotationswinkel θ der Kippachse relativ zur [1,1,0]-Richtung charakterisiert werden. Die LTLO-Phase ist als Mischung aus der LTO- und LTT-Phase zu verstehen.*

In der LTT-Phase wechselt das Verkippungsmuster der Sauerstoffoktaeder, so wie in Abbildung 6.2 angedeutet. Im Unterschied zur LTO-Phase mit der Rotation um die [1,1,0]-Achse, bei der alle vier Sauerstoffatome aus der CuO_2-Ebene ausgelenkt werden, rotiert der Oktaeder in der LTT-Phase um eine [1,0,0]-Achse bei $z = 0$, und um eine [0,1,0]-Achse bei $z = \frac{1}{2}$. Auf diese Weise werden nur jeweils zwei Sauerstoffatome des Oktaeders aus der Ebene ausgelenkt. Die alternierende Ausrichtung der Rotationsachse ist auch mikroskopisch verständlich, denn dadurch werden lokale Verspannungen, die sich durch die Verkippungen der Oktaeder ergeben, abgebaut [27]. Bemerkenswert ist, daß die Verkippung ϕ der Sauerstoffoktaeder am

[1] a_o und b_o beziehen sich auf die orthorhombische Notation. Bei der Verwendung der Gitterparameter ohne Indizes ist immer die tetragonale Phase gemeint.

LT-Phasenübergang unverändert bleibt [29]. Messungen der spezifischen Wärme zeigen eindeutig den diskontinuierlichen Charakter der strukturellen Umwandlung [103], eine schwache Hysterese von 1.5 K wird beobachtet [18].

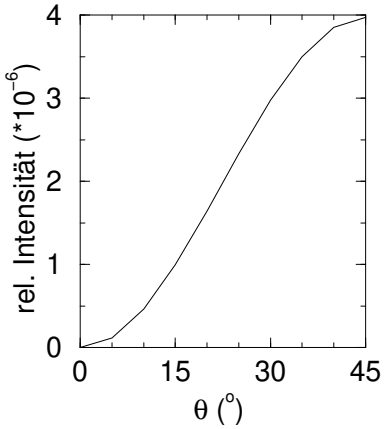


Abbildung 6.3: *Die berechnete relative Intensität des (3,0,0)-Reflexes, der nur in der LTLO- und LTT-Phase auftritt (Intensität (1,1,0) = 1). Berücksichtigt sind nur die Verkippungen der Sauerstoffoktaeder. Da auch die La-Atome leicht verschoben werden, sind die beobachteten Intensitäten am (3,0,0)-Reflex um ein bis zwei Größenordnungen stärker bei gleichbleibender Abhängigkeit vom Rotationswinkel θ.*

Eine wirklich tetragonale Struktur entspricht einer Rotation der Kippachse um $\theta = 45°$, wie in Abbildung 6.2 eingezeichnet. Realisiert ist dieser Fall näherungsweise in $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_x$-CuO_4 mit einem hohen Sr-Anteil von über $x = 0.15$. Im Falle geringerer Sr-Dotierung wird die ideale LTT-Struktur nicht angenommen, ein Maß für die Umwandlung ist der Winkel θ [28]. Die Struktur der LTLO-Phase (low temperature less orthorhombic) zeichnet sich durch eine reduzierte orthorhombische Aufspaltung relativ zur LTO-Phase aus. Wie auch in der LTT-Phase werden zwei verschiedene Sauerstoffplätze in der CuO_2-Ebene aufgrund unterschiedlich starker Auslenkungen aus dieser beobachtet. Die LTLO-Phase hat die Raumgruppe Pccn und ist damit von geringerer Symmetrie als die LTT-Phase. Wie M. Cramm gezeigt hat [28], ist auch der Übergang von LTO nach LTLO immer diskontinuierlich, auch wenn im Falle eines kleinen Winkels θ dies nur schwer experimentell zugänglich ist.

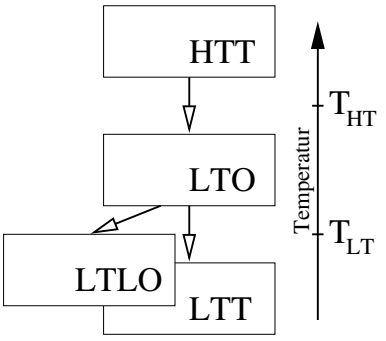


Abbildung 6.4: *Mit Seltenen Erden (z.B. Nd, Sm, Eu) dotiertes $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ zeigt mit fallender Temperatur einen strukturellen Übergang von einer tetragonalen Hochtemperaturphase (HTT) zu einer orthorhombischen Phase (LTO). Bei tiefen Temperaturen wird ein Übergang in eine tetragonale Tieftemperaturphase (LTT) beobachtet. Zusätzlich tritt bei niedriger Sr-Dotierung eine orthorhombische Tieftemperaturphase auf (LTLO).*

Die einfachste Unterscheidung der drei Phasen LTO, LTLO und LTT ist anhand der Gitterparameter möglich. Zwar treten in der LTLO- und LTT-Phase aufgrund der von CuO_2-Ebene zu CuO_2-Ebene um 90° rotierenden Kippachse zusätzliche Überstrukturreflexe auf, deren Intensität mit dem Winkel θ ansteigt (siehe Abbildung 6.3). Es kann aber anhand der Intensität nicht auf θ geschlossen werden, da nicht bekannt ist, wie groß der Volumenanteil der Probe ist, der an der Umwandlung teilnimmt. Dies ist in der Tat ein Problem, denn es wird ein breiter

Koexistenzbereich der LTO-Phase mit LTLO- oder LTT-Phase beobachtet. In fast allen Proben können auch bei tiefsten Temperaturen Anteile der LTO-Phase festgestellt werden [18]. Abbildung 6.4 faßt das Spektrum der strukturellen Modifikationen von Selten-Erd-dotiertem $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ schematisch zusammen.

6.1.1 Dotierungsabhängigkeiten von T_{HT} und T_{LT}

Der strukturelle Übergang von der HTT- in die LTO-Phase bei T_{HT} kann durch die Dotierung von Strontium um mehrere 100 K erniedrigt werden. Gleichzeitig nimmt auch die maximal beobachtete Aufspaltung stark ab. Abbildung 6.5 zeigt, daß T_{HT} von $\sim$ 730 K bei einem Sr-Anteil von $x = 0.0$ auf $\sim$ 150 K bei $x = 0.25$ reduziert wird [28]. Dabei nimmt die orthorhombische Aufspaltung $(a_0 - b_o)$ von ca. 0.09 Å auf weniger als 0.01 Å ab. Ein Vergleich von

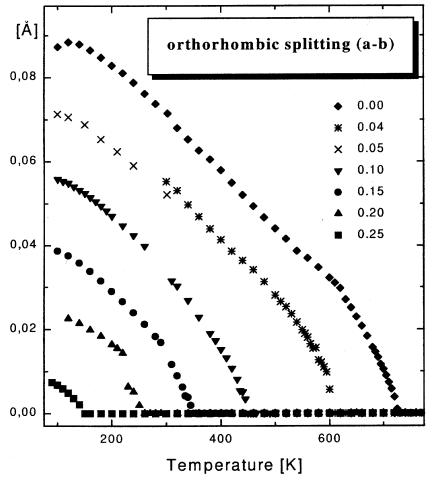


Abbildung 6.5: *Gezeigt ist die orthorhombische Aufspaltung $(a_o - b_o)$ von $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$ als Funktion der Temperatur für Sr-Dotierungen zwischen $x = 0.0$ und $x = 0.25$. Die Nd-Konzentration ist hier $y = 0.3$ (aus [28], Pulvermessungen).*

T_{HT} der Sr-freien Proben zeigt einen Anstieg von $\sim$ 530 K ($y = 0.0$) auf $\sim$ 730 K ($y = 0.3$) aufgrund der partiellen Ersetzung von Lanthan durch Neodym. Daraus ergibt sich, daß T_{HT} steigt, wenn der mittlere Ionenradius am La-Platz fällt. Dies ist nicht verwunderlich, wurde doch als Ursache für den Übergang in die LTO-Phase die stärker als die Cu-O1-Bindung kontrahierende La-O2-Bindung angeführt [22]. T_{HT} skaliert allerdings nicht nur mit dem mittleren Ionenradius am La-Platz; bei einer Dotierung mit Strontium muß berücksichtigt werden, daß Löcher in die CuO_2-Ebene eingebracht werden. Dadurch verkürzt sich die Cu-O1-Bindung mit der Folge, daß die HTT-Phase stabilisiert wird. Eine Dotierung mit Strontium reduziert also T_{HT} aus zwei Gründen, einmal über den relativ zum Lanthan größeren Ionenradius und zusätzlich über die eingebrachten Löcher. Nur bei konstanter Ladungsträgerkonzentration steigt T_{HT} proportional zum mittleren Ionenradius der Seltenen Erden [27].

In $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$ wird ein Übergang in die Tieftemperaturphasen LTLO und LTT bei T_{LT} nur beobachtet, wenn die Nd-Konzentration $y = 0.1$ überschreitet. In der Abbildung 6.6 links ist zu erkennen, daß T_{LT} mit steigender Nd-Dotierung bis zu $y = 0.4$ linear ansteigt, um dann bei noch höheren Konzentrationen zwischen 75 K und 95 K zu sättigen. Eine Erhöhung des Sr-Anteils erhöht ebenfalls T_{LT} um wenige Kelvin, obwohl mit Strontium ein Atom am La-Platz eingebaut wird, das größer ist als Lanthan und Neodym. Geht man davon aus, daß Neodym als kleineres Ion das Auftreten der LT-Phase begünstigt, so sollte die Sr-Dotierung

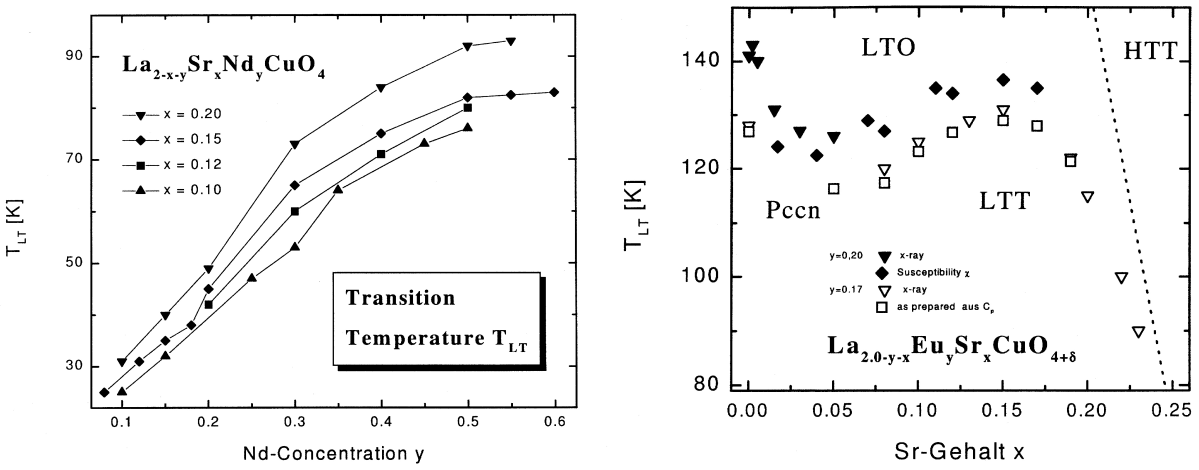


Abbildung 6.6: *Links:* T_{LT} *als Funktion der Nd-Konzentration für vier verschiedene Sr-Dotierungen zwischen* $x = 0.10$ *und* $x = 0.20$. *Rechts:* T_{LT} *als Funktion der Sr-Konzentration in zwei mit Europium dotierten Proben. Die angegebene Raumgruppe Pccn kennzeichnet den Bereich der LTLO-Phase (Beide Graphen aus [28], Pulvermessungen).*

zur Reduktion von T_{LT} führen. Da dies so nicht beobachtet wird, scheint das Einbringen von Löchern in die CuO_2-Ebenen für einen Anstieg von T_{LT} zu sorgen, wodurch die Auswirkungen des relativ großen Ionenradius von Strontium überkompensiert werden. Die rechte Graphik der Abbildung 6.6 zeigt T_{LT} als Funktion der Sr-Dotierung für zwei Eu-Konzentrationen der Serie $La_{2-x-y}Eu_ySr_xCuO_4$. Europium anstelle von Neodym als Dopant verschiebt den LT-Übergang zu Temperaturen zwischen 120 K und 130 K. Dies kann direkt mit dem kleineren Radius von Europium erklärt werden. Die Zunahme von T_{LT} mit steigendem Sr-Gehalt wird allerdings nur in einem begrenzten Bereich zwischen $x = 0.03$ und $x = 0.15$ beobachtet. Außerhalb dieses Dotierungsbereiches wird gerade das umgekehrte Verhalten beobachtet. Ebenso widersprüchlich scheint auch die Zunahme von T_{LT} in $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$ beim Anlegen eines äußeren Druckes zu sein, wohingegen sich für $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ eine negative Druckabhängigkeit zeigt [28, 103]. Am Tieftemperaturphasenübergang von der LTO- in die LTT- bzw. LTLO-Phase ist also kein lineares Verhaltens von T_{LT} als Funktion des Ionenradius und der Ladungsträgerkonzentration zu erkennen.

6.1.2 Verzwillingung in La_2CuO_4

In allen untersuchten Proben der Serie $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$ führt die, zumindest in bestimmten Temperaturbereichen auftretende, orthorhombische Struktur zur Bildung von Zwillingsdomänen. Dadurch treten Aufspaltungen der fundamentalen Reflexe auf, die im Beugungsexperiment beobachtet werden und einen Rückschluß auf die strukturellen Eigenschaften und Übergänge ermöglichen. In diesem Abschnitt wird die Zwillingsstruktur der La-Kuprate beschrieben. Aufgrund der starken Anisotropie mit einem Gitterparameter c_o, der etwa 2.5 mal größer ist als die Seiten der Grundfläche $a_o \times b_o$, ist die Verzwillingung ein zweidimensionales Problem und damit überschaubarer als bei den Manganaten, die aufgrund ihrer pseudokubischen Struktur in drei Raumrichtungen verzwillingen können.

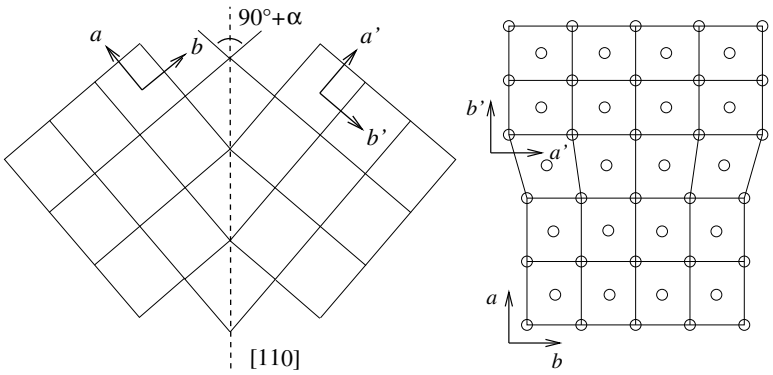


Abbildung 6.7: *Links: Schematische Darstellung einer [1,1,0]$_o$-Domänengrenze, an der zwei um 90^o $-$ α gegeneinander verkippte Domänen, die sich eine gemeinsame [1,1,0]$_o$-Richtung teilen, aufeinandertreffen. Natürlich ist auch eine gemeinsame [-1,1,0]$_o$-Richtung möglich; Dadurch ergeben sich [1,0,0]$_o$- oder [0,1,0]$_o$-Domänenwände, rechts dargestellt (gezeigt sind nur die Cu-Atome in der CuO_2-Ebene, aus [16]).*

Bei einem Übergang von einer Struktur höherer Symmetrie zu einer Struktur mit reduzierter Symmetrie versucht der Kristall, durch die Bildung von Domänen im statistischen Mittel die Symmetrieelemente der Phase mit der höheren Symmetrie zu erhalten. Die Anzahl unterschiedlicher Domänen ist der Quotient [101]

$$N = \frac{\text{Anzahl Symmetrieelemente hochsymmetrische Phase}}{\text{Anzahl Symmetrieelemente niedersymmetrische Phase}}.$$

Beim Übergang von der HTT- in die LTO-Phase wird bezüglich der Grundfläche aus einer vierzähligen Drehachse eine zweizählige. Weiterhin halbiert sich die Zahl der Spiegelebenen, denn die orthorhombische Phase mit der rechteckigen Grundfläche ist nicht symmetrisch bezüglich Spiegelungen an den Diagonalen [1,1,0]$_o$ und [-1,1,0]$_o$. Daher ergibt sich am Phasenübergang in die orthorhombische Phase eine Aufteilung in vier Domänen. Abbildung 6.7 zeigt die auftretenden Domänenwände, die die fehlenden Symmetrieelemente der niedersymmetrischen Phase ausgleichen. Durch die [1,1,0]$_o$- und [-1,1,0]$_o$-Zwillingswände wird makroskopisch die Spiegelsymmetrie entlang dieser Achsen hergestellt. Die [1,0,0]$_o$- und [0,1,0]$_o$-Grenzen, an denen die Domänen im 90^o Winkel aufeinander treffen, erzeugen die vierzählige Symmetrie der tetragonalen Phase.

In der orthorhombischen Phase sind bis zu vier Reflexe an der Position eines fundamentalen Reflexes der tetragonalen Phase zu beobachten. Abbildung 6.8 zeigt die Anordnung dieser Reflexe im reziproken Raum. An der (2,0,0)$_o$-Position sind die Beträge der Streuvektoren zweier Reflexe kleiner (größer) als der ursprüngliche Streuvektor der tetragonalen Phase. Der 2Θ-Wert dieser Reflexe bestimmt die längeren (kürzeren) Seiten a_o und a'_o (b_o und b'_o). Der eingeschlossene Winkel im ω-scan ist gegeben durch die Beziehung

$$\alpha = 90^{\circ} - 2\arctan\frac{a_o}{b_o}.$$

Die Aufspaltungen eines typischen (2,0,0)$_o$-Reflexes ist in Abbildung 6.9 gezeigt. Im Idealfall sollte die Intensität, die dem Volumenanteil einer Domäne proportional ist, an allen vier

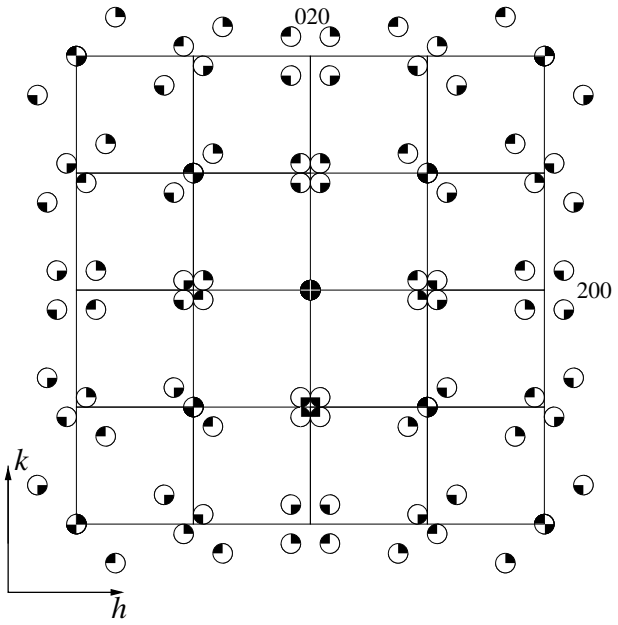


Abbildung 6.8: *Die Verteilung der Reflexe im reziproken Raum ergibt sich durch die Überlagerung der Streubilder der vier einzelnen Domänen der orthorhombischen Phase. Jeweils gleiche Symbole gehören zu einer Domäne. In dieser Darstellung ist keine Rücksicht darauf genommen, das z.B. der (1,1,0)$_o$-Reflex aufgrund der seitenflächenzentrierten Struktur (in der orthorhombischen Notation) der La-Kuprate nicht auftritt.*

Positionen identisch sein. Aus den Daten ergibt sich, daß die über eine [1,1,0]$_o$-Grenze verbundenen Domänen etwa gleich groß sind. Das Volumenverhältnis der Domänen, die über eine [1,0,0]-Grenze verbunden sind, ist etwa 60:40.

An der (2,2,0)$_o$-Position treten drei Reflexe auf, deren Streuvektoren alle die gleiche Länge haben (siehe Abbildung 6.10). Der linke und der rechte Reflex sind um den Winkel 2α getrennt, der zentrale Reflex liegt in einer orthorhombischen Struktur genau in der Mitte. Die Intensitätsverteilung weicht in der Probe $La_{1.45}Nd_{0.4}Sr_{0.15}CuO_4$ stark von den erwarteten Verhältnissen 25:50:25 ab, beobachtet wird 17:68:15. Auch in dieser Probe sind also die über eine [1,1,0]$_o$-Grenze verbundenen Domänen etwa gleich groß. Es scheint sich dabei um eine Regel zu handeln, die in den La-Kupraten üblicherweise eingehalten wird, denn auch in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ verschiedener Dotierungen zwischen $x = 0.0$ und $x = 0.13$ wurde dieses Verhalten festgestellt [16].

Als Ursache für die unterschiedlich stark besetzten Domänen kann die nicht perfekte Kristallstruktur angenommen werden. Durch gepinnte Domänenwände, die an Korngrenzen, Dotierungsgradienten und anderen Gitterfehlern zu erwarten sind, werden die Volumenanteile definiert. Insbesondere die Dotierungsgradienten dürften für eine Abweichung vom statistischen Mittel verantwortlich sein, denn Schwankungen der Nd- oder Sr-Dotierungen verursachen eine Variation der orthorhombischen Aufspaltungen, die an Grenzflächen im Kristall zu starken Verspannungen führen.

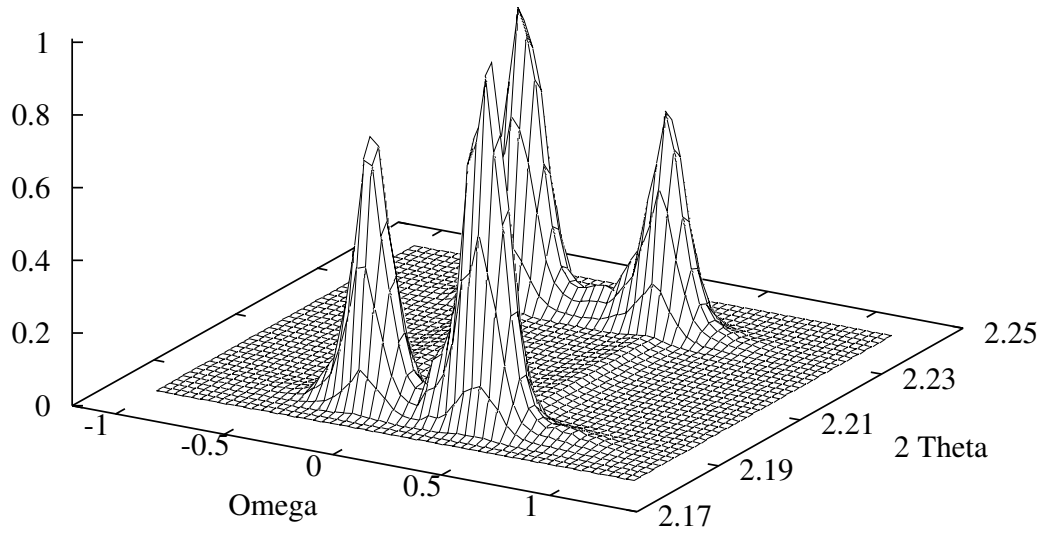


Abbildung 6.9: *Ein (2,0,0)$_o$-Reflex von $La_{1.76}Eu_{0.2}Sr_{0.04}CuO_4$ in der orthorhombischen Phase bei Raumtemperatur. Vier Domänen sind zu erkennen. Bei einer verwendeten Energie von 120 keV ergeben sich die Gitterparameter $a_o = 5.39(1)$ Å und $b_o = 5.34(1)$ Å. Aus dem eingeschlossenen Winkel von $\alpha = 0.525(8)^o$ kann $b_o/a_o = 0.9908(1)$ bestimmt werden.*

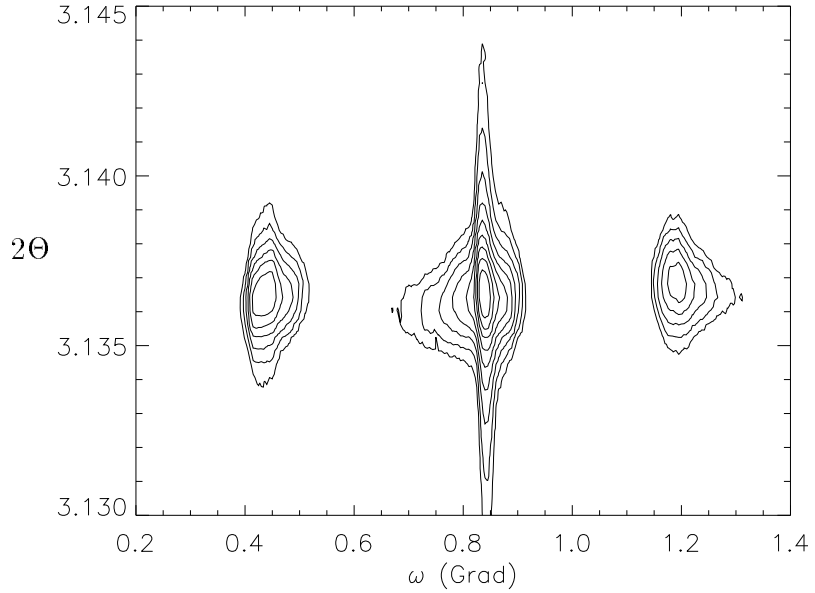


Abbildung 6.10: *Der (2,2,0)$_o$-Reflex von $La_{1.45}Nd_{0.4}Sr_{0.15}CuO_4$ in der orthorhombischen Phase bei Raumtemperatur. Die Höhenlinien zeigen die Niveaus mit 50%, 25%, 12.5% etc. des Maximums. Aus dem Winkel α ergibt sich $b_o/a_o = 0.9935(4)$. Da die Länge der Diagonale gemessen wird, kann nur $\sqrt{(a_o^2 + b_o^2)/2}$ mit 5.34(1) Å angegeben werden.*

6.1.3 HT- und LT-Übergang der untersuchten Proben

Die strukturellen Modifikationen der Dotierungsserie $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$ sind von großer Bedeutung für das Verständnis der Streifenordnung. Als Ursache für die nahezu statische Anordnung der Ladungsträger wird das Verkippungsmuster der Sauerstoffoktaeder in der LTT-Phase angenommen, denn die Überstrukturreflexe verschwinden am Tieftemperaturphasenübergang von der LTT- in die LTO-Phase. Daher wurde in allen Proben, die auf eventuell auftretende Streifenordnungen hin untersucht wurden, auch die Phasenübergänge vermessen.

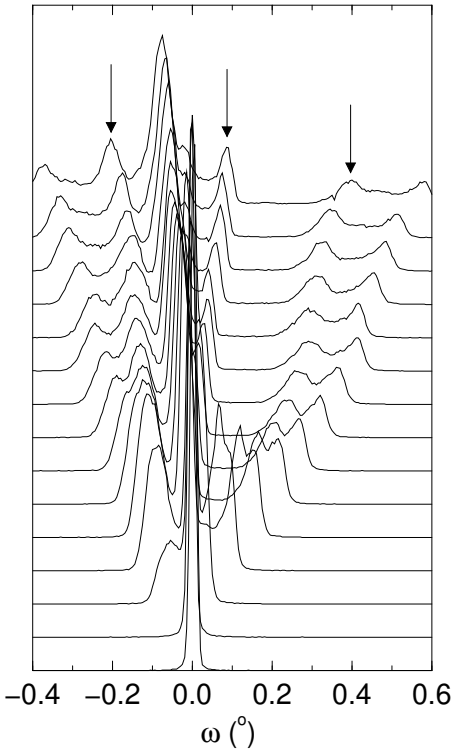


Abbildung 6.11: *Der (2,0,0)-Reflex der Probe $La_{1.88}Sr_{0.12}CuO_4$ im Temperaturbereich von 295 K (unterste Kurve) bis 10 K (oberste Kurve). Am Übergang in die LTO-Phase (bei 255(5) K) spaltet das Signal in drei breite Reflexe auf, bei tiefen Temperaturen sind sechs Reflexe zu beobachten. Die Pfeile markieren die drei Peaks, die im Falle einer orthorhombischen Aufspaltung erwartet werden. Temperaturen: 10 K, 40 K, 70 K, 100 K, 130 K, 145 K, 160 K, 175 K, 190 K, 205 K, 220 K, 235 K, 250 K, 265 K, 295 K*

Bei der Verwendung der $Si_{1-x}Ge_x$-Kristalle als Monochromator und Analysator ist die longitudinale Auflösung nicht ausreichend, um die Gitterparameter a_o und b_o, die eine klare Identifikation der einzelnen strukturellen Phasen erlauben würden, exakt genug zu bestimmen. Daher gibt es zwei Möglichkeiten, T_{LT} und T_{HT} zu bestimmen. Einerseits kann über die Messung der Rockingkurve z.B. am (2,0,0)-Reflex die orthorhombische Phase erkannt werden, da diese verzwillingt und deshalb zur Aufspaltung der Rockingkurven in ω führt. Auf diese Weise können aber die tetragonalen Phasen LTT und HTT nicht unterschieden werden. Zur Identifikation der LTLO- bzw. LTT-Phase bieten sich daher zusätzlich auftretende Überstrukturreflexe mit der Indizierung (n_h,0,0) oder (0,n_k,0) an (n_h, n_k ungerade).

Der Übergang von der HTT- in die LTO-Phase bei T_{HT} konnte bei den Proben $La_{1.88}Sr_{0.12}CuO_4$ und $La_{1.40}Nd_{0.4}Sr_{0.20}CuO_4$ studiert werden, denn nur bei diesen zwei Proben tritt der Übergang unterhalb der Raumtemperatur auf und ist somit im Kryostat zugänglich. T_{LT} wurde für alle Proben der Serie $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ aus dem Intensitätsverlauf des (3,0,0)-Reflexes bestimmt, die Ergebnisse sind am Ende dieses Abschnitts zusammengefasst.

Abbildung 6.11 zeigt die Rockingkurve des (2,0,0)-Reflexes der Probe $La_{1.88}Sr_{0.12}CuO_4$ im Temperaturbereich zwischen 10 K und 300 K. Wider Erwarten werden in der LTO-Phase sechs

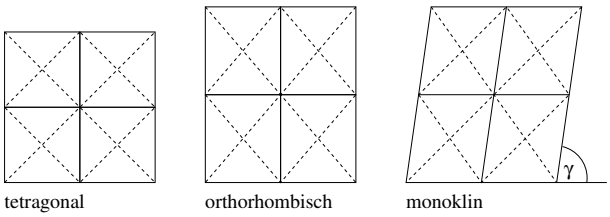


Abbildung 6.12: *Eine schematische Darstellung der CuO_2-Ebenen im tetragonalen, orthorhombischen und monoklinen Fall. An den Schnittpunkten der Linien befindet sich jeweils ein Cu-Atom. Die gestrichelte Linie ist die Grundfläche in der tetragonalen Notation, die durchgezogenen Linien zeigen die der orthorhombischen Phase.*

anstelle von drei Reflexen beobachtet. Zweifellos ist die Probe bei Raumtemperatur einphasig, als Erklärung für das Auftreten von sechs Reflexen scheidet daher die Annahme zweier Kristallite, die jeweils drei Reflexe verursachen, aus. Auffällig ist, daß die sechs Reflexe in drei Paaren auftreten. Aus Abbildung 6.5 kann abgelesen werden, daß bei einem T_{HT} von 255(5) K bei tiefen Temperaturen eine orthorhombische Aufspaltung von etwa $a_o - b_o = 0.025$ Å zu erwarten ist. In der Rockingkurve des (2,0,0)-Reflexes der orthorhombischen Probe sollte dann eine Aufspaltung von $\sim 0.27^{\circ}$ zu beobachten sein. Die drei mit Pfeilen markierten Reflexe bei 10 K zeigen eine Aufspaltug von 0.29(1)° relativ zum mittleren Peak, so daß diese Reflexe der orthorhombischen Aufspaltung zugerechnet werden können. Die zusätzlichen drei Reflexe lassen den Schluß zu, daß die Probe nicht perfekt orthorhombisch, sondern schwach monoklin ist. Aus dem Abstand der Reflexe innerhalb jedes Reflexpaares von 0.17(1)° kann auf einen Winkel γ, so wie er in Abbildung 6.12 definiert ist, von 89.83° geschlossen werden. Die Annahme einer monoklinen Verzerrung erklärt auch die Position der zusätzlichen Reflexe links vom linken und rechts vom rechten der jeweils mit einem Pfeil markierten Reflexe. Eine Aufspaltung des mittleren Peaks nach links und rechts wäre erlaubt, aber nur auf der linken Seite wird diese auch beobachtet. Die Möglichkeit, daß zumindest einige La-Kuprate eine monokline Phase zeigen, wird auch in der Dissertation von M. Cramm angesprochen [28]. Er hat in $La_{1.75}Eu_{0.2}Sr_{0.05}CuO_4$ unter Druck einen Winkel γ von 89.52° beobachtet.

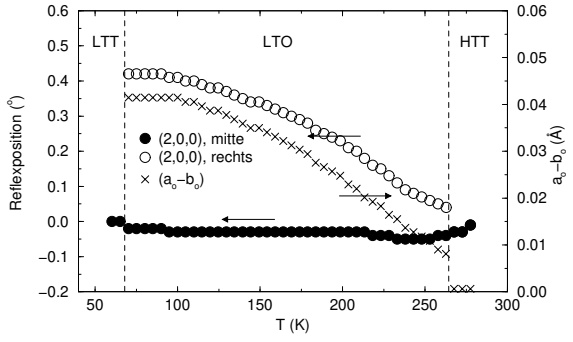


Abbildung 6.13: *Die Aufspaltung des (2,0,0)-Reflexes und die daraus berechneten Werte für $(a_o - b_o)$ der Probe $La_{1.40}Nd_{0.4}Sr_{0.20}CuO_4$. Der Reflex markiert durch die offenen Kreise verschwindet bei 70(2) K.*

Möglicherweise sind andere Erklärungen für das Reflexprofil des (2,0,0)-Reflexes in der LTO-Phase denkbar. Festzuhalten ist, daß $La_{1.88}Sr_{0.12}CuO_4$ und auch alle anderen untersuchten Einkristalle in der orthorhombischen Phase starken Verspannungen ausgesetzt sind, die sich in verbreiterten, rauhen Rockingkurven zeigen.

Sowohl der HT- als auch der LT-Übergang treten in $La_{1.40}Nd_{0.4}Sr_{0.20}CuO_4$ unterhalb von 300 K auf und sind daher mit dem verwendeten Kryostaten zu beobachten. Abbildung 6.13 zeigt die Positionen zweier (2,0,0)-Reflexe, die verschiedenen Domänen zugeordnet werden können. Aus deren Abstand zueinander kann die Aufspaltung $(a_o - b_o)$ berechnet werden. Am Übergang von der LTO- in die LTT-Phase verschwindet in einem scharfen Temperaturbereich von weniger als 3 K der durch offene Kreise gekennzeichnete Reflex. Es gibt also keine Abnahme der orthorhombischen Aufspaltung am Tieftemperaturübergang, für den sich anhand dieser Daten ein T_{LT} von 70(2) K ergibt.

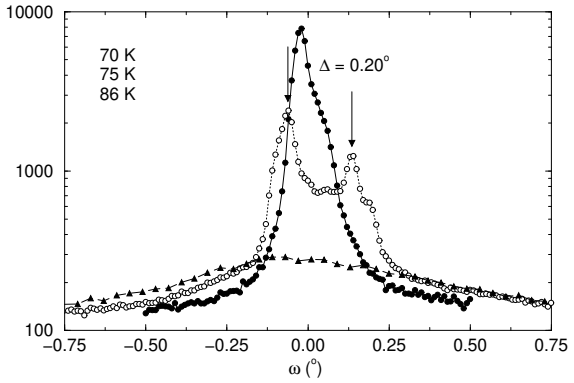


Abbildung 6.14: *Typische ω-scans am (3,0,0)-Überstrukturreflex der LTT-Phase in $La_{1.40}Nd_{0.4}Sr_{0.20}CuO_4$. Die Aufspaltung des Reflexes bei 75 K deutet auf eine LTLO-Phase hin, die bei dieser Probe mit hohem Sr-Anteil nur direkt am Phasenübergang beobachtet wird.*

Die Koexistenz von LTT, LTLO und LTO Phase zeigt sich anhand der Rockingkurven des (3,0,0)-Reflexes in Abbildung 6.14. Zwischen 70 K und 75 K spaltet der Reflex auf. Der beobachtete Winkel von 0.20° ist eindeutig kleiner als die Aufspaltung des (2,0,0)-Reflexes und deutet somit auf die LTLO-Phase hin. Da aus der Beobachtung des (2,0,0)-Reflexes eine Übergangstemperatur von 70(2) K abgelesen werden konnte, die Intensität des (3,0,0)-Reflexes aber auf ein T_{LT} von 75(2) K schließen läßt, zeigt $La_{1.40}Nd_{0.4}Sr_{0.20}CuO_4$ einen Koexistenzbereich der drei Tieftemperaturphasen von ca. 5 K.

$x = 0.10$	$x = 0.12$	$x = 0.15$	$x = 0.20$
64(2) K	66(2) K	70(2) K	75(2) K

Tabelle 6.1: *Die aus den (3,0,0)-Reflexen gewonnenen Werte für T_{LT} der Dotierungsserie $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$.*

Die Abbildung 6.15 zeigr die Intensitäten des (3,0,0)-Reflexes der Dotierungsserie $La_{1.6-x}$-$Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$. Der strukturelle Phasenübergang ist gekennzeichnet durch eine sprunghafte Abnahme der Intensität. In Tabelle 6.1 sind die Werte für T_{LT} aller untersuchter Proben der Dotierungsserie $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ angegebenen. Bestimmt wurde T_{LT} jeweils als die Temperatur, bei der die Intensität des (3,0,0)-Reflexes auf 50% des ursprünglich gemessenen Niveaus bei tiefen Temperaturen abgefallen ist.

6.1.4 Lokale und mittlere Struktur

Das in den vorhergehenden Abschnitten zusammengefaßte Wissen um die verschiedenen strukturellen Modifikationen von $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$ basiert auf Ergebnissen aus diffraktometrischen Experimenten. Insbesondere die Neutronenbeugung ermöglicht die genaue Bestimmung

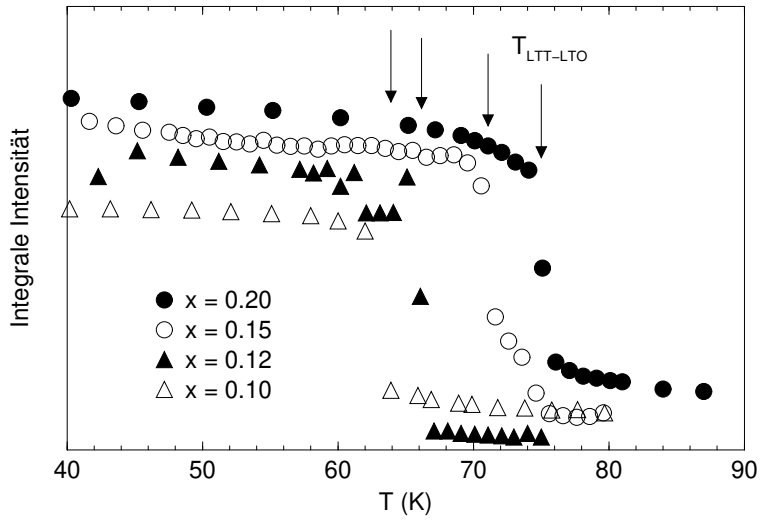


Abbildung 6.15: *Die Intensitäten der (3,0,0)-Überstrukturreflexe in den Proben der Dotierungsserie* $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$.

der Lage der Sauerstoffatome und damit der Kippwinkel ϕ und θ der Sauerstoffoktaeder. Die Auflösung kleinster Aufspaltungen der Gitterparameter an den Phasengrenzen zwischen LTT und LTLO und LTO konnte vom M. Cramm [28] an einem hochauflösenden Pulverdiffraktometer am Synchrotron erfolgreich durchgeführt werden.

Mit Hilfe dieser diffraktometrischen Methoden lassen sich Informationen nur über die mittlere Struktur einer Substanz gewinnen. Es ist aber nicht klar, ob die lokale Struktur der La-Kuprate mit der mittleren Struktur übereinstimmt. Versuche, die lokale Struktur zu bestimmen, haben sich in der Vergangenheit auf die XAFS-Methode (X-ray absorption fine structure) und auf die Messung der PDF (pair distribution function) mit Neutronen konzentriert. Zu diesem Thema wurden in der Mitte der neunziger Jahre einige Arbeiten veröffentlicht, die für die lokale Struktur eine Abweichung von der mittleren vorschlugen [11, 12, 36]. Da sich jedoch kein einheitliches Bild aus diesen Ergebnissen herauskristallisierte, ist die Frage nach der lokalen Struktur bis heute nicht beantwortet; in meiner Diplomarbeit konnte ich zeigen, daß zumindest die XAFS-Methode nicht geeignet ist, um die sehr feinen strukturellen Unterschiede z.B. zwischen der LTT- und LTO-Phase zu trennen, da die Auflösung nicht ausreichend ist [85, 86].

Der von Billinge *et al.* [12] gemachte Vorschlag zur Abfolge der strukturellen Phasen in $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ basiert auf einer Berechnung der PDF aus einem Neutronen-Pulverdiffraktogramm. Obwohl eine weitere Bestätigung dieser in Abbildung 6.16 skizzierten lokalen Struktur bislang nicht erfolgt ist[2], ist der Ansatz dennoch interessant, denn er widerspricht dem üblichen Bild der LTO- und HTT-Struktur und kann mit diffraktometrischen Methoden nicht widerlegt werden. In dem Modell entspricht die lokale Struktur in der LTT-Phase der gemittelten Struktur, so wie auf den vorhergehenden Seiten beschrieben ist. In der Skizze zur LTT-Phase zeigen die Pfeile die Auslenkung der O2-Sauerstoffe, stellvertretend für die starre Verkippung der Oktaeder. In der LTO-Phase sind ebenfalls die Verkippungen eingezeichnet, im Unterschied

[2]Ergebnisse aus Mössbauer-Untersuchungen [34] widersprechen sogar diesem Modell.

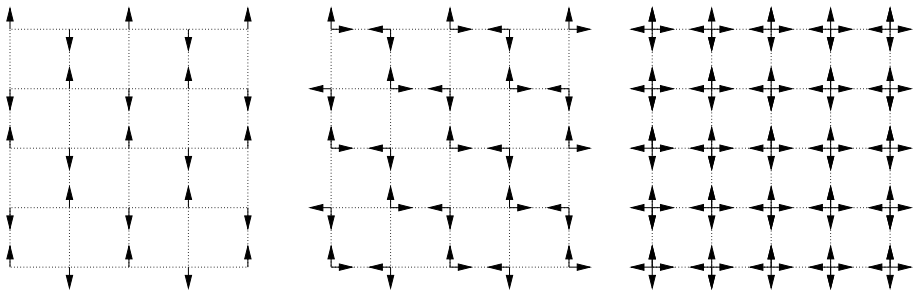


Abbildung 6.16: *Die Verkippung der Sauerstoffoktaeder in der LTT, LTO und HTT Phase nach Billinge et al. [12]. An den Schnittpunkten der durchgezogenen Linien befindet sich jeweils ein Apex-Sauerstoff, also die Spitze eines Oktaeders. Der Pfeil markiert die Richtung der Verkippung. In der LTO- und HTT-Phase sind mehr als nur eine Kipprichtung erlaubt.*

zur mittleren LTO-Struktur sind aber im lokalen Modell anstelle von einer um 45° relativ zur Kipprichtung der LTT-Phase gedrehten Auslenkung der Oktaeder zwei LTT-artige Verkippungen erlaubt, die einen 90°-Winkel einschließen. Lokal bleibt dadurch der LTT-Charakter erhalten, aber im Mittel ergibt sich die LTO-Phase. Genauso erfolgt der Übergang in die HTT-Phase. Am Phasenübergang LTO nach HTT werden zusätzlich die zwei in der LTO-Phase noch nicht auftretenden Kipprichtungen erlaubt. Dadurch bleibt wieder lokal die LTT-Verkippung erhalten, doch im Mittel ergibt sich die HTT-Struktur.

6.2 Supraleitung und Struktur: Das 1/8-Problem

$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ist ein Hochtemperatursupraleiter mit dem für alle Kuprate typischen Phasendiagramm (siehe Abbildung 2.8). Schwach dotiert mit Strontium ist es ein antiferromagnetisch geordneter Isolator. Mit zunehmender Dotierung wird die langreichweitige Ordnung der Cu-Spins stark unterdrückt; zwischen $x \sim 0.06$ und $x \sim 0.26$ tritt Supraleitung bei tiefen Temperaturen auf. Die höchste auftretende kritische Temperatur ist 38 K bei $x = 0.15$.

$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ hat im supraleitenden Bereich die orthorhombische Struktur der LTO-Phase. Durch die teilweise Substitution von La durch ein kleineres Selten-Erd-Atom wie z.B. Nd, Sm, oder Eu, aber auch durch die Dotierung von zweiwertigem Barium anstelle des Strontium, wird bei tiefen Temperaturen die LTT- oder LTLO-Phase stabilisiert. Das Auftreten dieser Phasen hat einen großen Einfluß auf das Verhalten der Sprungtemperatur T_c. Abbildung 6.17 zeigt die kritische Temperatur für den Übergang in die supraleitende Phase für $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$ mit den drei Nd-Konzentrationen $y = 0.0$, $y = 0.2$ und $y = 0.4$. Die Nd-freie Dotierungsserie zeigt das typische Verhalten von T_c in Abhängigkeit von der Strontium- bzw. Löcherkonzentration. Eine leichte Stufe bei $x = \frac{1}{8}$ ist zu erkennen. In der Serie mit $y = 0.2$ ist an die Stelle dieser Stufe ein lokales Minimum getreten, die Dotierung mit Neodym hat T_c bei $x = \frac{1}{8}$ von ca. 25 K auf 7 K reduziert. Die Supraleitung ist vollständig unterdrückt in einem engen Bereich bei $x = \frac{1}{8}$, wenn der Nd-Gehalt auf $y = 0.4$ gesteigert wird.

Die Unterdrückung der Supraleitung in der LTT-Phase der La-Kuprate wird als das $\frac{1}{8}$-

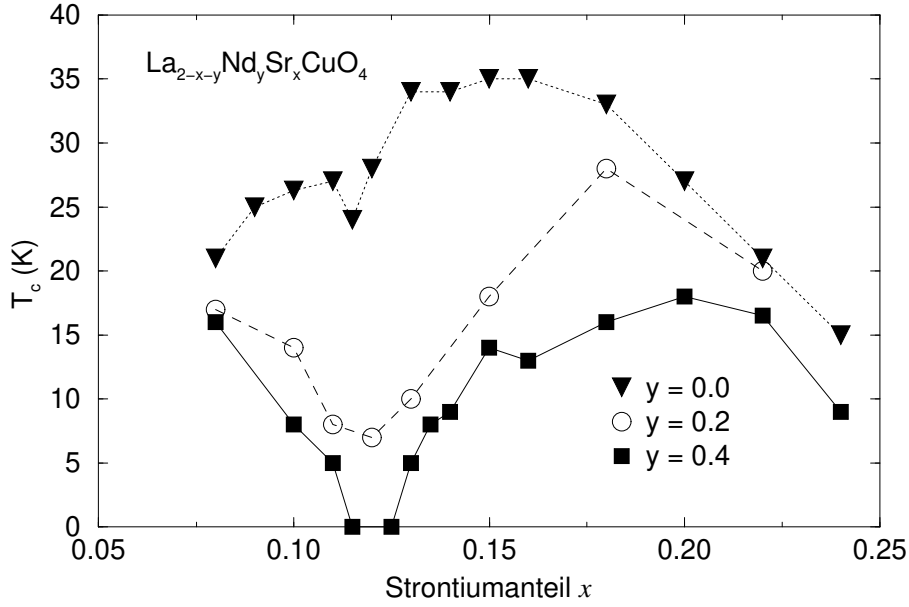


Abbildung 6.17: *Die Übergangstemperaturen der supraleitenden Phase in $La_{2-x-y}Nd_ySr_x$-CuO_4 für drei Dotierungsserien mit unterschiedlichem Nd-Gehalt. $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ zeigt das für Hochtemperatursupraleiter typische Verhalten von T_c in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdotierung. Mit steigendem Nd-Gehalt wird um $x = \frac{1}{8}$ herum die Supraleitung unterdrückt (aus [69]).*

Problem diskutiert. Zuerst beobachtet wurde der Zusammenhang zwischen strukturellen und elektronischen Eigenschaften 1989 in $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ [7]. 1994 konnten Büchner *et al.* [19] nachweisen, daß die Unterdrückung der Supraleitung einhergeht mit einer Überschreitung eines kritischen Oktaederkippwinkels ϕ_c. Im Streifenmodell von J. Tranquada *et al.* [118] wird das Zusammenspiel der strukturellen und elektronischen Eigenschaften bei $x = \frac{1}{8}$ über die Bildung von Ketten aus Löchern erklärt, die aufgrund der verkippten Sauerstoffoktaeder in der LTT-Phase lokalisieren und somit die Supraleitung unterdrücken.

6.3 Das Streifenmodell

1989 haben J. Zaanen und O. Gunnarson eine „striped phase“, gebildet aus Ladungsträgern vor einem antiferromagnetischen Hintergrund, als Grundzustand eines Zweiband-Hamiltonoperators in der Hartree-Fock-Näherung gefunden [136]. Ihren Berechnungen zufolge liefern die parallelen Streifen aus Löchern eine Erklärung für die starke Unterdrückung der antiferromagnetischen Korrelation in den CuO_2-Ebenen [51, 106] und auch für eine quasistatische, inkommensurable Spinordnung in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [13].

In diesem Kapitel wird auf die von J. M. Tranquada gefundene Streifenordnung in $La_{1.6-x}$-$Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ detailliert eingegangen. Neben den Ergebnissen aus der Neutronendiffraktometrie werden dabei auch Transportmessungen vorgestellt, deren Interpretation im Streifenmodell möglich ist. Weiterhin wird der Frage nachgegangen, ob es sich bei den Streifen um eine

generelle Eigenschaft der Kupratsupraleiter handelt. Streifen sind im Bezug auf die Hochtemperatursupraleitung von großer Bedeutung; es wird diskutiert, ob es sich um konkurrierende Phänomene handelt oder ob die Supraleitung gerade erst durch die Separation von Spins und Ladungen induziert wird.

6.3.1 Streifen in $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$

In $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ (isostrukturell zum System $La_{2-x}Sr_xCuO_4$) konnte eine Anordnung der dotierten Löcher in diagonalen Streifen, so wie in Abbildung 6.18 gezeigt, einwandfrei durch Neutronen- [37, 115, 117], Elektronen- [24] und Röntgenbeugung [124] nachgewiesen werden. Dabei wurden Überstrukturreflexe beobachtet, die entweder auf die Ordnung der Ni-Spins (Neutronen) oder der Ladungsträger (Elektronen, Photonen, Neutronen) mit einhergehenden strukturellen Verzerrungen zurückzuführen sind.

In Messungen an $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ sind schon 1991 von Cheong *et al.* [26] inkommensurable magnetische Überstrukturen beobachtet worden. Damals wurde versucht, die Ergebnisse mit Spindichtewellen aufgrund von Fermi-Nesting-Effekten[3] zu erklären. Die Übereinstimmungen der Daten mit der Theorie waren aber nicht überzeugend, und letztendlich konnte die inkommensurable Aufspaltung des af-Reflexes am (0.5,0.5,0)-Punkt nicht geklärt werden.

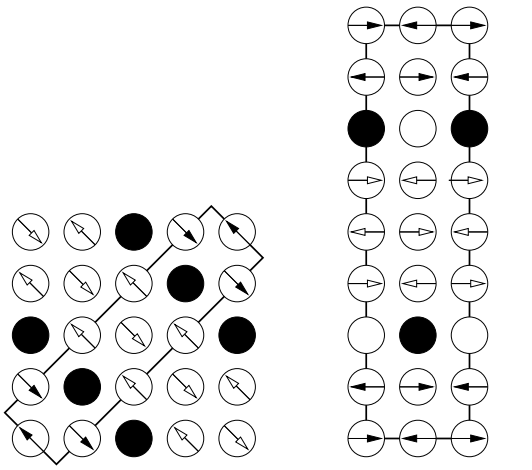


Abbildung 6.18: *Die diagrammatische Darstellung der Anordnung der Spins und der Löcher in der NiO_2-Ebene bei einer Löcherdichte von $n_h = 0.25$ (links), und in der CuO_2-Ebene mit $n_h = 0.125$ (rechts). Gezeigt sind jeweils nur die Nickel- oder Kupferatome, volle Kreise markieren die Position der Löcher. Offene und gefüllte Pfeile unterscheiden die magnetischen Domänen, die sich durch einen Phasensprung von π ergeben. Relativ zur NiO_2-Ebene sind die Ladungsträgerstreifen in der CuO_2-Ebene um 45° gedreht und nur zur Hälfte besetzt (aus [118]).*

Der Nachweis einer Streifenordnung der Löcher und Spins in der CuO_2-Ebene gelang Tranquada *et al.* [118] durch Messungen an $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$. In elastischen[4] Neutronenstreuexperimenten zeigte sich eine statische, inkommensurable magnetische Überstruktur, und gleichzeitig konnten Reflexe vermessen werden, die auf eine sehr schwache strukturelle Verzerrung aufgrund der Anordnung der Ladungsträger in Streifen schließen ließ. Abbildung 6.19 zeigt in Figur (a) einen Ausschnitt aus der (h, k)-Ebene des reziproken Raumes. Die beobachteten Reflexe in der Nähe der Position der af-Überstruktur bei (0.5,0.5,0) zeigen eine Aufspaltung

[3] Mit dem Begriff „nesting“ bezeichnet man eine Instabilität in einem elektronischen System, bei der Elektron- und Lochzustände in parallelen Bereichen der Fermifläche durch ein einzelnes Phonon mit dem Wellenvektor $\vec{k}$ verbunden sind. Dies führt zu einer Ladungsdichtewelle und möglicherweise auch zu einer Gitterdeformation mit dem Wellenvektor $2\vec{k}$.

[4] Integriert wurde über einen Energiebereich von 0.8 meV [116].

in h- und k-Richtung um einen Betrag von $\epsilon = 0.118(1)$ in relativen Längeneinheiten (r.l.u.). Verursacht werden diese Reflexe durch die Anordnung der Cu-Spins (daher auch magnetic-order(MO)-Reflexe), so wie in Abbildung 6.18 dargestellt. Messungen des Strukturfaktors der magnetischen Reflexe haben ergeben, daß die af-Spinordnung mit den Ladungsträgerstreifen als Antiphasengrenzen mit den gemessenen Intensitäten im Einklang ist [114].

In der Umgebung des (0,2,0)-Reflexes wurden zwei sehr schwache Überstrukturreflexe gefunden, die in k-Richtung bei (0,2+2ϵ,0) und bei (0,2-2ϵ,0) liegen. Der Abstand 2ϵ zum fundamentalen (0,2,0)-Reflex ist genau verdoppelt im Bezug auf die Aufspaltung des magnetischen Signals. Diese Reflexe werden verursacht durch die in Streifen geordneten Ladungsträger (charge-order(CO)-Reflexe). Dabei entspricht $2\epsilon = 0.238$ r.l.u. nahezu einer Vervierfachung der Einheitszelle senkrecht zur Ausrichtung der Streifen. Zusammen mit der Dotierung von $x = 0.12$ kann daraus auf zur Hälfte mit Löchern gefüllte Streifen geschlossen werden. Die Abbildung 6.18 zeigt das Streifenmodell im Falle der kommensurablen Überstruktur bei $x = \frac{1}{8}$.

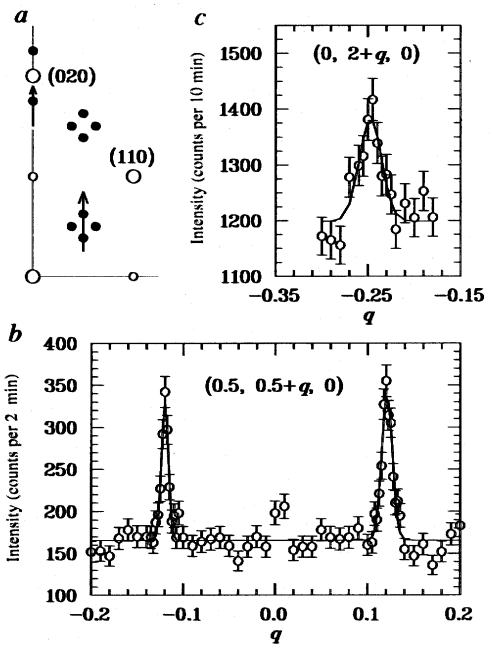


Abbildung 6.19: *Die Pfeile in Fig. (a) markieren die Orte der Scans der Figuren (b) und (c) im reziproken Raum. (b) zeigt die zwei magnetischen Reflexe, die sich jeweils im gleichen Abstand $q \approx x$ zum (0.5,0.5,0) Punkt befinden. In einem longitudinalen Scan an der Position (0,2-q,0) konnte bei $q \approx 2x$ der CO-Reflex beobachtet werden [Figur (c)] (aus [118]).*

Aus den Ergebnissen von Tranquada *et al.* [118] ergibt sich ein Intensitätsverhältnis der Überstruktur relativ zum fundamentalen Reflex von $I(0, 2-2\epsilon, 0)/I(0, 2, 0) \sim 10^{-6}$. Ladungsordnungen werden in Neutronenstreuexperimenten nur sichtbar, wenn es in der lokalen Umgebung der Ladungsträger zu Verzerrungen in der Struktur kommt. Daher sind Elektronen- und Röntgenbeugung die direkteren Methoden zur Untersuchung der CO-Reflexe. Ein Nachweis der Streifenordnung ist mit der Elektronendiffraktometrie bislang allerdings nicht geglückt. Das zentrale Thema dieser Arbeit ist der erstmals erfolgreiche Einsatz der Röntgenstrahlung zur Charakterisierung der Streifenordnung in der Dotierungsserie $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_x$-CuO_4. Die in Kapitel 7 vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß zur Vermessung der CO-Reflexe insbesondere die Beugung hochenergetischer Photonen (>100 keV) besser geeignet ist als die Streuung von Neutronen. Klare Vorteile zeigen sich auch im Vergleich zur Verwendung von Röntgenstrahlung im Energiebereich um 10 keV.

Abbildung 6.20 zeigt das Temperaturverhalten der Streifenordnung für die MO- und die CO-Reflexe. Unterhalb der strukturellen Umwandlung von der LTO- in die LTT-Phase bei

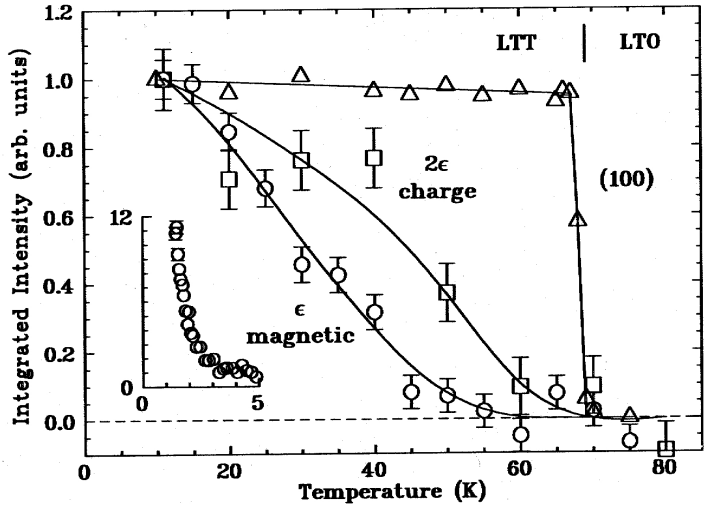


Abbildung 6.20: *Die offenen Dreiecke zeigen die Intensität des (1,0,0)-Reflexes und damit das Auftreten der LTT-Phase. Unterhalb von $T_{LT} = 68$ K wird ein Signal am Punkt (0,2-2ϵ,0) beobachtet, das mit fallender Temperatur ansteigt (offene Quadrate). Bei ca. 45 K folgt dann das magnetische Signal bei (0.5,0.5$\pm\epsilon$,0) (offene Kreise). Die eingebettete Graphik zeigt zusätzlich die starke Zunahme des magnetischen Signals unterhalb von 3 K (aus [118]).*

68 K treten die CO-Reflexe auf, mit fallender Temperatur steigt die Intensität an. Ein magnetisches Signal wird erst unterhalb von ca. 45 K beobachtet. In der eingebetteten Graphik ist der starke Anstieg der MO-Reflexe unterhalb von 3 K gezeigt. Bei dieser niedrigen Temperatur beginnen die Nd-Momente die magnetische Ordnung der Cu-Spins in den CuO_2-Ebenen zu beeinflussen. Der zweidimensionale Charakter der af-Ordnung geht dadurch verloren und die Intensität der MO-Reflexe ist nicht mehr diffus entlang ℓ, senkrecht zur h,k-Ebene verteilt, sondern konzentriert sich bei $\ell = 0$ [114]. Die kombinierte Anordnung von Spins und Löchern in Streifen scheint als generelle Eigenschaft zu haben, daß die Löcher schon bei höheren Temperaturen ordnen; dies wurde auch bei den Nickelaten so beobachtet, z.B. sind die Ordnungstemperaturen für statische Streifen in $La_{1.8}Sr_{0.2}NiO_4$ $T_{CO} = 120$ K und $T_{MO} = 100$ K [100].

In $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ wird die statische Streifenordnung nur in der LTT-Phase beobachtet. Da in inelastischen Neutronenmessungen magnetische Überstrukturreflexe in der LTO-Phase von $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ gefunden wurden [26], die möglicherweise auf fluktuierende Streifen hinweisen, liegt der Verdacht nahe, daß die Rotation der Kippachse der Sauerstoffoktaeder um den Winkel $\Theta \leq 45^\circ$ bei T_{LT} die Lokalisation der Streifen verursacht. Abbildung 6.21 deutet an, daß die LTT-Phase ein Pinning-Potential für Streifen mit [1,0,0]- und [0,1,0]-Ausrichtung bilden kann. Im Unterschied zur LTO-Phase, bei der die Kippachse in [-1,1,0]-Richtung verläuft, erzeugt die Verkippung der Oktaeder in der LTT-Phase eine Vorzugsrichtung in horizontaler ($z = 0.0$) oder vertikaler ($z = 0.5$) Richtung.

In Verbindung mit dem $\frac{1}{8}$-Problem, also der Unterdrückung der Supraleitung im Dotierungsbereich bei $x = \frac{1}{8}$ in $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ und $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$ (siehe Abbildung 6.17),

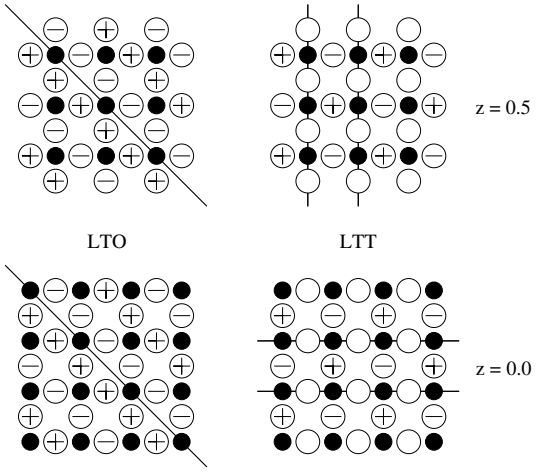


Abbildung 6.21: *Die Auslenkungen der Sauerstoffatome in der LTO- und der LTT-Phase. Die vollen Symbole bezeichnen die Cu-Atome, (+)- und (-)- Symbole markieren die O-Atome und geben die Richtung der Auslenkungen senkrecht zur CuO_2-Ebene an. In der LTO-Phase verkippen die Oktaeder in den Ebenen bei $z = 0$ und auch bei $z = 0.5$ um die [-1,1,0]-Richtung. Anders verhält es sich dagegen in der LTT-Phase. Hier verlaufen die Kippachsen alternierend in [1,0,0]- und [0,1,0]-Richtung. Ein Gitterpotential, das die Streifen pinnt, ist denkbar (aus [118]).*

ergibt sich die Vermutung, daß es gerade die lokalisierten Streifen sein könnten, die die Supraleitung unterdrücken. Diese Hypothese wird mit der Diskussion des Zusammenhangs von Struktur und Supraleitung von Büchner *et al.* [19] untermauert. Abbildung 6.22 gibt das Phasendiagramm aus dieser Arbeit wieder. Es zeigt, daß Supraleitung im Bereich zwischen $x \sim 0.06$ und $x \sim 0.25$ auftritt. Mit steigendem Nd-Gehalt wird ab einer Dotierung von $y \sim 0.15$ die LTLO- bzw. die LTT-Phase beobachtet. Auch in Bereichen der LTLO- und LTT-Phase kann Supraleitung festgestellt werden; eine Grenze konstanten Kippwinkels $\phi_c \approx 3.6°$ trennt aber die LTT-Phase in zwei Bereiche, wobei Supraleitung nur auf der Seite der niedrige-

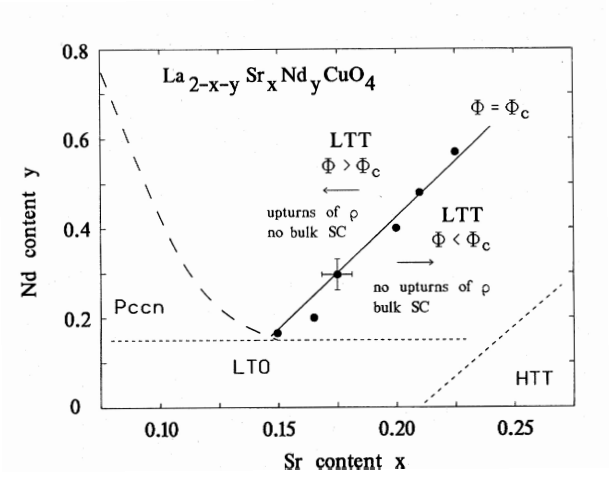


Abbildung 6.22: *Das Tieftemperaturphasendiagramm ($T < 10$ K) für (Nd,Sr)-dotiertes La-Kuprat. Die durchgezogene Linie ist eine Linie konstanter Oktaederkippwinkel $\phi = 3.6°$, die supra- und normalleitende Bereiche trennt. Die gestrichelten Linien trennen die unterschiedlichen strukturellen Modifikationen.*

ren Oktaederkippwinkel ϕ auftritt. Die Unterdrückung der Supraleitung in der LTT-Phase um $x = \frac{1}{8}$ ist demnach auf die Verkippung der Sauerstoffoktaeder zurückzuführen, die ausreicht, die Streifen zu pinnen. Demnach zerstört also die statische Streifenbildung die Supraleitung.

Auch in Proben der Serie $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$, deren Dotierungen klar von $x = \frac{1}{8}$ abweichen, wurde der magnetische Anteil der Streifenordnung in Neutronenstreuexperimenten beobachtet [113]. In Proben mit $x = 0.15$ und $x = 0.20$ besteht eine Koexistenz der magnetischen Überstruktur mit auftretender Supraleitung; dennoch bleibt ein konkurrierendes Verhältnis dieser zwei Phänomene erhalten, denn je stärker die magnetische Ordnung in Erscheinung tritt, desto geringer ist das T_c der supraleitenden Phase.

Ein grundlegend anderes Verhältnis zwischen der Streifenbildung und der Supraleitung deutet sich möglicherweise in supraleitendem $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ an. In inelastischen Neutronenmessungen von Yamada *et al.* [131] an der Nd-freien Dotierungsserie zeigen sich bei einem Energieübertrag von 2 meV bis 3 meV Überstrukturreflexe genau an den gleichen Positionen im reziproken Raum, an denen auch in $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ Überstrukturreflexe auftreten (siehe Abbildung 6.19). Die zu diesen Messungen gehörenden ϵ-Werte sind als offene Kreise in Abbildung 6.23 eingetragen. Bei niedriger Dotierung folgt ϵ dem Dotierungsgrad x, um ober-

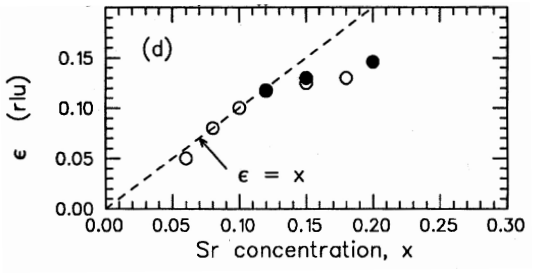


Abbildung 6.23: *ϵ als Maß für die inkommensurable magnetische Überstruktur folgt der Dotierung x, bevor oberhalb von $x = \frac{1}{8}$ eine Sättigung einsetzt. Die offenen Symbole entsprechen inelastischen Peaks in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, die vollen Symbole den elastischen Signalen aus $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ (aus [113]).*

halb von $x = \frac{1}{8}$ zu sättigen. Die vollen Symbole markieren die Ergebnisse für die statischen Streifen der Nd-dotierten Proben. Die gute Übereinstimmung zwischen den Aufspaltungen der Überstrukturreflexe in den elastischen und inelastischen Untersuchungen an $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_x$-CuO_4 und $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ deutet darauf hin, daß es sich um das gleiche Ordnungsphänomen handelt. Demnach existieren fluktuierende Streifen in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, der Dotierungsserie, die ein maximales T_c von 38 K bei $x = 0.15$ zeigt.

Aus den geschilderten Zusammenhängen deutet sich also an, daß einerseits in der LTT-Phase gepinnte Streifen die Supraleitung unterdrücken, andererseits aber fluktuierende Streifen die Supraleitung unbeeinflußt lassen, oder gar zur Supraleitung beitragen. Um diesen Punkt zu klären, sind Untersuchungen, die Streifen auch in anderen Kupratsupraleitern nachweisen, von großer Bedeutung. Die Messungen an den La-Kupraten von Tranquada *et al.* [114] haben gezeigt, daß der magnetische Teil des Streifensignals leichter zugänglich ist als es die CO-Reflexe sind. Diese konnten mit Neutronen bislang nur an gepinnten Streifen einer einzigen Probe der Serie $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ nachgewiesen werden. Als Nachweis des Streifenmodells kann eigentlich nur die Kombination aus MO- und CO-Reflexen gelten. Dennoch ist natürlich auch die Existenz von inealistischen Überstrukturreflexen in der Nähe des (0.5,0.5,0)-Punktes ein wichtiger Hinweis auf Streifenordnung. Eine solche Beobachtung haben Mook und Dai *et al.* [30, 71] an $YBa_2Cu_3O_{6.6}$ gemacht, einer Probe mit einem T_c von 62.7 K. Sie sehen in der supraleitenden Phase eine Aufspaltung des antiferromagnetischen Signals von 0.057(6) r.l.u., die

oberhalb von T_c verschwindet. Dies kann noch nicht als Beweis für Streifen in YBCO gelten, doch neueste Messungen von Mook *et al.* [72] zeigen möglicherweise auch die Ladungsordnung in den CuO_2-Ebenen.

6.3.2 Streifenordnung und Transporteigenschaften

Eine Anordnung der Ladungsträger in Streifen muß einen meßbaren Einfluß auf die elektrische und möglicherweise auch thermische Leitfähigkeit einer Probe haben. Daher sollte das Studium der Transportgrößen hilfreich für das Verständnis der Streifenordnung sein. In diesem Abschnitt werden Widerstands-, Hall- und Thermoleitfähigkeitsmessungen angesprochen. Alle diese Methoden zeigen Anomalien im $\frac{1}{8}$-Bereich, die mit dem Streifenmodell erklärt werden können.

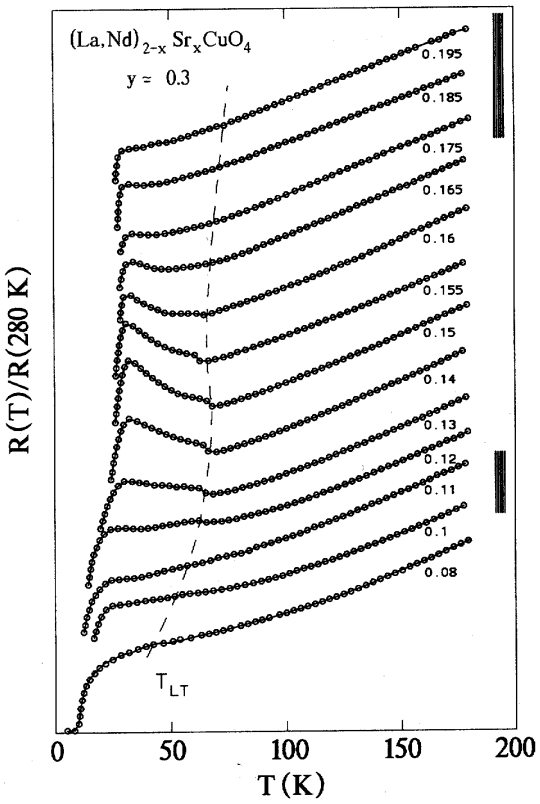


Abbildung 6.24: *Der Temperaturverlauf des normalisierten elektrischen Widerstandes der Serie $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$ für $y = 0.3$. Der Balken auf der rechten Seite markiert die Proben, bei denen Supraleitung auftritt, die gestrichelte Linie markiert die strukturelle Umwandlung bei T_{LT}. Die einzelnen Datenreihen sind vertikal verschoben, um die Übersicht zu erhöhen (aus [19]).*

Abbildung 6.24 zeigt den elektrischen Widerstand der Dotierungsserie $La_{2-x-y}Nd_ySr_x$-CuO_4 mit $y = 0.3$ als Funktion der Temperatur. Die Proben mit niedriger ($x \leq 0.12$) und hoher Sr-Dotierung ($x \geq 0.18$) zeigen den typischerweise bei Hochtemperatursupraleitern beobachteten linearen Widerstandsverlauf im Bereich oberhalb von T_c. Die Proben im mittleren Dotierungsbereich zeigen hingegen in der LTT-Phase einen halbleiterartigen Anstieg des Widerstandes. Diese Zunahme korreliert mit einem Oktaederkippwinkel $\phi > \phi_c$ [19]. Verursacht dieser Kippwinkel ein Pinning der Streifen, so zeigt sich eine starke Zunahme des Widerstandes im Falle der Streifenordnung, aber nur falls $x \geq 0.12$. Obwohl auch für niedrigere Dotierungen

wie $x = 0.10$ der Nachweis von Streifen mit Röntgen- (siehe Abschnitt 7.3) und Neutronenbeugung [44] gelungen ist, wird hier eine Zunahme des Widerstandes bei dieser Dotierung nicht beobachtet. Daraus schließen Ichikawa *et al.* [44], daß die Streifen metallischer Natur sind. Die beobachtete Zunahme des Widerstandes bei den Dotierungen $x \geq 0.12$ wird von ihnen nicht allein durch die Bildung einzelner Streifen, sondern mit der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Streifen erklärt [44, 57]. Der mit steigender Dotierung schrumpfende Abstand zwischen den Streifen verursacht demnach die Zunahme des Widerstandes in der LTT-Phase der Proben mit $x \geq 0.12$.

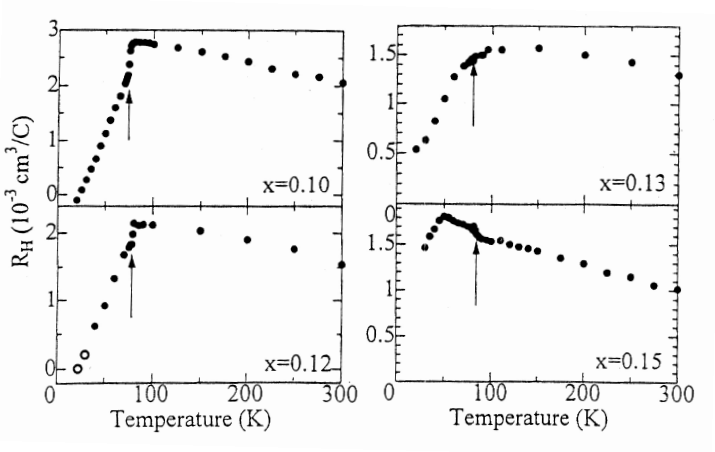


Abbildung 6.25: *Das Temperaturverhalten des Hall-Koeffizienten bei der Dotierungsserie* $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ *(aus [120]).*

Der Hall-Koeffizient R_H der Dotierungsserie $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ zeigt einen scharfen Sprung am T_{LT}-Übergang, falls $x \leq 0.12$ (Abbildung 6.25). Zu tieferen Temperaturen hin wird der Hall-Effekt völlig unterdrückt [120]. Dieses Verhalten kann mit dem Streifenmodell erklärt werden, denn während oberhalb von T_{LT} die Ladungsträger in zwei Dimensionen in der CuO_2-Ebene beweglich sind, kann unterhalb von T_{LT} ein Ladungstransport nur noch entlang der gepinnten Streifen erfolgen. Ist also senkrecht zu den Streifen keine Verschiebung der Ladungen möglich, kann keine Hallspannung aufgebaut werden, R_H ist gleich null. Oberhalb von $x = \frac{1}{8}$ verschwindet der ausgeprägte Sprung bei T_{LT}. In der Probe mit $x = 0.13$ ist noch eine Abnahme von R_H in der LT-Phase zu beobachten, doch schon bei $x = 0.15$ tritt hier keine Abnahme mehr auf. Da aber auch in dieser Probe Streifen beobachtet werden (Kapitel 7.2, [87, 113]), ist also ein Einfluß der Streifenordnung auf den Hall-Koeffizienten bei höheren Dotierungen kaum noch vorhanden. Aus den Daten in Abbildung 6.25 muß geschlossen werden, daß Streifen oberhalb von $x = \frac{1}{8}$ einen eher zweidimensionalen Charakter haben.

Eine weitere Transportgröße, deren Verhalten im Zusammenhang mit dem Streifenbild diskutiert wird, ist die Wärmeleitfähigkeit κ. Abbildung 6.26 zeigt die Zunahme von κ in $La_{1.28}Nd_{0.6}Sr_{0.12}CuO_4$ in der LTT-Phase. Wird anstelle von Neodym Praseodym dotiert, so tritt die LTT-Phase nicht auf und auch eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit ist nicht zu beobachten [8]. Die eingebettete Grafik zeigt, daß es sich bei dieser Zunahme von κ nicht um einen strukturellen Effekt allein handelt, denn ein zu $La_{1.28}Nd_{0.6}Sr_{0.12}CuO_4$ vergleichbares Verhalten wird auch in La_2CuO_4 beobachtet, einer Substanz, die nicht die Struktur der LTT-Phase

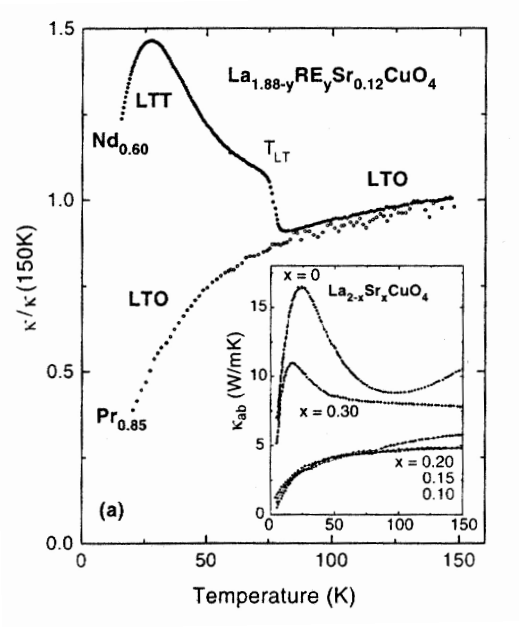


Abbildung 6.26: *Die thermische Leitfähigkeit zweier Selten-Erd-dotierter Proben mit einem Sr-Anteil von $x = 0.12$. Die Nd-dotierte Probe in der LTT-Phase zeigt eine starke Zunahme der thermischen Leitfähigkeit, die Pr-dotierte in der LTO-Phase nicht. Die eingebettete Graphik zeigt die thermische Leitfähigkeit der Serie $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (aus [8]).*

bei tiefen Temperaturen annimmt. Eine Untersuchung diverser La-Kuprate hat ergeben, daß die erhöhte Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen dann nicht auftritt, wenn die Probe supraleitend wird. Da die Wärmeleitfähigkeit in diesen Proben durch den phononischen Anteil dominiert wird, erhöht eine statische Streifenordnung die Wärmeleitung. Nimmt man an, daß in der supraleitenden Phase fluktuierende Streifen existieren, so werden die Phononen an diesen gestreut und eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen wird unterbunden.

6.3.3 Theorien zur Streifenbildung

Wie schon zu Beginn dieses Kapitels angesprochen, wurden in einer Arbeit von J. Zaanen und O. Gunnarson Streifen als Grundzustand eines dotierten Mott-Hubbard-Isolators gefunden [136]. Obwohl sich herausgestellt hat, daß die Verwendung der Hartree-Fock-Näherung nicht ausreichend ist, um die Physik der Kuprate zu beschreiben [135], so konnte doch insbesondere für die Nickelate eine qualitativ gute Beschreibung der Streifen gefunden werden [137]. Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung, die in den Nickelaten von größerer Bedeutung ist als in den Kupraten, wird mittels einer Peierls-artigen Elektron-Phonon-Kopplung berücksichtigt, die über das Transferintegral $t_{im,jn}(u_{ij}) = t_{im,jn}(1 + \alpha_{ij}u_{ij})$ eingebracht wird (u_{ij} ist die Bindungslängenänderung zwischen den Plätzen i und j). Diese Vorgehensweise basiert auf der Beschreibung von sogenannten Su-Schrieffer-Heeger-Solitonen in Polyacetylen [109]. Vernachlässigt man die kinetische Energie des Gitters, so können mit dem Hamiltonoperator

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \sum_{im\sigma} E_m c^\dagger_{im\sigma} c_{im\sigma} + \sum_{<i,j>,m,n,\sigma} t_{im,jn}(u_{ij})(c^\dagger_{im} c_{jn} + H.c.) + \frac{1}{2}\sum_{<i,j>} K_{ij} u^2_{ij} \\ &+ \sum_{i,m\sigma,n\sigma_1,m'\sigma',n'\sigma'_1} U(m\sigma, n\sigma_1, m'\sigma', n'\sigma'_1) c^\dagger_{im\sigma} c_{in\sigma_1} c^\dagger_{im'\sigma'} c_{in'\sigma'_1}\end{aligned}$$

die wichtigen Eigenschaften der Streifen in Nickelaten reproduziert werden [137]. Die Summation erfolgt hier über die Gitterplätze i, j. m, n sind Bezeichnungen für die beteiligten Orbitale

(Bänder) und σ ist der Spin. E_m ist die Energie eines Elektrons im Orbital m und U ist ein Maß für die Größe der Wechselwirkungen zwischen den Bändern am Platz i. In zwei Dimensionen ergeben sich aus diesem Ansatz in der Hartree-Fock-Näherung aus Polaronen gebildete, diagonale Streifen, die am Ni-Platz lokalisieren. In Übereinstimmung mit den experimentellen Daten sind die Streifen komplett gefüllt, es befindet sich also an jedem Ni-Platz ein Loch. In einer erweiterten Untersuchung dieses Modells zeigt sich, daß auch Streifen am O-Platz möglich sind [133]. Ein kontinuierlicher Übergang von Streifen, die am Sauerstoff lokalisieren, hin zu Streifen, die sich am Nickel befinden, kann durch eine verstärkte Elektron-Phonon-Wechselwirkung induziert werden. Experimentell konnten Streifen in Nickelaten sowohl an Ni- als auch an O-Positionen nachgewiesen werden [130].

Bei der Beschreibung der Streifen mit Hilfe der Hartree-Fock-Methode in den Kupraten zeigen sich aber auch einige Probleme. Nach J. Zaanen [135] sind die entscheidenden Schwierigkeiten einerseits die Behandlung von Quantenfluktuationen, die im t-J-Modell das Auftreten der Streifen ermöglichen, und andererseits Streifen, die aus Paaren von Löchern bestehen und somit eine Verbindung zur Supraleitung darstellen.

Der t-J-Hamiltonoperator

$$\mathcal{H}_{tJ} = -t \sum_{<i,j>} c^{\dagger}_{i\sigma} c_{j\sigma} + J \sum_{<i,j>} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j)$$

entspricht dem Hubbard-Modell im Falle eines in etwa zur Hälfte[5] gefüllten Bandes im Limit $U/t \gg 1$. Das t-J-Modell beschreibt einen Zustand starker Korrelation, in dem zweifachbesetzte Zustände nicht vorkommen. Aufgrund dieser Vereinfachung ist eine exakte Lösung möglich. In der Hartree-Fock-Approximation werden im Hubbard-Modell ab $U/t > 8$ keine Streifen beobachtet [46], die exakte Lösung des t-J-Modells zeigt aber dennoch die Tendenz zur Streifenbildung [93]. Dabei berücksichtigt das t-J-Modell keine Frustrationseffekte aufgrund kurzreichweitiger, ferromagnetischer und langreichweitiger Coulomb-Wechselwirkungen, die im Ising-Modell von Löw *et al.* [64] ebenfalls Streifen induzieren. Vielmehr bilden sich die Streifen durch eine Aufreihung von Holonen, die auf diese Weise eine erhöhte Beweglichkeit vor dem antiferromagnetischen Hintergrund haben [93, 92].

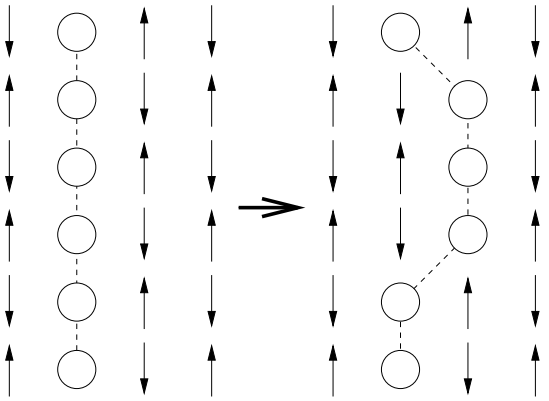


Abbildung 6.27: *Gezeigt ist eine schematische Darstellung der CuO_2-Ebene mit dotierten Löchern (offene Kreise) und Cu-Spins. Sind die Holonen als Kette aufgereiht, so kann ein einzelnes Loch um einen Platz hüpfen, ohne daß parallele Spins benachbart auftreten. Knicke in den Streifen sind also möglich. Weiterhin ist ein Streifen als Ganzes beweglich (aus [135]).*

Vor dem zweidimensionalen antiferromagnetischen Hintergrund erzeugt ein einzelnes Loch durch Hüpfen ein Holon und ein Spinon. Diese sind miteinander verbunden durch eine Kette von Spins, die parallel zu ihren Nachbarn senkrecht zur Bewegungsrichtung ausgerichtet

[5] Also ein halbgefülltes Band mit niedriger Dotierung

sind (siehe auch Abschnitt 2.3.3). Diese Parallelstellung ist energetisch ungünstig; daher sind einzelne Löcher nicht mobil. Bilden die Holonen Streifen, so sind zwei Arten der Bewegung möglich, ohne daß parallele Spins auftreten. Ein einzelnes Loch kann um einen Platz hüpfen, bzw. ein an den Streifen angrenzender Spin hüpft in den Streifen hinein. Wie in Abbildung 6.27 gezeigt, verursacht ein Streifen mit solchen Knicken keine Parallelstellung von Spins, die zwei gezeigten Konfigurationen sind daher energetisch gleichwertig. Zusätzlich kann sich der Streifen als ganzes bewegen, indem die Knicke entlang der Streifen laufen. Aus Holonen gebildete Streifen sind also prinzipiell fluktuierende Streifen, die als elastische Strings betrachtet werden können. Ein Coulombpotential, eingebracht durch Fehlstellen im Gitter, führt zu einer Lokalisation der Strings auf einer Länge L_c, die bis zu 1000 Å betragen kann [73]. Im Experiment ist es möglicherweise gelungen, Streifen durch die Dotierung von Zink in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ zu pinnen [55, 59].

Eine Brücke zur Supraleitung schlägt die Arbeit von White und Scalapino [127]. In einer exakten Lösung des zweidimensionalen t-J-Modells auf einem Cluster der Größe 19×8 finden sie zur Hälfte gefüllte Streifen, die eine antiferromagnetische Domänengrenze mit einem Phasensprung von π bilden. Damit ist es ihnen gelungen, das Streifenbild von Tranquada im t-J-Modell zu bestätigen. Von großer Bedeutung ist möglicherweise die weitergehende Beobachtung, daß bei einer Dotierung von $x > \frac{1}{8}$ Lochpaare in zu $2/3$ gefüllten Streifen gebildet werden.

In anschließenden Arbeiten haben White und Scalapino gezeigt, daß im t-J-Modell für $x \leq 0.125$ Streifen zur Hälfte gefüllt sind. Falls $x \geq 0.17$, wird eine vollständige Füllung, bei der jeder Gitterplatz mit einem Loch besetzt ist, gefunden [128]. Daraus ergibt sich für den Abstand d der Streifen die Beziehung $d^{-1} = 2x$ ($x \leq 0.125$) und $d^{-1} = x$ ($x \geq 0.17$). Diese Ergebnisse entsprechen nicht exakt dem experimentellen Befund aus Abbildung 6.23, kommen aber der bei $x = \frac{1}{8}$ beginnenden Abweichung von der linearen Beziehung $\epsilon = x$ schon recht nahe. Die Interpretation der gefundenen Werte für ϵ gelingt nur über zur Hälfte gefüllte Streifen unterhalb der Dotierung von $\frac{1}{8}$. Bei höheren Dotierungen nehmen die Streifen dann mehr Ladung auf, damit der Abstand zwischen den Streifen nicht weiter schrumpft. Das t-J-Modell scheint auszureichen, um dieses Verhalten zu beschreiben.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit haben dieselben Autoren das t-J-Modell erweitert und sprechen von einem t-t'-J-Modell, in dem Hüpfen mit der Amplitude t' um ein Feld entlang der Diagonalen erlaubt ist [129].

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{tJ} &= -t \sum_{<i,j>\sigma} (c^\dagger_{i\sigma} c_{j\sigma} + c^\dagger_{j\sigma} c_{i\sigma}) - t' \sum_{<i,j>'\sigma} (c^\dagger_{i\sigma} c_{j\sigma} + c^\dagger_{j\sigma} c_{i\sigma}) \\ &\quad + J \sum_{<i,j>} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j)\end{aligned}$$

Hier bezieht sich die Summation über $< i,j >$ auf die direkten nächsten Nachbarn und $< i,j >'$ auf die nächsten Nachbarn in der Diagonalen. Durch diesen zusätzlichen Hopping-Term wird die Bildung von Streifen unterdrückt. Anstelle der Streifenordnung im Modell mit $t' = 0$ tritt eine verstärkte Paarkorrelation mit einer $d_{x^2-y^2}$-Symmetrie auf, wenn $t' > 0$ angenommen wird. Supraleitung und Streifenbildung konkurrieren also in diesem Modell.

Kivelson *et al.* [57] modellieren das Verhalten von Streifen in zwei Dimensionen in Analogie zu den Phasen flüssiger Kristalle. Dies kann als ein weitergehender Schritt verstanden

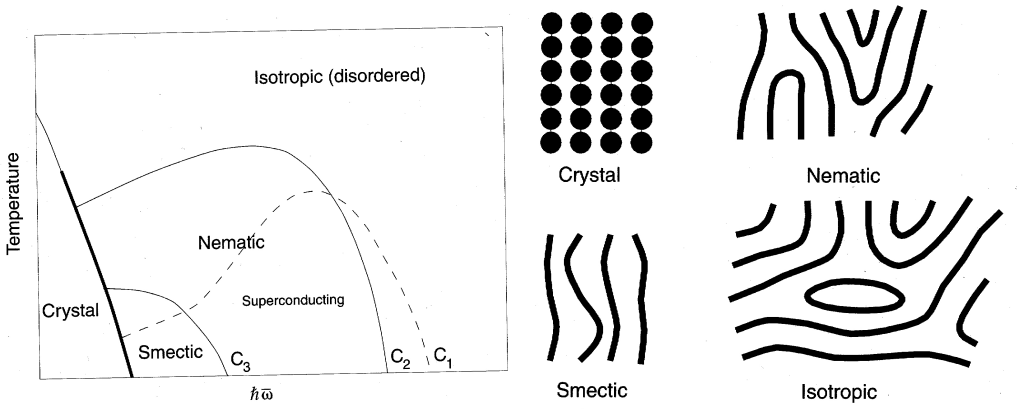


Abbildung 6.28: *Das Phasendiagramm zeigt die verschiedenen Formen der Streifenordnung. $\hbar\overline{\omega}$ als Maß für Fluktuationen senkrecht zum Streifen definiert das Verhalten der Streifen in zwei Dimensionen. Insbesondere die Darstellung der Streifenordnung in der nematischen und der isotropen Phase ist nur schematischer Natur (aus [57]).*

werden, da als Startpunkt die Existenz von Streifen vorausgesetzt wird. Als kritische Größe für das Verhalten der Streifen wirken transversale Fluktuationen der Energie $\hbar\overline{\omega}$. Wie im Phasendiagramm der Abbildung 6.28 gezeigt, bildet sich ohne diese Fluktuationen eine feste Ladungsordnung aus, die in der Analogie zu den Flüssigkristallen als kristalline Phase bezeichnet wird. In diesem Bereich des Phasendiagramms blockieren die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Ladungsdichtewellen in den einzelnen Streifen den Ladungstransport. Dieses isolierende Verhalten wird experimentell beobachtet für $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$ bei einer Dotierung zwischen $x > 0.10$ und $x = 0.15$. Während die Streifen in $La_{1.50}Nd_{0.4}Sr_{0.10}CuO_4$ metallischen Charakter haben, steigt der Widerstand bei tiefen Temperaturen für die stärker dotierten Proben an [44].

Mit zunehmender Fluktuation senkrecht zu den Streifen wird die Kopplung zwischen den Streifen reduziert. Die auftretenden smektischen, nematischen und isotropen Phasen unterscheiden sich durch die Symmetrien der Streifenordnungen. Nimmt man an, daß das zugrundeliegende zweidimensionale Gitter (z.B. eine CuO_2-Ebene) eine vierzählige Symmetrie besitzt, so wird in der nematischen Phase diese gebrochen, aber die Translationssymmetrie beibehalten. In der smektischen Phase ist die Translationssymmetrie nur in einer Richtung erhalten, und die kristalline Phase zeigt eine Überstruktur, die keine der Symmetrien des Gitters besitzen muß.

Sollte das gezeigte Phasendiagramm Gültigkeit für die Streifen in Hochtemperatursupraleitern besitzen, so sind zumindest die in $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$ beobachteten Streifen an der Grenze zwischen smektischer und kristalliner Phase anzusiedeln. In der smektischen Phase ist metallisches Verhalten und Supraleitung möglich, während die kristalline Phase isolierend ist.

Kapitel 7

Die Streifenordnung in Nd-dotierten Kupraten

Im Streifenmodell von J. Tranquada verursacht die Anordnung der Ladungsträger in parallelen, linearen Ketten eine Überstruktur innerhalb der CuO_2-Ebenen. In Neutronenstreuexperimenten wurden die CO-Reflexe der Streifenordnung an den Positionen $(2 \pm 2\epsilon, 0, 0)$ und $(0, 2 \pm 2\epsilon, 0)$ beobachtet [118]. Erste Versuche, diese Ergebnisse mit hochenergetischer Röntgenstrahlung an $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ zu bestätigen, wurden von M. von Zimmermann durchgeführt. Es stellte sich heraus, daß die Streifenreflexe an den aus den Neutronenexperimenten bekannten Positionen nicht zu finden waren. Vielmehr führten Messungen außerhalb der h, k-Ebene zum Erfolg, die Überstrukturreflexe treten in der LTT-Phase bei $(2\pm2\epsilon, 0, \frac{1}{2})$ auf. Die in dieser Arbeit vorgestellte detaillierte Vermessung der Streifenreflexe ergab eine Modulation der gestreuten Intensität entlang l, die gerade bei $l = 0$ ein Minimum hat.

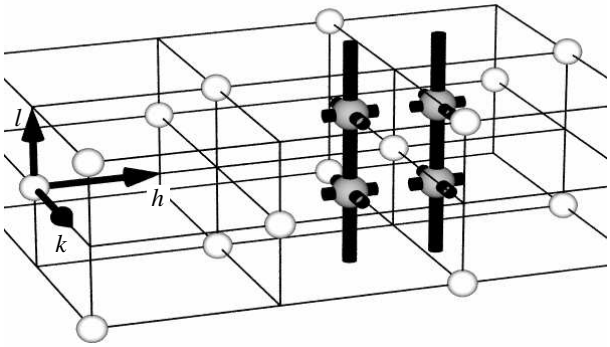


Abbildung 7.1: *Die Messung der Streifenreflexe (dunkle Kugeln) bei $(2 \pm 2\epsilon, 0, \pm\frac{1}{2})$ erfolgt über Scans in h-, k- und l-Richtung (schwarze Balken). Die hellen Kugeln markieren die fundamentalen Reflexe des reziproken Raumes.*

Die Abbildung 7.1 stellt schematisch einige der durchgeführten Scans im Bereich der vier Streifenreflexe dar, die sich um den (2,0,0)-Reflex gruppieren. h-, k- und l-Scans erlauben die Vermessung der Streifenreflexe in allen drei Raumrichtungen. Von großer Bedeutung ist

dabei die Orientierung der Probe in der Eulerwiege. Wie in Anhang A zur thermisch diffusen Streuung geschildert, ist für die Beobachtung der Streifenreflexe die senkrechte Ausrichtung der c-Achse der Probe auf die Streuebene des Diffraktometers nötig, da ansonsten das Signal der Streifenreflexe relativ zur thermisch diffusen Streuung an Intensität verliert. Die einfachste Möglichkeit, diese Geometrie zu erhalten, ergibt sich mit einer c-Achse parallel zum Kaltfinger des Kryostaten. Bei einer solchen Justage entspricht ein h-Scan z.B. am $(2-2\epsilon, 0, \frac{1}{2})$ in etwa einem 2Θ-Scan, k- und l-Scans werden zu ω- und χ-Bewegungen der Eulerwiege.

Neben den Messungen an $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ wurden drei weitere Proben der Dotierungsserie $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ mit $x = 0.10$, $x = 0.15$ und $x = 0.20$ auf das Auftreten von Streifen hin untersucht. In diesem Kapitel werden die dabei gewonnenen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Die ausführlichen Studien an der Probe mit $x = 0.12$ bestätigen das Streifenmodell und liefern neue Informationen bezüglich der Korrelation zwischen den einzelnen CuO_2-Ebenen. Die Ausdehnung der Streifenordnung innerhalb der CuO_2-Ebene konnte auch senkrecht zu den Streifen bestimmt werden. In Neutronenstreuexperimenten ist dies bislang aufgrund der reduzierten Auflösung in den longitudinalen Scans nicht erfolgreich durchgeführt worden. Die CO-Reflexe der Streifenordnung in den Proben mit $x = 0.15$ und $x = 0.10$ konnten erstmalig in der vorliegenden Arbeit nachgewiesen werden. Da beide Proben bei tiefen Temperaturen supraleitend sind, belegen die hier vorgestellten Messungen, daß sich Streifenordnung und Supraleitung nicht unbedingt gegenseitig ausschliessen. Messungen der Modulation der Streifenreflexe in l-Richtung an der Probe mit $x = 0.10$ zeigen, daß die Korrelationen der Streifen zwischen den Ebenen bis an den Phasenübergang heran stabil sind. In $La_{1.40}Nd_{0.4}Sr_{0.20}CuO_4$ konnten keine Streifen gefunden werden. Mit zunehmender Sr-Dotierung wird also die Streifenordnung unterdrückt.

7.1 $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$

In diesem Abschnitt wird das Temperaturverhalten der Streifenordnung in $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ anhand der Intensität und der Position der Überstrukturreflexe im reziproken Raum diskutiert. Die Ausdehnung der Streifenordnung in der CuO_2-Ebene wird aus den Reflexbreiten ermittelt. Auch die Streifen verschiedener CuO_2-Ebenen sind untereinander korreliert. Die Meßdaten dienen als Grundlage für die Entwicklung eines Modells, das Veränderungen in der lokalen Struktur in der Umgebung der Streifen beschreibt.

Bei tiefen Temperaturen können in $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$ Überstrukturreflexe beobachtet werden, deren Position im reziproken Raum dem Streifenmodell entsprechen. Abbildung 7.2 zeigt die nahezu longitudinalen (h-) und transversalen (k-)Scans an der Position $(2-2\epsilon, 0, -\frac{1}{2})$. Bei einer Zählzeit von einer Minute pro Meßpunkt zeigt sich ein Reflex mit 600 Photonen im Maximum auf einem Untergrund von ca. 2000 Photonen pro Minute[1]. Die h-Scans bei $k = \pm 0.04$ und transversale Messungen bei $h = 1.82$ und $h = 1.71$ bestätigen, daß der Überstrukturreflex in der $h, k, -\frac{1}{2}$-Ebene scharf definiert ist. Weiterhin ist der Verlauf des Untergrundes zu erkennen. Dieser entsteht allein an der Probe; der zu hohen h-Werten monoton ansteigende Untergrund in den h-Scans ist gegeben durch Ausläufer des fundamentalen $(2, 0, 0)$-Reflexes, der mit $A/(2-h)^B$ angepaßt werden konnte. Bei anderen Proben oder auch

[1] Diese Daten entstammen Messungen, bei denen die Si/$TaSi_2$-Kristalle als Monochromator bzw. als Analysator Verwendung fanden.

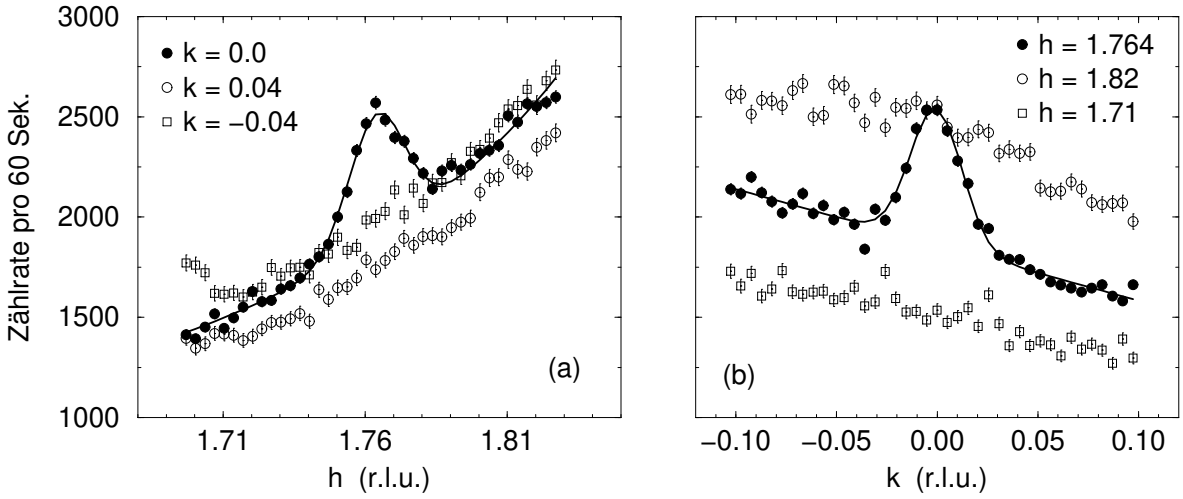


Abbildung 7.2: *Der $(2-2\epsilon, 0, -\frac{1}{2})$-Streifenreflex von $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$. h- und k-Scans an jeweils drei Positionen zeigen, daß der Überstrukturreflex in der h,k-Ebene klar begrenzt ist. Die Form des Untergrunds wird im Text erläutert.*

nur an anderen Positionen im reziproken Raum waren zum Teil exponentiell abklingende Funktionen der Form $A\exp((2-h)^2/2B^2)$ erfolgreicher bei der Beschreibung des Untergrundes. Über die Form und Stärke des Untergrunds kann auf die Qualität der untersuchten Probe geschlossen werden. Im Idealfall sollten die Flanken der fundamentalen Reflexe lorentzförmig mit $A/(2-h)^2$ abfallen; daß dies nicht immer so beobachtet wird, kann im Falle der komplexen Struktur der Hochtemperatursupraleiter nicht überraschen. Der leicht schräge Untergrund im k-Scan der Abbildung 7.2 ist ein Artefakt der Messung, das durch eine optimierte Justage der Probe in der Eulerwiege in späteren Messungen unterdrückt werden konnte.

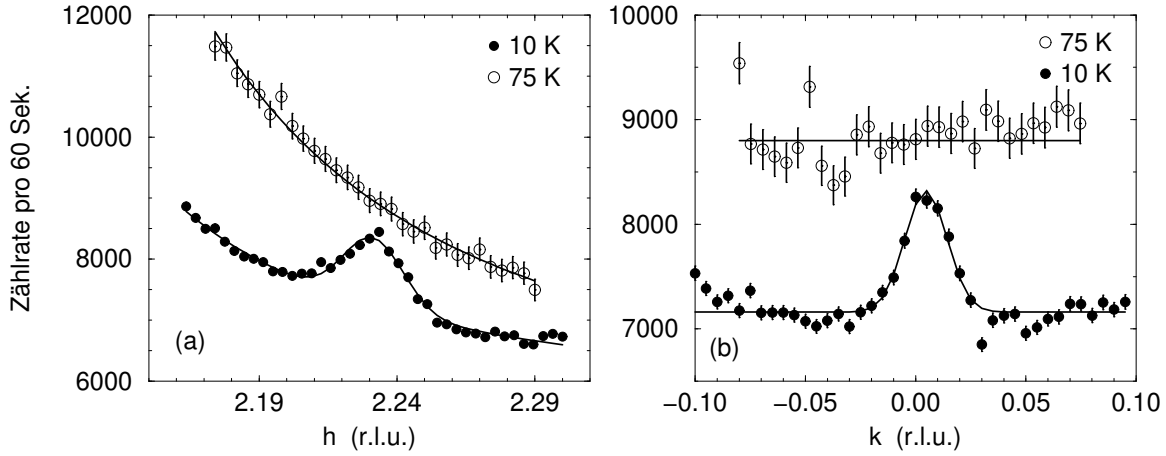


Abbildung 7.3: *Der $(2+2\epsilon, 0, -\frac{1}{2})$-Streifenreflex von $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$. Scans in h- und k-Richtung zeigen, daß bei 75 K das Signal vollständig unterdrückt ist.*

Aus der Position des $(2-2\epsilon, 0, -\frac{1}{2})$-Reflexes ergibt sich ein Abstand in h zum $(2,0,0)$-Reflex von $2\epsilon = 0.234(1)$. Sollte das Streifenmodell Gültigkeit besitzen, so ist die Exi-

stenz eines zweiten Überstrukturreflexes an der zu $(2-2\epsilon,0,-\frac{1}{2})$ symmetrischen Position $(2+2\epsilon,0,-\frac{1}{2})$ zwingend notwendig. In Abbildung 7.3 sind bei 10 K aufgenommene h- und k-Scans an dieser Position dargestellt. Der beobachtete Überstrukturreflex besitzt im Rahmen der Fehler die gleiche Breite und den gleichen Abstand 2ϵ zum $(2,0,0)$-Reflex. Die Scans bei 75 K zeigen, daß das beobachtete Signal bei Temperaturen oberhalb des Phasenübergangs von LTO nach LTT bei 68(2) K nicht auftritt.

Temperaturabhängige Untersuchungen der maximalen Intensität wurden an den CO-Reflexen $(2-2\epsilon,0,\pm\frac{1}{2})$ und $(2-2\epsilon,0,-\frac{5}{2})$ durchgeführt. Die in Abbildung 7.4 gezeigten Datensätze A und B basieren auf Ergebnissen zweier verschiedener Meßzeiten. Beide sind bei tiefen Temperaturen auf eins normiert. Ebenfalls sind die integralen Intensitäten des (3,0,0)-Reflexes gezeigt, an dem der strukturelle Übergang in die LTO-Phase abzulesen ist. Bis 40 K ist die

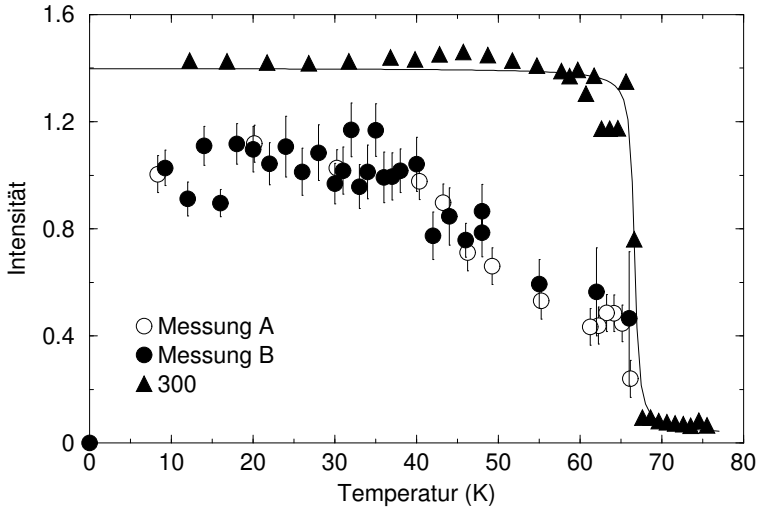


Abbildung 7.4: *Die CO-Reflexe von $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ sind nur in der LTT-Phase unterhalb von 66(2) K zu beobachten. Gezeigt sind die maximalen Intensitäten an den Positionen $(2-2\epsilon,0,\pm\frac{1}{2})$ und die integrale Intensität des (3,0,0)-Überstrukturreflexes.*

Intensität der Streifenreflexe konstant, zwischen 40 K und dem Übergang in die LTO-Phase ist eine lineare Abnahme auf etwa 30% bis 40% des ursprünglichen Signals zu verzeichnen. In der LTO-Phase ist keine Intensität mehr an der Position der CO-Reflexe vorhanden. In den ersten Untersuchungen an $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung konnte ein breites, sehr schwaches Signal in den transversalen Scans beobachtet werden [125]. Dies wurde interpretiert als ein Hinweis auf nicht gepinnte, fluktuierende Streifen mit geringer Korrelation. Die Hoffnung, durch die Umstellung auf die $Si_{1-x}Ge_x$-Kristalle und den damit einhergehenden Intensitätsgewinn dieses Signal in der LTO-Phase besser messen zu können, ist insofern enttäuscht worden, als daß die frühen Messungen nicht bestätigt werden konnten. In diversen Versuchen ist es nicht gelungen, die Existenz von Streifenreflexen in der LTO-Phase nachzuweisen.

Abbildung 7.5 zeigt den Abstand 2ϵ zwischen den beobachteten Streifenreflexen $(2-2\epsilon,0,\pm\frac{1}{2})$ und dem (2,0,0)-Reflex in der h-Komponente. Der bei tiefen Temperaturen konstante

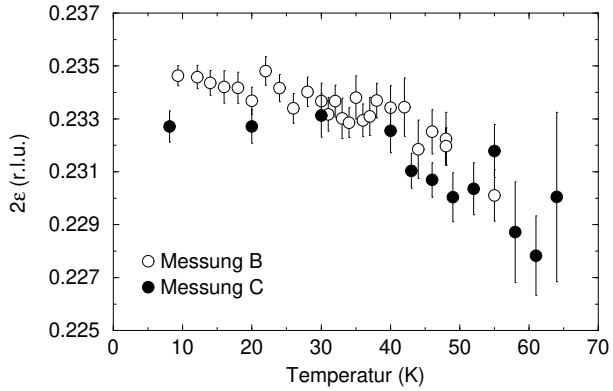


Abbildung 7.5: *Die 2ϵ-Werte der Probe $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ ermittelt aus den h-Scans zweier unabhängiger Messungen. Bis 40 K wird $2\epsilon = 0.234(1)$ r.l.u. beobachtet, mit weiter steigender Temperatur fällt der Wert linear auf $0.228(2)$ r.l.u.*

Wert nimmt oberhalb von 40 K von $2\epsilon = 0.234(1)$ r.l.u. ab auf bis zu $0.228(2)$ r.l.u. am strukturellen Phasenübergang. Der mittlere Abstand zweier Streifen steigt also von $1/0.234 = 4.27a$ auf $1/0.228 = 4.39a$. Unter der Voraussetzung, daß sich die Streifen nur auf den Cu-Plätzen befinden[2], sind diese inkommensurablen Abstände nicht möglich. Aus den gemessenen Werten kann daher auf eine Mischung von Streifen im Abstand von $4a$ und $5a$ geschlossen werden, die unterhalb von 40 K im Verhältnis 73:27 und am Phasenübergang im Verhältnis 61:39 auftreten. Bei einer konstanten Ladungsträgerdichte innerhalb eines Streifens von einem Loch pro zwei Cu-Atome reduziert sich also der Anteil der in Streifen lokalisierten Löcher von 97.5% auf 95% relativ zur Sr-Dotierung dieser Probe von $x = 0.12$. Im gleichen Temperaturbereich fällt der elektrische Widerstand innerhalb der a, b-Ebene um ca. 3.5%. Letzteres kann als Hinweis gewertet werden, daß mit steigender Temperatur zwischen 40 K und 66 K die Anzahl freier Ladungsträger tatsächlich leicht zunimmt.

Aus den Daten der maximalen Intensität der CO-Reflexe und den Werten für 2ϵ ergibt sich eine Reduzierung der in den Streifen lokalisierten Löcher durch thermische Aktivierung oberhalb von 40 K. Dadurch steigt der mittlere Abstand zwischen den Streifen; ob auch die Ladungsträgerdichte innerhalb eines einzelnen Streifens reduziert wird, kann aus den Daten nicht geschlossen werden. Der Intensitätsverlauf des mit Neutronen gemessenen magnetischen Streifensignals (siehe Abbildung 6.20) zeigt, daß zwischen 40 K und 50 K die langreichweitige, antiferromagnetische Ordnung völlig unterdrückt ist [114, 118]. In μSR[3]-Messungen wird schon oberhalb von ≈ 30 K keine Präzession des Myonenspins mehr beobachtet [81]. Die unterschiedlichen kritischen Temperaturen für das magnetische Signal aus Neutronen- und μSR-Messungen lassen sich durch unterschiedlichen Zeitskalen, die für die jeweiligen Experimente charakteristisch sind, erklären (mehr dazu in Abschnitt 7.5).

Die Reduzierung der gestreuten Intensität der CO-Reflexe oberhalb von 40 K setzt also ein, nachdem zuvor die antiferromagnetische Ordnung der Cu-Spins innerhalb der CuO_2-Ebene unterdrückt ist. Betrachtet man diesen Vorgang von hohen Temperaturen kommend, so setzt die Ladungsordnung vor der magnetischen Ordnung ein. Sobald die antiferromagnetische Ordnung der Cu-Spins hinzukommt, bleibt die Ladungsordnung unverändert bis hin zu tiefen Temperaturen.

[2]Siehe hierzu auch Absatz 7.1.2.
[3]μSR: Myon-Spin-Rotation

7.1.1 Streifenkorrelation in der CuO_2-Ebene

Die Position und die maximale Intensität der Streifenreflexe kann mit ausreichender Genauigkeit aus den Scans, wie sie in der Abbildung 7.2 gezeigt sind, bestimmt werden. Um auch Kurvenform und Breite des Reflexes in h- und k-Richtung exakt bestimmen zu können, sind Messungen mit einer höheren Zählstatistik nötig. Die Abbildung 7.6 zeigt h- und k-Scans am Streifenreflex $(2-2\epsilon, 0, 0.5)$ abzüglich des Untergrunds. Die Zählzeit betrug 50 Sekunden pro Meßpunkt, verwendet wurden die $Si_{1-x}Ge_x$-Kristalle als Monochromator und Analysator. Sowohl in h- als auch in k-Richtung ist das Profil der Kurve lorentzförmig. Die zu beobachtende kleine rechte Schulter im h-Scan kann im Streifenbild als ein Hinweis auf eine schwach inhomogene Ladungsträgerverteilung in der untersuchten $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$-Probe verstanden werden, die unterschiedliche Streifenabstände zur Folge hat. Aus den Positionen der zwei angepaßten Lorentzprofile kann geschlossen werden, daß dieser Effekt ca. 8% ausmacht, es existiert also eine Minorität an Domänen im Kristall (etwa 15%), in denen die Sr-Dotierung nur $x = 0.12 \cdot 0.92 = 0.11$ beträgt. Dieser Wert weicht von der nominellen Dotierung ab, ist aber noch im Rahmen der Fehler, mit der die Dotierungsverhältnisse angegeben werden.

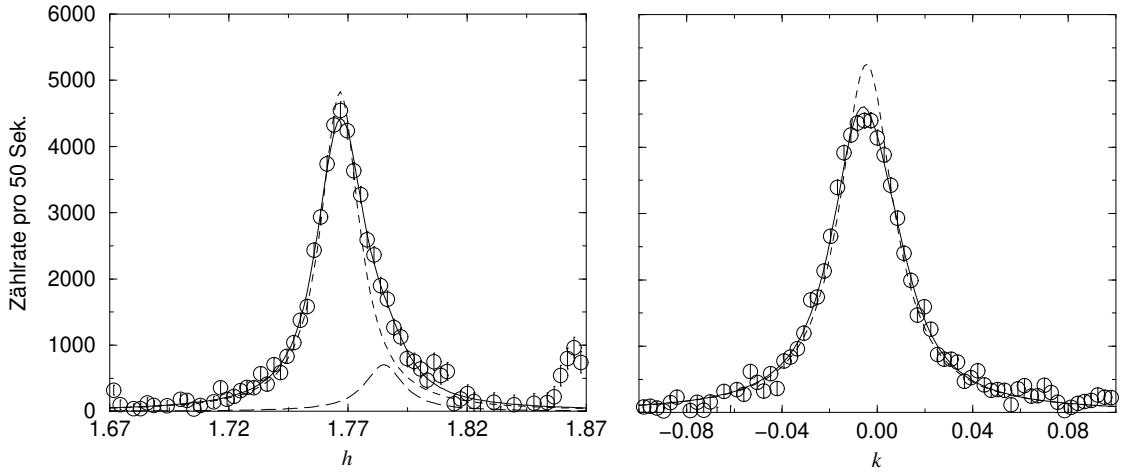


Abbildung 7.6: *Der CO-Reflex $(2-2\epsilon, 0, 0.5)$ von $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ nach der Subtraktion des Untergrunds. Die Daten der h- und k-Scans lassen sich mit Lorentzprofilen sehr gut anpassen. Die gestrichelten Linien zeigen die angepaßten Funktionen, die, überfaltet mit der experimentellen Auflösung, den durchgezogenen Linien entsprechen.*

Die Bestimmung der Halbwertsbreiten der gemessenen Daten erfordert die Berücksichtigung der experimentellen Auflösung, die mit den anzupassenden Funktionen gefaltet werden muß. Als transversale Auflösung wurde die Rocking-Kurve des (2,0,0)-Reflexes in die anzupassenden Funktionen gefaltet; die Bestimmung der Auflösung am CO-Reflex in h-Richtung, die nur näherungsweise der longitudinalen entspricht, ist komplizierter, denn neben der durch die Dispersion gegebene longitudinale Auflösung (siehe Abbildung 3.3) muß auch die Streuverteilung des Streifenreflexes im reziproken Raum berücksichtigt werden. Wie in Abbildung 7.7 zu erkennen ist, hängt die Breite des CO-Reflexes im h-Scan vom Auflösungsvermögen (definiert durch die vertikale Detektoröffnung) senkrecht zur Streuebene ab. Dieser Effekt resultiert daraus, daß sich die CO-Reflexe nicht innerhalb der $h, k, 0$-Ebene befinden. Verursacht

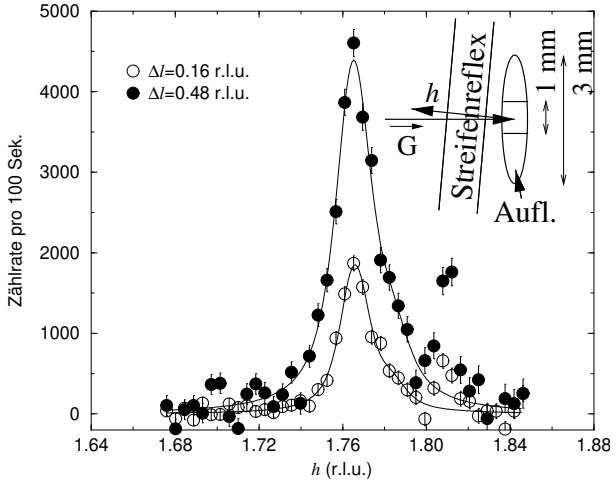


Abbildung 7.7: *Der $(2-2\epsilon, 0, \frac{1}{2})$-Reflex gemessen mit unterschiedlicher vertikaler Blendenöffnung am Detektor. Die Breite des Reflexes im h-Scan ist auch abhängig von der Auflösung senkrecht zur Streuebene. Es ergeben sich Halbwertsbreiten von $0.017(1)$ r.l.u. ($d_v = 3.0$ mm) und $0.013(1)$ r.l.u. für die Messung mit $d_v = 1.0$ mm.*

wird er durch das in l-Richtung weit ausgedehnte Streuvolumen der CO-Reflexe, welches nicht senkrecht zur Streuebene orientiert werden kann. Die eingebettete Graphik in Abbildung 7.7 veranschaulicht diese Problematik. Im Abschnitt 7.1.2 wird detailliert auf die Ausdehnung der Streifenreflexe in l-Richtung eingegangen.

Im h-Scan wird also nur bei einer nahezu geschlossenen vertikalen Detektorblende die korrekte Breite des Reflexes gemessen. Wird die vertikale Öffnung von 3 mm auf 1 mm verringert, so reduziert sich die Breite des Reflexes von 0.017(1) r.l.u. auf 0.013(1) r.l.u. Bei einer noch weiter geschlossenen Blende kann der Streifenreflex aufgrund der geringen Zählrate nicht mehr gemessen werden; eine Extrapolation aus den gemessen Werten auf die korrekte Breite des Reflexes in h-Richtung ergibt einen Wert von 0.011(2) r.l.u. (nach Entfaltung der Auflösungsfunktion).

Aufgrund des Lorentzprofils der gemessenen Streifenreflexe kann auf eine exponentiell abklingende Verteilung der Domänengrößen geschlossen werden. Aus den Breiten des $(2-2\epsilon, 0, \frac{1}{2})$-Reflex ergeben sich bei tiefen Temperaturen Korrelationslängen von $\xi_\perp = 110(22)$ Å senkrecht zur Streifenrichtung und $\xi_{||} = 44(4)$ Å entlang der Streifen.

Zur Bestätigung der gemessenen Korrelationslängen wurde die Breite weiterer Streifenreflexe an unterschiedlichen Positionen im reziproken Raum untersucht. Die Abbildung 7.8 zeigt h- und k-Scans an den Positionen $(1+2\epsilon, 0, \frac{1}{2})$ und $(1+2\epsilon, 0, \frac{3}{2})$. Zur Anpassung der Daten wurden, wie vorher am $(2-2\epsilon, 0, \frac{1}{2})$-Reflex, Lorentzprofile verwendet. Aufgrund des oben beschriebenen Zusammenhangs zwischen der Breite der Streifenreflexe im h-Scan und der Auflösung senkrecht zur Streuebene werden unterschiedliche Reflexbreiten in den h-Scans an $(1+2\epsilon, 0, \frac{1}{2})$ und $(1+2\epsilon, 0, \frac{3}{2})$ beobachtet. Der Vergleich der Breiten der CO-Reflexe $(1+2\epsilon, 0, \frac{1}{2})$ und $(2-2\epsilon, 0, \frac{1}{2})$, die 0.018(1) r.l.u. bzw. 0.017(1) r.l.u. betragen, ist ein Beleg für die Konsistenz der gemessen Halbwertsbreiten. Aus den transversalen k-Scans der Abbildung 7.8 ergeben sich Korrelationslängen von 47(5) Å (bei $l = \frac{1}{2}$) und 55(6) Å (bei $l = \frac{3}{2}$). Die an drei Positionen im reziproken Raum bestimmten Korrelationslängen entlang der Streifen liegen also im Bereich zwischen 44 Å und 55 Å. Unter Berücksichtigung der Fehler in den einzelnen Messungen ist die Übereinstimmung der Ergebnisse zufriedenstellend, die Korrelation entlang der Streifen beträgt ca. 48(7) Å.

Jeder einzelne Streifen besteht demnach im Mittel aus 6.5(9) Elektronen in 13(2) Einheitszellen; etwa 7(1) Streifen sind mit einem mittleren Abstand von $4.27a$ korreliert. Wie im

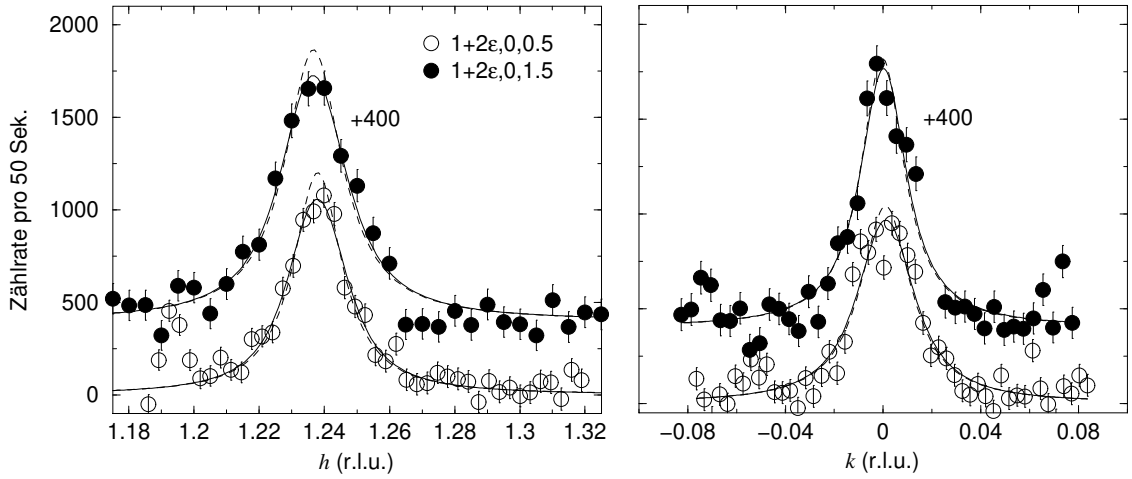


Abbildung 7.8: *Die Streifenreflexe bei* $(1+2\epsilon, 0, \frac{1}{2})$ *und* $(1+2\epsilon, 0, \frac{3}{2})$ *sind in* h*- und* k*-Richtung durch Lorentzprofile approximierbar. Bei einer vertikalen Blendenöffnung von* $d_y = 3$ *mm ergeben sich aus den* h*-Scans Breiten von 0.018(1) r.l.u.* $(l = \frac{1}{2})$ *und 0.022(2) r.l.u.* $(l = \frac{3}{2})$*.*

Abschnitt 6.3.3 angesprochen, ist die Ursache für die Bildung von einzelnen Streifen möglicherweise in Spinfluktuationen zu suchen, die sich im t-J-Modell beschreiben lassen. Zwischen zwei Streifen wird die Korrelation beeinflußt durch die Coulomb-Wechselwirkung, und der Abstand der Streifen ergibt sich aus dem Dotierungsgrad. Da also die Wechselwirkungen innerhalb und zwischen den Streifen verschiedener Natur sind, ist die Messung unterschiedlicher Korrelationslängen entlang und senkrecht zu den Streifen nicht überraschend. Dennoch ist es bemerkenswert, daß die unterschiedliche Physik innerhalb und zwischen den Streifen im Experiment sichtbar wird. Es kann daraus geschlossen werden, daß die korrelierten Bereiche nicht durch Fehlstellen, Gitterbaufehler oder Pinningzentren anderer Art begrenzt werden. Falls Störungen der regelmäßigen Kristallstruktur die Streifen pinnen, sollte die Korrelationslänge innerhalb der CuO_2-Ebene durch einen mittleren Abstand zwischen den Pinningzentren definiert sein [112]. Im Experiment wäre dann die gleiche Korrelation senkrecht zu und entlang der Streifen zu beobachten.

Die Breiten der CO-Reflexe in h- und k-Richtung und die Breite des MO-Reflexes im transversalen Scan steigen zwischen 30 K und 40 K an (siehe Abbildung 7.9). Die Daten der h- und k-Scans stammen aus zwei unabhängigen Messungen, die gezeigte Breite der magnetischen Reflexe gemessen mit Neutronenstreuung entspricht der Anpassung an transversalen Scans gemessen von Tranquada *et al.* [116]. Aufgrund der Position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \epsilon, 0)$ des magnetischen Streifenreflexes entspricht ein transversaler Scan einem nahezu diagonaler Scan im reziproken Raum, und man erhält als Halbwertsbreite einen Mittelwert aus den Halbwertsbreiten, die senkrecht und parallel zu den Streifen zu beobachten wären. Die Änderung der Halbwertsbreiten der CO-Reflexe und der MO-Reflexe mit der Temperatur können mit der von Keimer *et al.* [51] verwendeten Funktion 2.1 beschrieben werden.

Die Halbwertsbreiten der CO-Streifenreflexe sind konstant bis ca. 40 K und nehmen oberhalb dieser Temperatur leicht zu. Während aufgrund des nichtlinearen Untergrunds in den h-Scans am $(2-2\epsilon, 0, \frac{1}{2})$ die Bestimmung der Halbwertsbreite oberhalb von 60 K nicht mehr zuverlässig möglich ist, kann in den transversalen Scans die Breite direkt unterhalb des struk-

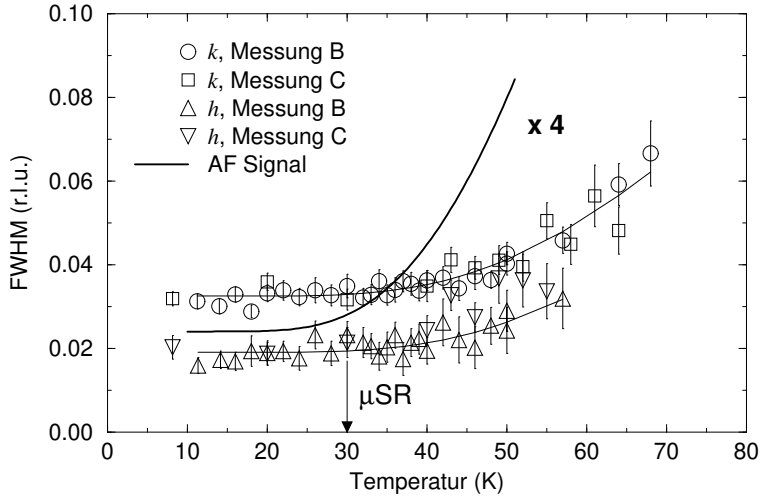


Abbildung 7.9: *Das Temperaturverhalten der Halbwertsbreite der CO-Reflexe als auch die Breite der magnetischen Streifenreflexe der Probe $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ sind dargestellt. Der Pfeil markiert die Übergangstemperatur der magnetischen Ordnung gemessen mit μSR. Die Neutronenergebnisse sind mit 4 multipliziert, dazu mehr im Text. B und C bezeichnen die Ergebnisse aus unabhängigen Messungen.*

turellen Phasenübergangs bestimmt werden. Demnach reduziert sich die Korrelationslänge entlang der Streifen auf etwa 18(4) Å, bevor das Signal in der LTO-Phase völlig unterdrückt wird. Durch die Anpassung der Daten mit der Gleichung 2.1 für die inverse Korrelationslänge erhält man folgende Parameter:

Experiment	A	B
k-Scans	0.9(5) Å^{-1}	20(2) meV
h-Scans	0.7(5) Å^{-1}	20(2) meV
Neutronen	0.6(6) Å^{-1}	17(4) meV

Tabelle 7.1: *Die Parameter A und B ergeben sich aus der Anpassung der Daten aus Abbildung 7.9 mit der Funktion 2.1. Die Werte für die Neutronendaten stammen aus [116].*

Im Spin-$\frac{1}{2}$-Heisenberg-Antiferromagneten entspricht der Parameter B der Stärke der magnetischen Kopplung innerhalb der CuO_2-Ebene von La_2CuO_4, $B = J = 135$ meV [1]. A ist proportional zum Quotienten aus magnetischer Wechselwirkung J und der Spinwellengeschwindigkeit c_{sw}, also in etwa $a \propto |\vec{k}_{sw}|$. Da die Bestimmung der Breite aus den k-Scans mit kleineren Fehlern möglich ist als aus den h-Scans, konnte B nur bei der Anpassung der k-Scans als freier Parameter zugelassen werden. Der dabei gewonnene Wert wurde dann für die Anpassung der h-Scans übernommen. Ein Vergleich der Fitergebnisse der Tabelle 7.1 zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen den Messungen mit harter Röntgenstrahlung am CO-Reflex und den Ergebnissen für die antiferromagnetische Korrelation, ermittelt aus Neutronendaten. Die absoluten Änderungen der inversen Korrelationslängen sind also bei allen Messungen iden-

tisch. Castro Neto und Hone [21] gehen davon aus, daß durch die Wechselwirkung der Spins über einen Streifen hinweg die Energie vorgegeben wird, mit der Anregungen aus dem Grundzustand der Streifenordnung möglich sind. Mit $J_\perp = B = 20$ meV wäre dann die Kopplung über einen Streifen etwa sechs mal schwächer als zwischen den Spins in der CuO_2-Ebene von La_2CuO_4. Dieser Wert ist deutlich kleiner als das Ergebnis von White und Scalapino [126], die anhand von Löchern in ein- und zweidimensionalen antiferromagnetischen Systemen eine magnetische Kopplung über ein Loch hinweg von nicht weniger als 70% des Wertes der undotierten Systeme berechnen.

Die experimentelle Feststellung, daß senkrecht und parallel zu den Streifen der gleiche Parameter B in der Lage ist, die Daten zu beschreiben, unterstützt die Vorstellung, daß es die gleichen Anregungen sind, die die Korrelation entlang und senkrecht zu den Streifen bei steigender Temperatur begrenzen. Ob es aber ausreicht, dafür nur die Spinwechselwirkungen in Betracht zu ziehen, ist fraglich. Da die Ladungsordnung bei höheren Temperaturen als die magnetische Ordnung auftritt, sind es möglicherweise auch die Fluktuationen der Ladungsträger, die die Stabilität auch der magnetischen Ordnung bestimmen.

Aus den Untersuchungen der magnetischen Streifenreflexe konnten Tranquada *et al.* [116] eine Korrelationslänge von ca. 200 Å aus tranversalen Scans ermitteln. Die mit der Röntgenbeugung ermittelten Werte aus der Breite der CO-Reflexe sind parallel (44(4) Å) und senkrecht (110(22) Å) zu den Streifen viel niedriger. Dieser auf den ersten Blick erstaunliche Befund kann durch die unterschiedliche Größe der primitiven Zellen, aus denen die Streifenordnung zusammengesetzt ist, erklärt werden. Während die Überstruktur der Ladungsordnung im Streifenbild die tetragonale Einheitszelle vervierfacht, ist die magnetische Überstruktur sogar eine Verachtfachung, da die aus Holonen gebildeten Streifen für die antiferromagnetische Ordnung Antiphasendomänenwände sind. Die MO- und CO-Reflexe der Streifenordnung befinden sich im reziproken Raum an Positionen, die einer ersten und zweiten Harmonischen der gemeinsamen Überstruktur entsprechen. Aus Messungen an Ladungsdichtewellen in den eindimensionalen Quecksilberketten der Substanz $Hg_{3-\delta}AsF_6$ konnte festgestellt werden, daß jeweils die Breite der n-ten höheren Harmonischen mit n^2 skaliert [38]. Das gleiche Ergebnis wird im folgenden auch für die Streifenordnung hergeleitet.

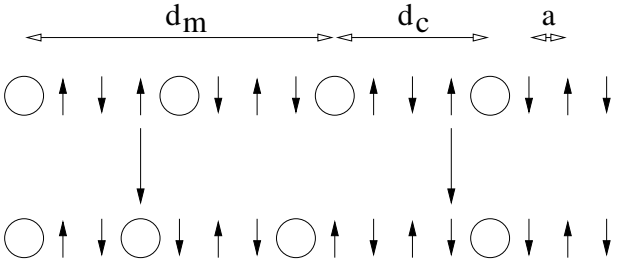


Abbildung 7.10: *Eine schematische Darstellung von Fehlern in einer eindimensionalen Ordnung von Spins und Löchern. Die Korrelationslänge der Überstruktur (Streifen) ist endlich, wenn der mittlere Abstand von $4a$ nicht konsequent eingehalten wird. Denkbare Baufehler sind Abstände zwischen zwei Löchern, die nur $3a$ oder gar $5a$ betragen.*

In einem eindimensionalen Modell für die Streifenordnung befinden sich zwischen zwei dotierten Löchern jeweils drei antiferromagnetisch angeordnete Spins. Zwei Baufehler in der

Ladungsordnung, z.B. ein Abstand zweier Löcher (Streifen) von nur $3a$ oder $5a$ können sich wechselseitig kompensieren, wie in der Abbildung 7.10 dargestellt, oder aber addieren. Ist $\mu = \frac{n}{L}$ die Dichte der Baufehler n auf der Länge L, so ergibt sich für die Summe der Fehler auf der Strecke L der Wert[4]:

$$\sum_{i=0}^{n} \frac{n!}{i!(n-i)!} \cdot \frac{|n-2i|}{2^n} \approx \sqrt{n}$$

Eine sinnvolle Definition einer Korrelationslänge ξ ergibt sich aus $\sqrt{n} = \frac{d}{a} = \sqrt{\mu \cdot \xi}$, also aus der Entfernung, auf der die effektive Fehleranzahl $\sqrt{n}$ der Größe der Einheitszelle der Überstruktur in Einheiten des Gitterparameters a entspricht. Für die Korrelationslänge ergibt sich damit $\xi = \frac{d^2}{\mu \cdot a^2}$. Im Streifenbild ist nun die magnetische Einheitszelle zweimal größer als die der Ladungsordnung, $d_m = 2d_c$. Daraus folgt für das Verhältnis der Korrelationslängen $\xi_m = 4 \cdot \xi_c$.

Diese einfache Abschätzung ist nur exakt, wenn neben den rein statistisch verteilten Baufehlern keine anderen Ursachen zur Begrenzung der Domänengröße auftreten. Gitterfehler, die möglicherweise Streifen pinnen können, oder auch Korngrenzen als Domänenwände der Streifenordnung, zerstören die Korrelation sowohl der magnetischen Ordnung als auch der Ladungsordnung. Aus der Annahme einfacher Baufehler ergeben sich zwanglos die richtigen Verhältnisse für die Korrelationslängen bei tiefen Temperaturen, wie auch in Abbildung 7.9 zu sehen ist.

7.1.2 Streifenkorrelation senkrecht zur CuO_2-Ebene

Aus den in diesem Kapitel vorgestellten Daten geht eindeutig hervor, daß die Streifen in verschiedenen CuO_2-Ebenen untereinander korreliert sind. Im ursprünglichen Modell von Tranquada *et al.* [118] war dies nicht berücksichtigt. Aufgrund der niedrigen Signalstärke der CO-Reflexe in der Neutronenbeugung waren Messungen der Modulation entlang der l-Richtung nicht möglich. Zusätzlich wird im Streifenmodell angenommen, daß in benachbarten Ebenen aufgrund des Verkippungsmusters der Sauerstoffoktaeder in der LTT-Phase die Streifen um 90° rotieren. Daher ist eine Korrelation zwischen übernächsten Nachbarebenen nicht erwartet worden.

Die Messung der Modulation der Intensität senkrecht zur h,k-Ebene, z.B. an der $(2 - 2\epsilon, 0, l)$ Position, ist nicht unproblematisch. Die Streifenreflexe sind in h- und k-Scans recht scharf, aber breit in l-Richtung. Aufgrund der geringen gestreuten Intensität kann der Streifenreflex nur mit einer Orientierung der c-Achse der Probe in etwa senkrecht zur Streuebene gemessen werden, denn dann wird entlang l über einen großen Bereich des Streifenreflexes integriert. Laut Tabelle 3.1 ist die Auflösung in l-Richtung $0.16 \cdot d_v$ r.l.u., bei einer typischerweise verwendeten vertikalen Blendenöffnung von 3 mm wird also nur eine Auflösung von $\Delta l = 0.48$ r.l.u. erreicht. Der Versuch, die Probe mit der a,c-Ebene in der Streuebene zu justieren, um im l-Scan die gute Auflösung eines transversalen Scans nutzen zu können, ermöglichte nicht die Untersuchung der Streifenreflexe. In einer solchen Geometrie wird im l-Scan nur Untergrund gemessen, der durch thermisch diffuse Streuung eine charakteristische Form erhält. Messungen der thermisch diffusen Streuung werden in Anhang A diskutiert.

[4] Dies entspricht der Problemstellung beim Random Walk.

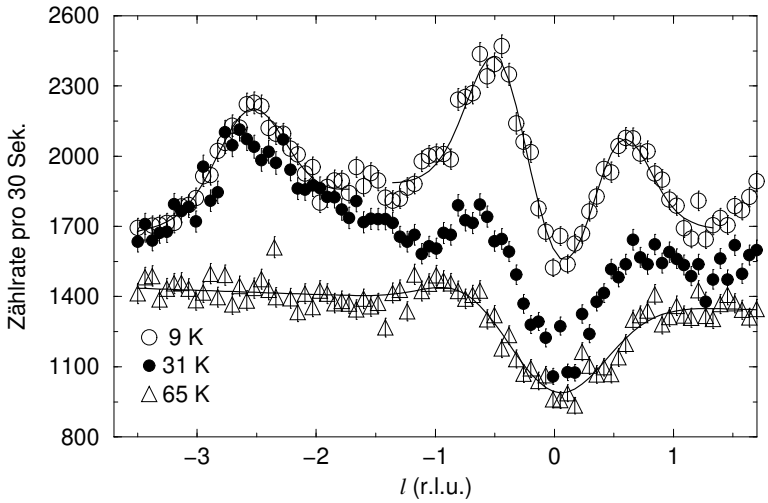


Abbildung 7.11: *Die Modulation des $(2-2\epsilon, 0, l)$ Reflexes von $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ in l-Richtung bei den Temperaturen 9 K, 31 K und 65 K. Bei 9 K zeigen sich drei Sreifenreflexe, die Modulation des Untergrunds bei 65 K ergibt sich durch thermisch diffuse Streuung. Aus den angepaßten Funktionen ergibt sich eine Korrelationslänge von 7(1) Å bei 9 K.*

In der Abbildung 7.11 sind l-Scans gezeigt, die bei drei verschiedenen Temperaturen gemessen wurden. Dabei betrug die vertikale Öffnung der Detektorblende 1 mm. Bei 9 K sind drei Reflexe zu erkennen, bei $l = -\frac{5}{2}$, $l = -\frac{1}{2}$ und $l = +\frac{1}{2}$. Zur Bestimmung der Halbwertsbreiten der Ladungsreflexe wurde der bei 65 K gemessene Untergrund von den bei 9 K gemessenen Daten abgezogen, und mit 3 Gausskurven angepaßt. Es ergibt sich eine Halbwertsbreite von 0.60(5) r.l.u., die weit größer ist als die experimentelle Auflösung von 0.16 r.l.u. Die Korrelationslänge beträgt daher etwa 7(1) Å senkrecht zu den CuO_2-Ebenen.

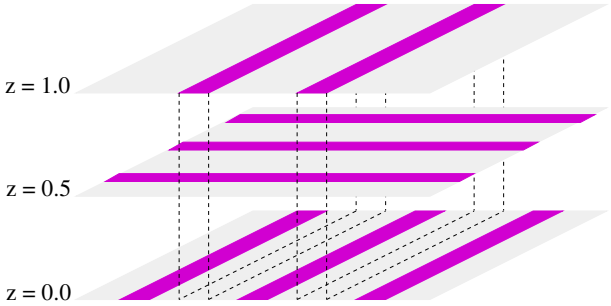


Abbildung 7.12: *Eine schematische Darstellung der Streifenordnung. Die Streifen in den Ebenen $z = 0.0$ und $z = 1.0$ sind korreliert, sie befinden sich jeweils in der Mitte zwischen zwei Streifen der übernächsten Ebene. Durch das Pinning in der LTT-Phase sind in beachbarten Ebenen die Streifen um 90° gedreht.*

Die Daten aus Abbildung 7.11 weisen aber auch unabhängig von der Breite der Reflexe direkt auf eine Wechselwirkung zwischen den Streifen unterschiedlicher CuO_2-Ebenen hin, denn im Falle vernachlässigbarer Korrelation zwischen den Ebenen müßte die Intensität eines Streifenreflexes in l gleichmäßig verteilt sein. Aus den halbzahligen Positionen der Reflexe im l-Scan kann geschlossen werden, daß die Streifen in der Ebene $z = 1.0$ mittig zwischen zwei Streifen der $(z = 0.0)$-Ebene lokalisieren. Diese Korrelation ist nicht perfekt zwischen zwei Ebenen, die gemessene Korrelationslänge ist kleiner als der Gitterparameter c mit c =13.1 Å.

Es ist nicht direkt ersichtlich, warum im l-Scan an der Position $l = -1.5$ (Abbildung 7.11) kein Überstrukturreflex auftritt. Eine detaillierte Berechnung der Strukturfaktoren, basierend auf der schematischen Skizze in Abbildung 7.12, kann aber die Modulation der Intensität entlang l wie folgt erklären.

Die an den Streifenreflexen gestreute Intensität setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen. Einerseits erhält man eine Änderung der Formfaktoren an den Positionen, an denen die Löcher lokalisieren. Zusätzlich wirkt ein Loch auf die direkte Umgebung, verändert also die Bindungslängen. Die Auswirkung des veränderten Formfaktors auf die integrale Intensität der Überstruktur kann leicht abgeschätzt werden. Bei der Streifenordnung kommt auf acht Formeleinheiten $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ ein dotiertes Loch. An einem Streifenreflex sind durch die Rotation der Streifen zwischen zwei benachbarten Ebenen nur 50% des Kristalls beteiligt. Es ordnet also nur ein Loch vor einem Hintergrund bestehend aus $2 \cdot 8 \cdot$(Anzahl Elektronen $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$) = 2783 Elektronen. Die gestreute Intensität ist proportional zum Quadrat der beteiligten Elektronen, hier also $(1/2783)^2 = 1.29 \cdot 10^{-7}$ relativ zu einem Hauptreflex, an dem alle gebeugten Strahlen konstruktiv interferieren.

Um bei der Bestimmung der relativen integralen Intensität eines Streifenreflexes aus dem Experiment Extinktionseffekte bei starken Reflexen möglichst auszuschließen, wurden auch die Intensitäten schwacher erlaubter Reflexe erfaßt. Da die Intensitätsverhältnisse zwischen den erlaubten Reflexen exakt berechnet werden können, sind die Quotienten aus gemessener (I_M) und berechneter Intensität (I_R), die in Tabelle 7.2 gegeben sind, miteinander vergleichbar. Die gemessenen integralen Intensitäten ergeben sich aus dem Produkt der Reflexbreiten in h- und k-Richtung mit der Zählrate im Maximum pro Sekunde und 100 mA Doris-Strahlstrom. Die l-Richtung muß hierbei nicht berücksichtigt werden, da aufgrund der geringen Auflösung senkrecht zur Beugungsebene das gestreute Signal entlang l vollständig integriert wird. Wie aus der Tabelle ersichtlich, stimmen die relativen Intensitäten der Hauptreflexe untereinander (I_M/I_R) nur mäßig überein. Die Abweichungen werden verursacht durch die unregelmäßige Form des untersuchten Kristalls, die zwei entscheidende Fehlerquellen erzeugt. Einerseits muß zur Messung unterschiedlicher Reflexe die Probe im Strahl gedreht werden. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Werte für die jeweils auftretende Absorption, die aufgrund der unregelmäßigen Kristallform nicht korrigiert werden können. Andererseits muß der Strahl zur Untersuchung der Streifen eingeschränkt werden, mit dem Ergebnis, daß nur ein Teil der Probe beleuchtet wird. Ein Strahlquerschnitt, der größer wäre als die Probe und daher immer das ganze Volumen ausleuchten würde, ist nicht praktikabel, denn der dadurch zwangsweise ebenfalls bestrahlte Kaltfinger aus Kupfer würde einen stark erhöhten Untergrund auch am Ort der Streifenreflexe erzeugen. Bei der Vermessung unterschiedlicher Reflexe wird daher immer ein anderes Volumen der Probe beleuchtet. Selbst bei einer perfekten Justage der Probe im Zentrum der Eulerwiege ist dieser Effekt nicht zu verhindern. Die einzige Möglichkeit, eine höhere Genaugkeit in den relativen Intensitäten zu erhalten, wäre eine Messung an einer kugelförmigen Probe, die komplett ausgeleuchtet werden kann. Der Wärmekontakt dürfte nicht über einen Kaltfinger, sondern müßte über ein Austauschgas hergestellt werden. Dies ist bei der Verwendung des Closed-Cycle Kryostaten nur schwer realisierbar; noch schwieriger ist vielleicht die Organisation einer geeigneten Probe für ein solches Experiment.

Die relative Intensität des stärksten Streifenreflexes zum (2,0,0)-Reflex liegt also zwischen $5(2) \cdot 10^{-7}$ und $12(4) \cdot 10^{-7}$. Die zwei Beiträge zum Streusignal, einerseits bedingt durch die

Reflex	I_M	I_R	$\frac{I_M}{I_R}$	$I(2-2\epsilon,0,\frac{1}{2})\cdot\frac{I_R}{I_M}$
(2,0,0)	$7(3)\cdot 10^4$	1.000	$7(3)\cdot 10^4$	$7(3)\cdot 10^{-7}$
(1,0,1)	$5(2)\cdot 10^3$	0.120	$4(2)\cdot 10^4$	$12(4)\cdot 10^{-7}$
(2,0,2)	$6(2)\cdot 10^2$	0.006	$10(3)\cdot 10^4$	$5(2)\cdot 10^{-7}$

Tabelle 7.2: *I_M sind die gemessenen integralen Intensitäten der Hauptreflexe und I_R die berechneten Intensitäten normiert auf den (2,0,0)-Reflex. In der vierten Spalte sind die relativen Werte des $(2-2\epsilon,0,\frac{1}{2})$-Reflexes relativ zum (2,0,0)-Reflex gegeben, der $(2-2\epsilon,0,\frac{1}{2})$-Reflex hat ein I_M von 0.05(1)* $\mathrm{r.l.u.}^2/\mathrm{Sek.}$

Ladungsordnung und andererseits resultierend aus den Auslenkungen in der direkten Umgebung eines Lochs, stehen damit in einem Verhältnis zueinander, das zwischen 21:79 und 10:90 (Ladung:Auslenkungen) liegt. Die Auslenkungen der Atome in der Umgebung der Streifen dominieren demnach das Streusignal. Ein indirekter Beweis dafür ist auch die Modulation der Streifenreflexe in l-Richtung, die sich nur durch die Auslenkungen erklären läßt.

Im Folgenden werden die Strukturfaktoren für zwei unterschiedliche Streifenordnungen berechnet. Die verwendeten Modelle unterscheiden sich durch die Position der Streifen in der CuO_2-Ebene. In der Abbildung 7.13 links sind die Löcher lokalisiert auf den Cu-Plätzen. Der Einfluß auf die Bindungslängen in der direkten Umgebung des Lochs wird berücksichtigt, indem es den negativen Sauerstoffionen des Oktaeders erlaubt ist, sich zum Cu-Atom (mit Loch: Cu^{3+}) hin zu bewegen. Weiterhin ist die Bewegung des La-Atoms senkrecht zur CuO_2-Ebene möglich; eine rein elektrostatische Betrachtung würde in einer Vergrößerung des Abstands der positiven La-Ione zur CuO_2-Ebene resultieren. In der Abbildung nicht gezeigt ist die zweite Schale der La-Atome in einem Abstand von ca. 4.7Å vom Cu-Atom. In den Modellrechnungen

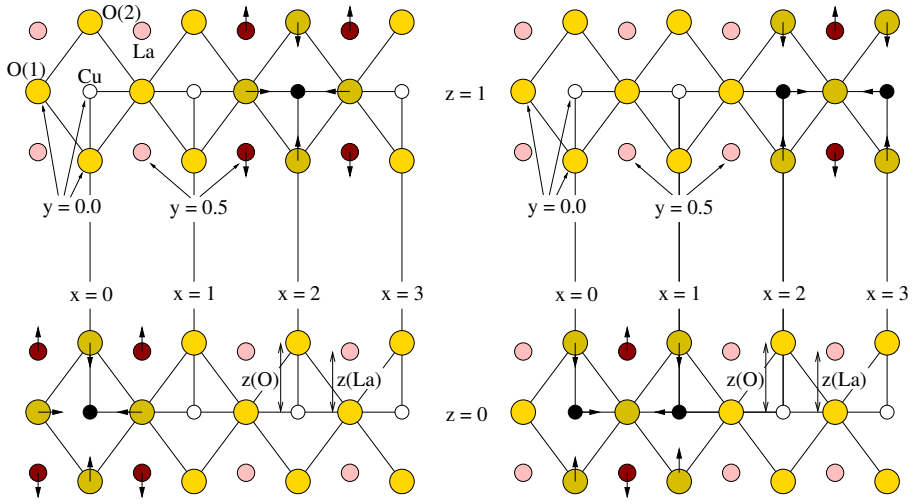


Abbildung 7.13: *Zwei Modelle zur Anordung der Streifen in einer a,c-Ebene. Die Streifen verlaufen senkrecht zur Papierebene, die Atome in der Umgebung eines Streifens sind mit den dunkleren Grautönen markiert. Links: Cu-Platz zentrierte Streifen, rechts: O-Platz zentrierte Streifen.*

wurden auch diese La-Atome berücksichtigt, es zeigte sich aber, daß sie durch die Streifenbildung nicht betroffen sind. Im rechten Teil der Grafik sind Streifen skizziert, die auf den Sauerstoffplätzen lokalisieren. Bewegungen der Cu-Atome relativ zum zentralen Sauerstoff sind berücksichtigt, ebenso eine Verringerung des Abstands der Apex-Sauerstoffe zur CuO_2-Ebene. Die gleiche Bewegungsfreiheit senkrecht zur CuO_2-Ebene besitzen auch die La-Atome.

Lokalisieren die Löcher an Cu-Plätzen, so ist der Beitrag der O1-Sauerstoffe (O1: innerhalb der CuO_2-Ebene) zum Strukturfaktor gegeben durch:

$$\begin{aligned} S_{O1}(\vec{K}) &= \mathrm{e}^{i2\pi(-0.5+\Delta x)h} + \mathrm{e}^{i2\pi(0.5-\Delta x)h} + \mathrm{e}^{i2\pi 1.5h} + \mathrm{e}^{i2\pi 2.5h} \\ &\quad + \mathrm{e}^{i2\pi l}\left(\mathrm{e}^{-i2\pi 0.5h} + \mathrm{e}^{i2\pi 0.5h} + \mathrm{e}^{i2\pi(1.5+\Delta x)h} + \mathrm{e}^{i2\pi(2.5-\Delta x)h}\right) \end{aligned}$$

Da nur die Atome innerhalb der a, c-Ebene berücksichtigt werden, befinden sich in der kleinsten Einheitszelle der Überstruktur 8 O1-Sauerstoffe. 4 davon befinden sich in der direkten Nachbarschaft zu einem Streifen. Dies wird in der Auslenkung Δx berücksichtigt. Von den 16 O2-Atomen in der Zelle werden 4 Atome in ihrer Position um Δz_O verändert, ebenso sind 8 der 16 La-Atome von Auslenkungen Δz_{La} betroffen:

$$\begin{aligned} S_{O2}(\vec{K}) &= \mathrm{e}^{i2\pi(-z_O+\Delta z_O)l} + \mathrm{e}^{i2\pi(z_O-\Delta z_O)l} + \mathrm{e}^{i2\pi(1-z_O)l} + \mathrm{e}^{i2\pi(1+z_O)l} \\ &\quad + \mathrm{e}^{i2\pi 2h}\left(\mathrm{e}^{-i2\pi z_O l} + \mathrm{e}^{i2\pi z_O l} + \mathrm{e}^{i2\pi(1-z_O+\Delta z_O)l} + \mathrm{e}^{i2\pi(1+z_O-\Delta z_O)l}\right) \\ &\quad + \left(\mathrm{e}^{i2\pi h} + \mathrm{e}^{i2\pi 3h}\right)\left(\mathrm{e}^{-i2\pi z_O l} + \mathrm{e}^{i2\pi z_O l} + \mathrm{e}^{i2\pi(1-z_O)l} + \mathrm{e}^{i2\pi(1+z_O)l}\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_{La}(\vec{K}) &= \left(\mathrm{e}^{-i2\pi 0.5h} + \mathrm{e}^{i2\pi 0.5h}\right) \\ &\quad \cdot\left(\mathrm{e}^{-i2\pi z_{La} l} + \mathrm{e}^{i2\pi z_{La} l} + \mathrm{e}^{i2\pi(1-z_{La}-\Delta z_{La})l} + \mathrm{e}^{i2\pi(1+z_{La}+\Delta z_{La})l}\right) \\ &\quad + \left(\mathrm{e}^{i2\pi 1.5h} + \mathrm{e}^{i2\pi 2.5h}\right) \\ &\quad \cdot\left(\mathrm{e}^{i2\pi(-z_{La}-\Delta z_{La})l} + \mathrm{e}^{i2\pi(z_{La}+\Delta z_{La})l} + \mathrm{e}^{i2\pi(1-z_{La})l} + \mathrm{e}^{i2\pi(1+z_{La})l}\right) \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung der Formfaktoren ergibt die Summe dieser drei Beiträge den Strukturfaktor der an den Cu-Plätzen zentrierten Streifen:

$$\mathcal{S}_{Cu}(\vec{K}) = f_{O1}(\vec{K})S_{O1}(\vec{K}) + f_{O2}(\vec{K})S_{O2}(\vec{K}) + f_{La}(\vec{K})S_{La}(\vec{K})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{Cu}(\vec{K}) &= 2\Big\{1 - \mathrm{e}^{i2\pi l}\Big\} \\ &\quad \cdot\Big\{ f_{O1}(\vec{K})\Big[\sin(\pi h)\sin(2\pi\Delta x h)\Big] \\ &\qquad + f_{O2}(\vec{K})\Big[\cos(2\pi(z_O - \Delta z_O)l) - \cos(2\pi z_O l)\Big] \\ &\qquad + f_{La}(\vec{K})\Big[2\cos(\pi h)\Big(\cos(2\pi(z_{La} + \Delta z_{La})l) - \cos(2\pi z_{La} l)\Big)\Big]\Big\} \end{aligned}$$

Die Beiträge der einzelnen Atomsorten zum gesamten Strukturfaktor sind im Detail gut nachvollziehbar. Der Faktor $(1 - \mathrm{e}^{i2\pi l})$ ergibt sich aus der flächenzentrierten Struktur der Streifen in der a, c-Ebene, er verursacht eine $\sin^2$-Modulation entlang l mit den Maxima an den halbzahligen Positionen. Die O1-Sauerstoffe, die innerhalb der CuO_2-Ebene liegen, können die Modulation der Intensität entlang l nicht beeinflussen. Mit der Auslenkung Δx nimmt der Strukturfaktor an allen halbzahligen Positionen zu. Der Vorfaktor $\sin(\pi h)$ enthält die Phaseninformation und ist im Wechselspiel mit dem Beitrag vom Lanthan von Bedeutung. Die

O2-Sauerstoffe sind in z-Richtung verschoben und die Auslenkung Δz erhöht die Strukturfaktoren an Positionen mit $l \neq 0$. Je größer das Verhältnis $l/(h,k)$, desto wichtiger ist die Auslenkung der Apex-Sauerstoffe. Im Falle der Cu-zentrierten Streifen sind es die La-Atome, die die beobachtete Unterdrückung des $(2-2\epsilon, 0, -\frac{3}{2})$-Reflexes ermöglichen, denn neben dem gleichen Term, der auch die Auslenkung der Apex-Sauerstoffe beschreibt, ermöglicht der Faktor $\cos(\pi h)$ eine destruktive Interferenz der Beiträge, die vom O1-Sauerstoff und vom Lanthan herrühren.

Im Experiment ist es gelungen, die Modulation der Intensität entlang l bei $(1+2\epsilon, 0, l)$, $(2-2\epsilon, 0, l)$ und $(2+2\epsilon, 0, l)$ zu messen. Während an den Positionen $2-2\epsilon$ und $2+2\epsilon$ die stärksten Reflexe bei $l = \frac{1}{2}$ zu beobachten waren, tritt der größte Beitrag an der Position $1+2\epsilon$ bei $l = \frac{3}{2}$ auf. Die Modulationen bei $2-2\epsilon$ und $2+2\epsilon$ ähneln sich also stark; bei $1+2\epsilon$ wird eine zweifellos andere Modulation beobachtet. Der Faktor $\cos(\pi h)$ im Beitrag der La-Atome kann diese Beobachtung erklären. Im Modell für die Cu-zentrierten Streifen sind alleine die Auslenkungen der O1- und O2-Atome nicht in der Lage, die experimentellen Ergebnisse zu beschreiben. Die Phase $\sin(\pi h)$ der O1-Atome würde zu einer ähnlichen Modulation an den $1+2\epsilon$ und $2-2\epsilon$ Positionen führen, die so nicht beobachtet werden.

Im zweiten Modell, also im Falle O-zentrierter Streifen ist der Strukturfaktor gegeben durch

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_O(\vec{K}) &= 2\Big\{1 - \mathrm{e}^{i2\pi l}\Big\} \\ &\cdot\Big\{ f_{O1}(\vec{K})\Big[\sin(\pi h)\sin(2\pi\Delta x h)\Big] \\ &\quad + f_{La}(\vec{K})\Big[\cos(2\pi(z_{La}-\Delta z_{La})l) - \cos(2\pi z_{La} l)\Big] \\ &\quad + f_{O2}(\vec{K})\Big[2\cos(\pi h)\Big(\cos(2\pi(z_O+\Delta z_O)l) - cos(2\pi z_O l)\Big)\Big]\Big\}\,. \end{aligned} \tag{7.1}$$

Wie schon aus der graphischen Darstellung der zwei Modelle in der Abbildung 7.13 geschlossen werden kann, ist die äußere Form des Strukturfaktors die gleiche wie auch bei den Cu-zentrierten Streifen. An die Stelle des planaren Sauerstoffs treten die Cu-Atome, während die La-Atome und die Apex-Sauerstoffe ihre Rolle tauschen. Obwohl in der Annahme O-zentrierter Streifen die Cu-Atome auslenken, wurde in Gleichung 7.1 dennoch darauf verzichtet den Formfaktor des Kupfers anstelle von $f_{O1}(\vec{K})$ zu berücksichtigen. Diese bewusste Abweichung vom Modell der Abbildung 7.13 hat zwei Ursachen. Erstens führt die Verwendung des größeren Strukturfaktors des Kupfers nur zu einer Skalierung des Parameters Δx, da für kleine Auslenkungen diese zwei Werte zu 100% korreliert sind. Zweitens ermöglicht die Verwendung des Sauerstofformfaktors einen direkten Vergleich der Auslenkungen Δx zwischen den zwei Modellen, als auch den Vergleich mit Literaturdaten für typische mittlere Bindungslängenänderungen erzeugt durch die Veränderung des Dotierungsgrades.

Die gemessenen Daten können mit beiden Modellen gut beschrieben werden, da sich die berechneten Strukturfaktoren kaum unterscheiden. Eine Entscheidung für oder gegen das eine oder andere Modell ist nur möglich anhand der resultierenden Fitparameter, die unterschiedlich realistisch sein können. Die Abbildung 7.14 zeigt die gemessenen Daten entlang l an den drei Positionen $1+2\epsilon$, $2-2\epsilon$ und $2+2\epsilon$. Die einzelnen Meßpunkte sind die Intensitäten, die aus h- und k-Scans an den jeweiligen Positionen ermittelt wurden. Die stärksten Signale konnten bei $2-2\epsilon$ gemessen werden. Dort war es möglich, die Modulation bis $l = \pm 3.0$ zu erfassen. Bei $(1+2\epsilon, 0, l)$ konnte bis $l = \pm 2$ ein Streifensignal nachgewiesen werden. An der

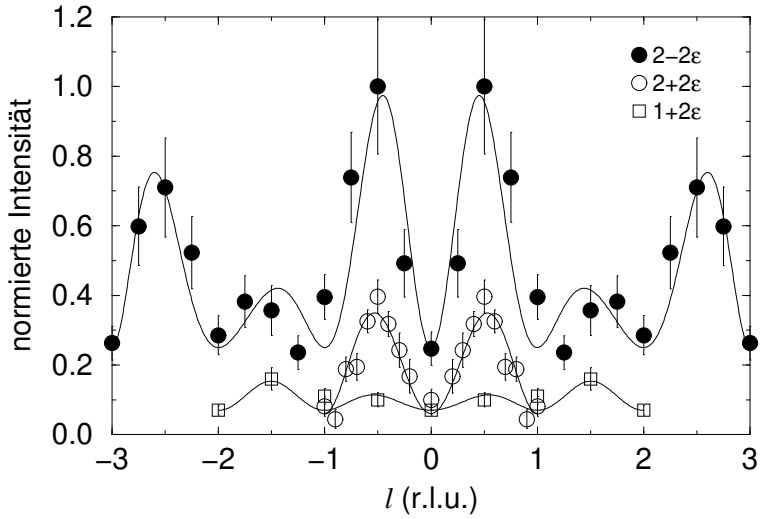


Abbildung 7.14: *Die Intensitäten der Streifenreflexe für unterschiedliche l-Werte der Probe $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ wurden in h- und k-Scans ermittelt. Die durchgezogenen Linien sind angepaßte Funktionen basierend auf dem Modell mit O-zentrierten Streifen. Die symmetrische Verteilung um $l = 0$ wurde an Positionen starker Intensität bestätigt, einige Meßpunkte sind nur für $l < 0$ gemessen und dann gespiegelt.*

Position $2 + 2\epsilon$ war schon für $l > 1.0$ keine Trennung von Signal und Untergrund mehr zu erreichen. Die durchgezogenen Linien ergeben sich aus dem Strukturfaktor der am Sauerstoff zentrierten Streifen. Zur Anpassung wurden vier freie Parameter verwendet, die Auslenkungen der O2- und der La-Atome Δz_O und Δz_{La}, ein Skalierungsfaktor und eine additive Konstante. Δz_O und Δz_{La} sind für alle drei Kurven identisch, die anderen zwei Parameter wurden jeweils neu bestimmt. Die Auslenkung Δx konnte festgehalten werden, da nur relative Änderungen zwischen den Auslenkungen der drei Atomsorten von Bedeutung sind. Aus den so bestimmten Werten für die Auslenkungen kann die gestreute Intensität z.B. des $(2 - 2\epsilon, 0, \frac{1}{2})$ relativ zum $(2, 0, 0)$ berechnet werden. Die Fitparameter wurden nachträglich skaliert, damit die relative gestreute Intensität $8.5 \cdot 10^{-7}$ ergibt, die Mitte des Bereichs der Meßwerte aus Tabelle 7.2. Die auf diese Weise gewonnenen Parameter für die beiden Modelle sind in Tabelle 7.3 aufgeführt.

In beiden Modellen stimmen die Ergebnisse für die Auslenkungen der Sauerstoffatome

Atom	rel. Position	Cu-zentriert	O-zentriert	Mittelwerte [85, 94]
O1	$x = 0.500$	$\Delta x = 9.9 \cdot 10^{-3}$	$\Delta x = 8.7 \cdot 10^{-3}$	$\Delta\overline{x} = 3.5 \cdot 10^{-3}$
O2	$z_O = 0.183$	$\Delta z_O = 2.6(5) \cdot 10^{-3}$	$\Delta z_O = 2.6(6) \cdot 10^{-3}$	$\Delta\overline{z}_O = 9 \cdot 10^{-4}$
La	$z_{La} = 0.139$	$\Delta z_{La} = -7.9(4) \cdot 10^{-4}$	$\Delta z_{La} = -7(9) \cdot 10^{-5}$	$\Delta\overline{z}_{La} = +7 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 7.3: *Bei der Anpassung der berechneten Strukturfaktoren an die Meßdaten wurden die Parameter z_O und z_{La} frei variiert. Die Vergleichsdaten der vierten Spalte beziehen sich auf Änderungen der mittleren Struktur durch zusätzliche Ladungsträger in der CuO_2-Ebene.*

im Rahmen der Fehler überein. In der vierten Spalte sind die relativen Verschiebungen der O2- und La-Atome gegeben, wie sie z.B. in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ gemessen werden, wenn der Sr-Anteil von $x = 0.0$ auf $x = 0.125$ erhöht wird. $\Delta\overline{x}$ ist in der mittleren Struktur eigentlich immer gleich null, da sich der planare Sauerstoff genau zwischen zwei Cu-Atomen befindet. Aus XAFS-Daten [85] ist aber bekannt, daß die mittlere (Cu-O1)-Bindung um ca. 0.015 Å schrumpft, wenn die Dotierung von $x = 0$ auf $x = 0.125$ erhöht wird. Daraus ergibt sich der Wert $0.015/a = 0.0035$, der in der Tabelle angegeben ist. Ein Vergleich der aus der Modulation entlang l und der Intensität der Streifenreflexe gewonnen Daten mit den mittleren Werten führt zu einer erstaunlich guten Übereinstimmung. Um im Mittel die (Cu-O1)-Bindung um $\Delta\overline{x} = 3.5 \cdot 10^{-3}$ zu reduzieren, müssen in der Streifenordnung die (Cu-O1)-Bindungen um $\Delta x = 4 \cdot \Delta\overline{x} = 14 \cdot 10^{-3}$ ausgelenkt werden. Da der große Fehler bei der Bestimmung der relativen Intensität der Streifenreflexe berücksichtigt werden muß, entspricht dieser Wert gut den Ergebnissen, die aus der Streifenordnung ermittelt werden konnten. Gleiches gilt auch für die Auslenkungen der Apexsauerstoffe. Im Modell für die Cu-zentrierten Streifen sind 25% der O2-Atome von Verschiebungen betroffen, es ergibt sich also aus $4 \cdot \Delta\overline{z}_O$ ein Vergleichswert von $3.6 \cdot 10^{-3}$. Im Falle O-zentrierter Streifen ist jeder zweite Apexsauerstoff betroffen, auch $2 \cdot \Delta\overline{z}_O = 1.8 \cdot 10^{-3}$ reproduziert die gemessenen Daten recht gut. Anhand der Ergebnisse für die Sauerstoffpositionen kann noch keine Entscheidung getroffen werden, welches der zwei berechneten Modelle die Streifenordnung besser beschreibt. Festzuhalten ist, daß die Werte für die Auslenkungen der Sauerstoffatome realistisch sind.

Wie schon zuvor beschrieben, sind im Modell der Cu-zentrierten Streifen die La-Positionen entscheidend, um eine destruktive Interferenz an der Position $(2 - 2\epsilon, 0, \pm\frac{3}{2})$ zu erklären. Im Falle O-zentrierter Streifen übernehmen die Apexsauerstoffe diese Rolle, kleine Auslenkungen des Lanthans sind nicht von Bedeutung. Dies spiegelt sich in den Fitparametern der Tabelle 7.3 wider, denn im O-zentrierten Modell ist der Wert Δz_{La} klein und hat einen großen Fehler, im Cu-zentrierten Modell ist der Wert groß und hat einen kleinen Fehler. Entscheidend ist nun, daß ein Vergleich mit dem Mittelwert in Spalte vier zeigt, daß im Cu-zentrierten Modell das La-Atom sich zur CuO_2-Ebene hinbewegen muß, um die Meßdaten zu reproduzieren. Dies ist aus zweierlei Gründen physikalisch unsinnig. Erstens, das La-Atom ist ein dreifach positives Ion und sollte aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung von den aus Löchern gebildeten Streifen abgestoßen werden. Zweitens, und dieser Effekt ist wohl entscheidend, bewegen sich die Apexsauerstoffe bei steigender Löcherkonzentration in der CuO_2-Ebene zur Ebene hin. Dies trifft natürlich auch auf die Apexsauerstoffe der Ebene $z = 0.5$ zu. In der mittleren Struktur folgt das Lanthan dieser Bewegung, wobei sich der Abstand zur näher liegenden CuO_2-Ebene vergrößert, während sich der Abstand zur nächsten, weiter entfernten CuO_2-Ebene verringert. Diese Bewegung kann vom Modell Cu-zentrierter Streifen nicht reproduziert werden, es kann daher als nicht zutreffend ausgeschlossen werden. Das Modell O-zentrierter Streifen ermöglicht eine gute Anpassung der Meßdaten alleine mit den Auslenkungen der planaren O1- und der Apexsauerstoffe.

Ladungsträgerstreifen, die am Sauerstoffplatz zentrieren, werden auch in den Nickelaten beobachtet. In einer detaillierten Studie der Substanz $La_2NiO_{4.133}$ konnte bei abnehmender Temperatur eine Verschiebung von O-zentrierten Streifen zu Ni-zentrierten Streifen hin beobachtet werden [130]. In einem Temperaturgang wird eine Verschiebung der Überstrukturreflexe beobachtet, die an verschiedenen rationalen Werten für ϵ einrastet. Entscheidend für

diesen Vorgang ist wohl die Stärke der magnetischen Wechselwirkung, denn die Tendenz zu Ni-zentrierten Streifen beginnt bei einsetzender magnetischer Ordnung. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß sich die Streifen in den Kupraten und in den Nickelaten klar unterschiedlich verhalten. Ein Einrasten der Streifen konnte in den Werten für 2ϵ nicht beobachtet werden und bei tiefen Temperaturen, also in Koexistenz mit der magnetischen Ordnung, scheinen die Streifen am Sauerstoffplatz zentriert vorzuliegen.

7.2 $La_{1.45}Nd_{0.4}Sr_{0.15}CuO_4$

In der Probe $La_{1.45}Nd_{0.4}Sr_{0.15}CuO_4$ ist es zum ersten Mal gelungen die CO-Reflexe der Streifenordnung in einer Probe zu beobachten, die bei tiefen Temperaturen zweifellos supraleitend wird. Die in diesem Abschnitt vorgestellten Messungen bestätigen das Streifenmodell. Die Korrelationslängen der Streifenordnung in der CuO_2-Ebene und das Temperaturverhalten der Überstrukturreflexe werden angesprochen.

In $La_{1.45}Nd_{0.4}Sr_{0.15}CuO_4$ können Streifenreflexe in der Umgebung der (2,0,0)- und (0,2,0)-Reflexe beobachtet werden. Genauso wie bei der im letzten Abschnitt beschrieben Streifenordnung in $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$, befinden sich die CO-Reflexe in dieser stärker dotierten Probe an halbzahligen Positionen in l. In der Abbildung 7.15 sind h-Scans an der $(2-2\epsilon, 0, \frac{1}{2})$-Position gezeigt. Bei tiefen Temperaturen ist ein Überstrukturreflex mit ca. 1000 Photonen im Maximum auf einem Untergrund von 4000 Photonen pro 20 Sekunden zu beobachten. Damit ist das Signal zu Untergrund-Verhältnis nur geringfügig niedriger als in der mit $x = 0.12$ dotierten Probe.

Entsprechend dem Streifenmodell ist auch bei $(2+2\epsilon, 0, \frac{1}{2})$ ein Überstrukturreflex zu finden (Abbildung 7.16). Das beobachtete Signal ist temperaturabhängig, es handelt sich also

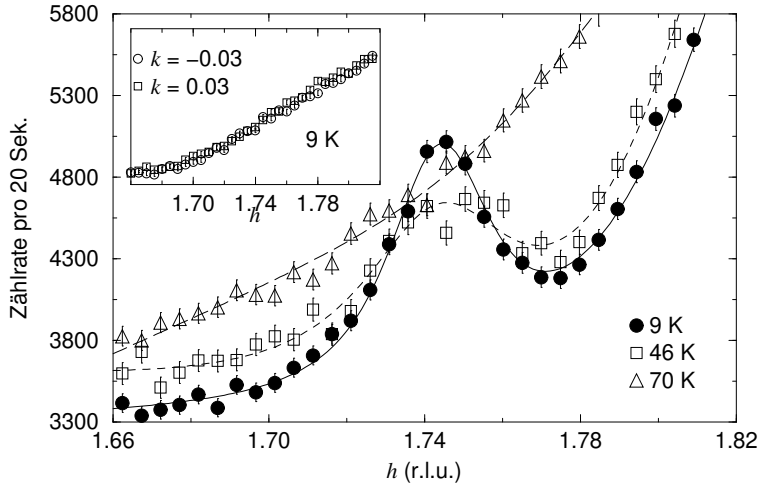


Abbildung 7.15: *h-Scans am $(2-2\epsilon, 0, \frac{1}{2})$-Reflex der Probe $La_{1.45}Nd_{0.4}Sr_{0.15}CuO_4$. Bei 70 K ist das Signal völlig unterdrückt. Die eingebettete Grafik zeigt h-Scans bei $k = \pm 0.03$, die zeigen, daß der Reflex in der h,k-Ebene scharf lokalisiert ist. Für 2ϵ ergibt sich ein Wert von 0.256(1) r.l.u.*

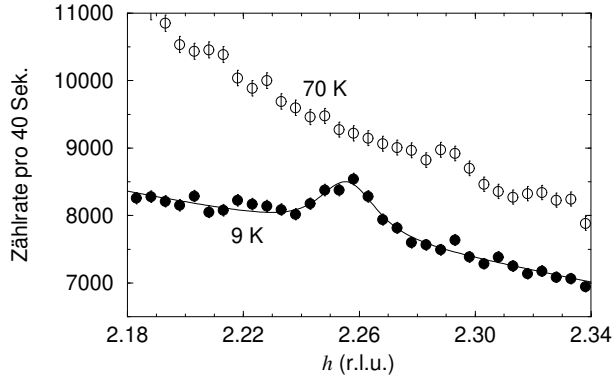


Abbildung 7.16: *Zwei h-Scans am $(2 + 2\epsilon, 0, \frac{1}{2})$-Reflex, gemessen bei 9 K und 70 K in der Probe $La_{1.45}Nd_{0.4}Sr_{0.15}CuO_4$. Es ergibt sich der gleiche 2ϵ-Wert wie am $(2 - 2\epsilon, 0, \frac{1}{2})$-Reflex.*

keinesfalls um eine zufällig erhöhte Streuintensität an diesem Ort; die Zuordnung zum Streifenmodell ist eindeutig. In den h-Scans wird ein Untergrund beobachtet, der mit der Nähe zum (2,0,0)-Reflex an Intensität gewinnt. In den nahezu transversalen k-Scans werden die Ergebnisse der h-Scans bestätigt. Abbildung 7.17 zeigt einen solchen Scan am bei $k = 0.00$ zentrierten Überstrukturreflex, der bei 70 K nicht mehr beobachtet wird. Sowohl in h- als auch in k-Richtung konnte der Reflex mit einem Lorentzprofil gut angepaßt werden. Wie auch bei der Probe mit $x = 0.12$ wurde die Auflösung berücksichtigt und der Untergrund mit einer zum $(2, 0, 0)$-Reflex hin ansteigenden Funktion modelliert.

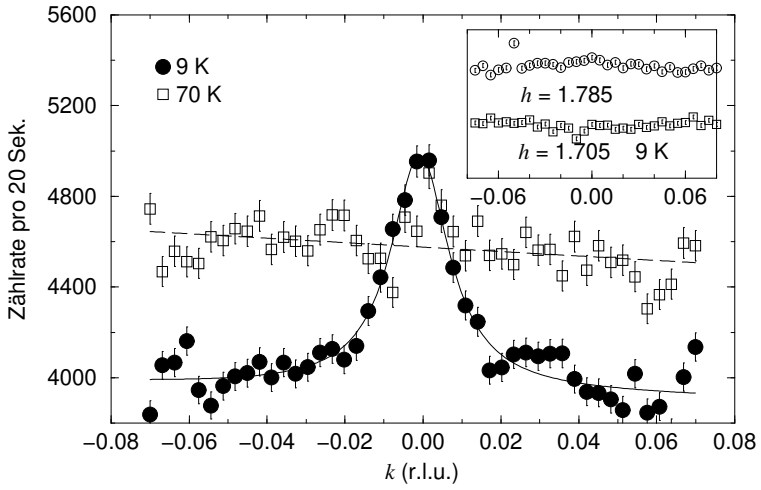


Abbildung 7.17: *Die transversalen k-Scans an der Position $(2 - 2\epsilon, 0, \frac{1}{2})$ der Probe $La_{1.45}Nd_{0.4}Sr_{0.15}CuO_4$ bei zwei verschiedenen Temperaturen. Die eingebettete Grafik zeigt in h leicht versetzte k-Scans, die bestätigen, daß der Reflex im reziproken Raum scharf lokalisiert ist.*

In dieser Probe mit $x = 0.15$ konnten Streifenreflexe an den Positionen $(2 - 2\epsilon, 0, \pm\frac{1}{2})$, $(2 + 2\epsilon, 0, \frac{1}{2})$ und $(0, 2 - 2\epsilon, \pm\frac{1}{2})$ beobachtet werden. Der Wert für 2ϵ von 0.256(1) r.l.u. ist in sehr guter Übereinstimmung mit der Position der magnetischen Reflexe, ermittelt in der Neutronendiffraktometrie [113]. Relativ zur Probe mit $x = 0.12$ sind die Überstrukturreflexe in $La_{1.45}Nd_{0.4}Sr_{0.15}CuO_4$ ca. 30% schwächer. Aus den Breiten der Reflexe in h- und k-Richtung

ergeben sich in etwa die gleichen Korrelationslängen entlang und senkrecht[5] zu den Streifen, $\xi_{||} = 48(5)$ Å und $\xi_{\perp} = 55(4)$ Å. Es wird also möglicherweise das schon geschilderte Szenario beobachtet, daß durch die Dichte an Pinningzentren (Gitterfehler) die mittlere Domänengröße der Streifenordnung vorgegeben wird. Sollten die Domänen in dieser Probe tatsächlich auf diese Weise definiert sein, so wäre die sehr gute Übereinstimmung der Korrelationslängen $\xi_{||}$ in den Proben mit $x = 0.12$ und $x = 0.15$ ein reiner Zufall. Die Ergebnisse von $La_{1.50}Nd_{0.4}Sr_{0.10}CuO_4$, die im nächsten Abschnitt vorgestellt werden, können zur Klärung dieses Umstands beitragen. Eine abschließende Diskussion erfolgt im Abschnitt 7.5, nachdem die Ergebnisse zu den einzelnen Proben der Serie $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ vorgestellt sind.

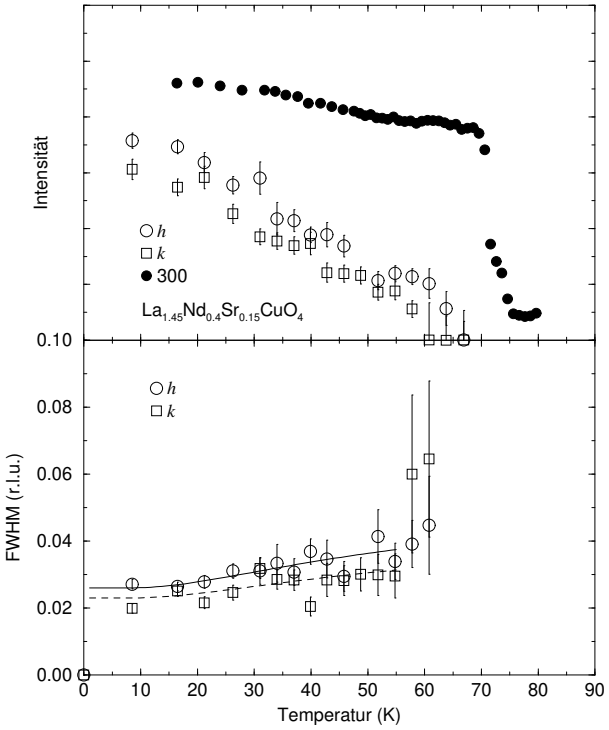


Abbildung 7.18: *In der oberen Grafik ist das Maximum des $(2-2\epsilon, 0, \frac{1}{2})$-Überstrukturreflexes, jeweils ermittelt aus den h- und k-Scans, gezeigt. Die integrale Intensität des (3,0,0)-Reflexes markiert den strukturellen Übergang in die LTO-Phase bei 70(2) K. Im unteren Teil sind die Halbwertsbreiten ermittelt aus den h- und k-Scans gegeben. Die Zunahme der Breite oberhalb von 55 K ist mit einem sehr großen Fehler behaftet und wahrscheinlich nur ein Artefakt der Datenauswertung. Die angepaßten Funktionen entsprechen Gleichung 2.1.*

Die maximale Intensität des $(2-2\epsilon, 0, \frac{1}{2})$-Streifenreflexes, dargestellt in der oberen Grafik der Abbildung 7.18, zeigt eine lineare Abnahme mit steigender Temperatur. Die kritische Temperatur für die Ladungsordnung in dieser Probe ist 62(5) K. Das magnetische Signal der Streifenordnung tritt nur unterhalb von $40-45$ K auf [113]. Auch in dieser Probe wird also die Ladungsordnung schon bei höheren Temperaturen festgestellt. Die Intensität des (3,0,0)-Reflexes als Indikator für die strukturelle Umwandlung in die orthorhombische Phase zeigt, daß das Streifensignal schon 8 K unterhalb des strukturellen Übergangs unterdrückt ist. Während in der mit $x = 0.12$ dotierten Probe das Streifensignal zweifellos erst in der LTO-Phase nicht mehr beobachtet werden kann, ist in der stärker dotierten Probe die thermisch induzierte Unordnung ausreichend um die Streifenordnung schon in der LTT-Phase zu zerstören. Zwei Erklärungen für diese reduzierte kritische Temperatur der Streifenordnung sind möglich.

[5]Der im Abschnitt 7.1.1 beschriebene Zusammenhang zwischen verikaler Detektoröffnung und der Breite des CO-Reflexes im h-Scan wurde auch hier berücksichtigt.

Mit dem schon bei der mit $x = 0.12$ dotierten Probe verfolgten Ansatz von Castro Neto und Hone [21] ergibt sich aus den Halbwertsbreiten (Abbildung 7.18 unten) der Streifenreflexe eine charakteristische Energie von $J_\perp = B = 5(2)$ meV für die Wechselwirkungen über einen Streifen hinweg. Dieser Wert ist um einen Faktor 4 niedriger als in der Probe mit $x = 0.12$ und somit kann die Unterdrückung der Streifenordnung durch thermische Aktivierung in der LTT-Phase verstanden werden. Die reduzierte magnetische Kopplung senkrecht zu den Streifen könnte direkt durch die erhöhte Ladungsträgerdichte erzeugt sein. Denkbar ist dieser Ansatz zur Erklärung der reduzierten kritischen Temperatur der Streifenordnung im Vergleich zur Probe mit $x = 0.12$.

Eine zweite mögliche Erklärung für die Unterdrückung der Streifenordnung ist das in $La_{1.45}Nd_{0.4}Sr_{0.15}CuO_4$ geringere Pinningpotential. Aufgrund der höheren Sr-Dotierung ist der Oktaederkippwinkel ϕ ca. 10% kleiner als in der Probe mit $x = 0.12$. Im Modell von Tranquada sind es gerade diese Verkippungen, die eine statische Streifenanordnung in $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$ verursachen. Sind die Streifen schwächer an das Gitter gebunden, so kann durch thermische Aktivierung eine Fluktuation der Streifen schon in der LTT-Phase einsetzen.

Die beiden Ansätze unterscheiden sich also dahingehend, daß, falls die erhöhte Sr-Dotierung die magnetischen Wechselwirkungen senkrecht zu den Streifen reduziert, die Streifen selbst mit steigender Temperatur zerstört werden. Sollte das reduzierte Pinningpotential verantwortlich sein, so wird nur die Korrelation zwischen den Streifen durch eine einsetzende Fluktuation ganzer Streifen reduziert und daher eine Beobachtung der Streifen unmöglich [6].

7.3 $La_{1.50}Nd_{0.4}Sr_{0.10}CuO_4$

In $La_{1.50}Nd_{0.4}Sr_{0.10}CuO_4$ konnte erstmalig die Ladungsordnung in den CuO_2-Ebenen nachgewiesen werden. Die in diesem Abschnitt vorgestellten Daten sind in vollem Einklang mit den Ergebnissen der Messungen an der Probe mit $x = 0.12$, auch hier wird das CO-Signal am strukturellen Phasenübergang von der LTO- in die LTT-Phase bei 64(2) K unterdrückt. Dieses Ergebnis ist von besonderem Interesse, haben doch Hunt und Singer *et al.* [42, 107] in ^{63}Cu NQR[7]-Messungen ein Indiz für die Ladungsordnung bei 85 K gefunden. In der Diskussion (Abschnitt 7.5) wird diese Abweichung zwischen den Ergebnissen für das Auftreten der Ladungsordnung aufgegriffen. In diesem Abschnitt wird das Temperaturverhalten der Streifenordnung geschildert. Die Korrelationslängen in der CuO_2-Ebene werden bestimmt und aus der Modulationen des Streifensignals entlang l ergibt sich, daß die Streifenordnung senkrecht zu den CuO_2-Ebenen stabil ist bis zur Unterdrückung der Streifenordnung in der LTO-Phase.

Die Abbildung 7.19 zeigt h- und k-Scans am Ort eines Streifenreflexes in $La_{1.50}Nd_{0.4}Sr_{0.10}CuO_4$. Die Zählrate im beobachteten Reflex beträgt 4000 Photonen im Maximum in 120 Sek., das Signal zu Untergrund-Verhältnis ist etwa 1:2 und damit besser als in den Proben mit $x = 0.12$ und $x = 0.15$. Aus der Position des Reflexes im h-Scan ergibt sich ein Wert für 2ϵ von 0.214(3) r.l.u. Dieser Wert ist größer als das Doppelte der Sr-Dotierung und daher sind entweder die Streifen weniger als zur Hälfte mit Löchern gefüllt, oder es existieren Bereiche, in denen die mittlere Ladungsträgerdichte in den CuO_2-Ebenen niedriger ist als der nominale

[6] Natürlich können auch fluktuierende Streifen mit diffraktometrischen Methoden studiert werden, allerdings nur, wenn mehrere Streifen untereinander korrelierte Bewegungen ausführen.

[7] Magnetische Quadrupol-Kernresonanz

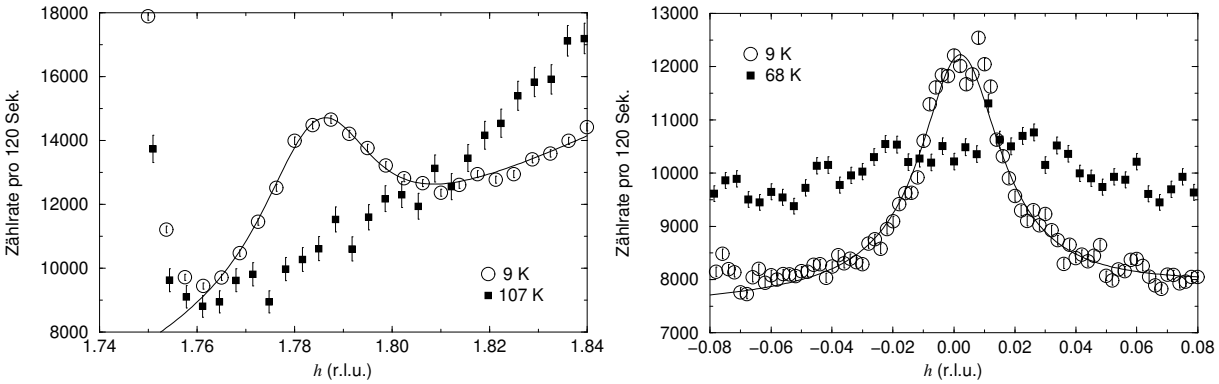


Abbildung 7.19: *h- und k-Scans an der Position $(2-2\epsilon, 0, \frac{1}{2})$ der Probe $La_{1.50}Nd_{0.4}Sr_{0.10}CuO_4$. Messungen oberhalb und unterhalb des strukturellen Übergangs in die orthorhombische Phase zeigen, daß es sich um ein temperaturabhängiges Signal handelt.*

Wert von $x = 0.10$. Im h-Scan tritt bei ca. $h = 1.738$ ein stärkerer, temperaturunabhängiger Reflexauf, der wahrscheinlich auf eine Verunreinigung des Kristalls zurückgeführt werden kann.

Aus den Breiten des $(2-2\epsilon, 0, \frac{1}{2})$-Reflexes in h- und k-Richtung ergeben sich Korrelationslängen von $\xi_\perp = 60(6)$ Å und $\xi_{||} = 37(3)$ Å. Auch in $La_{1.50}Nd_{0.4}Sr_{0.10}CuO_4$ ist also die Korrelation senkrecht zu den Streifen größer als entlang der Streifen.

Ein l-Scan bei 9 K an $La_{1.50}Nd_{0.4}Sr_{0.10}CuO_4$ zeigt die auch bei allen anderen Dotierungen beobachtete Intensitätsverteilung (Abbildung 7.20). Die beobachtete Korrelation der Streifen senkrecht zu den CuO_2-Ebenen ist somit im Bereich zwischen $x = 0.10$ und $x = 0.15$ unabhängig von der Dotierung aufzufinden.

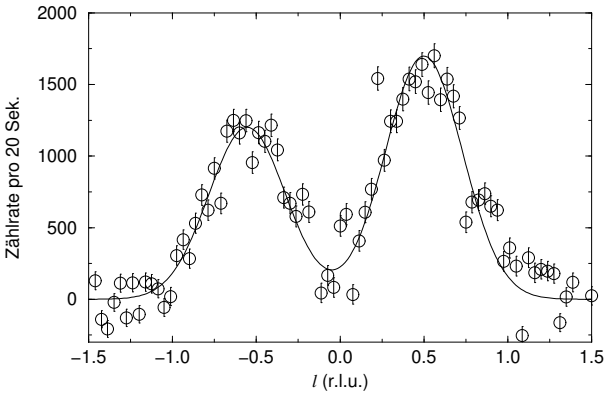


Abbildung 7.20: *Ein l-Scan durch die Streifenreflexe der Probe $La_{1.50}Nd_{0.4}Sr_{0.10}CuO_4$ bei $(2-2\epsilon, 0, \frac{1}{2})$ und $(2-2\epsilon, 0, -\frac{1}{2})$ abzüglich einer Untergrundmessung, die in k um 0.03 r.l.u. versetzt neben den Streifenreflexen gemessen wurde.*

Das Temperaturverhalten der maximalen Intensität des Streifenreflexes $(2-2\epsilon, 0, \frac{1}{2})$ ist in Abbildung 7.21 dargestellt. Die vollen Punkte zeigen die integrale Intensität des (3,0,0)-Reflexes, an dem der strukturelle Übergang in die orthorhombische Phase abgelesen werden kann. Die Intensität des Streifenreflexes nimmt oberhalb von 25(5) K nahezu linear ab. In der LTO-Phase ist das Streifensignal völlig unterdrückt. Die an die Daten angepaßte Funktion ist das Quadrat des Strukturfaktors des zweidimensionalen Heisenberg-Antiferromagneten, $I_{max} \propto \xi^2$ [23]. Aus dem linearen Bereich der abfallenden Funktion kann eine kritische Tem-

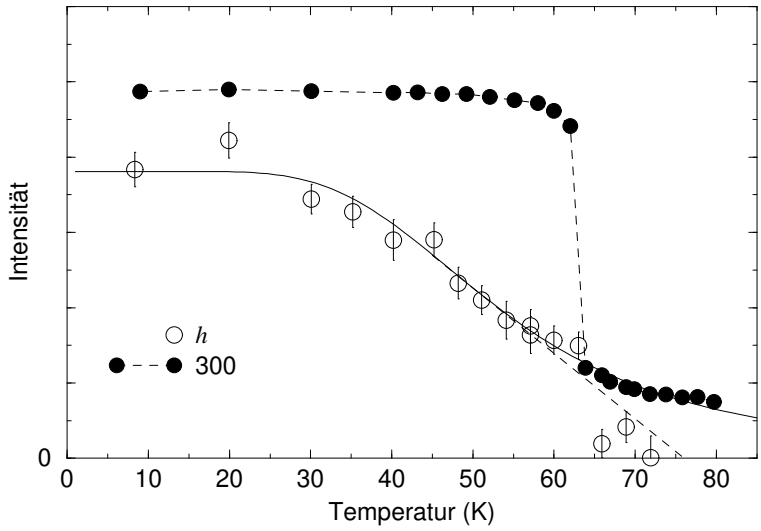


Abbildung 7.21: *Die aus den k-Scans gemessen an $La_{1.50}Nd_{0.4}Sr_{0.10}CuO_4$ ermittelte maximale Intensität des $(2-2\epsilon, 0, \frac{1}{2})$-Streifenreflexes nimmt zwischen 25(5) K und dem strukturellen Phasenübergang bei 64(2) K nahezu linear ab. Der (3,0,0)-Reflex ist der Überstrukturreflex der LTT-Phase. Die aus der angepaßten Funktion extrapolierte kritische Temperatur beträgt 76(6) K.*

peratur von 76(6) K für die Streifenordnung extrapoliert werden, die sich ohne den strukturellen Übergang ergeben dürfte.

Die Halbwertsbreite der Streifenreflexe im k-Scan steigt mit zunehmender Temperatur. Eine Anpassung der Daten mit der Funktion 2.1 ist sehr gut möglich. Für die Parameter A und B ergeben sich die Werte $A = 0.8(2)$ Å^{-1} und $B = 18(2)$ meV, im Rahmen der Fehler exakt die Werte, die auch für $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ gemessen wurden.

Neben den Korrelationen in der CuO_2-Ebene wurde an $La_{1.50}Nd_{0.4}Sr_{0.10}CuO_4$ auch die Korrelation der Streifen senkrecht zur CuO_2-Ebene temperaturabhängig untersucht. k-Scans bei $h = 2 - 2\epsilon$ wurden in einem Bereich zwischen $l = -0.5$ und $l = 3.0$ zur Bestimmung der Intensitätsmodulation des Streifenreflexes durchgeführt. Die Abbildung 7.23 zeigt die an vier

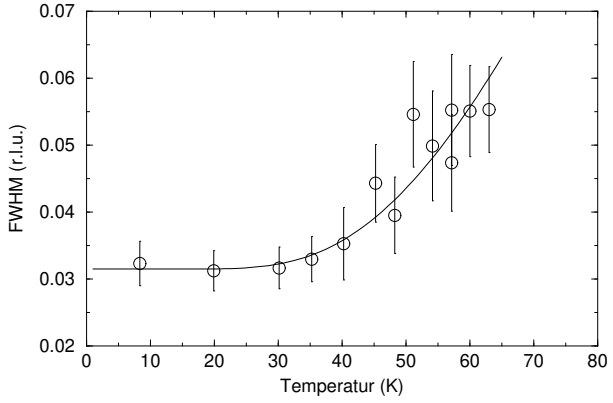


Abbildung 7.22: *Die Breite des $(2-2\epsilon, 0, \frac{1}{2})$-Reflexes ermittelt aus den k-Scans, gemessen an $La_{1.50}Nd_{0.4}Sr_{0.10}CuO_4$. Die Funktion von Keimer et al. (Gleichung 2.1) kann die gemessenen Daten sehr gut beschreiben.*

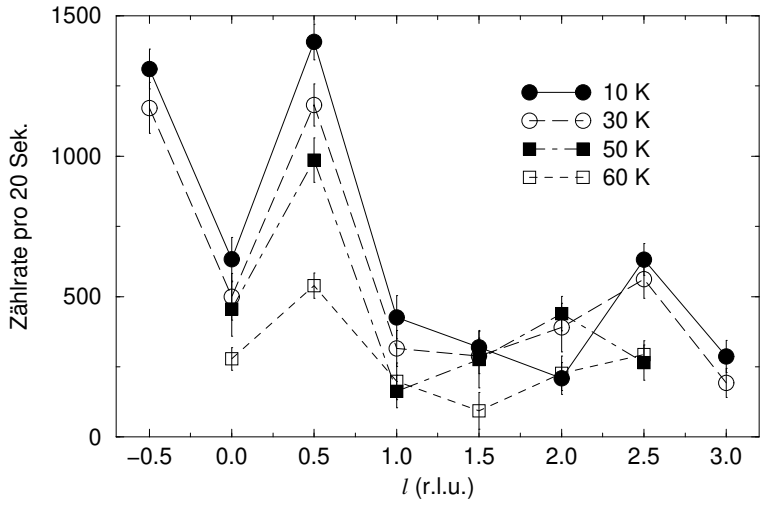


Abbildung 7.23: *Die Intensitäten der Streifenreflexe der Probe $La_{1.50}Nd_{0.4}Sr_{0.10}CuO_4$ bei $h = 2 - 2\epsilon$ wurden für verschiedene l aus k-Scans ermittelt. Im gesamten studierten Temperaturbereich zwischen 10 K und 60 K zeigt sich bei $l = \pm\frac{1}{2}$ die größte Intensität.*

Temperaturpunkten zwischen 10 K und 60 K gemessenen Daten. Bei tiefen Temperaturen ist eine Modulation zu erkennen, wie sie auch schon zuvor in der Probe mit $x = 0.12$ beobachtet wurde. Das Modell für die Anordnung der Streifen in der a, c-Ebene, rechts in Abbildung 7.13, trifft also auch auf diese Probe mit geringerer Dotierung zu. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität der Überstruktur im kompletten Bereich ab, aber im Verlauf der Intensität als Funktion von l ist keine qualitative Veränderung zu beobachten. Zur Quantifizierung einer möglicherweise reduzierten Korrelation zwischen den CuO_2-Ebenen bei erhöhten Temperaturen ist das Intensitätsverhältnis $R_\xi = I(l = 0.5)/I(l = 0.0)$ geeignet. Im Falle unkorrelierter Streifen ergibt sich ein Wert von $R_\xi = 1$, ein hoher Ordnungsgrad liefert $R_\xi = \infty$. Aus den Daten ergeben sich Werte von $R_\xi = 2.2$ bei 10 K und $R_\xi = 2.0$ bei 60 K. Aufgrund von Meßungenauigkeiten ist der auftretende Unterschied nicht signifikant. Es kann festgehalten werden, daß die Korrelation der Streifen senkrecht zu den CuO_2-Ebenen im kompletten Temperaturbereich, in dem die Streifenordnung beobachtet werden kann, erhalten bleibt.

7.4 $La_{1.40}Nd_{0.4}Sr_{0.20}CuO_4$

In $La_{1.40}Nd_{0.4}Sr_{0.20}CuO_4$ konnte keine Ladungsordnung gefunden werden. Die Abbildung 7.24 zeigt h-Scans an einer typischen Position der Streifenreflexe im reziproken Raum. Aufgrund der Messung kann gefolgert werden, daß falls Streifenordnung in dieser Probe vorliegt, das Signal zu Untergrund-Verhältnis am CO-Reflex schlechter ist als 1:10.

Hinweise auf eine Streifenordnung in der Probe mit $x = 0.20$ existieren in den Neutronendaten von Tranquada *et al.* [113]. Diese zeigen für die magnetische Ordnung eine kritische Temperatur von $\sim$7 K. Aus der Position der magnetischen Überstrukturreflexe konnte ein ϵ von 0.145 r.l.u. bestimmt werden. Die Ladungsordnung in $La_{1.40}Nd_{0.4}Sr_{0.20}CuO_4$ ist möglicher-

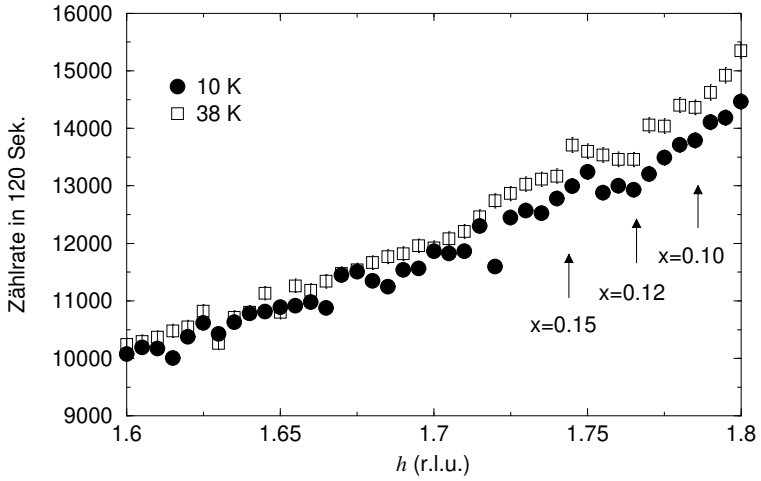


Abbildung 7.24: *Zwei Scans an der potentiellen Streifenposition* $(2-2\epsilon, 0, \frac{1}{2})$*. Die Positionen der Streifenreflexe in den niedriger dotierten Proben sind mit Pfeilen markiert. In der Probe* $La_{1.40}Nd_{0.4}Sr_{0.20}CuO_4$ *konnten keine Überstrukturreflexe gefunden werden.*

weise in NQR-Messungen nachgewiesen worden. Die in Referenz [107] angegebene kritische Temperatur beträgt dabei 40 K.

7.5 Diskussion der Streifenordnung in $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$

Die hier vorgestellten Messungen bestätigen die Existenz einer Streifenordnung in der Dotierungsserie $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ entsprechend dem Modell von Tranquada *et al.* [118]. Da in der Neutronendiffraktometrie die magnetischen Reflexe der Streifenordnung mit ausreichender Statistik studiert werden können, ist die auf Ladungsordnungen sensitivere Röntgenbeugung mit hochenergetischen Photonen eine ideale Komplementierung zur Untersuchung dieses Ordnungsphänomens, an dem Ladungen und Spins gleichermaßen beteiligt sind. Mit den diffraktometrischen Methoden können neben den Übergangstemperaturen auch Streifenabstände und Korrelationslängen bestimmt werden. Diese Vorteile bieten andere Meßgrößen nicht. Zwar kann eine Analyse von Transportdaten durchaus Information zur Streifenordnung liefern[8], aber konkrete, quantitative Aussagen sind schwierig.

μSR-Messungen ermöglichen das Studium der magnetischen Ordnung in den CuO_2-Ebenen. In den Proben der Serie $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ mit $x = 0.125$ und $x = 0.15$ zeigt sich mit dieser Methode magnetische Ordnung unterhalb von 30 K [81]. Die Abweichung zwischen diesem Wert und den Ergebnissen ermittelt mit der Neutronendiffraktometrie wird von Tranquada *et al.* [116] erklärt durch Fluktuationen der Streifen, die oberhalb von 30 K zu schnell sind für die μSR-Methode. Aufgrund der Lebensdauer der Myonen von ca. 2μs sind μSR-Messungen nur sensitiv auf Ordnungen, die mit weniger als $\sim 10^6$ Hz fluktuieren. Die langsamere Meßmethode liefert also eine niedrigere Übergangstemperatur. Tabelle 7.4 faßt die Frequenzen

[8] Wärmetransport- [8], Thermokraft- [59], Halleffekt- [120] und Widerstandsmessungen [44] zeigen Hinweise auf Streifenordnung.

Röntgen	Neutronen [116]	μSR [81]	NQR [107]
$\sim 10^{17}$ Hz	$\sim 10^{11}$ Hz	$\sim 10^{6}$ Hz	$\sim 10^{6}$ Hz

Tabelle 7.4: *Die angegebenen Werte für die reziproke zeitliche Empfindlichkeit der diffraktometrischen Experimente ergeben sich aus der Beziehung $f = \Delta E/h$, bei der ΔE die Energieauflösung des jeweiligen Experiments ist. Bei der μSR-Methode ist die Lebensdauer der Myonen entscheidend, der Wert für die NQR-Messungen wird vorgegeben durch die Resonanzfrequenz $\nu_Q \sim 36$ MHz.*

verschiedener Meßmethoden zusammen, die die zeitliche Auflösung eines Experiments charakterisieren.

Sind Neutronen- und μSR-Messungen sensitiv auf den magnetischen Teil der Streifenordnung, so können die Röntgenmessungen mit NQR-Daten verglichen werden, da beide Methoden geeignet sind die Ladungsordnung zu untersuchen. Hunt und Singer *et al.* [42, 107] haben in ihren NQR-Messungen eine Unterdrückung des Spin-Echo-Signals festgestellt. Aus dem Vergleich der kritischen Temperaturen T_c(NQR) ihrer Messungen an $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ und $La_{1.45}Nd_{0.4}Sr_{0.15}CuO_4$ mit den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen für T_c, leiten sie eine direkte Verbindung zwischen dem Auftreten der Streifen und der Unterdrückung (wipeout effect) ihres NQR-Signals ab. In der Tabelle 7.5 und dem Phasendiagramm in Abbildung

	$x = 0.10$	$x = 0.12$	$x = 0.15$
T_{LT}	64(2) K	66(2) K	70(2) K
T_c	64(2) K	66(2) K	62(5) K
T_c (extr.)	76(5) K	81(5) K	62(5) K
T_c (NQR)	85(10) K	70(10) K	60(10) K
T_c (magn.)	40-45 K	48-53 K	40-45 K
T_c (SL)	8 K	3 K	10 K
ϕ	4.7°	4.5°	4.1°
2ϵ	0.214(3) r.l.u.	0.234(1) r.l.u.	0.256(1) r.l.u.
$\xi_\perp$	60(6) Å	110(22) Å	55(4) Å
$\xi_{\|\|}$	37(3) Å	48(7) Å	48(5) Å
$B = J_\perp$	18(3)meV	20(2)meV	5(2) meV

Tabelle 7.5: *Die gewonnenen Meßdaten zur Streifenordnung in $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$. T_{LT}: struktureller Übergang LTT-LTO; T_c: kritische Temperatur der Streifenordnung; T_c (extr.): aus dem Temperaturverhalten der Streifenreflexe extrapolierte kritische Temperatur der Streifenordnung; T_c (NQR): Ladungsordnungstemperatur ermittelt aus NQR-Daten [107]; T_c (magn.): kritische Temperatur des magnetischen Anteils [44, 113, 114]; T_c (SL): kritische Temperatur der Supraleitung [69, 113]; ϕ: Oktaederkippwinkel in der LTT-Phase [19, 28, 94]; $\xi_\perp/\xi_{||}$: Korrelationslänge senkrecht/parallel zu den Streifen (bei tiefen Temperaturen); $B = J_\perp$: magnetische Wechselwirkung über einen Streifen hinweg.*

7.25 sind neben Ergebnissen aus der Röntgen- und Neutronenbeugung auch die Ergebnisse der NQR-Messungen aufgeführt.

Ein Vergleich von T_c mit T_c(NQR) unter Hinzunahme der an $La_{1.50}Nd_{0.4}Sr_{0.10}CuO_4$ gemessenen Ergebnisse zeigt, daß in der Röntgenbeugung und der NQR-Methode nicht die gleichen Temperaturen für die einsetzende Ladungsordnung gefunden werden. Während Singer *et al.* [107] ein Verschwinden des NQR-Signals im Dotierungsbereich $x < 0.12$ schon in der LTO-Phase beobachten, zeigen die Messungen an $La_{1.50}Nd_{0.4}Sr_{0.10}CuO_4$ (Abschnitt 7.3) eindeutig, daß auch in dieser Probe die Streifenordnung an den strukturellen Übergang gekoppelt ist. Die NQR-Methode ist demnach nicht sensitiv auf die langreichweitige Streifenordnung, die in der Röntgendiffraktometrie beobachtet wird. Dies ist nicht weiter überraschend, handelt es sich doch um eine lokale Meßmethode.

Da T_c(NQR)$> T_c$ und im Rahmen der Fehler auch T_c(NQR)$\geq T_c$(extr.), scheint die NQR-Methode empfindlich auf etwaige Fluktuationen zu sein, die als Vorläufer der Streifenordnung interpretiert werden können. In der LTO-Phase existieren möglicherweise kleine korrelierte Bereiche mit einer Streifenordnung, die mit der lokalen NQR-Methode schon sichtbar ist, sich aber noch unterhalb der Detektionsschwelle der Röntgendiffraktometrie befindet. Eine solche Schwelle kann aus den vorliegenden Meßdaten berechnet werden. Bei einem mindestens benötigten Signal zu Untergrund-Verhältnis, das schätzungsweise fünfmal niedriger ist als in den Messungen an $La_{1.45}Nd_{0.4}Sr_{0.15}CuO_4$, ergeben sich Korrelationslängen von etwa 20 Å als Limit. Wird diese Grenze unterschritten, kann die Streifenordnung in den hier diskutierten Röntgenmessungen nicht beobachtet werden. Es deutet sich ein Szenario an, in dem im Bereich zwischen T_c und T_c(NQR) kurzreichweitige Streifenordnung vorliegt. Die Fluktuationen dieser Streifen sind größer als 10^6 Hz, denn ansonsten würde das NQR-Signal nicht unterdrückt. Unterhalb des strukturellen Phasenübergangs nimmt dann die Korrelation der Streifenordnung sprunghaft zu, die Streifen werden mit diffraktometrischen Methoden sichtbar.

Die unterschiedlichen Temperaturen T_c(NQR) und T_c ergeben sich keinesfalls aufgrund der unterschiedlichen charakteristischen Zeitskalen der jeweiligen Experimente. Die langsame NQR-Messung kann die Streifen sehen, gerade weil sie fluktuieren, denn dadurch verwischt die Spin-Resonanz. Für die Röntgenbeugung können die Streifen niemals zu schnell fluktuieren, denn die Messungen werden nahezu ohne Energieauflösung durchgeführt, siehe Tabelle 7.4.

Fluktuierende Streifen in der LTO-Phase von Nd-freien $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ konnten von Yamada *et al.* [131] anhand eines inelatischen magnetischen Signals nachgewiesen werden. Bei Temperaturen unterhalb von ~ 35 K (in den Proben mit $x = 0.12$ und $x = 0.15$) beobachten sie korrelierte Bereiche der Streifenordnung von etwa 40 Å Ausdehnung. Die zugehörige Korrelationslänge der Ladungsordnung ist viermal kleiner (siehe Abschnitt 7.1.1), also $\sim$10 Å. In der LTO-Phase der Nd-dotierten Proben ist aufgrund der höheren Temperatur mit einer eher noch geringeren Korrelation der Streifenordnung zu rechnen. Daher bestätigen die Daten zur Dotierungsserie $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ von Yamada *et al.* [131] durchaus das oben beschriebenen Szenario von fluktuierenden, schwach korrelierten Streifen oberhalb von T_{LT}.

Das Phasendiagramm der Abbildung 7.25 zeigt die aktuelle Situation der Streifenordnung in $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$. In der Röntgendiffraktometrie wird die Ladungsordnung nur in der LTT-Phase beobachtet. Aus dem Temperaturverlauf der Intensitäten und Halbwertsbreiten kann für die Proben mit $x = 0.10$ und $x = 0.12$ eine extrapolierte kritische Temperatur T_c(extr.) für die Streifenordnung angegeben werden (offene Kreise). Das magnetische Si-

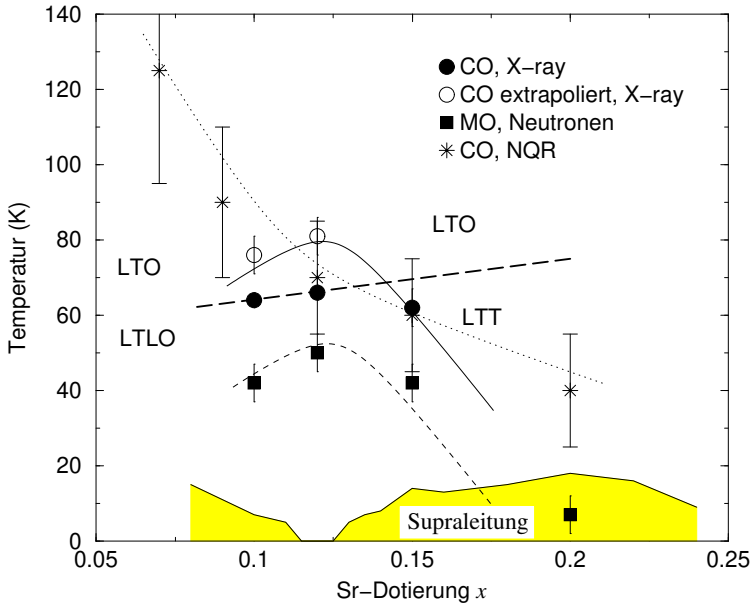


Abbildung 7.25: *Das Phasendiagramm zur Streifenordnung in $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$. Die dicke gestrichelte Linie markiert die Grenze zwischen LTO und LTT-Phase, die durchgezogene Linie verbindet die aus den Röntgendaten extrapolierten Werte T_c(extr.). Aus dieser ergibt sich auch die dünne gestrichelte Line, die um 30 K vertikal verschoben ist. Die gepunktete Linie zeigt den Verlauf von T_c(NQR). CO: Ladungsordnung, MO: magnetische Ordnung.*

gnal wird in Neutronenmessungen ca. 30 K unterhalb der Ladungsordnung beobachtet. Eine Ausnahme bildet, wie gesagt, die Probe mit $x = 0.20$, in der keine Ladungsordnung gefunden wurde. Verantworlich ist wahrscheinlich eine zu kleine Korrelationslänge, die unterhalb der Detektionsschwelle von ca. 20 Å liegt. Das magnetische Signal in dieser Probe konnte mit Neutronen auch nur deshalb mit ausreichender Statistik gemessen werden, weil unterhalb von $T_{Nd} \sim 3$ K die Nd-Momente an der magnetischen Ordnung der Cu-Spins teilnehmen und das Signal auf diese Weise verstärken [113]. Vertraut man den NQR-Messungen, dann liegen in der Probe mit $x = 0.20$ oberhalb von T_{Nd} nur kurzreichweitige Fluktuationen der Streifenordnung vor, die mit diffraktometrischen Methoden nicht nachgewiesen werden können.

Die ausgeprägteste Streifenordnung findet sich bei $x = 0.12$, für die Dotierungen $x = 0.10$ und $x = 0.15$ ist insbesondere die Korrelation der Ladungsordnung senkrecht zu den Streifen schon auf etwa die Hälfte reduziert. Unter Berücksichtigung der NQR-Daten, die zu niedrigeren Dotierungen hin ein immer weiter ansteigendes T_c(NQR) anzeigen, muß also diese Besonderheit der $\frac{1}{8}$-Dotierung als ein durch das Pinning in der LTT-Phase induzierter Effekt angesehen werden. Bei dieser Argumentation stellt sich natürlich die Frage, was genau in den NQR-Daten gesehen wird. Letztendlich ist es eine lokale Methode, die scheinbar sensitiv ist auf (korrelierte?) Fluktuationen der Ladungsträger. Wenn die Fluktuationen nur sehr kurzreichweitig korreliert sind, macht es unter Umständen überhaupt keinen Sinn, von Streifen zu sprechen. Eine Rettung des Streifenbildes für kleine Bereiche der CuO_2-Ebene deutet sich aber in den fast konstanten Werten von $\xi_{||}$ der Proben zwischen $x = 0.10$ und $x = 0.15$ an. Demnach

ist die Länge einzelner Streifen recht stabil, unabhängig von der Korrelation senkrecht zu den Streifen. In den NQR-Messungen oberhalb von T_{LT} werden also möglicherweise Fluktuationen von bis zu 40 Å langen Streifensegmenten beobachtet, nur die Korrelationen senkrecht zu den Streifen brechen bei T_{LT} zusammen.

Die in der großen Korrelationslänge $\xi_\perp = 110(22)$ Å angedeutete Konzentration der Streifenordnung auf den Dotierungsbereich um $x = \frac{1}{8}$ zeigt sich auch in der Unterdrückung der Supraleitung in $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$, die in dieser Probe am stärksten ist. Weiterhin finden sich in $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ die höchsten Werte für T_c(extr.), T_c(magn.) und insbesondere eben auch für $\xi_\perp$. Es ist denkbar, daß gerade die langreichweitige Ordnung senkrecht zu den Streifen die Supraleitung zerstört. Warum ist $\xi_\perp$ für $x = 0.12$ am größten? Aus den NQR-Daten ergibt sich mit steigender Sr-Dotierung eine Verringerung der Ordnungstemperatur T_c(NQR). Diese Tendenz wird auch in den Werten von T_c(extr.) der Proben mit $x = 0.12$ und $x = 0.15$ beobachtet. Die Wechselwirkung (Korrelation) zwischen den einzelnen Streifen sollte mit dem inversen Abstand zwischen den Streifen, also mit zunehmendem 2ϵ, steigen. Die Analyse der Leitfähigkeitsdaten der Serie $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ bestätigt dies [44]. Folgt man der Abhängigkeit von 2ϵ als Funktion von x (siehe Abbildung 6.23), so geht die mit 2ϵ steigende Korrelation oberhalb von $x = \frac{1}{8}$ in Sättigung, der Abstand von $4a$ wird nicht unterschritten. Genau an diesem Punkt sind die Bedingungen für die Streifenordnung optimal. Der in $La_{1.50}Nd_{0.4}Sr_{0.10}CuO_4$ relativ zu $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ größere Streifenabstand reduziert die Korrelation der Streifen, ohne indes einen großen Einfluß auf T_c(extr.) zu haben. Die höhere Sr-Dotierung in der Probe mit $x = 0.15$ erschwert die Streifenbildung, was am sinkenden T_c(extr.) abgelesen werden kann. Damit einhergehend nimmt auch $\xi_\perp$ relativ zur Probe mit $x = 0.12$ ab. Diese Interpretation wird bestätigt durch die Werte für die magnetische Kopplung B senkrecht zu den Streifen. Für $x = 0.10$ und $x = 0.12$ wird der gleiche Wert festgestellt, einzelne Streifen in diesen Proben unterscheiden sich nicht. Die größere Korrelationslänge, gemessen in der Probe mit $x = 0.12$, ergibt sich aus dem geringeren Streifenabstand. Für $x = 0.15$ wird ein viel geringeres B bestimmt, die zusätzlichen Ladungsträger destabilisieren die Streifen. Dies geschieht entweder aufgrund einer Ladungsdichte in den Streifen, die 0.5 überschreitet, oder durch Löcher, die sich zwischen den Streifen befinden.

Eine Koexistenz von Streifenordung und Supraleitung ist bislang noch nicht eindeutig bewiesen, die vorliegenden Daten deuten aber darauf hin. Bei der Klärung dieser Frage ist es insbesondere problematisch herauszufinden, ob das ganze Volumen einer Probe supraleitend wird. Ebenso schwierig ist es auch, festzustellen, in welchem Bereich eines Kristalls Streifenordnung auftritt. Zur Messung der Supraleitung stützen sich Tranquada *et al.* [113] auf Suszeptibilitätsmessungen an im Nullfeld abgekühlten Proben (zero field cooled) und finden für T_c(SL) die Werte, die in der Tabelle 7.5 gegeben sind. Büchner *et al.* [19] messen den Meissner-Effekt und die spezifische Wärme und finden keine Supraleitung in einem Bereich zwischen $x \approx 0.11$ und $x \approx 0.15$. Aus den Diffraktometriedaten zur Streifenordnung kann der Volumenanteil der Probe, in der Streifen auftreten, nicht bestimmt werden, da über den ausgeleuchteten Bereich des Kristalls gemittelt wird. Nachumi *et al.* [81] schließen zwar aus ihren μSR-Daten, daß magnetische Ordnung zu 100% in den Proben mit $x = 0.125$ und $x = 0.15$ auftritt. Demnach könnte zumindest in $La_{1.45}Nd_{0.4}Sr_{0.15}CuO_4$ der magnetische Teil der Streifenordnung gleichzeitig mit der Supraleitung existieren. Die Röntgendaten zeigen eine Ladungsordnung in dieser Probe bis hinunter zu 8 K. Niedrigere Temperaturen konnten im

verwendeten Kryostaten nicht erreicht werden. Da unterhalb dieser Temperatur das magnetische Signal weiterhin zu beobachten ist, kann vermutet werden, daß auch die Ladungsordnung in $La_{1.45}Nd_{0.4}Sr_{0.15}CuO_4$ unterhalb von 8 K existiert. Andernfalls wäre das Streifenmodell, in dem die Ordnung der Löcher und Spins aneinander gekoppelt sind, nicht korrekt. Letztendlich weisen die Daten darauf hin, daß die Streifenordnung in $La_{1.50}Nd_{0.4}Sr_{0.10}CuO_4$ und $La_{1.45}$-$Nd_{0.4}Sr_{0.15}CuO_4$ mit der Supraleitung koexistiert. Das bedeutet aber nicht, daß es die selben Ladungsträger sind, die einerseits in Streifen geordnet sind und andererseits die Supraleitung verursachen.

Kapitel 8

Zusammenfassung

An der Grenze zwischen isolierender und metallischer Phase der Sr-dotierten Manganate treten Orbital- und möglicherweise auch Ladungsordnungen auf. Messungen an vier Proben der Serie $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ mit den Dotierungen $x = 0.11$, $x = 0.125$, $x = 0.14$ und $x = 0.15$ zeigen eine Tieftemperaturphase (<150 K) mit einer Überstruktur, die einer Vervierfachung der kubischen Perovskitstruktur entspricht. Diese Tieftemperaturphase steht in einem Konkurrenzverhältnis zu einer Phase kooperativer Jahn-Teller-Verzerrungen, die in schwach dotierten Manganaten beobachtet wird. Die Tieftemperaturphase der untersuchten Proben ist gekennzeichnet durch eine nur in diesem engen Bereich des Phasendiagramms auftretende Orbitalordnung. Eine Ladungsordnung konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Überstrukturreflexe der Orbital- und Ladungsordnungen in den Manganaten sind relativ leicht zu studieren. Aufgrund eines starken Jahn-Teller-Effektes sind diese Ordnungen mit starken Gitterverzerrungen verknüpft und führen zu Intensitäten, die zwischen 10^{-3} und 10^{-4} relativ zu den fundamentalen Reflexen betragen. Die Untersuchung der Streifenordnung in den La-Kupraten zeigt eine um drei Größenordnungen kleinere Intensität der zugehörigen Überstrukturreflexe. Dennoch ist der Nachweis von Ladungsträgerstreifen in den CuO_2-Ebenen von Nd-dotiertem $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ mit röntgendiffraktometrischen Untersuchungen gelungen. Die Verwendung hochenergetischer Synchrotronstrahlung ermöglichte ein detailliertes Studium der Streifenordnung. In drei Einkristallen mit Sr-Dotierungen von $x = 0.10$, $x = 0.12$ und $x = 0.15$ konnten Intensitäten, Positionen und Halbwertsbreiten der Überstrukturreflexe temperaturabhängig vermessen werden. Die Diffraktometrie mit hochenergetischen Photonen hat sich als wichtige Ergänzung zu Messungen mit Neutronen erwiesen, die ihrerseits gut geeignet sind, die magnetische Ordnung der Streifen zu untersuchen. Zusammengenommen ergibt sich aus den vorliegenden Daten eine volle Bestätigung des Streifenmodells von J. M. Tranquada.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß eine langreichweitig korrelierte Streifenordnung nur in der tetragonalen Tieftemperaturphase existiert. Am strukturellen Übergang in die orthorhombische Phase verschwinden die Überstrukturreflexe der Streifenordnung in $La_{1.50}Nd_{0.4}Sr_{0.10}CuO_4$ und $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ schlagartig. Die gemessenen Intensitäten erlauben die Extrapolation von höheren Übergangstemperaturen für die Streifenordnung, die ohne eine strukturelle Umwandlung zu erwarten wären. Es stellt sich heraus, daß die Ladungsordnung etwa 30 K oberhalb der magnetischen Ordnung einsetzt, in allen untersuchten Proben wird also die Streifenordnung durch die Ladungsordnung angetrieben.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es zum ersten Mal gelungen, die Korrelation in den CuO_2-

Ebenen senkrecht und parallel zu den Streifen zu messen. Während die Länge der Streifen in den drei Proben nahezu konstant ist und etwa 40−45 Å beträgt, ergibt sich für die Korrelationslänge senkrecht zu den Streifen in $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ ein Wert von 110(22) Å. In den Proben mit $x = 0.10$ und $x = 0.15$ wird nur etwa die Hälfte dieses Wertes erreicht. Es wird angenommen, daß eine starke Korrelation zwischen den Streifen verantwortlich ist für das sogenannte $\frac{1}{8}$-Problem, also für die Unterdrückung der Supraleitung im Bereich um $x = \frac{1}{8}$.

Die Überstrukturreflexe der Streifenordnung befinden sich an halbzahligen Positionen in l, es existiert also auch senkrecht zu den CuO_2-Ebenen eine Korrelation zwischen den Ladungsträgern in unterschiedlichen Ebenen. Dies ist überraschend, da im Streifenmodell Korrelationen zwischen den Streifen in zwei benachbarten Ebenen aufgrund der strukturellen Eigenschaften der tetragonalen Phase nicht gegeben sind, und Neutronenmessungen Korrelationen zwischen den Ebenen nicht zeigen. In der a, c-Ebene senkrecht zu den CuO_2-Lagen ordnen die Ladungsstreifen jeder zweiten Lage in einer flächenzentrierten Struktur. Zusätzlich zu den halbzahligen Positionen zeigen die Streifenreflexe Modulationen der Intensität in l-Richtung, die auf der Grundlage eines Modells für die Atomauslenkungen einer a, c-Ebene berechnet werden können. Die gewonnenen Daten lassen auf eine Ordnung schließen, in der die Ladungsträger eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit an Sauerstoffpositionen relativ zu Kupferpositionen aufweisen.

Schon in der Serie $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ ist der Nachweis der Streifenordnung relativ schwierig, obwohl die tetragonale Tieftemperaturphase die Ordnung der Streifen erhöht. Noch problematischer ist der Nachweis fluktuierender Streifen in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Diese wurden in inelastischen Neutronenmessungen am magnetischen Überstrukturreflex beobachtet, konnten aber in ersten Versuchen bislang nicht in Röntgenbeugungsexperimenten beobachtet werden. Aufgrund der mangelnden Verstärkung durch die tetragonale Phase der Nd-dotierten Proben muß im Falle nicht gepinnter Streifen von relativ niedrigen Korrelationslängen ausgegangen werden. Die Qualität der vorliegenden La-Kuprate verhindert die Messung von Streifenordnung mit Korrelationslängen unterhalb von ca. 20 Å, da der von der Probe erzeugte Signaluntergrund hoch ist verglichen mit den Intensitäten der Streifenreflexe. Fortschritte in der Züchtung der Einkristalle würden es ermöglichen, die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen der Streifenordnung auf stärker fluktuierende Streifen mit geringerer Korrelation untereinander zu erweitern.

Anhang A

Thermisch diffuse Streuung

Bei der Messung schwacher Überstrukturreflexe muß die Modulation des Untergrunds, erzeugt durch thermisch diffuse Streuung (TDS), im reziproken Raum berücksichtigt werden. In diesem Abschnitt wird anhand von Messungen in l-Richtung an typischen Streifenreflexpositionen die TDS vorgestellt. Je nach verwendeter Meßgeometrie wird entlang l die Modulation der Streifenreflexe oder die thermisch diffuse Streuung beobachtet.

Wie schon in Kapitel 3.2 beschrieben, ist die Auflösung in q_x-Richtung durch die Gradientenkristalle und die Dispersion gegeben. Die Auflösung in q_y-Richtung wird von der Probenqualität vorgegeben, und in q_z-Richtung ist die Apertur auf der Detektorseite entscheidend. In einem üblichen Meßaufbau ist daher die Auflösung entlang q_y gut und in z-Richtung, also senkrecht zur Streuebene, schlecht. Bei einer Montage der $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$-Kristalle mit den CuO_2-Ebenen parallel zur Streuebene kann die Ausdehnung der Streifenreflexe in ℓ-Richtung also nur mit schlechter Auflösung gemessen werden, oder, wenn durch nahezu geschlossene Spaltsysteme die Apertur reduziert wird, mit schwacher Intensität. Beides ist nicht optimal und daher wurde die ℓ-Ausdehnung der Streifenreflexe in einem Aufbau studiert, in dem die a, c-Ebene in der Streuebene und die c-Achse parallel zum einfallenden Strahl liegt. Die dabei gewonnen Daten zeigen allerdings, daß in dieser Meßgeometrie nicht die Streifenreflexe, sondern nur thermisch diffuse Streuung beobachtet wird.

Die Untersuchungen an $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ hatten gezeigt, daß die Streifenreflexe nicht in der $h, k, 0$-Ebene auftreten [125]. Ein schwacher, dem Streifenbild entsprechender Reflex konnte beobachtet werden, wenn ℓ bei 0.5 festgehalten wurde. Die erste Messung entlang ℓ in $La_{1.45}Nd_{0.4}Sr_{0.15}CuO_4$ (Abbildung A.1) bei 11 K zeigte zwei schwache Maxima bei $\ell = \pm 0.77$ r.l.u. Der beobachtete Kurvenverlauf zeigt qualitativ das Verhalten, das von der Streifenordnung erwartet wird. Die Interpretation der Daten als der Streifenordnung zugehörig ist aber falsch, denn mit steigender Temperatur kann eine Zunahme der Intensität beobachtet werden, die im Widerspruch zum Temperaturverhalten der Streifenordnung steht. Weitere Scans in ℓ-Richtung an den Positionen $(1.66, 0, \ell)$, $(1.70, 0, \ell)$, $(1.78, 0, \ell)$ und $(1.82, 0, \ell)$ wurden durchgeführt, um zu überprüfen, ob die beobachteten Maxima entlang des Streuvektors eine begrenzte Ausdehnung besitzen. Dies zeigte sich nicht, in allen Datensätzen wurden immer jeweils zwei Maxima gefunden, die mit der Temperatur an Intensität gewannen und, je näher man dem $(2, 0, 0)$-Reflex kam, näher zusammenrückten. Die Abstände der Maxima der ℓ-Scans an den verschiedenen h-Werten sind in der linken Abbildung von A.2 gezeigt. Die angepaßte Gerade schneidet per Definition den fundamentalen (2,0,0)-Reflexes. Die rechte

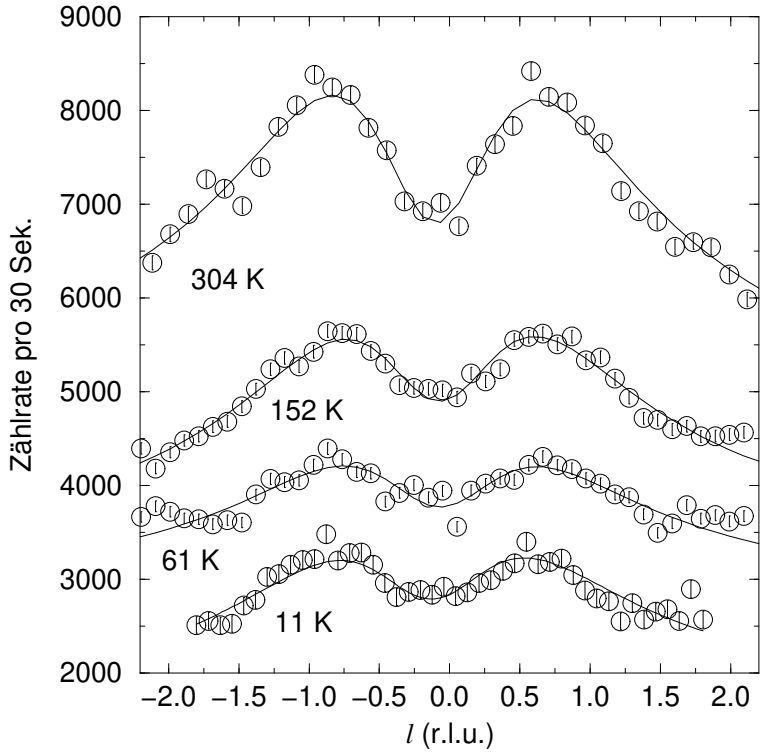


Abbildung A.1: *Scans in ℓ-Richtung bei $(1.74, 0, \ell)$ mit der a, c-Ebene von $La_{1.45}Nd_{0.4}Sr_{0.15}CuO_4$ in der Streuebene. Zwei Maxima bei 0.77 und -0.77 r.l.u. werden im ganzen Temperaturbereich beobachtet. Die Intensität steigt mit zunehmender Temperatur. Die durchgezogenen Linien sind Ergebnisse einer Anpassung, die im Text näher beschrieben ist.*

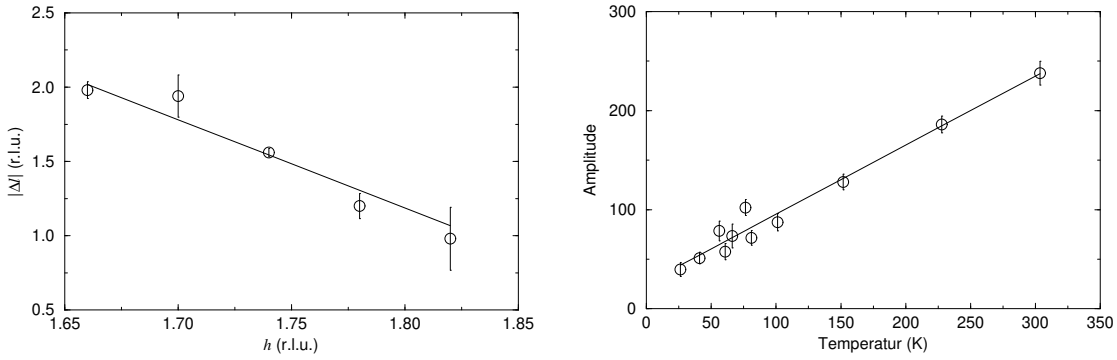


Abbildung A.2: *Links: Der Abstand zwischen den zwei Maxima, die in ℓ-Scans an $La_{1.45}Nd_{0.4}Sr_{0.15}CuO_4$ bei $(h, 0, \ell)$ beobachtet wurden. Die Anpassung einer Geraden ergibt $\Delta\ell = -5.9(2) \cdot (h - 2)$. Rechts: Die Intensität der Maxima steigt linear mit der Temperatur an.*

Abbildung zeigt die Amplitude der beobachteten Maxima aus Abbildung A.1. Eine lineare Zunahme mit der Temperatur ist klar zu erkennen und legt nahe, daß es sich um thermisch diffuse Streuung handelt, also um Streuung an Phononen.

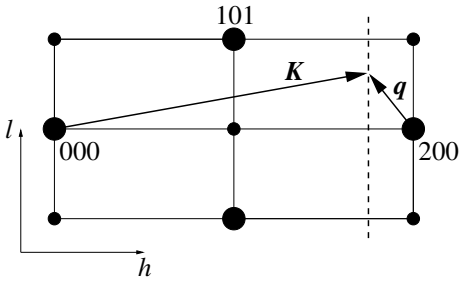


Abbildung A.3: *Der Streuvektor* $\mathbf{K}$ *und der Vektor* $\mathbf{q}$*, der* $\mathbf{K}$ *mit dem nähsten reziproken Gittervektor verbindet. Die gestrichelte Linie zeigt die Scanrichtung in der* h, ℓ*-Ebene, entsprechend den Messungen, die in in Abbildung A.1 gezeigt sind.*

Die gestreute Intensität $I(\mathbf{K})_{\mathrm{d}yn}$ kann als Summe von Intensitäten nullter, erster, zweiter, etc. Ordnung beschrieben werden [17]:

$$I(\mathbf{K})_{\mathrm{d}yn} = I_0(\mathbf{K}) + I_1(\mathbf{K}) + I_2(\mathbf{K}) + ...$$

Die Intensitäten der fundamentalen Reflexe sind gegeben durch den nullten Term

$$I_0(\mathbf{K}) = I(\mathbf{K})_{static} \exp(-2W(\mathbf{K})),$$

in dem die Abnahme der Intensität mit steigender Temperatur durch den Debye-Waller-Faktor beschrieben wird. $I_1(\mathbf{K})$ beinhaltet Prozesse, bei denen ein Phonon erzeugt bzw. vernichtet wird:

$$I_1(\mathbf{K}) = \frac{N}{m}|f(\mathbf{K})|^2 \exp(-2W(\mathbf{K})) \sum_j \frac{|\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}\binom{\mathbf{q}}{j}|^2 \overline{E}\binom{\mathbf{q}}{j}}{\omega_j^2(\mathbf{q})} \tag{A.1}$$

In dieser Gleichung ist $\mathbf{K}$ der Streuvektor, $\mathbf{q}$ verbindet den Endpunkt von $\mathbf{K}$ mit dem reziproken Gitterpunkt, $\overline{E}\binom{\mathbf{q}}{j}$ ist die mittlere Energie und $\mathbf{e}\binom{\mathbf{q}}{j}$ ist der Polarisationsvektor des Phonons $\binom{\mathbf{q}}{j}$. Summiert wird über die einzelnen Phononenzweige j. Diese Gleichung ist nur exakt für monoatomare Gitter (N: Anzahl Einheitszellen, m: Masse des Elements), aber dennoch ist die Beschreibung der thermisch diffusen Streuung auch in den hier untersuchten Supraleitern möglich. Entscheidend ist das Skalarprodukt $\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}$, denn es legt die Anteile fest, mit denen longitudinale und transversale Phononen zur Streuung beitragen. In der ersten Brillouin-Zone können nur longitudinale Phononen beitragen, denn $\mathbf{K}$ und $\mathbf{e}$ sind dort per Definition parallel. Ist $\mathbf{K}$ kein Vektor der ersten Brillouin-Zone, so können transversale Phononen beitragen. Dieser Effekt führt zur gemessenen Struktur in den ℓ-Scans aus Abbildung A.1. Bei $\ell = 0$ können nur longitudinale Phononen einen Beitrag zur gestreuten Intensität leisten, für $\ell \neq 0$ nimmt die Intensität zu, da auch transversale Phononen am Streuprozess beteiligt sind. Mit zunehmender Länge von $\mathbf{q}$ fällt $I_1(\mathbf{K})$ dann quadratisch ab, denn für akustische Phononen gilt näherungsweise $\omega_j \propto |q|$ [1]. An dieser Stelle wird vernachlässigt, daß der Proportionalitätsfaktor für transversale und longitudinale Phononen nicht derselbe ist. Das Quadrat des Quotienten dieser zwei Faktoren findet sich im Verhältnis der Fitparameter wieder.

[1] Optische Phononen sind hier nur von geringer Bedeutung, da $\omega_j(\mathrm{optisch}) \gg \omega_j(\mathrm{akustisch})$.

Faßt man also in Gleichung A.1 die Vorfaktoren und $\overline{E}\binom{\mathbf{q}}{j}$ zusammen, so ergibt sich für die Intensität $I_1(\mathbf{K})$ eine Gleichung mit drei freien Parametern, A_L, A_T und ein konstanter Untergrund B_0, die eine Anpassung der Daten in Abbildung A.1 erlaubt:

$$I_1(\mathbf{K}) = \frac{1}{\mathbf{q}^2}(A_L \cdot |\mathbf{K} \cdot \mathbf{e_L}|^2 + A_T \cdot |\mathbf{K} \cdot \mathbf{e_T}|^2) + B_0$$

Unter der Berücksichtigung der Näherung $|\mathbf{K}| \gg |\mathbf{q}|$ befinden sich die Maxima von $I_1(\mathbf{K})$ bei

$$-\frac{\sqrt{-A_T(-A_T+2A_L)}}{A_T}(h-2) \text{ und } +\frac{\sqrt{-A_T(-A_T+2A_L)}}{A_T}(h-2)\ . \tag{A.2}$$

Dieses Ergebnis bestätigt den linearen Verlauf der Daten aus Abbildung A.2. Aus der Steigung der dort angepaßten Geraden kann das Verhältnis von A_T zu A_L mit $\frac{A_T}{A_L} \approx 7.5$ bestimmt werden. Aus den Steigungen der Dispersionskurven der Phononen LA und TA_2 erhält man einen Quotienten von $(\omega_{LA}(\mathbf{K})/\omega_{TA_2}(\mathbf{K}))^2 = 3.1$ für kleine $\mathbf{K}$ [14]. Die Übereinstimmung mit $\frac{A_T}{A_L} \approx 7.5$ ist relativ schlecht. Die Ursache ist letztendlich die Verwendung der Gleichung A.1, die nur für monoatomare Gitter streng gültig ist.

Literaturverzeichnis

[1] G. Aeppli, S. M. Hayden, H. A. Mook, Z. Fisk, S.-W. Cheong, D. Rytz, J. P. Remeika, G. P. Espinosa, and A. S. Cooper, Phys. Rev. Lett. **1989** (1989), 2052.

[2] G. Allodi, R. De Renzi, G. Guidi, F. Licci, and M. W. Pieper, Phys. Rev. B **56** (1997), 6036.

[3] G. Allodi, R. De Renzi, F. Licci, and M. W. Pieper, Phys. Rev. Lett. **81** (1998), 4736.

[4] J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casáis, and A. Muñoz, Sol. State Comm. **102** (1997), 7.

[5] D.N. Argyriou, J.F. Mitchell, C.D. Potter, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, and S.D. Bader, Phys. Rev. Lett. **76** (1996), 3826.

[6] A. Arulraj, A. Biswas, A. K. Raychaudhuri, C. N. R. Rao, P. M. Woodward, V. Vogt, D. E. Cox, and A. K. Cheetham, Phys. Rev. B **57** (1998), 8115.

[7] J. D. Axe, A. H. Moudden, D. Hohlwein, D. E. Cox, K. M. Mohanty, A. R. Moodenbaugh, and Youwen Xu, Phys. Rev. Lett. **62** (1989), 2751.

[8] O. Baberski, A. Lang, O. Maldonado, M. Hücker, B. Büchner, and A. Freimuth, Europhys. Lett. **44** (1998), 335.

[9] J. G. Bednorz and K. A. Müller, Zeitschrift für Physik B Cond. Matt. **64** (1986), 189.

[10] M. Benfatto, Y. Joly, and R. Natoli, Phys. Rev. Lett. **83** (1999), 636.

[11] A. Bianconi, N. L. Saini, and A. Lanzara, Phys. Rev. lett. **76** (1996), 3412.

[12] S. J. L. Billinge, G. H. Kwei, and H. Takagi, Phys. Rev. Lett. **72** (1994), 2282.

[13] R. J. Birgeneau, Y. Endoh, K. Kakurai, Y. Hidaka, T. Murakami, M. A. Kastner, T. R. Thurston, G. Shirane, and K. Yamada, Phys. Rev. B **39** (1989), 2868.

[14] P. Böne, J. D. Axe, G. Shirane, R. J. Birgeneau, D. R. Gabbe, H. P. Jenssen, M. A. Kastner, C. J. Peters, P. J. Picone, and T. R. Thurston, Phys. Rev. B **38** (1988), 185.

[15] R. Bouchard, D. Hupfeld, T. Lippmann, J. Neuefeind, H.-B. Neumann, H. F. Poulsen, U. Rütt, T. Schmidt, J. R. Schneider, J. Süßenbach, and M. von Zimmermann, J. Synchrotron Rad. **5** (1998), 90.

[16] M. Braden, Dissertation, Universität zu Köln, 1992.

[17] P. Brüesch, *Phonons: Theory and experiments ii*, Springer Series in Solid-State Sciences 65, 1986.

[18] B. Büchner, Dissertation, Universität zu Köln, 1994.

[19] B. Büchner, M. Breuer, A. Freimuth, and A. P. Kampf, Phys. Rev. Lett. **73** (1994), 1841.

[20] W. R. Busing and H. A. Levy, Acta Cryst. **22** (1967), 457.

[21] A. H. Castro Neto and D. Hone, Phys. Rev. Lett. **76** (1996), 2165.

[22] R. J. Cava, A. Santoro, D. W. Johnson, Jr., and W. W. Rhodes, Phys. Rev. B **55** (1987), 6716.

[23] S. Chakravarty, B. I. Halperin, and D. R. Nelson, Phys. Rev. B **39** (1989), 3244.

[24] C. H. Chen, C.-W. Cheong, and A. S. Cooper, Phys. Rev. Lett. **71** (1993), 2461.

[25] C. H. Chen and S.-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **76** (1996), 4042.

[26] 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** (1991), 1791.

[27] M. Cramm, Diplomarbeit, Universität zu Köln, 1991.

[28] ———, Dissertation, Universität zu Köln, 1999.

[29] M. Cramm, B. Büchner, A. Fiack, E. Holland-Moritz, R. Müller, W. Schlabitz, M. Braden, and D. Hohlwein, Physica C **235** (1994), 855.

[30] P. Dai, H. A. Mook, and F. Doğan, Phys. Rev. Lett. **80** (1998), 1738.

[31] R. Eckl, Diplomarbeit, Institut für Theoretische Physik der TU München, 1991.

[32] Y. Endoh, K. Hirota, S. Ishihara, S. Okamoto, Y. Murakami, A. Nishizawa, T. Fukuda, H. Kimura, H. Nojiri, K. Kaneko, and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. **82** (1999), 4328.

[33] M. Fabrizio, M. Altarelli, and M. Benfatto, Phys. Rev. Lett. **80** (1998), 3400.

[34] C. Friedrich, B. Büchner, M. M. Abd-Elmeguid, and H. Micklitz, Phys. Rev. B **54** (1996), 800.

[35] J. Geck, Diplomarbeit, Universität zu Köln, 1999.

[36] D. Haskel, E. A. Stern, D. G. Hinks, A. W. Mitchell, J. D. Jorgensen, and J. I. Budnick, Phys. Rev. Lett. **76** (1996), 439.

[37] S. M. Hayden, G. H. Lander, J. Zarestky, P. J. Brown, C. Stassis, P. Metcalf, and J. M. Honig, Phys. Rev. Lett. **68** (1992), 1061.

[38] I. U. Heilmann, J. D. Axe, J. M. Hastings, G. Shirane, A. J. Heeger, and A. G. MacDiarmid, Phys. Rev. B **20** (1979), 751.

[39] K.-H. Höck, H. Nickisch, and H. Thomas, Helvetica Physica Acta **56** (1983), 237.

[40] Q. Huang, A. Santoro, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers, J. L. Peng, and R. L. Greene, Phys. Rev. B **55** (1997), 14987.

[41] M. Hücker, V. Kataev, J. Pommer, J. Harraß, A. Hosni, C. Pflitsch, R. Gross, and B. Büchner, Phys. Rev. B **59** (1999), 725.

[42] A. W. Hunt, P. M. Singer, K. R. Thurber, and T. Imai, Phys. Rev. Lett. **82** (1999), 4300.

[43] N. Ichikawa, Dissertation, Department of Superconductivity, University of Tokyo, 1999.

[44] N. Ichikawa, S. Uchida, J. M. Tranquada, T. Niemöller, P. M. Gehring, S.-H. Lee, and J. R. Schneider, cond-mat/9910037, submitted to PRL.

[45] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. of Mod. Physics **70** (1998), 1039.

[46] M. Inui and P. B. Littlewood, Phys. Rev. B **44** (1991), 4415.

[47] S. Ishihara and S. Maekawa, Phys. Rev. B **58** (1998), 13442.

[48] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, Science **264** (1994), 413.

[49] H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kubota, and H. Yoshizawa, Phys. Rev. B **53** (1996), 2202.

[50] ———, Phys. Rev. B **53** (1996), 14709.

[51] B. Keimer, N. Belk, R. J. Birgeneau, A. Cassanho, C. Y. Chen, M. Greven, M. A. Kastner, A. Aharony, Y. Endoh, R. W. Erwin, and G. Shirane, Phys. Rev. B **46** (1992), 14034.

[52] S. Keitel, Dissertation, Universität Hamburg, 1999.

[53] S. Keitel, C. Malgrange, T. Niemöller, and J. R. Schneider, Acta. Cryst. A **55** (1999), 855.

[54] S. Keitel, C. C. Retsch, T. Niemöller, J. R. Schneider, V. Abrimosov, S. N. Rossolenko, and H. Riemann, Nucl. Inst. M. **414** (1998), 427.

[55] H. Kimura, K. Hirota, H. Matsushita, K. Yamada, Y. Endoh, S.-H. Lee, Majkrzak F., R. Erwin, M. Greven, Y. S. Lee, M. A. Kastner, and R. J. Birgeneau, Phys. Rev. B **59** (1999), 6517.

[56] V. Kiryukhin, Y.J. Wang, F.C. Chou, M.A. Kastner, and R.J. Birgeneau, Phys. Rev. B **59** (1999), 6581.

[57] S. A. Kivelson, E. Fradkin, and V. J. Emery, Nature **393** (1998), 550.

[58] Rüdiger Klingeler, Diplomarbeit, Universität zu Köln, 1998.

[59] Y. Koike, S. Takeuchi, Y. Hama, H. Sato, T. Adachi, and M. Kato, Physica C **282** (1997), 1233.

[60] K. I. Kugel and D. I. Khomskii, Sov. Phys. Usp. **25** (1982), 231.

[61] A. Lichtenstein, *Electronic structure of magnetic oxides*, 30. Ferienkurs des IFF: Forschungszentrum Jülich 1999.

[62] K. Liu, X. W. Wu, K. H. Ahn, T. Sulchek, C. L. Chien, and J. Q. Xiao, Phys. Rev. B **54** (1996), 3007.

[63] D. Louca and T. Egami, Phys. Rev. B **59** (1999), 6193.

[64] U. Löw, V. J. Emery, K. Fabricius, and S. A. Kivelson, Phys. Rev. Lett. **72** (1994), 1918.

[65] A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, Phys. Rev. Lett. **74** (1995), 5144.

[66] A. J. Millis, B. I. Shraiman, and R. Mueller, Phys. Rev. Lett. **77** (1996), 175.

[67] A.J. Millis, Phys. Rev. B **53** (1996), 8434.

[68] J.F. Mitchell, D.N. Argyriou, C.D. Potter, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, and S.D. Bader, Phys. Rev. B **54** (1996), 6172.

[69] A. R. Moodenbaugh, L. H. Lewis, and S. Soman, Physica C **290** (1997), 98.

[70] A. R. Moodenbaugh, L. Wu, Y. Zhu, L. H. Lewis, and D. E. Cox, Phys. Rev. B **58** (1998), 9549.

[71] H. A. Mook, P. Dai, S. M. Hayden, G. Aeppli, T. G. Perring, and F. Doğan, Nature **395** (1998), 580.

[72] H. A. Mook and F. Doğan, Nature **401** (1999), 145.

[73] C. Morais Smith, Y. A. Dimashko, N. Hasselmann, and A. O. Caldeira, Phys. Rev. B **58** (1998), 453.

[74] S. Mori, C. H. Chen, and S.-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **81** (1998), 3972.

[75] _____, Nature **392** (1998), 473.

[76] Y. Moritomo, K. Kuwahara, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **55** (1997), 7549.

[77] K. A. Müller, J. of Superconductivity **12** (1999), 3.

[78] E. Müller-Hartmann and E. Dagotto, Phys. Rev. B **54** (1996), 6819.

[79] Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota, and Y. Endoh, Phys. Rev. Lett. **81** (1998), 582.

[80] Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **80** (1998), 1932.

[81] B. Nachumi, Y. Fudamoto, A. Keren, K. M. Kojima, M. Larkin, G. M. Luke, J. Merrin, O. Tchernyshyov, Y. J. Uemura, N. Ichikawa, M. Goto, H. Takagi, S. Ushida, M. K. Crawford, E. M. McCarron, D. E. MacLaughlin, and R. H. Heffner, Phys. Rev. B **58** (1998), 8760.

[82] Y. Nakamura and S. Uchida, Phys. Rev. B **46** (1992), 5841.

[83] H.-B. Neumann, U. Rütt, R. Bouchard, and J. R. Schneider, J. Appl. Cryst. **27** (1994), 1030.

[84] H.-B. Neumann, J. R. Schneider, J. Süßenbach, S. R. Stock, and Z. U. Rek, Nucl. Inst. M. **372** (1996), 551.

[85] T. Niemöller, Diplomarbeit, Universität zu Köln, 1996.

[86] T. Niemöller, B. Büchner, M. Cramm, C. Huhnt, L. Tröger, and M. Tischer, Physica C **299** (1998), 191.

[87] T. Niemöller, N. Ichikawa, T. Frello, H. Hünnefeld, N.H. Andersen, S. Uchida, J.R. Schneider, and J.M. Tranquada, European Phys. J. B **12** (1999), 509.

[88] T. Niemöller, M. von Zimmermann, S. Uhlenbruck, O. Friedt, B. Büchner, T. Frello, N.H. Andersen, P. Berthet, L. Pinsard, A.M. De Léon-Guevara, A. Revcolevschi, and J.R. Schneider, European Phys. J. B **8** (1999), 5.

[89] H. R. Ott (editor), *Ten years of superconductivity: 1980 – 1990*, Kluver Academic Publishers, 1993.

[90] L. Paolasini, C. Vettier, F. de Bergevin, F. Yakhou, D. Mannix, A. Stunault, W. Neubeck, M. Altarelli, M. Fabrizio, P. A. Metcalf, and J. M. Honig, Phys. Rev. Lett. **82** (1999), 4719.

[91] L. Pinsard, J. Rodríguez-Carvajal, and A. Revcolevschi, J. of Alloys and Comp. **152** (1997), 262.

[92] P. Prelovšek and I. Sega, Phys. Rev. B **49** (1994), 15241.

[93] P. Prelovšek and X. Zotos, Phys. Rev. B **47** (1993), 5984.

[94] P. G. Radaelli, D. G. Hinks, A. W. Mitchell, B. A. Hunter, J. L. Wagner, B. Dabrowski, K. G. Vandervoort, H. K. Viswanathan, and J. D. Jorgensen, Phys. Rev. B **49** (1994), 4163.

[95] A. P. Ramirez, P. Schiffer, S.-W. Cheon, W. Chen, C. H. ad Bao, T. T. M. Palstra, P. L. Gammel, D. J. Bishop, and B. Zegarski, Phys. Rev. Lett. **76** (1996), 3188.

[96] A.P. Ramirez, J. Phys. Cond. Matt. **9** (1997), 8171.

[97] J. Rodríguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, and A.H. Moudden, Phys. Rev. B **57** (1998), 3189.

[98] U. Rütt, Diplomarbeit, II. Institut für Experimentalphysik, Universität Hamburg, 1992.

[99] U. Rütt, H.-B. Neumann, and J. R. Poulsen, H. F. Schneider, J. Appl. Cryst. **28** (1995), 729.

[100] V. Sachan, D. J. Buttrey, J. M. Tranquada, J. E. Lorenzo, and G. Shirane, Phys. Rev. B **51** (1995), 12742.

[101] E. K. H. Salje, *Phase transitions in ferroelastic and co-elastic crystals*, Cambridge University Press, 1990.

[102] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S.-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **75** (1995), 3336.

[103] W. Schnelle, Dissertation, Universität zu Köln, 1991.

[104] R.D. Shannon, Acta. Cryst. **32** (1976), 751.

[105] L. Sheng, D. Y. Xing, D. N. Sheng, and C. S. Ting, Phys. Rev. Lett. **79** (1997), 1710.

[106] G. Shirane, Y. Endoh, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, Y. Hidaku, M. Oda, M. Suzuki, and T. Murakami, Phys. Rev. Lett. **59** (1987), 1613.

[107] P. M. Singer, A. W. Hunt, A. F. Cederström, and T. Imai, cond-mat/9906140.

[108] I. Solovyev, N. Hamada, and K. Terakura, Phys. Rev. Lett. **76** (1996), 4825.

[109] W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, Phys. Rev. B **22** (1980), 2099.

[110] M. Takata, E. Nishibori, K. Kato, M. Sakata, and Y. Moritomo, J. Phys. Soc. Jap. **68** (1999), 2190.

[111] H. Tasaki, J. Phys. Condensed Matter **10** (1998), 4353.

[112] J. M. Tranquada, Private Mitteilung, 1998.

[113] J. M. Tranquada, J. D. Axe, N. Ichikawa, A. R. Moodenbaugh, Y. Nakamura, and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **78** (1997), 338.

[114] J. M. Tranquada, J. D. Axe, N. Ichikawa, Y. Nakamura, S. Uchida, and B. Nachumi, Phys. Rev. B **54** (1996), 7489.

[115] J. M. Tranquada, D. J. Buttrey, V. Sachan, and J. E. Lorenzo, Phys. Rev. Lett. **73** (1994), 1003.

[116] J. M. Tranquada, N. Ichikawa, and S. Uchida, Phys. Rev. B **59** (1999), 14712.

[117] J. M. Tranquada, J. E. Lorenzo, D. J. Buttrey, and V. Sachan, Phys. Rev. B **52** (1995), 3581.

[118] J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura, and S. Uchida, Nature **375** (1995), 561.

[119] I.O. Troyanchuk, D.A. Efimov, N.V. Samsonenko, E.F. Shapovalova, and H. Szymczak, J. Phys.: Condensed Matter **10** (1998), 7957.

[120] S. Uchida, N. Ichikawa, T. Noda, H. Eisaki, S. Tajima, and N. L. Wang, Springer Series in Solid State Sciences (H. Fukuyama and N. Nagaosa, eds.), vol. 125, 1998.

[121] S. Uhlenbruck, Diplomarbeit, Universität zu Köln, 1996.

[122] S. Uhlenbruck, R. Teipen, R. Klingeler, B. Büchner, O. Friedt, M. Hücker, H. Kierspel, T. Niemöller, L. Pinsard, A. Revcolevschi, and R. Gross, Phys. Rev. Lett. **82** (1999), 185.

[123] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **51** (1995), 14103.

[124] A. Vigliante, M. von Zimmermann, J.R. Schneider, T. Frello, N.H. Andersen, J. Madsen, D.J. Buttrey, D. Gibbs, and J.M. Tranquada, Phys. Rev. B **56** (1997), 8248.

[125] M. von Zimmermann, A. Vigliante, T. Niemöller, N. Ichikawa, T. Frello, J. Madsen, P. Wochner, S. Uchida, N.H. Andersen, J.M. Tranquada, D. Gibbs, and J.R. Schneider, Europhys. Lett. **41** (1998), 629.

[126] S. R. White and D. J. Scalapino, Phys. Rev. B **55** (1997), 6504.

[127] ———, Phys. Rev. Lett. **80** (1998), 1272.

[128] ———, Phys. Rev. Lett. **81** (1998), 3227.

[129] ———, Phys. Rev. B **60** (1999), 753.

[130] P. Wochner, J. M. Tranquada, D. J. Buttrey, and V. Sachan, Phys. Rev. B **57** (1998), 1066.

[131] K. Yamada, C. H. Lee, K. Kurahashi, J. Wada, S. Wakimoto, S. Ueki, H. Kimura, Y. Endoh, S. Hosoya, G. Shirane, R. J. Birgenau, M. A. Greven, M. A. Kastner, and Y. J. Kim, Phys. Rev. B **57** (1998), 6165.

[132] Y. Yamada, O. Hino, S. Nohdo, R. Kanao, T. Inami, and S Katano, Phys. Rev. Lett. **77** (1996), 904.

[133] Y. Yi, Z. Yu, A. R. Bishop, and J. T. Gammel, Phys. Rev. B **58** (1998), 503.

[134] J. Zaanen, Vortrag an der Universität zu Köln, 1997.

[135] ———, J. Phys. Chem. Solids **59** (1998), 1769.

[136] J. Zaanen and O. Gunnarsson, Phys. Rev. B **40** (1989), 7391.

[137] J. Zaanen and P. B. Littlewood, Phys. Rev. B **50** (1994), 7222.

[138] W. H. Zachariasen, *Theory of x-ray diffraction in crystals*, Dover Publication, 1967.

[139] C. Zener, Phys. Rev. **81** (1951), 440.

[140] F. C. Zhang and T. M. Rice, Phys. Rev. B **37** (1988), 3759.

[141] G. Zhao, M. B. Hunt, K. Conder, H. Keller, and K. A. Müller, Physica C **282** (1997), 202.

[142] J.-S. Zhou and J. B. Goodenough, Phys. Rev. Lett. **80** (1998), 2665.

Danksagung

Ich möchte Herrn Prof. Dr. Jochen Schneider sehr herzlich dafür danken, daß er mir die Anfertigung dieser Arbeit in seiner Arbeitsgruppe für hochenergetische Röntgenbeugung am HASYLAB ermöglicht hat.

Die Grundlagen der Diffraktometrie durfte ich erlernen in Zusammenarbeit mit Martin von Zimmermann, Thomas Frello und Niels Hessel Andersen. Auftretende Probleme im Umgang mit der Steuersoftware konnten üblicherweise von meinen Kollegen Heiko Hünnefeld, Dirk Hupfeld und Steffen Keitel gelöst werden. In schlimmeren Fällen half Thorsten Kracht. Vielen Dank an Euch für die freundliche Unterstützung.

Die Kontakte zum 2. Physikalischen Institut der Universität zu Köln haben es mir ermöglicht, auf den Gebieten der Manganate und Kuprate „auf dem laufenden“ zu bleiben. Mein besonderer Dank gilt hierbei Bernd Büchner, der meine Diplomarbeit betreut hatte und auch in den letzten drei Jahren immer ein offenes Ohr für mich hatte. Danken möchte ich auch den anderen Kölnern Michael Cramm, Markus Hücker, Udo Ammerahl, Sven Uhlenbruck, Rüdiger Klingeler, Christian Heß und Jochen Geck, die mich immer an ihrem Wissen teilhaben ließen.

Ohne die antreibende Motivation von John Tranquada wäre der Umfang der in dieser Arbeit präsentierten Daten sicherlich geringer ausgefallen. Per e-mail und auch bei meinen Besuchen in Brookhaven hat John mich bei der Interpretation der Daten unterstützt. Mit ihm habe ich die Ziele der jeweils nächsten Meßzeit definiert.

Die Qualität meiner Arbeit kann die der untersuchten Kristalle nicht übertreffen. Ich danke Noriya Ichikawa für die Dotierungsserie $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$, der Arbeitsgruppe von Professor Revcolevschi für die Manganate und Udo Ammerahl für die Eu-dotierten La-Kuprate, auch wenn er vergessen hat, während des Kristallwachstums für Streifen zu sorgen.

Technische Probleme am Meßplatz hatte Rüdiger Nowak immer schnell im Griff. Die kleine Turbopumpe am Closed-Cycle-Kryostat hat das Messen mit dem Vierkreiser sehr vereinfacht.

Für das gute Arbeitsklima in der Gruppe haben neben den schon genannten in den letzten drei Jahren auch beigetragen: Wolfgang Caliebe, Arne Diederichs, Hermann Franz, Klaus Höppner, Ralf Köpke, Frank Kurp, Thomas Lippmann, Jörg Neuefeind, Christian Oeser, Cornelia Retsch, Uta Rütt, Tim Sattler, Jörg Strempfer, Anja Swiderski, Thomas Tschentscher und Timm Weitkamp.

Ich danke Silke, meinen Eltern und Freunden für die Unterstützung, die ich in den letzten Jahren erfahren habe.